

300271

PATENTE DE INTRODUCCION

SECCION TECNICA
CLASIFICACION I. P. C.
CLASE <u>C.07</u>
SUBCLASE <u>C</u>

O.Z. 23.252



Memoria Descriptiva

sobre:

PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE ESTERES PLASTIFICANTES

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

La presente invención se refiere a un nuevo procedimiento para la obtención de ésteres utilizados como plastificantes y, concretamente, a perfeccionamientos en la esterificación del ácido ftálico, o su anhídrido, con alcoholes.

5.



- Como plastificantes para el cloruro de polivinilo se emplean, entre otros, diésteres del ácido o-ftáltico o de ácidos dicarboxílicos alifáticos con un mínimo de cuatro átomos de carbono, con alcoholes de
5. alto punto de ebullición que contienen siete átomos de carbono como mínimo. Estos ésteres se suelen obtener calentando los ácidos dicarboxílicos y alcoholes en presencia de catalizadores ácidos, y eliminando los catalizadores ácidos y ácidos dicarboxílicos sin esterificar
10. o solo parcialmente esterificados por neutralización, y separando el alcohol en exceso por destilación. Existe también la posibilidad de destilar los ésteres bajo presión muy baja. La neutralización de los componentes ácidos, después de la esterificación, suele efectuarse con
15. carbonato de sodio o lejía de hidróxido de sodio. El empleo de lejía de hidróxido sódico conduce con gran frecuencia a que queden pequeñas cantidades de ella en el éster, las cuales ocasionan, al destilar el alcohol, una saponificación parcial del éster. Estos inconvenientes
20. no se pueden evitar sino con un lavado muy cuidadoso con mucho agua. Al neutralizar los componentes ácidos de la mezcla de esterificación con carbonato de sodio, el anhídrido carbónico desprendido, ocasiona perturbaciones, en particular en la fabricación a escala industrial. Además
25. la neutralización con carbonato de sodio, exige mucho más tiempo que con lejía de hidróxido sódico.

Se ha encontrado ahora que en la producción de ésteres plastificantes a partir de ácido ftáltico, su anhídrido o de ácidos dicarboxílicos alifáticos saturados u olefínicos, insaturados, con un mínimo de cuatro

30.



- átomos de carbono, y de alcoholes alifáticos con un minimo de siete átomos de carbono, mediante calentamiento de los componentes, en caso dado en presencia de catalizadores ácidos y en caso dado en presencia de agentes de
5. arrastre orgánicos no miscibles con agua y destinados para eliminar el agua de reacción, neutralización subsiguiente de los componentes ácidos con álcalis y separación de los componentes volátiles, se lleva a cabo la neutralización de una manera más fácil de realizar a es-
 10. cala industrial que hasta el presente si primero se neutraliza, en una primera etapa, el 80 hasta 98% de los componentes ácidos presentes en la mezcla de reacción después de terminada la esterificación, mezclando bien, con tiempos de contacto inferiores a tres minutos y de
 15. preferencia inferiores a un minuto, con lejía acuosa de hidróxido de sodio o de potasio de una concentración comprendida entre el 0,5 y 10, preferentemente el 2 y 5% en peso, en caso dado se separa la solución acuosa de las sales de los componentes ácidos formadas y se termina la
 20. neutralización de los componentes ácidos de la mezcla de reacción en una segunda etapa, por adición de una solución acuosa al 1 a 20% en peso, ventajosamente al 4 a 12% en peso, de un carbonato o bicarbonato alcalino, mezclando bien y operando con tiempos de contacto inferiores a
 25. 3 minutos, preferentemente inferiores a 1 minuto.

La esterificación misma se efectúa de manera usual.

- Como componentes ácidos dicarboxílicos para la fabricación de ésteres plastificantes entran en
30. consideración, además del ácido ftálico y su anhídrido,



los ácidos dicarboxílicos alifáticos saturados tales como ácido succínico, ácido glutérico, ácido adípico, ácido subérico, ácido azeláico, y ácido dodecanodioico, así como los ácidos dicarboxílicos insaturados tales como el

5. ácido maleico, ácido fumárico, y mezclas de éstos ácidos.

Como alcoholes se emplean en particular alcoholes alifáticos saturados de cadena recta o ramificada cuyos puntos de ebullición están comprendidos entre 180 y 250°C. Los alcoholes más importantes de éste tipo

10. contienen entre 7 y 15 átomos de carbono. A título de ejemplos, se citan los alcanoles siguientes: n-octanol-(1) n-octanol-(2), 2-etilhexanol-(1), alcohol n-nonílico, alcohol decílico, los así llamados oxoalcoholes de tamaño de molécula correspondiente, es decir, mezclas de alcoholes de cadena recta con alcoholes de cadena ramificada

15. obtenidas mediante oxorreacción e hidrogenación, así como los componentes de tales mezclas, por ejemplo, isooctanoles, isononanoles, isodecanoles, undecanoles, tridecanoles. Los alcoholes pueden contener, en caso dado, grupos inertes como substituyentes, por ejemplo, grupos alcoxi, en particular grupos metoxi o etoxi.

20.

Por regla general, se realiza la esterificación con un exceso estequiométrico del alcohol de 0,05 a 0,6 moles por mol de ácido dicarboxílico, aunque existe

25. también la posibilidad de efectuar la esterificación con cantidades estequiométricas, en particular al emplear un agente de arrastre. En muchos casos, el alcohol se utiliza también como disolvente, para cuyo efecto se lo emplea en un gran exceso, por ejemplo hasta 2 moles de alcohol por mol de ácido dicarboxílico.

30.



La esterificación tiene lugar a una temperatura comprendida entre 80 y 250°C, en la mayoría de los casos a la temperatura de ebullición del alcohol con lo que se evita operar bajo presión. Se puede realizar la esterificación en una sola etapa o en varias etapas, y en forma discontinua o continua.

5.

No existe ningún inconveniente en emplear los catalizadores ácidos usuales, por ejemplo, ácido sulfúrico, ácido p-toluenosulfónico o ácido fosfórico, en cantidades entre un 0,01 y 1% en peso, referido al ácido dicarboxílico. En el proceso de neutralización, éstos catalizadores son neutralizados igualmente.

10.

También es posible efectuar la esterificación eliminando el agua de reacción con la ayuda de un disolvente orgánico no miscible con agua que sirve de agente de arrastre, por ejemplo benceno o tolueno.

15.

Se realizará la neutralización, en ambas etapas, rápidamente y mezclando bien para evitar que se produzca una reacción temporal o localmente alcalina en el transcurso de la neutralización. En la primera etapa de la neutralización con lejía de hidróxido de sodio o potasio debe ser neutralizado un 80 hasta 98%, ventajosamente un 90 a 95% de los componentes ácidos presentes. En la segunda etapa se neutralizan los componentes ácidos restantes con una solución acuosa de un carbonato alcalino o bicarbonato alcalino. Se opera de preferencia con carbonato de sodio o de potasio empleando convenientemente una cantidad tal que solo se forme el bicarbonato. Si dicho estado de bicarbonato no se excede, se produce tampoco un desprendimiento de anhídrido carbónico, lo

20.

25.

30.



cual ofrece ventajas técnicas. Existe, sin embargo, tam-
poco inconveniente en exceder el estado de bicarbonato o
emplear desde un principio bicarbonatos.

5. La solución acuosa cargada de sales, pro-
cedente de la primera etapa, puede ser separada entre
las dos etapas de neutralización.

10. La neutralización se puede llevar a efecto
en discontinuo, por ejemplo, en calderas con agitadores,
o ventajosamente en forma continua, por ejemplo, en dis-
positivos mezcladores, columnas, torres de lavado o, de
preferencia, en una cascada de agitadores de corriente
paralela o en contracorriente. Por regla general, se rea-
liza la neutralización a temperaturas comprendidas entre
40 y 100°C, en particular entre 80 y 90°C. porque en éste
15. intervalo de temperaturas, los ésteres tienen una visco-
sidad relativamente baja y no existe el riesgo de que se
formen burbujas de vapor.

20. El procedimiento presenta la ventaja de
permitir aumentar considerablemente el rendimiento por
espacio y tiempo en comparación con los procedimientos en
los que se neutraliza con carbonato de sodio solamente,
y proporciona mejores rendimientos en comparación con la
neutralización con lejía de hidróxido sódico solamente,
de la que se obtienen en la mayoría de los casos produc-
tos turbios, debido a que los ésteres formados se diso-
25. cian.

EJEMPLO 1:

30. Una mezcla de esterificación obtenida por
reacción de anhídrido ftálico con etilhexanol en la rela-
ción molar 1:2,4 mediante calentamiento de 8 horas y



- cuyo índice de acidez asciende a 15 (15 mg. de KOH por gramo de mezcla de esterificación) se neutraliza en un recipiente con agitador y/o una columna de neutralización. La mezcla íntima en la columna se logra con la ayuda de varias chapas perforadas. El agente de neutralización se lleva en contracorriente en la columna.
- 5.
- a) Al neutralizar 3 m³/hora de mezcla de esterificación con 710 litros de lejía de hidróxido sódico al 4% en peso (lo que corresponde al 90% de la cantidad necesaria para los componentes ácidos) en una caldera con agitación de 100 litros, con entrada y salida a una temperatura de 80°C., separar la solución salina acuosa en un separador y completar la neutralización en una columna con 45 litros de solución de carbonato sódico al 12% a una temperatura de 80°C. se obtiene un éster que sale perfectamente claro y que no se enturbia al ser almacenado.
- 10.
- 15.
- b) Al neutralizar la misma mezcla de esterificación en la columna con 800 litros/hora de lejía de hidróxido sódico al 4% solamente (lo que corresponde a una neutralización al 100%), se obtiene un éster que sale turbio y que al dejarlo en reposo, no se vuelve perfectamente claro.
- 20.
- c) Si en la misma columna descrita en los párrafos a) y b) se trata de realizar la neutralización con solución de carbonato de sodio al 12% solamente, se impone la necesidad de reducir la cantidad de éster introducida a 2 m³/ hora porque sin dicha reducción, el anhídrido carbónico formado ocasiona perturbaciones y el éster arrastra álcali. El éster obtenido es claro y no
- 25.
- 30.



se enturbia al ser almacenado.

EJEMPLO 2:

- Una mezcla de esterificación obtenida haciendo reaccionar anhídrido ftálico con isononanol en la
5. relación molar 1:2,30 por un calentamiento de 9 horas y cuyo índice de acidez asciende a 12, se carga en un recipiente con agitación y/o una columna para ser neutralizada.
10. a) Al neutralizar 3 m³/hora de mezcla de esterificación con 570 litros de lejía de hidróxido de sodio al 4% (lo que corresponde a un 90% de la cantidad necesaria para la neutralización) en una caldera con agitación de 100 litros a través de la cual pasa la mezcla con una temperatura de 80°C., y completar a continuación
15. la neutralización de la mezcla con 35 litros de solución de carbonato sódico al 12%, también a 80°C., se obtiene un éster claro que no se enturbia tampoco al ser almacenado.
20. b) De la misma mezcla de esterificación se obtiene por la neutralización completa con lejía de hidróxido sódico al 4%, bajo condiciones por lo demás idénticas, un éster que sale turbio y que no se vuelve perfectamente claro al ser dejado en reposo.
25. c) Al neutralizar la mezcla de esterificación en la misma instalación, con solución de carbonato sódico al 12%, en una sola etapa, es necesario reducir la cantidad de paso a 2/3 puesto que sin éste requisito, el anhídrido carbónico desprendido ocasiona perturbaciones y tiene lugar un arrastre de álcali. El éster
30. obtenido es claro y permanece claro también después



del enfriamiento y durante el almacenaje.

NOTA

- Descrita suficientemente la naturaleza del invento así como la manera de realizarlo en la practica,
5. debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental, siendo lo que constituye la esencia del referido invento y por lo que se solicita una Patente de Introducción, por 10 años
10. en España, sobre: PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE ESTERES PLASTIFICANTES, caracterizándose por lo siguiente:

- 1.- Procedimiento para la obtención de ésteres plastificantes, a partir de ácido ftálico, su anhídrido, o a partir de ácidos dicarboxílicos alifáticos saturados u olefínicos con un mínimo de cuatro átomos de carbono, y alcoholes alifáticos con un mínimo de siete átomos de carbono, mediante calentamiento de los componentes, en caso dado en presencia de catalizadores ácidos y en caso dado en presencia de agentes de arrastre orgánicos no miscibles con agua y destinados para eliminar el agua de reacción, neutralización subsiguiente de los componentes ácidos con álcalis y separación de los componentes volátiles, caracterizado porque en una primera etapa se neutraliza el 80 a 98% de los componentes ácidos
15. presentes en la mezcla de reacción después de la esteri-
- 20.
- 25.

M.C.E



5. ficación, mezclando bien, con tiempos de contacto inferiores a 3 minutos, con preferencia inferiores a un minuto, con lejía acuosa de hidróxido de sodio o potasio de una concentración comprendida entre el 0,5 y 10, preferentemente entre el 2 y 5% en peso, se separa en caso dado la solución acuosa de las sales formadas de los componentes ácidos y se termina la neutralización de los componentes ácidos de la mezcla de reacción en una segunda etapa, mezclando bien, con tiempos de contacto inferiores a tres minutos, con preferencia inferiores a 1 minuto, por adición de una solución al 1-20% en peso, ventajosamente al 4-12% en peso, de un carbonato o bicarbonato alcalino.

15. 2.- Procedimiento para la obtención de ésteres plastificantes, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

Esta Memoria consta de 10 hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid,

3 ABR. 1971

20. BADISCHE ANILIN- & SODA-FABRIK AKTIENGESELLSCHAFT

GOMEZ ACEBO Y MODRY
Firmados: F. Hernández Lata

MCE