

27 FEB. 1971



PATENTE DE INVENCION

SECCION TECNICA	7.26.636.
CLASIFICACION I.P.C.	
CLASE	C01
SUBCLASE	C

388691

Memoria Descriptiva

sobre:

PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE ESTERES BIS-ISONONILICOS

=====

Solicitante: BADISCHE ANILIN- & SODA-FABRIK AKTIENGESELLSCHAFT,
entidad alemana, residente en 6700 Ludwigshafen,
República Federal Alemana.

=====

La presente invención se refiere a isono-
nsoles y a su empleo, en forma de ftalatos de bis-
-isononilo o adíptos de bis-isononilo como plasti-
ficantes para cloruro de polivinilo.

5. Los ftalatos o adíptos de alcanoles, con

POOR
QUALITY

388691

27



5. 4 a 10 átomos de carbono, se emplean en gran escala como plastificantes para cloruro de polivinilo. Han alcanzado especial importancia los mencionados ésteres de alcoholes con 8 a 10 átomos de carbono, especialmente el 2-etilhexanol, los nonanoles y decanoles. Para la obtención de cloruro de polivinilo plastificado, para la industria del automovil, se emplean en gran escala los ésteres del isononanol. Los isononanoles, necesarios se obtienen a escala industrial por oxidación de octenos isómeros, especialmente de co-dibutileno. Sin embargo sucede que, o bien los ftalatos y adipatos producidos a partir de la mezcla de los nonanoles isómeros, o bien el cloruro de polivinilo plastificado con ellos, no satisfacen las exigencias técnicas debido a la elevada volatilidad de los ésteres mencionados y el cloruro de polivinilo plastificado tiene una resistencia al frío demasiado baja. Estas dos propiedades son especialmente necesarias en la industria del automovil ya que los vehículos están, como es sabido, expuestos a oscilaciones muy grandes de temperatura.

10.

15.

20.

25. Se imponía, por lo tanto, el cometido técnico de encontrar ftalatos o adipatos de bis-isononilo que tuvieran una volatilidad lo más reducida posible y que el cloruro de polivinilo plastificado con los ésteres mencionados tuviese una resistencia al frío lo mejor posible.

30. Se ha descubierto ahora que se emplean ventajosamente los isononanoles, en forma de ftalatos y adipatos de bis-isononilo, como plastificantes



- para cloruro de polivinilo, que han sido obtenidos a partir de 2- etilhexeno-1 según la oxo-síntesis por reacción con monóxido de carbono e hidrógeno a temperatura elevada y bajo presión elevada en presencia de complejos de carbonilo de metales del grupo 8^o del sistema periódico y en caso dado ulterior hidrogenación. Los ftalatos y adipatos de bis-isononilo obtenidos a partir de los isononanoles, así producidos se caracterizan por una volatilidad especialmente reducida y, además, por una viscosidad reducida, lo que se aprecia en forma ventajosa durante la elaboración. Además, las masas de cloruro de polivinilo plastificadas con ellos tienen una resistencia al frío especialmente buena.
- 5.
- 10.
15. Como producto de partida se emplea 2-etilhexeno-1 que se obtiene fácilmente por dimerización de buteno-1 con trietilaluminio. El 2-etilhexeno-1 se transforma en isononanoles, según la oxo-síntesis, por reacción con monóxido de carbono e hidrógeno a temperaturas elevadas y presión elevada en presencia de complejos carbonílicos de metales del 8^o grupo del sistema periódico y en caso dado ulterior hidrogenación. Ventajosamente se emplea el monóxido de carbono y el hidrógeno en proporción volumétrica de 2:1 a 1:2. En la industria se ha acreditado especialmente una proporción volumétrica de 0,8:1 a 1:0,8. La mezcla de gas mencionada se emplea por lo general, en un exceso hasta un 300 %, referido al 2-etilhexeno-1. Ventajosamente se realiza la oxo-reacción a temperaturas de 140 a 210°C, especialmente a
- 20.
- 25.
- 30.

27 FEB. 1971



388691

- temperaturas de 150 a 200°C. Se emplean aquí con ventaja presiones de 20 a 350 atmósferas. Se obtienen resultados especialmente buenos a presiones de 40 a 300 atmósferas. Como compuestos carbonílicos de metales del 8º grupo del sistema periódico se emplean en la industria, por lo general, los de cobalto y rodio. Han alcanzado especial importancia los complejos carbonílicos de cobalto. Los complejos carbonílicos de metal se pueden modificar mediante aditivos, por ejemplo, por fosfinas secundarias o terciarias tales como tri-n-butilfosfina, tri-n-butilfosfito o tri-fenilfosfiné. Ventajosamente se emplean los mencionados compuestos carbonílicos de metal en cantidades de un 0,5 a un 2 % en peso, calculado como metal, referido al 2-etilhexeno-1 empleado. En el caso de que se empleen simultáneamente fosfinas o fosfitos como agentes de modificación la proporción atómica entre el metal y el fósforo asciende ventajosamente de 1:1 a 1:4.
- 5.
- 10.
- 15.
20. La mezcla de la oxo-reacción obtenida, que esencialmente se compone de aldehidos e isononanos, se hidrogenan en caso dado para transformar los aldehidos, aún contenidos, en los alcoholes correspondientes. La hidrogenación se efectúa ventajosamente en presencia de los catalizadores de hidrogenación usuales, especialmente en presencia de catalizadores de hidrogenación que contienen níquel y/o cobalto. Por lo general se emplean en la hidrogenación presiones de 35 a 300 atmósferas y temperaturas de 120 a 220°C.
- 25.
30. Una vez purificados los isononanos, ven-

388691

27 FEB.



- 6 -

- mezcla de gas mencionada a presión de hasta 120 atmósferas de sobrepresión y se calienta a 170°C. Durante la reacción se mantiene una presión de 250 atmósferas que se mantiene insuflando ulteriormente la mezcla de gas mencionada en forma continua. Tan pronto como se ha alcanzado constancia en la presión, se enfría la mezcla de reacción y se descomprime y se agregan 100 g de níquel Raney. Después se hidrogena la mezcla a 190°C, bajo una presión de hidrógeno de 300 atmósferas de sobrepresión hasta alcanzar una presión constante. Después de enfriar y descomprimir se fracciona la mezcla de reacción en vacío a 1 mm Hg. Se obtiene 1160 g de isononanol cuyo índice de refracción es de n_D^{20} 1,4355, su índice de hidroxilo es de 385,9 mg KOH/g de isononanol y su índice de carbonilo es de 0,5 mg KOH/g de isononanol.
- 5.
- 10.
- 15.
- b) Se calientan 444 g de anhídrido ftálico y 1095 g del isononanol arriba obtenido, durante 4 horas, a 200°C hasta que el índice de ácido ascienda a unos 5 mg KOHN/g de sustancia. El agua producida en la reacción, se extrae continuamente por centrifugación. A continuación se separa el exceso de alcohol por destilación en vacío a 15 mm Hg hasta una temperatura del fango de 150°C. El ftalato de bis-isononilo en bruto se mezcla entonces, a 60°C, con lejía sódica acuosa al 5 % en peso hasta un pH de 12 y se agita durante 20 minutos. Después se separa la fase acuosa y la fase orgánica se lava con agua hasta que el índice de ácido sea inferior a 0,1 mg KOHN/g de sustancia. El éster obtenido se destila en vacío a 30 mm Hg y 110°C con vapor de agua hasta que esté libre de isononanol. A continuación se mezcla el éster con
- 20.
- 25.
- 30.

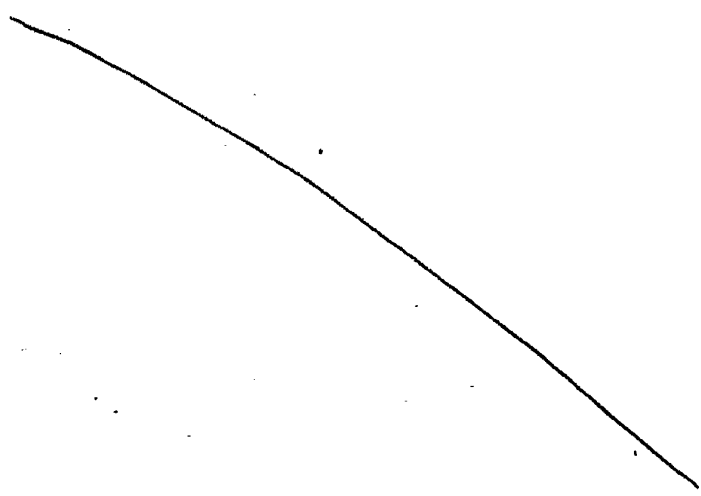


2 g de carbón activo y se calienta durante 1 hora en vacío entre 10 y 20 mm Hg a 120°C. Después de separar el carbón activo se obtienen 1170 g de ftalato de bis-isononanol con las siguientes propiedades: Índice de ácido 0,04 mg KOH/g de sustancia, índice de saponificación 265 mg KOH/g de sustancia, índice de refracción n_D^{20} 1,4855, peso específico 0,973 g/cm³.

5. c) Se procede como se ha descrito en 1 b7, pero en lugar de anhídrido ftálico se emplea 438 g de ácido adípico. Después de una elaboración análoga se obtienen 1110 g de adipato de bis-isononilo con las siguientes propiedades: Índice de ácido 0,06 mg KOH/g de sustancia, índice de saponificación 284 mg KOH/g de sustancia, índice de refracción n_D^{20} 1,4496, peso específico 0,9205 g/cm³.

10. Las propiedades ventajosas del ftalato o bien adipato de bis-isononilo así obtenido en comparación con los ésteres isonílicos del ácido ftálico o bien ácido adípico obtenidos de co-dibutileno se muestran en la siguiente tabla I.

20.



27 FEB. 1954



388691

T A B L A I

Ester	Viscosidad a 20° (cP) según DIN 51550	Volatilidad en % en peso 2 horas a 150°C
Ftalato de bis-isononilo de 2-etilhexeno-1	74	0,05
Ftalato de bis-isononilo de co-dibutileno	169	0,11
Adipato de bis-isononilo de 2-etilhexeno-1	18,9	0,06
Adipato de bis-isononilo de co-dibutileno	28,7	0,36

EJEMPLO 2
=====

Se plastifique cloruro de polivinilo en una calandria con los ésteres mencionados en la tabla I. Las proporciones exactas así como las propiedades del cloruro de polivinilo plastificado se aprecian en la tabla II a continuación.

388691 27



T A B L A II

	Ftalato de bis-isononilo		Adipato de bis-isononilo	
	de co-dibu-tileno	de 2-etilhe-xeno	de co-dibu-tileno	de 2-etil-xeno-1
Proporción de mezcla Cloruro de polivinilo: éster (% en peso)	75 : 25	75 : 25	75 : 25	75 : 25
Temperatura de laminación °C	170	170	170	170
Tiempo (min)	5	5	5	5
Resistencia a la rotura a) + (kg/cm ²) (DIN 53 455)	306	327	262	264
b) +	314	344	288	280
Alargamiento a la rotura a) + (%) (DIN 53455)	222	256	235	254
b) +	218	249	202	246
Temperatura de rotura en frío (°C) (DIN 53 372 [norma pre- via])	a) +5 b) +10	-15 -10	-28 -1	-35 -20
Volatilidad (% peso) 11 días a 90°C	-2,5	-0,97	-7,9	-3,62.

a) + = antes del envejecimiento

b) + = después del envejecimiento

Envejecimiento: 11 días a 90°C en el armario secador con aire en circulación, con alimentación parcial de aire fresco.



NOTA

Describe suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarse en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas son susceptibles de modificaciones:

5. o mejoras de realización en cuanto no alteren su principio fundamental. También se hace constar que el invento corresponde a una solicitud de Patente presentada en Alemania con el número y fecha siguiente:

P 20 09 505.0 de 28 de febrero de 1.970, acogiéndose

10. por lo tanto a los beneficios que conceden los Convenios Internacionales en vigor, siendo lo que constituye la esencia del referido invento, y por lo que se solicite una Patente de Invención por 20 años, sobre: PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE ESTERES BIS-ISO-

15. NOMILICOS; caracterizándose por lo siguiente:

1.- Procedimiento para la obtención de esteres bis-isononilicos, en particular ftalatos y adipatos de bis-isononilo, aplicables como plastificantes para cloruro de polivinilo, caracterizado porque se

20. hace reaccionar 2-etilhexeno-1 según la oxo-síntesis con monóxido de carbono e hidrógeno a temperatura y presión elevadas, en presencia de complejos carbonílicos de metales del 8º grupo del sistema periódico, y en caso

25. dado, se hidrogene ulteriormente el producto resultante de la reacción, y a continuación se esterifican los isononanoles obtenidos con anhídrido ftálico o ácido adípico.



388691

27 FEB 1971



2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque los complejos carbonílicos de metales del 8º grupo del sistema periódico se eligen de entre complejos carbonílicos de cobalto y rodio.

5.

3.- Procedimiento para la obtención de ésteres bis-isononílicos, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

Este Memoria conste de 11 hojas escritas a máquina por una sola cara.

10.

Madrid.

27 FEB, 1971

BADISCHE ANILIN- & SODA-FABRIK
AKTIENGESELLSCHAFT

L. GOMEZ ACEBO Y MODER
D. N. Firmado: F. Hernández Ruiz