

404214

PATENTE DE INVENCION

O.Z.27.561.

SECCION TECNICA
CLASIFICACION I. P. C
CLASE _____
SUBCLASE _____

23



Memoria Descriptiva

sobre:

PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE ESTERES PLASTIFICANTES
ALTAMENTE PUROS

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

Int. Cl. ² : C08J

Esta invención se refiere a un nuevo pro-
cedimiento para la obtención de ésteres plastifi-
cantes.

5. En la obtención de ésteres plastificantes,
tales como ésteres dialquílicos del ácido orto-fosfó

404214

- 2 -



- rico o del ácido adípico, como plastificantes para PVC, se somete a una purificación el éster en bruto, obtenido de la síntesis como producto de esterificación directa. A escala industrial, se procede separando ampliamente el alcohol en exceso por destilación, en caso dado se separan las partes ácidas aún existentes mediante neutralización con álcalis y las partes de fácil volatilización y reductoras de calidad se expulsan por destilación por arrastre con vapor de agua bajo presión reducida.
- 5.
- 10.

- Según el procedimiento conocido por la publicación de la solicitud de patente alemana 1.225.164, el tratamiento con vapor de agua del éster en bruto neutro, que se obtuvo por esterificación en ausencia de catalizador, se efectúa a 160°C y 50 Torr. Los ésteres plastificantes obtenidos según este procedimiento corresponden al standard de calidad general y son suficientemente puros para la mayoría de los fines de aplicación.
- 15.

- Sin embargo, si tales ésteres se han de emplear para fines especiales, por ejemplo para el aislamiento de cables, para láminas, botellas, cierres de botellas o para embalaje de alimentos, o para mangas para el transporte de leche, entonces las imposiciones de calidad son mas severas. De este modo, se espera por ejemplo, de un plastificante que se ha de elaborar para el aislamiento de cables, que posea una resistencia al paso de corriente eléctrica especialmente alta, mientras que de un plastificante que se ha de emplear para la fabricación de envases para alimentos, se exige que sea prácticamente inodoro, inco-
- 20.
- 25.
- 30.



loro y esté libre de partes ácidas.

- Para cumplir las exigencias de calidad especiales es necesario someter los plastificantes a un tratamiento ulterior adicional o bien a una purificación. Así, ya se conoce, por ejemplo, que la resistencia al paso de corriente eléctrica de los ésteres plastificantes se puede mejorar mediante un tratamiento con clases de carbón activo especiales. En la patente inglesa 1.096.917 se indica que la resistencia eléctrica de los ésteres plastificantes se puede aumentar mediante tratamiento con silicato de magnesio hidratado. Además se mencionan, como agentes de tratamiento, el silicato de calcio (patente US 3.293.282) o los silicatos naturales, tales como "wollastonita". También, las etapas de lavado adicionales para eliminar mejor las sales alcalinas, conducen a calidades de plastificantes mejoradas. Para mejorar la calidad de olor y color se propone en la patente DDR 57.596 un tratamiento alcalino de los ésteres plastificantes con oxidación simultánea con peróxido de hidrógeno. En la patente US 3.324.156 se describe la purificación mediante carbón activo cargado con amoníaco y según las indicaciones de la patente US 3.329.705 se deben tratar los ésteres plastificantes con metales nobles del 8º grupo del sistema periódico (paladio, rodio, rutenio) aplicados sobre soportes de carbón activo o bien sobre soportes de Al_2O_3 . En casos especiales, se considera hasta necesario purificar los ésteres plastificantes mediante una costosa destilación en vacío.
- 5.
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.
30. Todos estos métodos, hasta ahora conocidos,



- para un tratamiento ulterior mejorador de la calidad exigen una etapa de procedimiento adicional y originan a su vez, por el empleo de sustancias auxiliares, frecuentemente costosas, y energía adicional, un mayor gasto considerable, así como pérdidas de rendimiento. Molesta además la obtención de sustancias auxiliares que prácticamente son inservibles. Finalmente se han de aceptar pérdidas en capacidad que se producen debido a que las etapas de procedimiento adicionales conducen a tiempos de residencia más prolongados en las unidades de producción.
- 5.
- 10.

- Se ha descubierto ahora que en la obtención de ésteres plastificantes mediante tratamiento de ésteres en bruto neutros, que se obtuvieron por esterificación libre de catalizador, con vapor de agua, a temperatura elevada y presión reducida, se obtienen ésteres plastificantes altamente puros, prácticamente inodoros e incoloros con alta resistencia al paso de corriente eléctrica, si el tratamiento con vapor de agua se efectúa a temperaturas de hasta 120°C, preferentemente de 100 a 120°C.
- 15.
- 20.

- No era de esperar que mediante una simple reducción de las temperaturas de trabajo en el tratamiento con vapor de agua se obtuviese un éster plastificante con pureza más elevada y resistencia al paso de corriente eléctrica más alta, máxime cuando la separación de las partes de mas fácil volatilidad de los líquidos, según la experiencia, se puede realizar con más eficacia a temperaturas elevadas que a temperaturas bajas.
- 25.
- 30.



- Según el nuevo procedimiento, se pueden transformar aquéllos ésteres en bruto neutros en los ésteres plastificantes altamente purificados, que se obtuvieron por ejemplo, según el procedimiento conocido por DAS 1.225.164, mediante reacción en ausencia -
5. de catalizador. Por ejemplo, entran en consideración los ésteres que se obtienen a partir de ácido ftálico y ácido adípico por esterificación con alcoholes alifáticos con 4 a 13 átomos de carbono. Alcoholes adecuados son, por ejemplo, n-butanol, iso-butanol, n-octanol-
10. (1), n-octanol-(2), 2-etilhexanol-(1), alcohol n-nonílico, alcohol decílico y los oxoalcoholes, es decir, las mezclas de alcoholes de cadena recta y ramificada que se obtienen por oxo-reacción e hidrogenación, así como
15. los componentes de tales mezclas, tales como isooctanoles, isononanoles, isodecanoles, undecanoles y tri-decanoles.

- La obtención de los ésteres altamente purificados según el nuevo procedimiento, se puede realizar tanto en forma continua como en forma discontinua.
- 20.

- En el servicio continuo, se procede, por ejemplo, alimentando el éster en bruto, con una temperatura de unos 80 a 110°C, por la cabeza de una columna de platos de campana bajo una presión de 20 a 80, preferentemente de 40 a 60 Torr. Simultáneamente, se alimenta por la cola de la columna, y en contracorriente con relación al éster, vapor de agua recalentado. El vapor de agua tiene convenientemente una presión de 1 a 20, preferentemente de 5 a 16 atmósferas de sobrepresión.
- 25.
- 30.. Se alimenta, por ejemplo, en una cantidad de 1 a 20,

404214 - 6 -



- preferentemente de 3 a 10 % en peso, referido a la -
cantidad de éster y junto con las impurezas volátiles
del éster se expulsa por la cabeza de la columna. -
Mediante un dispositivo de calentamiento se calienta
5. la columna de manera que el éster en la columna, y al
salir de la columna por el extremo inferior, no sobre
pase una temperatura de 120°C. Ventajosamente se di-
mensiona la columna de manera que el tiempo medio de
residencia del éster, durante el tratamiento con el
10. vapor de agua, sea de 1 a 10 minutos.

- Si se trabaja en forma discontinua, se tra-
tan las cargas de éster en bruto con el vapor de agua
por ejemplo, en calderas de agitación calentables y
evacuables. La temperatura y las condiciones de pre-
sión son aquí las mismas que cuando se trabaja en for-
ma continua. Sin embargo, este modo de trabajo exige,
debido al mayor volumen cerrado y la peor repartición
del vapor y del éster, unos tiempos de residencia ma-
yores (por ejemplo, 1 a 6 horas) así como unas canti-
dades mayores de vapor (10 a 30 % en peso, referido a
la cantidad de éster).
- 15.
- 20.

- Según el nuevo procedimiento, se obtienen
en forma especialmente sencilla y ventajosa unos és-
teres plastificantes altamente puros. Los ésteres así
obtenidos son prácticamente inodoros e incoloros y se
caracterizan por una elevada resistencia al paso de -
corriente eléctrica. Su índice de color y de acidez no
varía tampoco, por ejemplo, después de calentar durante
2 horas a 180°C.
- 25.

30. Los porcentajes mencionados en los ejemplos -



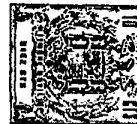
- son % en peso. La resistencia al paso de corriente eléctrica se midió a 60°C con el Ohmímetro Tora, - tipo TO 79 de la firma Kamphausen y en recipiente de líquido tipo KMF BN 5721/3 de la forma Rhode & Schwarz, München.
- 5.

EJEMPLO 1

- En una instalación plastificadora, de trabajo continuo, se alimentan, a una temperatura de 100 a 110°C, por la cabeza de una columna dotada de doce platos de campana, por hora, 5500 kg de ftalato de di-2-etilhexilo que se obtuvieron sin catalizador - según el procedimiento descrito en DAS 1.225.164. El éster previamente neutralizado, con índice de color Hazen 10, contiene aún un 0,5 - 1,0 % de 2-etilhexanol y un 1 - 2 % de agua. La columna, que está - bajo una presión de 50 Torr se alimenta desde abajo, en contracorriente con el éster, por hora, con 500 kg de vapor recalentado de 16 atmósferas de sobrepresión. Mediante un sistema de calefacción, se regula la temperatura de manera que el éster en el interior de la columna, así como al abandonar la columna por el extremo inferior, no sobrepase una temperatura de 115 a 118°C. La columna se ha dimensionado de manera que el tiempo de residencia medio en la columna ascienda a 1 - 5 minutos.
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.

- Se obtienen, por hora, 5440 kg de ftalato de di-2-etilhexilo totalmente inodoro, claro como el agua, seco, con una resistencia al paso de corriente eléctrica $\geq 1,0 \times 10^{11} \Omega \times \text{cm}$. Mediante un calentamiento a 180° durante dos horas no se varia el índice
- 30.

404214- 8 -



de color ni el índice de acidez del éster.

5. A través de la cabeza de la columna se expulsan, junto con el vapor de agua, por hora, 50 a 60 kg de una sustancia orgánica, esencialmente compuesta de 2-etilhexanol y ftalato de di-2-etilhexilo y se condensa en un refrigerador. Después de la separación del agua, se recicla la fase orgánica a la zona de esterificación.

10. Si se procede como se ha descrito en este ejemplo, pero se calienta sin embargo la columna de manera que la temperatura del éster, durante el tratamiento con el vapor de agua, alcance los 150 - 160°C, se obtienen por hora, 53.80 kg de ftalato de di-2-etilhexilo con un destacado olor desagradable y una resistencia al paso de corriente eléctrica

15. $< 1,0 \times 10^{10} \Omega \times \text{cm}.$

EJEMPLO 2

20. Si se procede como en el ejemplo 1, pero se trabaja por el contrario con una presión de 10 Torr y la columna se alimenta, por hora, con 3700 kg de ftalato de di-i-decilo, se obtienen, por hora, 3665 kg de ftalato de di-i-decilo que es totalmente inodoro y tiene una resistencia al paso de corriente eléctrica $\geq 1,0 \times 10^{12} \Omega \times \text{cm}.$

25. Si se procede como se ha descrito en este ejemplo, pero se trabaja sin embargo a 170°C se obtienen, por hora, 3650 kg de éster de mala calidad de olor y una resistencia al paso de corriente eléctrica

$< 1,0 \times 10^{10} \Omega \times \text{cm}.$

EJEMPLO 3

- 5, Se procede como se ha descrito en el ejemplo 1, pero con una presión de 20 Torr bajo introducción, por hora, de 210 kg de vapor de agua recalentado de 16 atmósferas y 2100 kg de adipato de di-isononilo en bruto. Se obtienen, por hora, 2.078 kg de adipato de di-iso-nonilo que es totalmente inodoro y tiene una excelente estabilidad al almacenamiento contra empeoramiento del olor.

10.

N O T A

15. 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 Alemania, con el número P 21 31 114.8 de 23 de junio de 1971, acciéndose 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 LA OBTENCION DE ESTERES PLASTIFICANTES ALTAMENTE PUROS, caracterizándose por lo siguiente:

25.

30.

1ª.- Procedimiento para la obtención de ésteres plastificantes altamente puros, mediante tratamiento con vapor de agua de ésteres en bruto neutros, que se han obtenido por esterificación en ausencia de catalizador, a temperatura elevada y presión reducida,

404214 - 10 -

23 JUN. 1972



caracterizado porque el tratamiento con vapor de agua se efectúa a temperaturas de hasta 120°C.

5. 2ª.- Procedimiento según la reivindicación 1ª, caracterizado porque se emplea de 1 a 20 % en peso de vapor de agua, referido a la cantidad de éster.

3ª.- Procedimiento según la reivindicación 1ª, caracterizado porque se tratan los ésteres en bruto obtenidos a partir de ácido ftálico o ácido adípico y alcoholes alifáticos con 4 a 13 átomos de carbono.

10. 4ª.- Procedimiento según la reivindicación 1ª, caracterizado porque el tratamiento con vapor de agua se efectúa en forma continua en una columna, introduciendo el éster en bruto por la cabeza de la columna, que está bajo una presión de 20 a 80 Torr, y simultáneamente por la cola se introduce, en contracorriente con el éster, el vapor de agua.

15. 5ª.- Procedimiento para la obtención de ésteres plastificantes altamente puros, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

20. Esta Memoria consta de diez hojas, escritas a máquina por una sola cara.

23 JUN. 1972

Madrid,

BADISCHE ANILIN-& SODA-FABRIK
AKTIENGESELLSCHAFT.

J. GOMEZ ACEBO Y MODET
p. p. Firmados L. Gola Fernández

