



389344

PATENTE DE INVENCION

SECCION TECNICA
CLASIFICACION I.P.C.
CLASE <u>607</u>
SUBCLASE <u>c</u>

Ref: ICI Case H 22616 - SPAIN.

389344

Memoria Descriptiva

sobre:

Procedimiento para reducir la acidez de los ésteres resultantes de un proceso de esterificación.

=====

Solicitante: IMPERIAL CHEMICAL INDUSTRIES LIMITED, entidad inglesa, residente en Imperial Chemical House, Millbank, Londres S.W.1., Inglaterra.

=====

La presente invención se relaciona con la producción de ésteres en particular con la producción de ésteres con una baja acidez residual.

La producción de ésteres por la esterificación directa de un alcohol con un ácido o un anhídrido áci

5.

BAD ORIGINAL



- do frecuentemente proporciona un éster que posee una acidez residual aún cuando está presente un exceso del alcohol y la reacción se lleva a cabo en presencia de un catalizador de esterificación no ácido. Si se utiliza
5. un catalizador de esterificación ácido tal como ácido sulfúrico o ácido p-toluen sulfónico, entonces la acidez residual es probablemente aún mayor. Convenientemente, el producto éster se enfría y se lava con una solución alcali acuosa para eliminar el catalizador de esterificación
10. y reducir la acidez residual pero aún este tratamiento requiere que el éster se enfríe por debajo de 100°C y a menudo da lugar a dificultades de separación de fases entre la fase de éster y la fase acuosa con una consiguiente pérdida de producto en la separación de fases.
15. En particular, cuando están presentes ciertos catalizadores de esterificación que contienen metal, por ejemplo, compuestos de titanio, el empleo de álcali acuoso hidroliza el compuesto de metal para producir un precipitado gelatinoso que tiende a agravar la pérdida de producto cuando se separan las fases orgánica y acuosa. Además, en procedimientos de esterificación donde se emplea un alcohol de ebullición relativamente alta, por ejemplo un alcohol de C₆ a C₁₄ es costumbre eliminar el exceso de alcohol al término de la reacción soplando vapor a través del producto de reacción a una temperatura en exceso de 100°C. Si este método de separación de alcohol se intenta sin eliminar priméramente el catalizador de esterificación este último, si es un catalizador ácido, cataliza la hidrólisis del éster resultando en un aumento inacidez, mientras que un catalizador de titanio se hidroliza a un gel difícilmente
- 20.
- 25.
- 30.

389344



- separable. Reacciones de esterificación se llevan a cabo muy a menudo a temperatura de hasta 250°C, de manera que si el catalizador tiene que ser separado por medios convencionales antes de la eliminación del exceso de alcohol, el producto de reacción debe enfriarse de 250°C a aproximadamente 100°C para tratamiento con álcali acuoso y luego debe ser recalentado por encima de 150°C para tratamiento con vapor. Tal calentamiento, enfriamiento y recalentamiento es costoso tanto en términos de tiempo y dinero.

- Ahora se ha hallado un método para reducir la acidez residual en un producto de éster sin enfriar este último y que a la vez es eficaz para eliminar muchos de los catalizadores que son popularmente utilizados en procedimientos de esterificación.

- De acuerdo con la presente invención un procedimiento para la reducción de la acidez de un producto de éster de un procedimiento de esterificación comprende poner en contacto el producto con vapor de agua y un álcali sólido finamente dividido a una temperatura en exceso de 100°C.

- El procedimiento de la presente invención es aplicable generalmente a ésteres que tienen un punto de ebullición por encima de 100°C a presión atmosférica. Sin embargo, es particularmente aplicable a ésteres que derivan de los siguientes ácidos:

- Ácidos monobásicos: que contienen hasta 20 átomos de carbono, por ejemplo ácidos alcanóicos tales como ácido mirístico, palmítico y esteárico, ácidos alquenoicos tales como ácido oleico o derivados de tales ácidos alcanóicos y alquenoicos, por ejemplo ácido ricinoleico;



Acidos dibásicos alifáticos: especialmente aquellos que contienen hasta 20 átomos de carbono, preferiblemente hasta 10 átomos de carbono tales como ácido adípico, azelaico y sebásico;

5. Acidos alifáticos tribásicos: tal como ácido cítrico;

Acidos aromáticos monobásicos: por ejemplo aquellos que contienen hasta 10 átomos de carbono, tal como ácido benzoico;

10. Acidos aromáticos dibásicos y sus anhídridos: tales como los tres ácidos ftálicos o anhídrido ftálico, y sus productos de hidrogenación, por ejemplo, anhídrido hexahidroftálico, y

15. Acidos aromáticos tribásicos y sus anhídridos: tales como ácido hemimelítico, trimelítico y trimésico y sus anhídridos.

Los ácidos preferidos son ácido o-ftálico o su anhídrido, ácido adípico, ácido azelaico y ácido sebásico.

La parte de alcohol o fenol de ésteres a la cual el presente procedimiento es particularmente aplicable incluye lo siguiente:

20.

Alcoholes monohídricos: que contienen hasta 20 átomos de carbono, particularmente alcanoles que contienen 4 a 14 átomos de carbono, por ejemplo butanol, isooheptanol, isooctanol, 2-etilhexanol, nonanol, decanol, tridecanol y mez-

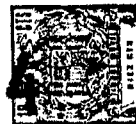
25.

clas de alcoholes que contienen por ejemplo, 7 a 9 átomos de carbono tales como los obtenidos a partir de mezclas olefínicas por el procedimiento OXO;

Alcoholes dihídricos: que contienen hasta 20 átomos de carbono, por ejemplo, monoetilenglicol, dietilenglicol,

30.

trietilenglicol, nono-, di- y tripopilen glicol, los buta-



len glicoles y 2,2,4-trimetilpentano diol;

Alcoholes trihídricos: tal como glicerol;

Alcoholes cíclicos alifáticos: que contienen hasta 10 átomos de carbono tal como ciclohexanol;

5. Derivados: particularmente derivados éter de los alcoholes dihídricos y trihídricos, por ejemplo, derivados éter de alquilo inferior tal como 2-butoxi-etanol;

Fenoles monohídricos: que contienen hasta 10 átomos de carbono, tal como fenol en sí; y

10. Fenoles dihídricos y trihídricos: tal como catecol, resorcinol, hidroquinona y pirogalol.

Los alcoholes preferidos son los alcanoles monohídricos que contienen 4 a 14 átomos de carbono.

15. Alcalis que pueden utilizarse en el procedimiento de la presente invención incluyen los hidróxidos, carbonatos, y bicarbonatos de metal álcali o metal alcalino terreo, y carbonato y bicarbonato de amonio, siendo preferido carbonato de sodio.

20. El alcali sólido se agrega en forma finamente dividida, por ejemplo, como gránulos (hidróxido de sodio) o como un polvo (carbonato de sodio) y puede agregarse como el hidrato, por ejemplo, decahidrato de carbonato de sodio.

25. El producto éster que se trata mediante el presente procedimiento puede contener el catalizador que ha sido utilizado en la esterificación. Así, el catalizador puede ser un catalizador ácido tal como ácido sulfúrico, fosfórico o p-tolueno sulfónico o un catalizador de metal o compuesto de metal tal como un compuesto de titanio, circonio, estaño, aluminio, o cinc. Si se ha utilizado
30. un catalizador ácido la acidez residual en el producto es

-389344



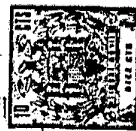
ter es generalmente aproximadamente 1,0 a 3,0 mgms KOH/gramos mientras que cuando se ha utilizado un catalizador de metal la acidez residual es aproximadamente 0,1 a 0,2 mgm KOH/gramos. Luego del tratamiento por el procedimiento

5. to de la presente invención el valor de ácido se reduce preferiblemente hasta menos de 0,05 mgm KOH/gramos. El procedimiento es particularmente útil para usarse con productos éster que se derivan de una esterificación catalizada por titanio, es decir, una reacción de esterificación catalizada por un compuesto de titanio, por ejemplo, un éster de titanio tal como titanato de tetraisopropilo ya que además de la reducción en acidez, se logra también la eliminación del titanio por precipitación de este último en forma fácilmente filtrable.

10. El procedimiento se lleva a cabo a una temperatura en exceso de 100°C y preferiblemente entre 100° y 270°C, más preferiblemente entre 100° y 250° C. Si el procedimiento se lleva a cabo bajo un vacío parcial, por ejemplo 0,5 a 0,3 atmósferas de presión o menos para ayudar en la eliminación del alcohol en exceso, la temperatura es adecuadamente 140° a 210°C. Si el procedimiento se lleva a cabo a presión atmosférica o bajo una leve presión positiva, por ejemplo 2 a 3 atmósferas, entonces la temperatura de operación puede ser superior, por ejemplo 200°-250°C. Es frecuentemente ventajoso agregar el alcali sólido entre 240 y 250°C bajo presión reducida y luego cuando la temperatura disminuye aproximadamente 200°C introducir el vapor para completar la reducción de la acidez.

20. El alcali puede agregarse al producto éster como una suspensión en el éster líquido o alcohol. Puede, sin
- 25.
- 30.

389344



embargo, agregarse directamente en la forma sólida. La cantidad de álcali sólido agregado es preferiblemente 0,1 a 10,0 kgm/tonelada de producto éster, más preferiblemente 1,0 a 5,0 kgm/tonelada de producto éster.

5. El procedimiento se lleva a cabo utilizando vapor a una temperatura de aproximadamente 120°C . El vapor utilizado no debe estar necesariamente seco, en realidad es frecuentemente ventajoso utilizar vapor húmedo tal como se obtiene generalmente si no se emplea la trampa de vapor para eliminar el agua condensada que está presente.

10. El alcohol en exceso que generalmente está presente en el producto de esterificación puede, en el caso de un catalizador de titanio o de otro metal de esterificación ser eliminado antes de la adición del álcali sólido, por ejemplo aplicando vacío a una temperatura de 150° a 250°C preferiblemente 200 a 210°C . Alternativamente, el alcohol en exceso puede destilarse o separarse por destilación por vapor a partir del producto de éster luego de adición del alcali ya sea antes o después que este último se separa del éster. Esta última técnica puede utilizarse con ácido como así también como con catalizadores metálicos de esterificación.

El procedimiento puede utilizarse con procedimientos de esterificación en tanda, continuos o semi-continuos.

25. En este último caso la reacción de esterificación puede llevarse a cabo en un reactor en tanda y el producto de éster suministrarse al procedimiento de la presente invención también de una manera en tanda. Cuando el álcali sólido ha sido agregado el producto de éster se filtra y
30. luego puede introducirse continuamente a un purificador de

389344



vapor en donde el resto del alcohol se elimina por contacto con vapor aproximadamente 150 a 210°C.

- El procedimiento de la presente invención es particularmente aplicable a la preparación de ésteres plastificadores para polivinilcloruro a partir de anhídrido ftálico y un alcohol de C₄ a C₁₄ o mezcla de tales alcoholes. Por ejemplo, una mezcla de anhídrido ftálico y uno o más de estos alcoholes puede calentarse gradualmente hasta 220°C a 270°C, preferiblemente a aproximadamente 240°C, en presencia de un catalizador de titanio tal como isopropóxido de titanio, estando el alcohol en 10 a 30, por ejemplo 25 ml por ciento en exceso del estequiométrico. Cuando la temperatura alcanza 240° a 250° C la esterificación está substancialmente completa si bien la acidez residual es de aproximadamente 0,3 a 0,05, típicamente 0,1 mgm KOH/gramos. Luego se agrega carbonato de sodio sólido y la presión se reduce. Cuando la temperatura ha caído entre 200° y 210°C se admite vapor y la temperatura puede mantenerse entre 200° y 210°C o permitir que disminuya hasta aproximadamente 140°C cuando el exceso de alcohol se elimina finalmente. Mediante este secamiento el catalizador de titanio se precipita y puede separarse por filtración con carbonato de sodio y la acidez residual se reduce a menos de 0,05 mgm KOH/gramos, típicamente a 0,02 mgm/KOH/gramos.
- 5.
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.

La presente invención se describirá adicionalmente con referencia a los siguientes ejemplos.

EJEMPLO 1

- Se calentaron 22,25 moles de iso-octanol, 1 mol de anhídrido ftálico y 0,001 mol de isopropóxido de titanio a
- 30.



389344

presión atmosférica en un matraz equipado con un condensador y una cabeza de Dean y Stark.

El matraz se equipó con un termómetro para medir la temperatura del líquido.

5. El matraz y el contenido se calentó hasta 240°C , siendo el agua de reacción eliminada como un azeotropo con el alcohol, siendo este último devuelto al matraz de reacción. Cuando la temperatura alcanzó 240°C la acidez residual era de 0,14 mgm KOH/gramos.

10. El matraz y el contenido se dejó enfriar bajo presión reducida de 0,3 atmósferas hasta que la temperatura alcanzó 150°C . Durante este tiempo el alcohol fué continuamente eliminado. Al alcanzar 150°C se agregó 0,5 gramos de carbonato de sodio anhidro y se sopló vapor húmedo en la solución de reacción a través de un conducto de terminal abierto sumergido por debajo de la superficie. Al término de la purificación de vapor el valor de ácido había disminuido hasta 0,035 mgm KOH/gramos.

20. EJEMPLO 2
Se repitió el ejemplo 1 excepto que se agregó carbonato de sodio a 240°C y el vapor se hizo pasar a la solución inmediatamente a una presión de una atmósfera. La temperatura luego se dejó caer a 150°C mientras que la presión se redujo a 0,3 atmósferas.

25. El valor de ácido disminuyó de 0,3 mgm KOH/gramos al término de la esterificación a 0,03 mgm KOH/gramos al término del tratamiento alcali. Las mismas figuras se obtuvieron con una repetición del experimento.

30. En esta forma del procedimiento se produjo una reacción violenta al introducir vapor a 240°C .

389344



EJEMPLO 3

5. El ejemplo 1 se repitió pero se agregó el carbonato de sodio a 240°C y la presión se redujo a 0,3 atmósferas, cuando la temperatura disminuyó a 200°C. El vapor se introdujo y la temperatura se dejó caer adicionalmente hasta 150°C en donde se mantuvo durante 10 minutos.

10. La acidez residual luego de la esterificación era de 0,12 mgm KOH/gramos mientras que después del tratamiento disminuyó a 0,03 mgm KOH/gramos. En un experimento repetido el valor de ácido se redujo de 0,10 a 0,03 mgm KOH/gramos.

15. En todos los ejemplos precedentes el exceso de 0,25 mol de isooctanol se redujo a 0,05 mol cuando la temperatura alcanzó 150°C. El carbonato de sodio se separó por filtración y el catalizador de titanio se eliminó al mismo tiempo. El 0,05 mol de alcohol restante luego pudo eliminarse por destilación o por purificación adicional con vapor.

EJEMPLOS 4 a 51

20. Se llevó a cabo una serie de experimentos utilizando diferentes ácidos, alcoholes, catalizadores de esterificación y álcali. Los catalizadores de esterificación utilizados eran ácido sulfúrico, ácido p-tolueno sulfónico e isopropóxido de titanio. Las esterificaciones catalizadas, con ácido sulfúrico y ácido sulfónico se llevaron a cabo de la manera siguiente:

30. Se colocaron 33 moles de alcohol (10 % en exceso del estequiométrico) 15 moles de ácido y 0,15 mol de ácido sulfúrico o ácido p-tolueno sulfónico en 1 matraz de reacción de vidrio de 20 litros equipado con una cabeza

389344

- 11 -

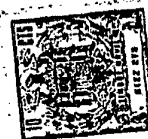


- de Dean y Stark, un termómetro sumergido en el líquido, un dispositivo probador y una manta calentadora eléctrica. La reacción se lleva a cabo a 150°C durante 5 horas a una presión menor de 130 miliatmósferas. El agua de
5. reacción se eliminó como un azeótropo con el alcohol, siendo este último devuelto a la reacción.

- La reacción catalizada con isopropóxido de titanio se llevó a cabo en el mismo aparato que las reacciones catalizadas con ácido sulfúrico y sulfónico. En este
10. caso, sin embargo, 37,5 moles de alcohol, un exceso de 25 % sobre el estequiométrico, se hicieron reaccionar con 15 moles de ácido utilizando 0,015 mol de isopropóxido de titanio como catalizador. La temperatura y el tiempo de reacción fueron de 240°C y 2 horas respectivamente, siendo
15. la presión atmosférica.

- Al término de la reacción en todas las muestras experimentales del producto se separaron y se determinó la acidez residual, 500 gramos de cada producto luego fueron colocados en un matraz de un litro a 150°C junto con
20. 4 a 10 veces la cantidad estequiométrica de álcali sólido requerido para neutralizar la acidez residual. Luego se sopló vapor a través del líquido a 150°C y una presión de 130 miliatmósferas. Al completarse la neutralización el producto se filtró en caliente a través de kieselgur. Los
25. resultados de los experimentos son los siguientes:

389344



Ejemplo	Acido	Alcohol	Catalizador	Valor final de ácido del producto de esterificación (mgs KOH/g)	Neutralización		Acidez final (mgs KOH/g)
					Alcali	Exceso sobre estequiometríco	
4	Anhídrido ftálico	Iso-oc-tanol	Acido Sulfúrico	1,2	KOH	4 veces	0,04
5	"	"	"	1,2	NaOH	4 veces	0,2
6	"	"	"	1,2	Ca(OH) ₂	10 veces	0,04
7	"	"	"	1,83	Na ₂ CO ₃	4 veces	0,04
8	"	"	Acido p-Tolueno Sulfónico	1,3	KOH	10 veces	0,02
9	"	"	"	1,3	NaOH	10 veces	-
10	"	"	"	1,3	Ca(OH) ₂	10 veces	0,04
11	"	"	"	1,3	Na ₂ CO ₃	4 veces	0,2
12	"	"	Isopropóxido de titanio	0,08	KOH	4 veces	0,04
13	"	"	"	0,08	NaOH	4 veces	0,04
14	"	"	"	0,08	Ca(OH) ₂	4 veces	0,04
15	"	"	"	0,08	Na ₂ CO ₃	4 veces	0,03
16	"	Isodecanol	Acido Sulfúrico	0,9	KOH	4 veces	0,06



389344

Ejemplo	Acido	Alcohol	Catalizador	Valor final de ácido del producto de esterificación (mgs KOH/g)	Neutralización		Acidez final (mgs KOH/g)
					Alcali	Exceso sobre estequiometrico	
17	Anhídrido ftálico	Isodecanol	Acido Sulfúrico	0,9	NaOH	10 veces	0,8
18	"	"	"	0,9	Ca(OH) ₂	10 veces	0,04
19	"	"	"	0,9	Na ₂ CO ₃	4 veces	0,02
20	"	"	Acido p-toluensulfónico	1,1	KOH	4 veces	0,02
21	"	"	"	1,1	NaOH	4 veces	-
22	"	"	"	1,1	Ca(OH) ₂	10 veces	0,03
23	"	"	"	1,1	Na ₂ CO ₃	4 veces	0,02
24	"	"	Isopropóxido de titanio	0,12	KOH	4 veces	0,03
25	"	"	"	0,12	NaOH	4 veces	0,03
26	"	"	"	0,12	Ca(OH) ₂	4 veces	0,05
27	"	"	"	0,12	Na ₂ CO ₃	4 veces	0,03
28	Acido adípico	Iso-octanol	Acido Sulfúrico	0,6	KOH	4 veces	0,02
29	"	"	"	0,6	NaOH	4 veces	0,04
30	"	"	"	0,6	Ca(OH) ₂	4 veces	0,15



389344

Ejem plo.	Acido	Alcohol	Catalizador	Valor fi- nal de áci do del pro ducto de esterifica ción (mgs KOH/g)	Neutralización		Acidez final (mgs KOH/g)
					Alcali	Exceso so bre este- quiométri co	
31	Acido adípico	Iso-octa nol	Acido Sul- fúrico	0,6	Na ₂ CO ₃	4 veces	0,01
32	"	"	Acido p-to luensulfó- nico	0,8	KOH	4 veces	0,02
33	"	"	"	0,8	NaOH	4 veces	0,03
34	"	"	"	0,8	Ca(OH) ₂	4 veces	0,04
35	"	"	"	0,8	Na ₂ CO ₃	4 veces	0,02
36	"	"	Isopropóxi do de tita nio	0,1	KOH	4 veces	0,01
37	"	"	"	0,1	NaOH	4 veces	0,02
38	"	"	"	0,1	Ca(OH) ₂	4 veces	0,07
39	"	"	"	0,1	Na ₂ CO ₃	4 veces	0,05
40	"	Isodeca nol	Acido Sul- fúrico	1,3	KOH	4 veces	0,05
41	"	"	"	1,3	NaOH	4 veces	0,04
42	"	"	"	1,3	Ca(OH) ₂	4 veces	0,9
43	"	"	"	1,3	Na ₂ CO ₃	4 veces	0,03

389344



Ejemplo	Acido	Alcohol	Catalizador	Valor final de ácido del producto de esterificación (mgs KOH/g)	Neutralización		Acidez final (mgs KOH/g)
					Alcali	Exceso sobre estequiometria	
44	Acido adípico	Isodecanol	Acido p-Tolueno Sulfónico	0,9	KOH	4 veces	0,04
45	"	"	"	0,9	NaOH	4 veces	0,02
46	"	"	"	0,9	Ca(OH) ₂	4 veces	-
47	"	"	"	0,9	Na ₂ CO ₃	4 veces	0,25
48	"	"	Isopropóxido de titanio	0,16	KOH	4 veces	0,02
49	"	"	"	0,16	NaOH	4 veces	0,08
50	"	"	"	0,16	Ca(OH) ₂	4 veces	0,07
51	"	"	"	0,16	Na ₂ CO ₃	4 veces	0,02

El hidróxido de potasio e hidróxido de sodio se agregaron como gránulos, y el carbonato de sodio y el hidróxido de calcio como un polvo. La filtrabilidad del producto final neutralizado fué generalmente satisfactoria particularmente cuando la neutralización se llevó a cabo utilizando carbonato de sodio sólido. El tamaño de partículas del precipitado en una muestra no neutralizada de di-iso-octilftalato comparada con una muestra neutralizada por carbonato de sodio sólido de acuerdo con la presente invención se muestra en las figuras 1 y 2 respectivamente.



389344

vamente.

La magnificación es de 30.000 veces. El tamaño de partícula aumentado y la consiguiente facilidad de filtración del producto neutralizado es obvio a través de las fotografías.

5.

Los productos del procedimiento ejemplificados en los ejemplos 3 a 51 precedentes son aún claros y móviles luego de tres semanas de almacenamiento en vidrio a temperatura ambiente.

10.

- N O T A -

Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarlo en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental. También se hace constar que el invento corresponde a una Solicitud de Patente presentada en Inglaterra, con fecha 18 de marzo de 1970, bajo el número 13036/70, acogiéndose 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 solicita Patente de Invención por 20 años en España, sobre: PROCEDIMIENTO PARA REDUCIR LA ACIDEZ DE LOS ESTERES RESULTANTES DE UN PROCESO DE ESTERIFICACION; caracterizándose por lo siguiente:

15.

20.

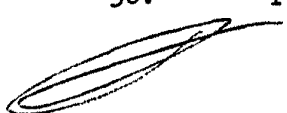
25.

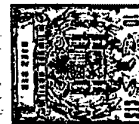
1ª.- Procedimiento para reducir la acidez de los ésteres resultantes de un proceso de esterificación, caracterizado porque comprende poner en contacto el éster con vapor de agua y un álcali sólido finamente dividido, a una temperatura superior a 100°C.

30.



389344

- 2^a.- Procedimiento según la reivindicación 1, ca-
racterizado porque el producto éster se deriva de un áci-
do alcanico o alquenoico monobásico que contiene hasta
20 átomos de carbono.
5. 3^a.- Procedimiento según la reivindicación 1, ca-
racterizado porque el producto éster se deriva de un áci-
do dibásico alifático que contiene hasta 20 átomos de car-
bono.
10. 4^a.- Procedimiento según la reivindicación 3, ca-
racterizado porque el ácido dibásico alifático contiene
hasta 10 átomos de carbono.
- 5^a.- Procedimiento según la reivindicación 4, ca-
racterizado porque el ácido dibásico alifático es ácido
adípico, ácido azelaico o ácido sebásico.
15. 6^a.- Procedimiento según la reivindicación 1, ca-
racterizado porque el producto éster se deriva de un áci-
do aromático monobásico que contiene hasta 10 átomos de
carbono.
20. 7^a.- Procedimiento según la reivindicación 1, ca-
racterizado porque el producto éster se deriva de un áci-
do aromático dibásico.
- 8^a.- Procedimiento según la reivindicación 7, ca-
racterizado porque el ácido aromático dibásico es uno de
los tres ácidos ftálicos y sus productos de hidrogena-
ción.
25. 9^a.- Procedimiento según la reivindicación 1, ca-
racterizado porque el producto éster se deriva de anhídri-
do ftálico.
30. 10^a.- Procedimiento según la reivindicación 1, ca-
racterizado porque el producto éster se deriva de un ácido
- 



389344

aromático dibásico.

5. 11^a.- Procedimiento según la reivindicación 10, caracterizado porque el ácido aromático tribásico es ácido hemimelítico, trimetílico o trimésico o un anhídrido de uno de estos ácidos.
10. 12^a.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque el producto éster se deriva de un alcohol monohídrico que contiene hasta 20 átomos de carbono.
15. 13^a.- Procedimiento según la reivindicación 12, caracterizado porque el alcohol monohídrico es un alcohol que contiene 4 a 13 átomos de carbono.
20. 14^a.- Procedimiento según la reivindicación 13, caracterizado porque el alcohol es butanol, isoheptanol, iso-octanol, 2-etilhexanol, nonanol, decanol, tridecanol o una mezcla de alcoholes que contienen de 7 a 9 átomos de carbono que derivan de mezclas olefínicas por el procedimiento OXO.
25. 15^a.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11, caracterizado porque el producto éster se deriva de un alcohol vinílico que contiene hasta 20 átomos de carbono o de un alcohol trihídrico.
30. 16^a.- Procedimiento según la reivindicación 15, caracterizado porque el producto éster se deriva de un monoetilenglicol, dietilén glicol, trietilenglicol, mono-, di- o tripropilenglicol, un butilén glicol o 2,2,4-trimetilpentano diol.
- 17^a.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11, caracterizado porque el producto es éster y se deriva de un alcohol cíclico alifático que contiene

389344



ne hasta 10 átomos de carbono.

5. 18^a.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11, caracterizado porque el producto éster se deriva de un derivado éter de un alcohol dihidrico o trihidrico.

10. 19^a.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11, caracterizado porque el producto éster se deriva de un fenol monohidrico que contiene hasta 10 átomos de carbono, un fenol dihidrico o un fenol trihidrico.

20^a.- Procedimiento según la reivindicación 19, caracterizado porque el producto éster se deriva de fenol en sí, catecol, resorsinol, hidroquinona o pirogalol.

15. 21^a.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque el álcali sólido es un hidróxido de metal alcali, carbonato de metal alcali, bicarbonato de metal alcali, carbonato de amonio o bicarbonato de amonio.

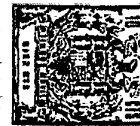
20. 22^a.- Procedimiento según la reivindicación 21, caracterizado porque el álcali sólido es carbonato de sodio.

25. 23^a.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 20, caracterizado porque el álcali sólido es un hidróxido, carbonato o bicarbonato de metal alcalino térreo.

30. 24^a.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque el producto éster contiene un catalizador de esterificación de compuesto de titanio.

25^a.- Procedimiento según cualquiera de las reivin

- 20 -
389344



dicaciones precedentes, caracterizado porque la temperatura está en la gama de 100 a 250°C.

5. 26ª.- Procedimiento según la reivindicación 25, caracterizado porque el procedimiento se lleva a cabo en 340° y 210°C bajo un vacío parcial.


27ª.- Procedimiento según la reivindicación 25, caracterizado porque el procedimiento se lleva a cabo a presión atmosférica o bajo una leve presión positiva a una temperatura de 200 a 250°C.

10. 28ª.- Procedimiento según la reivindicación 25, caracterizado porque el álcali sólido se agrega a una temperatura de 200 a 250°C bajo presión reducida y el vapor se introduce subsiguientemente cuando la temperatura disminuye a 200°C.

15. 29ª.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque se agrega 0,1 a 10,0 kgm de álcali sólido por tonelada de producto éster.

20. 30ª.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque la temperatura de vapor es de 120°C.

31ª.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque se utiliza vapor húmedo.



- 21 - 389344 - 5



32^a.- Procedimiento para reducir la acidez de los ésteres resultantes de un proceso de esterificación, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

5. Esta Memoria consta de 21 hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid

- 5 JUN. 1971

IMPERIAL CHEMICAL INDUSTRIES LIMITED

J. GOMEZ ACEBO Y MODEY
p. p. Firmador A. GARCIA BRAVO