

414004



414004

PATENTE DE INVENCION

=====
Ref: ICI CASE H 24972-SPAIN.

F. e-19-5-75

Int. Cl.²: C07C

Memoria Descriptiva

sobre:

Procedimiento 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 un procedimiento de esterificación.

La producción de ésteres mediante la esterificación directa de un alcohol con un ácido o un anhídrido ácido frecuentemente proporciona un éster que

5.

414004

- 2 -



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.

- Convencionalmente, el producto de éster es enfriado y lavado con una solución alcalina acuosa para reducir la acidez residual pero este tratamiento requiere que el éster sea enfriado 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 consecuente pérdida de producto debido a la separación de fases. En particular, cuando están presentes ciertos catalizadores de esterificación que contienen metales, por ejemplo compuestos de titanio, un baño de fase líquida con alcalino acuoso hidroliza el compuesto metálico para producir un precipitado gelatinoso que es difícil de filtrar y tiende a agravar la pérdida de producto cuando las fases orgánicas y acuosas se separan. Además, en procedimientos de esterificación en donde se utiliza un alcohol de ebullición relativamente elevada, por ejemplo un alcohol de C_6 a C_{14} es habitual eliminar el exceso del alcohol al término de la reacción soplando vapor a través del producto de reacción a una temperatura de por ejemplo $100\text{--}200^{\circ}\text{C}$ y preferiblemente $130\text{--}180^{\circ}\text{C}$. Si se intenta este método de eliminación de alcohol sin primero eliminar el catalizador de esterificación este último cataliza la hidrólisis del éster resultando en un aumento en la acidez, mientras que un catalizador de titanio por ejemplo es hidrolizado a un gel difícilmente separable. Las reacciones de esterificación a menudo se llevan a cabo a temperaturas hasta de 250°C , de manera que si la acidez residual debe reducirse por medios convencionales antes de la eliminación del exceso de alcohol, el producto de reacción debe enfriarse desde 180 a
- 5.
 - 10.
 - 15.
 - 20.
 - 25.
 - 30.



250°C a aproximadamente 100°C para tratamiento con álcali acuoso y debe luego recalentarse por encima de 140°C para tratamiento con vapor. Este calentamiento, enfriamiento y recalentamiento es costoso en términos de tiempo y dinero.

5. Se ha hallado ahora un método para reducir la acidez residual en el producto de éster sin enfriar este último a aproximadamente 100°C y que a la vez es eficaz para eliminar catalizadores metálicos o de compuestos metálicos que son popularmente utilizados en procedimientos de esterificación.
10. El método también puede utilizarse para reducir la temperatura del producto de éster y a la vez para destilar por vapor el alcohol residual.

15. De acuerdo con la presente invención el procedimiento de esterificación comprende hacer reaccionar un alcohol con un ácido o un anhídrido ácido en presencia de un catalizador de esterificación metálico o de compuesto metálico en donde el producto de éster que contiene el catalizador es tratado con una solución acuosa de álcali inorgánico mientras que se mantiene la temperatura en exceso de 100°C durante el tratamiento.
- 20.

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

25. Ácidos monobásicos: que contienen hasta 20 átomos de carbono, por ejemplo ácidos alcanóicos como ser ácido mirístico, palmítico y esteárico, ácidos alquenoicos como ser ácido oleico, o derivados de estos ácidos alcanóicos y alquenoicos, por ejemplo ácido ricinoleico;
30. Ácidos dibásicos alifáticos: especialmente aquellos que con

414004

- 4 -



tienen hasta 20 átomos de carbono, preferiblemente hasta 10 átomos de carbono como ser ácido adípico, azelaico o sebásico;

Ácidos alifáticos tribásicos: como ser ácido cítrico;

5. Ácidos aromáticos monobásicos: por ejemplo aquéllos que contienen hasta 10 átomos de carbono, como ser ácido benzoico;

Ácidos aromáticos dibásicos y sus anhídridos: como ser los tres ácidos ftálicos especialmente ácido ftálico en sí (ácido ortoftálico) o anhídrido ftálico, y sus productos de hidrogenación, por ejemplo anhídrido hexahidroftálico, y

10. Ácidos aromáticos tribásicos y sus anhídridos: como ser ácido hemimellítico, trimellítico o trimésico o sus anhídridos.

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

15. La parte alcohólica de ésteres a los cuales el presente procedimiento es particularmente aplicable incluye los siguientes:

Alcoholes monohídricos: que contienen hasta 20 átomos de carbono, particularmente alcanoles que contienen 4 a 14 átomos de carbono, por ejemplo butanol, isoheptanol, iso-octanol, 2-etilhexanol, nonanol, decanol, tridecanol o mezclas de alcoholes que contienen, por ejemplo, 7 a 9 átomos de carbono como ser aquéllos obtenidos a partir de mezclas olefínicas por el procedimiento OXO;

20. Alcoholes dihídricos: que contienen hasta 20 átomos de carbono, por ejemplo monoetilenglicol, dietilenglicol, trietilenglicol, mono-, di-, o tripropilenglicol, los butilenglicoles o 2,2,4-trimetilpentano diol;

Alcoholes trihídricos: como ser glicerol;

25. Alcoholes cíclicos alifáticos: que contienen hasta 12 átomos



de carbono, como ser ciclohexanol;

Derivados: particularmente otros derivados de los alcoholes dihidricos y trihidricos, por ejemplo derivados de éter de alquilo inferior como ser 2-butoxi-etanol.

5. Los alcoholes preferidos son los alcoholes monohidricos que contienen de 4 a 14 átomos de carbono.
- Ejemplos de catalizadores de esterificación de compuestos metálicos incluyen alcóxidos de titanio, preferiblemente de alcoholes inferiores que tienen 1 a 16 átomos de carbono
10. en cada grupo alquílico, por ejemplo 2 a 6 átomos de carbono en cada grupo alquílico (que pueden si se desea ser formados in situ) titania, compuestos de titanio poliméricos especialmente aquéllos que contienen grupos orgánicos, metal de titanio o sales de titanio y los correspondientes compuestos de circonio.
15. Alcalis inorgánicos que pueden utilizarse en el procedimiento de la presente invención incluyen los hidróxidos, carbonatos o bicarbonatos de metales alcalinos, siendo preferido el carbonato de sodio. Un análisis del producto de éster permite que pueda determinarse su acidez residual y por lo tanto puede calcularse la cantidad de álcali requerida. Preferiblemente se utiliza un exceso de 10 a 1000 % por ejemplo 100 % de exceso de álcali. La cantidad de álcali luego se introduce en la forma de una solución acuosa. La cantidad
20. de agua en la solución acuosa puede ser aquélla que la experiencia ha demostrado genera suficiente vapor para eliminar el exceso de alcohol mediante destilación por vapor. Alternativamente, puede agregarse una proporción sustancial del álcali en una solución concentrada siendo el resto agregado como una solución diluida para proveer el vapor para la destilación por
- 25.
- 30.

414004

- 6 -



vapor mientras que si es necesario puede agregarse solamente el agua luego del álcali acuoso para generar el vapor necesario. Se ha hallado que en cualquier sistema dado la misma cantidad de agua produce la misma disminución en la temperatura en experimentos repetidos de manera de que el procedimiento de la presente invención provee un medio rápido y fácil para lograr una disminución predeterminada de temperatura. La alternativa de utilizar el presente procedimiento es proveer arrollamientos de enfriamiento costosos o esperar un tiempo excesivamente largo para que tenga lugar un enfriamiento no ayudado.

Los productos de éter que pueden tratarse por el presente procedimiento contiene el catalizador que ha sido utilizado en la esterificación. El catalizador es un catalizador de metal o compuesto metálico por ejemplo titanio, circonio, aluminio, o cinc o un compuesto de los mismos. La acidez residual en el producto de éster es finalmente de 0,1 a 0,2 mgm. KOH/gramo pero puede ser tan elevado como 1,0 mgm. KOH/gramo. Luego del tratamiento mediante el procedimiento de la presente invención el índice de ácido es preferiblemente deducido por debajo de 0,05 mgm. KOH/gramo. El procedimiento es particularmente apropiado para usar con productos de éster derivados de una esterificación catalizada por titanio, es decir una reacción de esterificación catalizada por titanio o un compuesto de titanio, por ejemplo un éster de titanio como ser titanato de tetraisopropilo ya que además de ser deducida la acidez el catalizador es precipitado en una forma que puede ser dejada en el producto o puede fácilmente separarse del mismo por filtración.

El procedimiento de esterificación se lleva a cabo a

- una temperatura en exceso de 100°C y preferiblemente entre 100°C y 250°C, más preferiblemente entre 150°C y 250°C. El álcali acuoso puede introducirse en o por debajo de la superficie del producto de éster, por ejemplo por medio de un con-
5. ducto de extremo abierto. En este último caso el álcali acuoso puede introducirse simplemente proveyendo un "frente" apropiado de solución acuosa o el álcali acuoso puede ser forzado por una bomba o por presión de un gas inerte como ser nitrógeno.
10. El procedimiento de la presente invención puede ser un procedimiento de esterificación en tanda, contínuo o semicontínuo. En el primer caso la reacción de esterificación puede llevarse a cabo en un reactor en tanda y el producto de éster puede tratarse con solución de álcali acuoso también
15. de manera discontinua. Cuando el álcali acuoso ha sido agregado el producto de éster puede filtrarse y luego puede introducirse continuamente a un purificador por vapor en donde si es necesario el resto del alcohol es eliminado por contacto con vapor a aproximadamente 150 a 210°C. Alternativa-
20. mente, como se ha descrito puede agregarse agua o una solución de álcali acuoso diluido luego del álcali acuoso y con aplicación de calor y a un vacío parcial (por ejemplo 700 mm Hg de presión absoluta) el exceso de alcohol es eliminado en una corriente de vapor generada in situ.
25. El procedimiento de la presente invención es particularmente aplicable a la preparación de ésteres plastificantes para polivinilcloruro a partir de anhídrido ftálico y un alcohol de C₄ a C₁₄ o mezcla de dichos alcoholes. Por ejemplo, una mezcla de anhídrido ftálico y uno o más de estos
30. alcoholes puede calentarse gradualmente hasta 180-250°C, pre-

414004

- 8 -



- feriblemente a aproximadamente 200-240°C, en presencia de un catalizador de titanio por ejemplo isopropóxido de titanio, estando el alcanol en 10 a 30, por ejemplo 25 mol por ciento en exceso del estequiométrico. Cuando la temperatura alcanza
5. 180°-250°C, la esterificación está sustancialmente completa si bien la acidez residual es de aproximadamente 0,3 a 0,05, típicamente 0,1 mgn.KOH/gramo. La solución de carbonato de sodio luego se agrega lentamente al producto de éster para proveer preferiblemente 1 a 12 por ejemplo 2 a 6 veces la cantidad estequiométrica de álcali. Cuando la temperatura ha disminuido a 150-200°C se admite agua o una solución de álcali acuoso diluido y el exceso de alcanol se elimina. Mediante este tratamiento el catalizador de titanio se precipita y puede separarse por filtración con exceso de carbonato de sodio y la acidez residual reducirse a menos de 0,05 mgn.KOH/gramo, típicamente a 0,02 mgn.KOH/gramo.
- 10.
- 15.

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

EJEMPLOS 1-3

20. 3,75 gram moles de isooctanol, 1,5 gram mol de anhídrido ftálico y 0,0015 gram mol de isopropóxido de titanio se calentaron a presión atmosférica en un frasco de 2 litros equipado con un agitador, termómetro, tubo de muestra y condensador de reflujo. La temperatura se llevó hasta 200°C cuando se tomó una muestra de la mezcla de reacción y se determinó su índice de ácido.
- 25.

- El condensador de reflujo luego se redispuso para permitir la conducción de líquido a un receptor y un tubo conectado a través de una espita a un recipiente de álcali acuoso se hizo pasar a través del cuello del frasco de manera de que
- 30.



5. estaba sumergido por debajo del nivel del líquido de reacción. Se conectó una fuente de nitrógeno a una pieza en forma de T en el tubo inmediatamente por debajo del recipiente de manera de que se podía pasar nitrógeno al líquido a 5 l/hr junto con la solución acuosa. El recipiente se dispuso para proveer un frente constante de solución acuosa por encima del nivel del producto de esterificación líquido.
10. La determinación del valor de ácido permitió calcular la cantidad estequiométrica de álcali y las cantidades variantes en exceso de esta figura se agregaron en una serie de experimentos. A través de experimentos se conoció el volumen de agua requerido para producir una disminución dada en la temperatura de los contenidos del frasco de manera que podía establecerse la fuerza y volumen de la solución alcalina que debe agregarse en cualquier caso en particular. Habiendo colocado la solución alcalina correcta en el recipiente el calor se retiró del frasco y la solución alcalina se hizo pasar por debajo de la capa líquida lo más rápidamente posible en proporción con la evitación de formación de espuma en el frasco. Luego de agregarse la cantidad calculada de solución de álcali acuoso se aplicó nuevamente calor y el álcali acuoso se reemplazó por agua que luego se agregó lentamente en el frasco. La aplicación de un vacío parcial (700 mms Hg de presión absoluta) permitió eliminar el exceso de alcohol en la mezcla de reacción mediante lo cual en realidad era una destilación por vapor. Los resultados de diversos experimentos se verán en la Tabla siguiente.
- 15.
- 20.
- 25.

414004

- 10 -



Ejem- plo	Temp. al tér- mino de la reac- ción de esteri- ficación	Indice de áci- do de produc- to de esteri- ficación mg.KOH/ g	Volumen de solu- ción de carbona- to de sodio agrega- do	Fuerza de solu- ción de carbona- to de sodio agrega- da %	Tiem- pos de adi- ción minu- tos	Indice de áci- do lue- go de la adi- ción KOH/g	Temperatu- ra al tér- mino de la adi- ción
1	200°C	0,28	27 mls	1,2	12	0,09	150°C
2	200°C	0,18	10 mls	3,5	9	0,08	150°C
3	200°C	0,18	30 mls	3,5	8	0,04	150°C

EJEMPLO 4

5. Se esterificó isooctanol con anhídrido ftálico en un reactor provisto con un arrollamiento de enfriamiento calentado por una mezcla de óxido de difenilo y difenilo (comercializado bajo la denominación "THERMEX"). El reactor fué provisto con un conducto de vacío que se conectaba con una bomba de evacuación, apropiada y con un condensador para enfriamiento por agua conectado a un decantador. Isooctanol y agua eliminados durante la reacción de esterificación podían
10. condensarse en el condensador y el isooctanol y agua separados en el decantador, siendo el isooctanol reciclado y el agua descartada.
15. El reactor se cargó con 8.500 kg de isooctanol y 4000 kg de anhídrido ftálico seguido por 7,7 kg de isopropiltitanato en 10 litros de isooctanol. La temperatura luego se elevó a 200°C durante un periodo de 4 horas y se mantuvo a esta temperatura durante 3½ horas adicionales siendo la presión reducida desde 760 a 300 mm de mercurio. Al término de
20. la reacción el índice de ácido de la reacción era de 0,38 mg. KOH/gramo. El vacío luego se interrumpió con nitrógeno y se



- agregó una solución de 20 kg de carbonato de sodio en 60 litros de agua al reactor siendo de una superficie del éster crudo a 200°C. No hubo ninguna ebullición violenta de agua, demostrando que la neutralización era tan tranquila como si fuese llevada a cabo por debajo de 100°C. La adición de la solución de carbonato de sodio concentrada involucró 20 minutos y fué seguida por la reaplicación de vacío (60 mm de mercurio) con adición de una solución acuosa al 1 % de carbonato de sodio cuando tubo lugar destilación por vapor del exceso de alcohol en el producto de esterificación. Cuando había sido eliminado todo el exceso de alcohol se analizó nuevamente una muestra del éster. El índice de ácido ahora era menor que 0,02 mg.KOH/gramo y el éster tenía un color de menos de 5 unidades Hazen. Siguiendo la filtración el éster era apropiado para uso sin una purificación adicional.

EJEMPLO 5

ftalato de di-isodecilo

- 1,5 gram moles de anhídrido ftálico, 3,45 gram moles de isodecanol y 0,0015 gram moles de titanato de tetraisopropilo se introdujeron en un frasco de 2 litros equipado con un agitador, termómetro, dispositivo de muestra, un condensador enfriado por agua y conectado a un decantador y un conducto de vacío conectado a una apropiada bomba de evacuación. Al comienzo de la reacción el decantador (también enfriado por agua) se llenó con iso-decanol. El alcohol y el agua eliminados durante la reacción se condensaron en el condensador y se separaron en el decantador. Siendo el alcohol reciclado al frasco y el agua descartada.

- Los reactivos se calentaron a 200°C y se mantuvieron a esta temperatura durante 2 horas, siendo la presión reducida

414004

- 12 -



de atmósfera a 90 mm. Al término de la reacción el índice ácido de la mezcla de reacción era de 0,42 mg.KOH/g.

5. La mezcla se transfirió a otro frasco equipado con un termómetro, cuenta-gotas, un conducto de inmersión conectado a un conducto de vapor regulado con una pieza en forma de T en el conducto para un suministro de nitrógeno regulado, y una columna conectada a un condensador dispuesta apropiadamente para conducción de líquido a un receptor. El aparato también está equipado con un conducto de vacío.

10. El éster crudo se calentó a 150°C a presión atmosférica. Dos veces el requerimiento estequiométrico de carbonato de sodio (como una solución acuosa fuerte) se agregó lentamente a través del cuenta-gotas. La mezcla se purificó por vapor a 100 mm de presión y 150°C, hasta que se eliminó todo el exceso del alcohol. El éster se enfrió a 80°C y demostró ser fácilmente filtrable. El índice de ácido final era de 0,005 mg.KOH/g y el color era de menos de 5 unidades hazen.

EJEMPLO 6

Ftalato de di-nonilo

20. Se repitió el Ejemplo 5 utilizando nonanol en lugar de isodecanol. Al término de la reacción el índice de ácido era de 0,05 mg.KOH/g. Luego de neutralización y putificación el índice de ácido era de 0,01 mg.KOH/g y el color era de 5 unidades hazen. El éster era fácilmente filtrable.

EJEMPLO 7

Ftalato de di-tridecilo

25. Se repitió el Ejemplo 5 excepto que se introdujeron en el frasco 1,5 gram moles de anhídrido ftálico, 3,75 moles de tridecanol y 0,0015 gram moles de titanato de tetra-isopropilo. Luego de un tiempo de reacción de 2½ horas a 200°C, el

30.



índice de ácido era de 0,23 mg.KOH/g. Luego de neutralización y purificación, el color era de 30 unidades hazen y el índice de ácido era de 0,07 mg.KOH/g. El éster era fácilmente filtrable.

5.

EJEMPLO 8Trimellitato de di-octilo

Se repitió el Ejemplo 5 excepto que se introdujeron en el frasco 1,3 gram mol de anhídrido trimellítico, 4,48 gram moles de 2-etilhexanol y 0,0013 gram moles de titanato de tetra-isopropilo. Luego de 2 horas a 200°C, el índice de ácido era de 0,43 mg.KOH/g. Se agregó al éster crudo 0,5 % en peso de carbono. Luego de neutralización y purificación el índice de ácido era de 0,037 mg.KOH/g. El éster era fácilmente filtrable.

15.

EJEMPLO 9

Se repitió el Ejemplo 5 excepto que se introdujeron en el frasco 1,2 gram mol de anhídrido trimellítico, 4,48 gram moles de alcoholes mezclados de C₇-C₉ comercializados bajo la denominación "Alphanol" y 0,0012 gram moles de titanato de tetra-isopropilo. El índice de ácido era de 0,27 mg.KOH/g luego de 1 3/4 horas de tiempo de reacción a 200°C. Se agregó 0,1 % de carbono, y el éster crudo se neutralizó y se purificó. El índice de ácido final era de 0,045 mg.KOH/g. El éster era fácilmente filtrable.

25.

EJEMPLO 10

Se repitió el Ejemplo 5 excepto que se calentaron durante 3 3/4 horas a 200°C 1,5 gram moles de anhídrido ftálico, 3,36 gram moles de iso-octanol y 0,0015 gram moles de catalizador de cloruro estanoso. El producto tenía un índice de ácido de 0,26 mg.KOH/g. Se agregó una cantidad doble de

30.

414004

- 14 -



la requerida para neutralizar la acidez de solución de carbonato de sodio concentrada a 200°C y el éster se purificó por vapor a 200°C.

5. El éster se filtró sin dificultad para dar un producto que tenía un color de 10 unidades hazen y un índice de ácido de 0,028 mg.KOH/g. La filtración del producto era fácil.

EJEMPLO 11

10. Se repitió el Ejemplo 10 excepto que el catalizador era cloruro estánico y el tiempo de reacción era de 3 horas. El valor de ácido del producto de esterificación era de 0,38 mg.KOH/g. Luego de neutralización y purificación por vapor el índice de ácido final era de 0,062 mg.KOH/g y el color era de 5 unidades hazen. La filtración del producto era fácil.

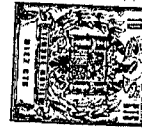
EJEMPLO 12

15. 1,5 gram moles de anhídrido ftálico, 3,36 gram moles de iso-octanol y 0,0015 gram moles de titanato de tetradietilamino se calentaron durante 110 minutos a 200°C cuando el índice de ácido de los reactivos era de 0,06 mg.KOH/g.

20. Se agregó dos veces el requerimiento estequiométrico de carbonato de sodio (como una solución acuosa fuerte) al éster crudo a 200°C. Se aplicó una presión de 100 mm y el éster crudo se purificó pasando en agua y calentando a 200°C durante 1 hora. El valor de índice final del éster era de 0,022 mg.KOH/g y el color era de 125 unidades hazen. Un tratamiento subsiguiente del éster con 0,5 % de carbono a 100°C durante 1 hora redujo el color a menos de 5 unidades hazen.

- N O T A -

30. Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarlo en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas, son suscep-



- tibles 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 24 de abril de 1972, bajo el número 18825/72, 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:
5. PROCEDIMIENTO DE ESTERIFICACION; caracterizándose por lo siguiente:
- 10.
- 1^a.- Procedimiento de esterificación, caracterizado porque comprende hacer reaccionar un alcohol con un ácido o un anhídrido de ácido, en presencia de un catalizador de esterificación de metal o compuesto metálico; y tratar el producto de éster, que contiene el catalizador, con una solución acuosa de álcali inorgánico, mientras se mantiene la temperatura por encima de 100°C durante el tratamiento.
- 15.
- 2^a.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el ácido es un ácido dibásico alifático que contiene hasta 20 átomos de carbono.
- 20.
- 3^a.- Procedimiento según la reivindicación 2, caracterizado porque el ácido es ácido adípico.
- 4^a.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el ácido es un ácido ftálico o anhídrido ftálico.
- 25.
- 5^a.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el alcohol es un alcohol monohídrico que contiene hasta 20 átomos de carbono.
- 6^a.- Procedimiento según la reivindicación 5, caracterizado porque el alcohol es un alcohol que contiene 4 a 14 áto
- 30.

414004

- 16 -



mos de carbono.

5. 7^a.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el álcali inorgánico es un hidróxido, carbonato o bicarbonato de metal alcalino.

8^a.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque se utiliza un exceso de 10 a 1000 % de álcali sobre la cantidad estequiométrica.

10. 9^a.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque está presente suficiente agua en la solución acuosa para eliminar exceso de alcohol mediante destilación por vapor.

15. 10^a.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el catalizador es titanio, circonio, estaño, aluminio o cinc o un compuesto de los mismos.

20. 11^a.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque la actividad residual del producto de éster es a lo sumo 0,05 mg de hidróxido de potasio por gramo.

25. 12^a.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque la esterificación es catalizada por titanio o un compuesto de titanio y en donde el catalizador se separa del producto del procedimiento mediante filtración.

30. 13^a.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque la esterificación es conducida a una temperatura en la gama de 100-260°C.

14^a.- Procedimiento según cualquiera de las reivindi-



caciones anteriores, caracterizado porque el álcali acuoso es introducido en o por debajo de la superficie del éster por medio de un conducto de extremo abierto.

5. 15^a.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque una mezcla de anhídrido ortoftálico y por lo menos un alcohol que tiene 4 a 14 átomos de carbono, estando el alcohol presente en un exceso de 10-30 %, se calienta gradualmente hasta una temperatura de 180-260°C en presencia de un catalizador de titanio, se agrega un carbonato de sodio
10. acuoso en una cantidad de 1 a 12 veces la cantidad estequiométrica requerida para neutralizar el producto, la temperatura se reduce a 150-200°C y se admite agua o una solución acuosa diluida de álcali, el alcohol en exceso se elimina y el catalizador se separa del producto por filtración.

15. 16^a.- Procedimiento de esterificación, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

Esta Memoria consta de 17 hojas, escritas a máquina por una sola cara.

Madrid 25 JUL 1973

20. IMPERIAL CHEMICAL INDUSTRIES LIMITED.

J. GOMEZ ACEBO Y RODRIGUEZ
Por D. Fernando L. Gasto Fernández