

DIRECCIÓN DE NUEVAS CREACIONES

SOLICITUD FASE NACIONAL - PCT

1 Título de la Invención(200 caracteres o espacios máximos)

MÉTODO PARA PRODUCIR ÉSTERES DE ÁCIDO CARBOXÍLICO Y SU USO COMO PLASTIFICANTES

2 Datos del Solicitante

Nombre:	BASF SE	Dirección Electrónica:	clientes@cavelier.com
Dirección:	67056 Ludwigshafen, Alemania	Domicilio/País de constitución:	ALEMANIA - RHEINLAND-PFALZ - LUDWIGSHAFEN
Identificación: ☐ CEDULA DE CIUDADANIA ☒ EMPRESA EXTRANJERA ☐ PASAPORTE		☐ CEDULA DE EXTRANJERIA ☐ NIT	
Número:	272233-		

3 Solicitantes

Apellidos - Nombres o Razón Social	Tipo	Identificación
1. BASF SE	EE	272233

4 Datos del Inventor

Nombre:		Martin KALLER	Dirección Electrónica:	clientes@cavelier.com
Dirección:		Windeckstr. 35 68163 Mannheim, Alemania	Domicilio/País de constitución:	ALEMANIA - BADEN- WUERTTEMBERG - MANNHEIM
Identificación: ☐ CEDULA DE CIUDADANIA ☐ EMPRESA EXTRANJERA ☐ PASAPORTE ☐ CEDULA DE EXTRANJERIA ☐ NIT ☒ No Aplica				
Número:		-		
5	Inventor(es)			
Apellidos - Nombres		Domicilio		
1.	KALLER Martin	ALEMANIA		
2.	KOCH Michael	ALEMANIA		
3.	BREITSCHIEDEL Boris	ALEMANIA		
6	Datos Inventor(es)			
País de Residencia		Departamento/Estado	Ciudad	Dirección
1.	ALEMANIA	BADEN-WUERTTEMBERG	MANNHEIM	Windeckstr. 35 68163 Mannheim, Alemania
2.	ALEMANIA	RHEINLAND-PFALZ	SPEYER	Obere Langgasse 30 A 67346 Speyer, Alemania
3.	ALEMANIA	BADEN-WUERTTEMBERG	BAD WALDSEE	Goethestr. 72 67165 Waldsee, Alemania
7	Datos del Representante Legal / Apoderado			

Nombre:	JOSE ANDRES RINCON USCATEGUI	Dirección Electrónica:	clientes@cavelier.com
Dirección:	CARRERA. 4 No. 72- 35	Domicilio/País de constitución:	COLOMBIA - CUNDINAMARCA - BOGOTA D.C.
Identificación: ☒ CEDULA DE CIUDADANIA ☐ CEDULA DE EXTRANJERIA ☐ EMPRESA EXTRANJERA ☐ NIT ☐ PASAPORTE Número: 79780910-			
Presentación de Poder			
Año de Radicación			
Número de Radicación			
8	Datos Solicitud: PCT / WO		
Número Solicitud:	PCT/EP2014/073272	Fecha Solicitud:	30/10/2014
Número Publicacion:	WO 2015/063189 A1	Fecha Publicacion:	07/05/2015
9	Declaraciones de prioridad	☒ SI ☐ NO	
1.	(33) País de origen EUROP PATENT ORGANIZATION(EPO)	Codigo del país EP	(31) No. Solicitud 13191071.3
			(32) Fecha 31/10/2013
2.	EUROP PATENT ORGANIZATION(EPO)	EP	14180491.4
			11/08/2014
10	Reivindicaciones		
Número reivindicaciones:		21	Pago Reivindicaciones:
			No
11	Reducción de tasas.		
<i>Declaro que carezco de medios económicos para presentar la solicitud de patente.</i> ☐ SI ☒ NO			

Nota: En caso de ser persona natural y carecer de medios económicos, y por lo tanto, aplique la reducción de tasas a que se refiere la resolución vigente en tarifas, debe firmar la presente solicitud bajo la gravedad de juramento.

- ☐ Micro, pequeñas y medianas empresas
- ☐ Universidades públicas o privadas
- ☐ Entidades sin ánimo de lucro

Debe aportar los documentos que se indican en el numeral 17 de anexos

12	Documentos Anexos
-----------	--------------------------

- ☒ Reivindicaciones
- ☒ Descripción
- ☒ Dibujos y/o Figuras
- ☒ Resumen
- ☐ Certificado Depósito Material Biológico
- ☐ Uso de Conocimiento tradicional
- ☐ Listado de secuencias
- ☐ Artes finales 12 x 12 cm
- ☒ Poderes, si fuere el caso
- ☐ Copia de la primera solicitud si se reivindica prioridad
- ☐ Traducción simple de la primera solicitud, si se reivindica prioridad
- ☐ Otros Anexos

MÉTODO PARA PRODUCIR ÉSTERES DE ÁCIDO CARBOXÍLICO Y SU USO COMO PLASTIFICANTES

5 ANTECEDENTES DE LA INVENCION

La presente invención se refiere a un proceso para la producción de ésteres carboxílicos por reacción de ácidos carboxílicos y/o anhídridos carboxílicos con al menos un alcohol seleccionado de alcoholes que tienen al menos 5 átomos de carbono, cicloalcoholes y alcohalcoholes, en presencia de un catalizador de esterificación ácido. La invención también se refiere al uso de los ésteres carboxílicos resultantes como plastificantes o en una composición plastificante para polímeros termoplásticos y elastómeros.

ARTE PREVIO

Los ésteres de ácidos carboxílicos alifáticos y aromáticos con alcoholes, cicloalcoholes o alcohalcoholes se usan ampliamente en la industria. Se emplean ampliamente, a modo de ejemplo, en resinas de recubrimiento de superficies y como constituyentes de pinturas y son específicamente los ésteres de ácido acético, ácido ftálico, ácido trimelítico, ácido tereftálico, ácido adípico, ácido sebácico o ácido maleico que se usan aquí. Más aún, son específicamente apropiados como plastificantes o como componente de una composición plastificante para polímeros termoplásticos y elastómeros.

Los plastificantes se añaden a una amplia variedad de plásticos a fin de lograr las propiedades de procesamiento deseadas o las propiedades de uso deseadas, siendo el objeto volver los plásticos más blandos, más flexibles y/o más extensibles. El uso de plastificantes sirve en general para desplazar el rango termoplástico de los plásticos hacia menores temperaturas, de modo que se puedan obtener propiedades resilientes deseadas en la región de bajas temperaturas de procesamiento y bajas temperaturas de uso. Los polímeros termoplásticos importantes, en los que se emplean usualmente plastificantes, no son sólo cloruro de polivinilo (PVC) sino también, a modo de ejemplo, polivinilbutiral (PVB), homo- y copolímeros de estireno, poliacrilatos, polisulfuros y poliuretanos termoplásticos (PU). Los materiales que se usaron ampliamente como plastificantes en el pasado debido a su buena compatibilidad con PVC y con otros polímeros y debido a sus ventajosas características de movimiento, son diésteres ftálicos con alcoholes de diversa estructura química, siendo un ejemplo el ftalato de dietilhexilo (DEHP). Sin embargo,

ellos dan origen a algunos problemas toxicológicos y en los últimos tiempos, han sido reemplazados por otros plastificantes específicamente para los sectores de aplicación sensibles tales como juguetes, empaque de comidas y artículos médicos. Los materiales particulares de importancia aquí son los ésteres de otros ácidos
5 carboxílicos aromáticos, por ejemplo, de ácido tereftálico, ácido trimelítico y ácido benzoico.

Se sabe que los ésteres carboxílicos se pueden producir por reacción de ácidos carboxílicos con alcoholes. Esta reacción se puede llevar a cabo autocatalíticamente o con catálisis, por ejemplo, por medio de ácidos de Brønsted o
10 ácidos de Lewis. Los procesos de este tipo se describen en Lorz et al., Phtalic Acid and Derivatives, Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 2007, páginas 131-180 (DOI: 10.1002/14356007.a20_181.pub2). En el caso de esterificación autocatalítica, las temperaturas de reacción son usualmente > 200 °C. No obstante, las conversiones son en general sólo parciales y, por ende, el reciclado del ácido
15 carboxílico residual es esencial.

Independientemente de la naturaleza de la catálisis, siempre hay un equilibrio resultante dependiente de la temperatura entre los materiales de partida (ácido carboxílico y alcohol) y los productos (éster y agua). La reacción de anhídridos carboxílicos internos con alcoholes procede en dos etapas: la alcoholisis del anhídrido
20 para dar el monoéster procede en general rápidamente y hasta completar. La ulterior reacción del monoéster para dar el diéster con formación de agua de reacción es reversible y procede lentamente. Esta segunda etapa es la etapa determinante de la reacción. A fin de desplazar el equilibrio en favor del éster (o del éster completo en el caso de ácidos polibásicos), se usa en general un agente de arrastre para remover el
25 agua de reacción de la mezcla. Si uno de los materiales de partida (alcohol o ácido carboxílico) tiene un menor punto de ebullición que el éster resultante y tiene una región de miscibilidad con agua, se puede usar un material de partida como agente de arrastre y, después de la remoción del agua, se puede regresar a la mezcla. En el caso de la esterificación de mayores ácidos carboxílicos alifáticos, ácidos carboxílicos
30 aromáticos o ácidos carboxílicos di- o polibásicos, el agente de arrastre es en general el alcohol usado.

Los catalizadores de esterificación típicos para la producción de ésteres carboxílicos apropiados como plastificantes son titanatos de tetraalquilo.

El documento US 7.799.942 a modo de ejemplo revela un proceso para la
35 producción de diésteres de ácido tereftálico, por ejemplo, tereftalato de bis(2-etilhexilo)

(DOTP) en donde el ácido tereftálico y un alcohol C₆-C₁₀ se someten a esterificación en presencia de un titanato de tetraalquilo como catalizador, donde el agua producida durante la reacción de esterificación y una porción del alcohol se remueven pasando un gas inerte a través de la zona de reacción o con ayuda de una columna de destilación.

El uso de titanatos de tetraalquilo como catalizadores tiene un número de desventajas concomitantes: a fin de remover el catalizador, se mezcla una base, por ejemplo, NaOH acuoso, con la mezcla de reacción y los productos de hidrólisis resultantes se remueven por filtración. Esta remoción insume tiempo y los rendimientos de espacio-tiempo logrados son, por ende, bajos. Se requiere en general una ulterior elaboración de la mezcla de reacción, por ejemplo, destilación para la remoción de exceso de alcohol y/o tratamiento con carbón activado, a fin de lograr valores aceptables de color.

Otros materiales descritos en el arte previo como catalizadores para la producción de ésteres carboxílicos son ácidos minerales y ácidos orgánicos fuertes, por ejemplo, ácido metansulfónico y ácido p-toluensulfónico. Sin embargo, Lorz et al., Phtalic Acid and Derivatives, Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 2007, páginas 131-180 (DOI: 10.1002/14356007.a20_181.pub2) enseña que los catalizadores de ácido de Brønsted se pueden usar sólo hasta una temperatura de 165 °C, dado que, de otro modo, se producen reacciones colaterales disruptivas y pueden llevar inter alia a la formación de olefinas por eliminación de agua de los alcoholes usados y a la formación de subproductos fuertemente coloreados.

El documento WO 2010/076192 describe un proceso para la producción de ésteres carboxílicos por reacción de un ácido carboxílico o de un anhídrido carboxílico o de una de sus mezclas con un alcohol en presencia de un catalizador de esterificación, en donde el agua de reacción producida durante la reacción de esterificación se remueve por destilación en forma de azeótropo de alcohol-agua con el vapor. El vapor al menos en cierto grado se condensa y se somete a una separación de fases y la fase orgánica se regresa al menos en cierto grado al sistema de reacción y los componentes que tienen menores puntos de ebullición que el alcohol usado para la reacción de esterificación se remueven aquí de la fase que se ha de regresar. Una amplia variedad de catalizadores de metales anfifílicos y también los ácidos minerales y ácidos orgánicos se mencionan como catalizadores de esterificación apropiados. Se proporciona una descripción específica de la producción continua de ftalato de diisoononilo y ftalato de dipropilheptilo, usando una mezcla de titanato de isopropilo y

titanato de n-butilo como catalizador de esterificación.

El documento JP 62267341 revela un proceso para la producción de ésteres carboxílicos para usar como plastificantes, obtenibles por reacción de un ácido carboxílico con un alcohol en presencia de un ácido sulfónico como catalizador de esterificación. El producto crudo de esterificación aquí se somete a purificación por adición de una base, por ejemplo, CaO o MgO y de un adsorbente sólido, por ejemplo, carbón activado, kieselguhr o tierra de blanqueo activada, a fin de reducir el índice de acidez y, respectivamente, el valor del color.

El documento JP 1994157407 revela un proceso para la producción de ésteres carboxílicos por reacción de un ácido carboxílico con un alcohol en presencia de ácido metansulfónico como catalizador de esterificación a una baja temperatura de reacción de 80 a 120 °C, donde el agua de reacción se remueve selectivamente de la mezcla de reacción con el uso de una membrana permeable al agua. La producción de ftalato de bis(2-etilhexilo) se describe como forma de realización específica.

El documento JP 1994122652 describe un proceso para la producción de ésteres carboxílicos por reacción de un ácido carboxílico o de un anhídrido carboxílico con un alcohol en presencia de un ácido sulfónico como catalizador de esterificación y de una zeolita para la unión del agua de reacción formada durante la reacción de esterificación. La producción de ftalato de bis(2-etilhexilo) a partir de anhídrido ftálico y 2-etilhexanol a una temperatura de reacción de 100 °C en presencia de ácido metansulfónico como catalizador se describe específicamente y usa zeolita de sodio A o zeolita de HY como agente de unión con agua.

El documento WO 2008/123928 describe un proceso para la producción de tereftalato de di(n-butilo) a partir de ácido tereftálico y n-butanol, donde la reacción de esterificación se lleva a cabo con un exceso molar de 1,25 a 4 veces de n-butanol a presión atmosférica y a una temperatura de reacción de 110 a 220 °C con el uso de un catalizador de esterificación. Específicamente, como el punto de ebullición de n-butanol es 117 °C, este proceso se lleva a cabo, con preferencia, a una temperatura de reacción de 115 a 150 °C (es decir, esencialmente a reflujo), dando preferencia aquí al uso de un ácido sulfónico o ácido sulfúrico como catalizador de esterificación. El n-butanol se introduce de modo continuo en la zona de reacción durante la reacción. El agua producida durante la reacción se extrae por destilación en forma de mezcla azeotrópica. En algunas de las formas de realización, el nitrógeno se pasa a través de la mezcla de reacción, pero esta medida no tiene un efecto favorable discernible sobre el rendimiento, la pureza o el valor del color del producto de

esterificación resultante.

La presente invención se basa en el objeto de proporcionar un mejor proceso para la producción de ésteres carboxílicos que son apropiados para un uso como plastificante. La intención consiste aquí preferentemente en lograr la conversión que
5 es dentro de lo posible completa después de un breve tiempo de reacción y, de esta manera, lograr un alto rendimiento de espacio-tiempo. Otra intención consiste en que sea posible llevar a cabo el proceso a bajo costo y de una manera técnicamente simple, por ejemplo, usando un catalizador económico y evitando etapas de procesamiento complicadas, permitiendo así evitar sustancialmente las desventajas
10 descritas con anterioridad que resultan inter alia del uso de titanatos de tetraalquilo como catalizadores de esterificación. Los ésteres carboxílicos resultantes pretenden tener, sin embargo, la intención de ofrecer buenas propiedades de los productos, específicamente para un uso como plastificante. Ellos incluyen, para aplicaciones en sectores en los que las propiedades ópticas de los plásticos plastificados son
15 importantes, una coloración minimizada de los ésteres carboxílicos, aparentemente a modo de ejemplo en un valor de color bajo.

Sorprendentemente, se halló ahora que este objeto se logra cuando la reacción de esterificación para la producción de los ésteres carboxílicos apropiados como plastificantes se lleva a cabo a altas temperaturas en presencia de un ácido sulfónico
20 orgánico, específicamente ácido metansulfónico, como catalizador y en presencia de un gas inerte, donde el alcohol usado para la reacción de esterificación sirve como agente de arrastre para el agua de reacción resultante y, después de la remoción del agua, regresa a la reacción. En una forma de realización específica, se usa ácido metansulfónico con bajo contenido de cloro total y bajo contenido de sulfato como
25 catalizador.

BREVE DESCRIPCIÓN DE LA INVENCION

La invención proporciona un proceso para la producción de ésteres carboxílicos, en donde una mezcla de reacción que comprende al menos un ácido carboxílico y/o al menos un anhídrido carboxílico y que comprende al menos un
30 alcohol R^1-OH , y/o al menos un alcohol $R^2-[O-X]_n-OH$, en donde

R^1 se selecciona de restos de alquilo C_5-C_{13} no ramificado y ramificado y restos de cicloalquilo C_5-C_6 , donde los restos de cicloalquilo no están sustituidos o pueden estar sustituidos con al menos un resto de alquilo C_1-C_{10} ,

R^2 se selecciona de restos de alquilo C_1-C_{13} no ramificado y restos de alquilo C_1-C_{13} ramificado,
35

X es un grupo alquileo C_2-C_5 no ramificado o un grupo alquileo C_3-C_5 ramificado, y
n tiene un valor 1, 2 ó 3,
se hace reaccionar en un sistema de reacción compuesto por uno o varios reactores,
5 con la condición de que la reacción tenga lugar

- en presencia de al menos un catalizador seleccionado de ácidos sulfónicos orgánicos,
- con introducción, en el sistema de reacción, de un gas que es inerte en las condiciones de reacción,
- 10 - a una mezcla de temperatura de reacción de 125 °C a 240 °C, y
- con remoción por destilación, en la forma de una mezcla azeotrópica con el alcohol R^1-OH y/o $R^2-[O-X]_n-OH$ usado, de al menos una porción del agua formada durante la reacción,

donde al menos en cierto grado, el alcohol R^1-OH y/o $R^2-[O-X]_n-OH$ removido por
15 destilación retorna al sistema de reacción.

Una forma de realización preferida de la invención proporciona un proceso para la producción de ésteres carboxílicos, en donde una mezcla de reacción que comprende al menos un ácido carboxílico y/o al menos un anhídrido carboxílico y que comprende al menos un alcohol R^1-OH , en donde R^1 se selecciona de entre restos de
20 alquilo C_5-C_{13} no ramificado y ramificado y restos de cicloalquilo C_5-C_6 , donde los restos de cicloalquilo no están sustituidos o pueden estar sustituidos con al menos un resto de alquilo C_1-C_{10} , se hace reaccionar en un sistema de reacción compuesto por uno o varios reactores, con la condición de que la reacción tenga lugar

- en presencia de al menos un catalizador seleccionado de entre ácidos sulfónicos orgánicos,
- 25 - con introducción, en el sistema de reacción, de un gas que es inerte en las condiciones de reacción,
- a la temperatura de la mezcla de reacción de 125 a 240 °C, y
- con remoción por destilación, en la forma de una mezcla azeotrópica con el alcohol R^1-OH usado, de al menos una porción del agua formada durante la
30 reacción,

donde al menos en cierto grado, el alcohol R^1-OH removido por destilación retorna al sistema de reacción.

En una forma de realización específica, el proceso de la invención sirve para la
35 producción de ésteres de tereftálico, muy específicamente para la producción de

tereftalato de bis(2-etilhexilo) (DOTP) por reacción de tereftálico con 2-etilhexanol.

En otra forma de realización específica, el proceso de la invención sirve para la producción de ésteres de ácido acético con alcoxialcanoles, muy específicamente para la producción de acetato de 2-butoxietilo, acetato de 2-(2-butoxietoxi)etilo, acetato de 1-metoxi-2-propilo y acetato de 3-metoxipropilo por reacción de 2-butoxietanol, 2-(2-butoxietoxi)etanol, 1-metoxi-2-propanol o 3-metoxipropanol con ácido acético o anhídrido acético.

La invención proporciona además el uso de los ésteres carboxílicos resultantes como plastificantes o como componente en una composición plastificante para polímeros termoplásticos y elastómeros.

DESCRIPCIÓN DE LA INVENCION

El proceso de la invención tiene las siguientes ventajas:

- Es posible producir ésteres carboxílicos apropiados como plastificantes en tiempos de reacción breves, es decir, con alto rendimiento de espacio-tiempo.
- 15 - A pesar de las condiciones relativamente severas de reacción, los ésteres carboxílicos se obtienen en altos rendimientos y con buenas selectividades.
- A pesar de usar un ácido de Brønsted como catalizador, se observa una muy pequeña formación de subproductos no deseados, específicamente de éteres del alcohol usado para la reacción de esterificación y de olefinas a partir de la eliminación de agua del alcohol.
- 20 - En general, es posible omitir el uso de medidas complicadas para la purificación de los ésteres carboxílicos obtenidos de acuerdo con el proceso de la invención. Esto se aplica específicamente al uso de adsorbentes para obtener productos menos coloreados.
- 25 - En general, es posible omitir el uso de solventes orgánicos externos, es decir, el uso de componentes que actúan como solventes y que difieren de los materiales de partida usados para la producción de los ésteres carboxílicos y de los productos formados en la reacción.
- El proceso de la invención es específicamente apropiado para la producción de ésteres de tereftálico, ácido trimelítico y ácido benzoico y de ésteres de ácidos carboxílicos alicíclicos y alifáticos que, debido a sus propiedades toxicológicas ventajosas, son de gran importancia para usar como plastificantes.
- 30 - Los ésteres carboxílicos resultantes no tienen o sólo tienen una ligera coloración y caracterizan un bajo valor de color de Hazen (determinable de acuerdo con la norma DIN/EN/ISO 6271-2). Esto es generalmente al menos tan
- 35

bueno o mejor que en el caso de los productos que se obtienen por medio del proceso sustancialmente más complicado mediante catálisis por titanatos de tetraalquilo.

A los fines de la presente invención, la expresión "alquilo C₁-C₁₀" comprende
5 grupos alquilo no ramificados que tienen de 1 a 10 átomos de carbono y también grupos alquilo ramificados que tienen de 3 a 10 átomos de carbono. Entre ellos están metilo, etilo, propilo, isopropilo, n-butilo, isobutilo, sec-butilo, ter-butilo, n-pentilo, 2-pentilo, 2-metilbutilo, 3-metilbutilo, 1,2-dimetilpropilo, 1,1-dimetilpropilo, 2,2-dimetilpropilo, 1-etilpropilo, n-hexilo, 2-hexilo, 2-metilpentilo, 3-metilpentilo, 4-
10 metilpentilo, 1,2-dimetilbutilo, 1,3-dimetilbutilo, 2,3-dimetilbutilo, 1,1-dimetilbutilo, 2,2-dimetilbutilo, 3,3-dimetilbutilo, 1,1,2-trimetilpropilo, 1,2,2-trimetilpropilo, 1-etilbutilo, 2-etilbutilo, 1-etil-2-metilpropilo, n-heptilo, 2-heptilo, 3-heptilo, 2-etilpentilo, 1-propilbutilo, n-octilo, isooctilo, 2-etilhexilo, n-nonilo, isononilo, 2-propilhexilo, n-decilo, isodecilo, 2-propilheptilo, y similares. Es preferible que los grupos aquí sean grupos alquilo C₁-C₈
15 no ramificados o grupos alquilo C₃-C₈ ramificados. Es particularmente preferible que los grupos aquí sean grupos alquilo C₁-C₅ no ramificados o grupos alquilo C₃-C₅ ramificados.

La expresión "alquilo C₅-C₁₃" comprende grupos alquilo C₅-C₁₃ no ramificados o ramificados. Es preferible que el alquilo C₅-C₁₃ se seleccione de n-pentilo, 2-pentilo, 2-
20 metilbutilo, 3-metilbutilo, 1,2-dimetilpropilo, 1,1-dimetilpropilo, 2,2-dimetilpropilo, 1-etilpropilo, n-hexilo, 2-hexilo, 2-metilpentilo, 3-metilpentilo, 4-metilpentilo, 1,2-dimetilbutilo, 1,3-dimetilbutilo, 2,3-dimetilbutilo, 1,1-dimetilbutilo, 2,2-dimetilbutilo, 3,3-dimetilbutilo, 1,1,2-trimetilpropilo, 1,2,2-trimetilpropilo, 1-etilbutilo, 2-etilbutilo, 1-etil-2-metilpropilo, n-heptilo, 1-metilhexilo, 2-metilhexilo, 1-etilpentilo, 2-etilpentilo, 1-
25 propilbutilo, 1-etil-2-metilpropilo, n-octilo, isooctilo, 2-etilhexilo, n-nonilo, isononilo, 2-propilhexilo, n-decilo, isodecilo, 2-propilheptilo, n-undecilo, isoundecilo, n-dodecilo, isododecilo, n-tridecilo e isotridecilo y similares. Es particularmente preferible que el alquilo C₅-C₁₃ sea n-octilo, n-nonilo, isononilo, 2-etilhexilo, isodecilo, 2-propilheptilo, n-undecilo, isoundecilo, n-tridecilo e isotridecilo.

30 La expresión "alquilo C₁-C₁₃" comprende grupos alquilo no ramificados que tienen de 1 a 13 átomos de carbono y también grupos alquilo no ramificados que tienen de 3 a 13 átomos de carbono. Es preferible que alquilo C₁-C₁₃ se seleccione de metilo, etilo, propilo, isopropilo, n-butilo, isobutilo, sec-butilo, ter-butilo, n-pentilo, 2-pentilo, 2-metilbutilo, 3-metilbutilo, 1,2-dimetilpropilo, 1,1-dimetilpropilo, 2,2-dimetilpropilo, 1-etilpropilo, n-hexilo, 2-hexilo, 2-metilpentilo, 3-metilpentilo, 4-
35 dimetilpropilo, 1-etilpropilo, n-hexilo, 2-hexilo, 2-metilpentilo, 3-metilpentilo, 4-

metilpentilo, 1,2-dimetilbutilo, 1,3-dimetilbutilo, 2,3-dimetilbutilo, 1,1-dimetilbutilo, 2,2-dimetilbutilo, 3,3-dimetilbutilo, 1,1,2-trimetilpropilo, 1,2,2-trimetilpropilo, 1-etilbutilo, 2-etilbutilo, 1-etil-2-metilpropilo, n-heptilo, 1-metilhexilo, 2-metilhexilo, 1-etilpentilo, 2-etilpentilo, 1-propilbutilo, 1-etil-2-metilpropilo, n-octilo, isooctilo, 2-etilhexilo, n-nonilo, isononilo, 2-propilhexilo, n-decilo, isodecilo, 2-propilheptilo, n-undecilo, isoundecilo, n-dodecilo, isododecilo, n-tridecilo o isotridecilo y similares. Es particularmente preferible que alquilo C₁-C₁₃ sean grupos alquilo C₁-C₉ no ramificados o grupos alquilo C₃-C₉ ramificados, en particular metilo, etilo, propilo, n-butilo, n-pentilo, n-hexilo, n-heptilo, n-octilo, 2-etilhexilo, n-nonilo o isononilo.

10 La definición de la expresión "alquilo C₁-C₁₃" también incluye las expresiones "alquilo C₃-C₁₃", "alquilo C₁-C₉" y "alquilo C₃-C₉".

La expresión "cicloalquilo C₅-C₆" comprende a los fines de la presente invención hidrocarburos cíclicos que tienen de 5 a 6, en particular que tienen 6 átomos de carbono. Entre ellos están ciclopentilo y ciclohexilo.

15 Los grupos cicloalquilo C₅-C₆ sustituidos, de ser apropiado respecto de su tamaño de anillo, pueden tener uno o varios (por ejemplo, 1, 2, 3, 4 ó 5) sustituyentes de alquilo C₁-C₁₀. Los ejemplos de grupos cicloalquilo C₅-C₆ son 2- y 3-metilciclopentilo, 2- y 3-etilciclopentilo, 2-, 3- y 4-metilciclohexilo, 2-, 3- y 4-etilciclohexilo, 2-, 3- y 4-propilciclohexilo, 2-, 3- y 4-isopropilciclohexilo, 2-, 3- y 4-butilciclohexilo, 2-, 3- y 4-sec-butilciclohexilo y 2-, 3- y 4-ter-butilciclohexilo y similares.

20 A los fines de la presente invención, la expresión "alquilenos C₂-C₅" comprende restos hidrocarbonados divalentes no ramificados que tienen de 2 a 5 átomos de carbono y también restos hidrocarbonados divalentes ramificados que tienen de 3 a 5 átomos de carbono. Entre ellos están, a modo de ejemplo, 1,2-etileno, 1,3-propileno, 1,2-propileno, 1-metil-1,2-etileno, 1,4-butileno, 1-metil-1,3-propileno, 2-metil-1,3-propileno, 1,5-pentileno, 1-metil-1,4-butileno, 2-metil-1,4-butileno, y similares. Es preferible que el "alquilenos C₂-C₅" sean grupos alquilenos C₂-C₄ no ramificados o grupos alquilenos C₂-C₄ ramificados, particularmente 1,2-etileno y 1,3-propileno.

25 La definición de la expresión "alquilenos C₂-C₅" también incluye las expresiones "alquilenos C₃-C₅", "alquilenos C₂-C₄", "alquilenos C₃-C₄" y "alquilenos C₂-C₃".

30 A los fines de la invención, la expresión "sistema de reacción" significa un reactor o una disposición de una pluralidad de reactores. Una pluralidad de reactores se dispone, con preferencia, en serie. El proceso de la invención se puede llevar a cabo de modo discontinuo o, de modo continuo, pero con preferencia se lleve a cabo de modo continuo.

Los reactores pueden ser cualquier reactor deseado apropiado para realizar las reacciones químicas en fase líquida.

Los reactores apropiados son reactores de no retromezcla, por ejemplo, reactores tubulares o soportes de recipientes provistos de piezas internas, pero, con preferencia, reactores de retromezcla, tales como tanques agitados, reactores de bucle o reactores de bucle a chorro. Sin embargo, también es posible usar combinaciones de reactores de retromezcla sucesivos y reactores de no retromezcla.

También es opcionalmente posible combinar una pluralidad de reactores en un aparato multietapa. Estos reactores son, a modo de ejemplo, reactores de bucle con placas perforadas internas, recipientes en cascada, reactores tubulares con alimentación intermedia o columnas agitadas.

Se usan con preferencia los reactores de tanque agitado. Los reactores de tanque agitado se componen mayormente de materiales metálicos, dando preferencia aquí al acero inoxidable. Es preferible que se use un agitador o una bomba de circulación para la mezcla vigorosa de la mezcla de reacción.

En una forma de realización preferida, el proceso de la invención se lleva a cabo en un tanque agitado simple. En otra forma de realización preferida, el proceso de la invención se lleva a cabo en al menos dos tanques agitados conectados entre sí en forma de una cascada. Específicamente en el caso de la realización continua del proceso, puede ser ventajoso para una máxima conversión conectar una pluralidad de reactores en forma de una cascada. La mezcla de reacción pasa a través de los reactores individuales de forma sucesiva y el flujo de salida del primer reactor se introduce aquí en el segundo reactor, el flujo de salida del segundo reactor se introduce en el tercer reactor, etc. La cascada puede comprender, a modo de ejemplo, de 2 a 10 reactores, siendo aquí un número preferido de reactores 2, 3, 4 ó 5.

En el caso de la realización discontinua del proceso, se pueden cargar ácido carboxílico y/o anhídrido carboxílico y alcohol R^1-OH y/o $R^2-[O-X]_n-OH$ y el catalizador de forma simultánea o sucesiva en el reactor. El catalizador se puede introducir en forma pura o como solución, con preferencia, disuelto en uno de los materiales de partida, al inicio o sólo después de haber alcanzado la temperatura de reacción. Los anhídridos carboxílicos a menudo reaccionan con alcoholes autocatalíticamente, es decir, sin catálisis, para dar los correspondientes ácidos de ésteres (hemiésteres), siendo un ejemplo el anhídrido ftálico que da el monoéster ftálico. Por ello, un catalizador a menudo requiere sólo una etapa después de la primera reacción.

En el caso de una realización continua del proceso, se introducen corrientes de

materiales de partida y del catalizador en el reactor o, se usa una cascada de reactores, con preferencia, en el primer reactor de la cascada. El tiempo de residencia en el reactor o en los reactores individuales aquí se determina por el volumen de los reactores y la tasa de flujo de los materiales de partida.

5 El proceso de la invención tiene lugar con introducción, en el sistema de reacción, de un gas que es inerte en las condiciones de reacción. Para este fin, el gas inerte se puede pasar en el espacio gaseoso del sistema de reacción o en la mezcla de reacción líquida. La introducción del gas inerte en el sistema de reacción tiene lugar, con preferencia, de una manera que crea un área grande para intercambio entre
10 la mezcla de reacción líquida y el gas inerte. El tratamiento con el gas inerte durante la reacción tiene un efecto de destilación y completa la eliminación del agua de reacción. Más aún, es posible introducir energía en el sistema de reacción por introducción de un gas inerte calentado. En esta forma de realización, la introducción de energía por medio de la camisa del reactor se puede reducir de forma concordante. Así, es
15 ventajosamente posible reducir cualquier sobrecalentamiento de la mezcla de reacción en la vecindad de la camisa del reactor y reducir la formación de subproductos.

En formas de realización preferidas, el gas inerte se introduce en la mezcla de reacción que hierve por debajo de la superficie del líquido de modo tal que burbujee a través de la mezcla de reacción. La presión del gas inerte debe ser suficientemente
20 alta para superar la presión hidrostática de la mezcla de reacción sobre la alimentación de gas inerte. A modo de ejemplo, es posible introducir el gas inerte de 20 a 50 cm por debajo de la superficie del líquido de la mezcla de reacción.

El gas inerte se puede alimentar en el sistema por medio de cualquier aparato apropiado deseado. Entre ellos, están a modo de ejemplo, boquillas para lanzas de
25 suministro de gas. Las boquillas pueden estar en la base del reactor o en la vecindad de la base. Para este fin, las boquillas se pueden diseñar como aperturas de una cámara hueca que rodea al reactor. Un uso alternativo posible son boquillas inmersas con líneas de suministro apropiadas. A modo de ejemplo, puede haber una pluralidad de boquillas dispuestas en la forma de un anillo. Las boquillas se pueden apuntar
30 hacia arriba o hacia abajo. Las boquillas apuntan, con preferencia, oblicuamente hacia abajo.

Es preferible que la mezcla de reacción se mezcle para producir un intercambio de mezcla de reacción en la región del reactor por debajo de la alimentación del gas inerte con mezcla de reacción en la región del reactor sobre la alimentación del gas
35 inerte. A modo de ejemplo, los agitadores o una bomba de circulación son apropiados

para el proceso de mezcla. En una variante específica, lo que se conoce como un agitador introductor de gas se usa para la introducción del gas inerte y para la mezclado de la mezcla de reacción.

Si el proceso de la invención se lleva a cabo en al menos dos tanques agitados
5 conectados entre sí en la forma de una cascada, es preferible que el gas inerte pase a través de todos los reactores de la cascada. Si más de un reactor se trata con el gas inerte, esto se puede llevar a cabo en paralelo a los reactores individuales o el gas inerte puede pasar a través de una pluralidad de reactores de forma sucesiva. También puede ser posible diseñar combinaciones en las que se burbujea gas inerte a
10 través de dos o más reactores y el vapor que comprende el gas inerte se pasa de al menos uno de los reactores a través de al menos otro reactor.

A modo de ejemplo, el gas inerte fresco se puede introducir en el reactor final en la dirección de flujo y en una cascada de n reactores, el vapor que comprende el gas inerte se puede recolectar del reactor n y se introduce en forma de vapor en la
15 mezcla de reacción en reactor $(n-1)$, etc.).

La reacción de esterificación tiene lugar de acuerdo con la invención en presencia de un gas inerte. La expresión "gas inerte" significa un gas que, en las condiciones de proceso prevalentes, no ingresa en ninguna reacción con los materiales de partida, reactivos o solventes implicados en la reacción o con los
20 productos resultantes. Los ejemplos de gases inertes apropiados son nitrógeno, helio, argón, etc. Es preferible usar nitrógeno como gas inerte.

De acuerdo con la invención, el proceso tiene lugar con remoción por destilación de al menos una porción del agua formada durante la reacción, en la forma de una mezcla azeotrópica con el alcohol R^1-OH y/o $R^2-[O-X]_n-OH$ usado, que luego
25 regresa al menos en cierto grado al sistema de reacción. Para este fin, se remueve un vapor del sistema de reacción y se condensa, el condensado se separa en una fase acuosa y una fase de alcohol y la fase de alcohol se regresa, al menos en cierto grado, en el sistema de reacción. "Regresar al sistema de reacción" significa que la fase de alcohol se pasa a cualquier al menos un reactor del sistema de reacción deseado.

30 Se puede usar cualquiera de los condensadores apropiados para la condensación o la condensación parcial del vapor. Se pueden enfriar por medio de cualquier refrigerante deseado. Se da preferencia a los condensadores con enfriamiento con aire y/o enfriamiento con agua, dando particular preferencia aquí al enfriamiento con aire.

35 El condensado resultante se somete a una separación de fases para dar una

fase acuosa y una fase orgánica. Para ello, el condensado se pasa usualmente a un separador de fases (decantador), donde la sedimentación mecánica causa que se rompa en dos fases que se pueden extraer por separado. La fase acuosa se remueve y se puede descargar, opcionalmente después de tratamiento, o se puede usar como agua de destilación en el postratamiento del éster.

El vapor de los reactores individuales de una cascada se puede combinar y el material combinado resultante se puede condensar. Puede ser opcionalmente posible en cada caso combinar una pluralidad de reactores de la cascada para dar una subunidad, en cuyo caso luego cada subunidad tiene un condensador acoplado. También está la posibilidad de acoplamiento de cada reactor de la cascada con un condensador.

La fase de alcohol por regresar se puede pasar a cualquier reactor deseado de una cascada o se puede dividir en una pluralidad de reactores de la cascada. Sin embargo, es preferible que la fase del alcohol por regresar no pase del reactor final de la cascada. Es preferible que la fase del alcohol por regresar se pase exclusiva o principalmente al primer reactor de la cascada.

Hay varias posibilidades para el retorno de la fase de alcohol en el sistema de reacción. En una posibilidad, la fase orgánica, opcionalmente después de calentar, se bombea a la mezcla de reacción líquida.

Para una optimización térmica del proceso, la fase de alcohol se puede regresar por medio de una columna (conocida como columna de retorno de alcohol) en el sistema de reacción. En dicha columna de retorno de alcohol, la fase de alcohol retornado se lleva a cabo en contraflujo en al menos una porción del vapor. La fase de alcohol se introduce ventajosamente en la columna de retorno de alcohol en la parte superior o en la región superior. El flujo de salida del condensado de la columna de retorno de alcohol vuelve a pasar en el sistema de reacción. Cuando se usa una cascada de reactores, el flujo de salida del condensado de la columna de retorno de alcohol se introduce, con preferencia, en el primer reactor. El retorno de la fase de alcohol por medio de la columna de retorno de alcohol tiene la ventaja de que la fase de alcohol retornado se precalienta y se libera de las trazas de agua que quedaron en la fase orgánica después de la separación o que se disuelven en la fase orgánica de acuerdo con su solubilidad termodinámica. La columna de retorno de alcohol puede ser, a modo de ejemplo, una columna de platos, columna de empaquetamiento o columna llenada. Una pequeña cantidad de platos teóricos es generalmente suficiente. A modo de ejemplo, una columna apropiada tiene de 2 a 10 platos teóricos. Cuando se

usa una cascada de reactores, es preferible que el vapor abandone al menos el primer reactor por medio de la columna de retorno de alcohol. Uno o varios o todos los demás reactores también pueden tener una salida de vapor a la columna de retorno de alcohol.

- 5 El al menos un alcohol R^1-OH y/o el al menos un alcohol $R^2-[O-X]_n-OH$ se usa, con preferencia, en un exceso estequiométrico con respecto a los grupos carboxi. Se asume aquí que un anhídrido carboxílico tenga dos grupos carboxi que requieren esterificación. Es particularmente preferible que el al menos un alcohol R^1-OH y/o $R^2-[O-X]_n-OH$ se use en un exceso molar del 1 al 100%, en particular en un exceso molar
10 del 5 al 50%, específicamente en un exceso molar del 7 al 15%.

La cantidad usada preferentemente del catalizador es del 0,5 al 5% en moles, particularmente del 1 al 2% en moles, en base a la cantidad molar de grupos carboxi.

- Es preferible que el catalizador de esterificación se seleccione de ácido metansulfónico y ácido toluensulfónico. En particular, se usa ácido metansulfónico
15 como catalizador de esterificación. El catalizador se puede usar en la forma de sustancia pura o en la forma de una solución acuosa.

A los fines de la presente invención, la expresión "contenido total de cloro" significa la suma del contenido de cloro libre y el contenido de cloro ligado en forma orgánica o inorgánica.

- 20 El ácido metansulfónico usado tiene, con preferencia, un contenido total de cloro de a lo sumo 20 ppm, con preferencia, de a lo sumo 5 ppm, en particular de a lo sumo 1 ppm.

El ácido metansulfónico usado tiene, con preferencia, un contenido de sulfato de a lo sumo 50 ppm, con preferencia, de a lo sumo 20 ppm.

- 25 Un ácido metansulfónico puro particularmente apropiado es obtenible por el proceso descrito en el documento WO 0050351. Este tipo de MSA puro es obtenible en comercios como Lutropur® de BASF SE, ya sea en forma de solución acuosa al 70% (Lutropur® MSA) o en forma de MSA anhidro (Lutropur® MSA100).

- La reacción de esterificación se lleva a cabo, con preferencia, en el rango de
30 temperaturas de 130 a 235 °C, en particular de 135 a 230 °C. De acuerdo con el proceso de la invención, la reacción de esterificación también se puede llevar a cabo a temperaturas aún mayores, específicamente de al menos 150 °C, más específicamente, de al menos 170 °C.

- 35 Las temperaturas ideales dependen de los materiales de partida, del avance de la reacción y de la concentración del catalizador. Se pueden determinar con facilidad

para cualquier caso individual por medio de experimentos. A fin de remover el agua de reacción, es necesario que el alcohol pueda ser removido por destilación de la mezcla de reacción. La temperatura deseada o el rango de temperaturas deseado se puede ajustar a través de la presión en el reactor. En el caso de alcoholes de bajo punto de ebullición, en consecuencia es posible llevar a cabo la reacción a presión superatmosférica o a presión ambiente y en el caso de alcoholes de mayores puntos de ebullición, es posible por ende llevar a cabo la reacción a presión reducida.

Si la reacción de esterificación usa una cascada hecha de una pluralidad de reactores, es posible que todos los reactores de una cascada se operen a la misma temperatura. Sin embargo, en general es preferible incrementar la temperatura de modo continuo desde el primer reactor al reactor final de una cascada, siendo la temperatura a la que un reactor se opera la misma o mayor que la del reactor situado corriente arriba en la dirección de flujo de la mezcla de reacción. Todos los reactores se pueden operar ventajosamente en esencia a la misma presión.

La reacción de esterificación tiene lugar, con preferencia, a presión ambiente o a presión reducida. Es preferible llevar a cabo la reacción de esterificación a una presión de 0,001 a 2,0 bar, particularmente de 0,01 a 1,1 bar.

La reacción de esterificación se puede llevar a cabo en ausencia de cualquier solvente externo o en presencia de un solvente orgánico. Es preferible llevar a cabo la reacción de esterificación en ausencia de cualquier solvente externo.

Si la reacción de esterificación se lleva a cabo en presencia de un solvente externo, es, con preferencia, un solvente orgánico que es inerte en las condiciones de reacción. Entre ellos, están a modo de ejemplo los hidrocarburos alifáticos, hidrocarburos alifáticos halogenados, hidrocarburos aromáticos y aromáticos sustituidos y éteres. Es preferible que el solvente se seleccione de pentano, hexano, heptano, ligroína, éter de petróleo, ciclohexano, diclorometano, triclorometano, tetraclorometano, benceno, tolueno, xileno, clorobenceno, diclorobencenos, éter dibutílico, THF, dioxano y sus mezclas.

Una vez terminada la reacción, la mezcla de reacción, que consiste esencialmente en el éster deseado y el exceso de alcohol, comprende pequeñas cantidades de ésteres de ácidos carboxílicos y/o ácido carboxílico sin reaccionar, junto con el catalizador y/o sus productos corriente abajo.

Estas mezclas de ésteres crudas se elaboran removiendo el exceso de alcohol, neutralizando los compuestos ácidos y removiendo los subproductos sólidos resultantes. La secuencia de las etapas de proceso aquí se puede variar. La mayoría

del alcohol sin reaccionar se remueve aquí por destilación a presión atmosférica o al vacío. Las trazas finales del alcohol pueden removerse a modo de ejemplo por destilación de vapor, en particular en el rango de temperaturas de 120 a 225 °C al vacío. La eliminación del alcohol puede ser una etapa de elaboración primera o última.

5 La neutralización de las sustancias ácidas, tales como ácidos carboxílicos, ésteres de ácidos carboxílicos u opcionalmente los catalizadores ácidos se logra por adición de bases, por ejemplo, carbonatos de metal alcalino y/o carbonatos de metal alcalinotérreo, hidrógeno-carbonatos de metal alcalino, hidrógeno-carbonatos de metal alcalinotérreo o hidróxidos de metal alcalino o hidróxidos de metal alcalinotérreo. El
10 agente neutralizante se puede usar en forma sólida o, con preferencia, en forma de solución, en particular en forma de solución acuosa. La solución acuosa de hidróxido de sodio se usa a menudo aquí en una concentración del 1 al 30% en peso, con preferencia, del 20 al 30% en peso. La cantidad añadida del agente neutralizante es de una a cuatro veces, en particular de una a dos veces la cantidad requerida
15 estequiométricamente determinada por titulación.

 El proceso de destilación también remueve el éter del alcohol $R^1\text{-OH}$ usado y/o del alcohol $R^2\text{-[O-X]}_n\text{-OH}$ usado, en la extensión en que dicho éter esté presente. La cantidad de este éter comprendido en las mezclas de reacción obtenido después de proceso de la invención es generalmente < 2% en peso, con preferencia, < 1% en
20 peso (determinado por mediciones de GC en muestras derivadas). El éter resultante, si se desea, se puede convertir por escisión de éter ácido nuevamente en el alcohol $R^1\text{-OH}$ o, respectivamente, en el alcohol $R^2\text{-[O-X]}_n\text{-OH}$.

 El exceso de alcohol $R^1\text{-OH}$ y/o $R^2\text{-[O-X]}_n\text{-OH}$ se puede volver a utilizar directamente o se puede volver a purificar, por ejemplo, por medio de destilación.

25 El éster carboxílico resultante está en esencia libre de contaminantes sólidos. Sin embargo, se puede someter a filtración a fin de remover cualquier sustancia que pueda estar presente en suspensión en el reactor.

 Los alcoholes $R^1\text{-OH}$ preferidos son alcanoles $C_5\text{-}C_{13}$. Los alcanoles $C_5\text{-}C_{13}$ pueden ser de cadena lineal o ramificada o pueden estar compuestos por mezclas de
30 alcanoles $C_5\text{-}C_{13}$ de cadena lineal o ramificada. Entre los alcanoles $C_5\text{-}C_{13}$ preferidos están, a modo de ejemplo, n-pentanol, 2-metilbutanol, n-hexanol, n-heptanol, isoheptanol, n-octanol, isooctanol, 2-etilhexanol, n-nonanol, isononanol, isodecanol, 2-propilheptanol, n-undecanol, isoundecanol, n-dodecanol, isododecanol, n-tridecanol e isotridecanol y también sus mezclas. Se da particular preferencia a los alcanoles $C_7\text{-}$
35 C_{12} .

Los alcoholes C₇-C₁₂ particularmente preferidos como alcoholes R¹-OH pueden ser de cadena lineal o ramificada o pueden estar compuestos por mezclas de alcoholes C₇-C₁₂ de cadena lineal o ramificada. Entre los alcoholes C₇-C₁₂ particularmente preferidos son, a modo de ejemplo, n-octanol, 2-etilhexanol, n-nonanol, isononanol, isodecanol, 2-propilheptanol, n-undecanol, isoundecanol y n-dodecanol y también sus mezclas. En particular, se usa 2-etilhexanol como alcohol en el proceso de la invención.

También se da preferencia al uso de cicloalcoholes C₅-C₆ y también alcoholes C₅-C₁₃, como alcoholes R¹-OH. Los cicloalcoholes C₅-C₆ se seleccionan de ciclopentanol y ciclohexanol y también sus mezclas. El ciclohexanol es el preferido. Los cicloalcoholes C₅-C₆ sustituidos pueden tener, de ser apropiado para su tamaño de anillo, uno o varios (por ejemplo, 1, 2, 3, 4 ó 5) sustituyentes de alquilo C₁-C₁₀. Los ejemplos de cicloalcoholes C₅-C₆ son 2- y 3-metilciclopentanol, 2- y 3-etilciclopentanol, 2-, 3- y 4-metilciclohexanol, 2-, 3- y 4-etilciclohexanol, 2-, 3- y 4-propilciclohexanol, 2-, 3- y 4-isopropilciclohexanol, 2-, 3- y 4-butilciclohexanol, 2-, 3- y 4-sec-butilciclohexanol y 2-, 3- y 4-ter-butilciclohexanol.

Los alcoholes C₇-C₁₂ particularmente preferidos se definen más abajo con mayor detalle.

20 Heptanol

Los heptanoles usados en el proceso de la invención pueden ser de cadena lineal o ramificada o se pueden componer por mezclas de heptanoles de cadena lineal o ramificada. Es preferible usar mezclas de heptanoles ramificados, también conocido como isoheptanol, que se producen por medio de hidroformilación catalizada con rodio o, con preferencia, con cobalto de dímero de propeno, obtenible a modo de ejemplo por medio del proceso de Dimersol® y posterior hidrogenación de los isoheptanales resultantes para dar una mezcla de isoheptanol. Debido al proceso usado para su producción, la mezcla resultante de isoheptanol está compuesta por una pluralidad de isómeros. Los heptanoles sustancialmente de cadena lineal se pueden obtener por medio de hidroformilación catalizada con rodio o, con preferencia, con cobalto de 1-hexeno y posterior hidrogenación del n-heptanal resultante para dar n-heptanol. La hidroformilación de 1-hexeno o de dímero de propeno se puede lograr por medio de métodos conocidos per se: los compuestos usados como catalizador en hidroformilación con catalizadores de rodio homogéneamente disueltos en el medio de reacción pueden ser no sólo compuestos de carbonilo y rodio no complejados que se

forman in situ en las condiciones de la reacción de hidroformilación dentro de la mezcla de reacción de hidroformilación con exposición al gas de síntesis, por ejemplo, de sales de rodio, sino también compuestos de carbonilo de rodio complejados, en particular complejos con fosfinas orgánicas, tales como trifenilfosfina o con
5 organofosfitos, con preferencia, bifosfitos quelantes tal como se describe, a modo de ejemplo, en el documento US-A 5288918. Los compuestos usados en la hidroformilación catalizada con cobalto de estas olefinas son en general compuestos de carbonilo y cobalto que son homogéneamente solubles en la mezcla de reacción y que se forman in situ a partir de sales de cobalto en las condiciones de la reacción de
10 hidroformilación al exponer al gas de síntesis. Si la hidroformilación catalizada con cobalto se lleva a cabo en presencia de trialkil- o triarilfosfinas, los heptanoles deseados se forman directamente como producto de hidroformilación y, por ello, no hay entonces ninguna necesidad de ulterior hidrogenación de la función aldehído.

Los ejemplos de procesos apropiados para la hidroformilación catalizada con
15 cobalto de 1-hexeno o de las mezclas de isómero hexeno son los procesos industriales establecidos exployados en las páginas 162-168 de Falbe, New Syntheses with Carbon Monoxide, Springer, Berlín, 1980, siendo un ejemplo el proceso de Ruhrchemie, el proceso de BASF, el proceso de Kuhlmann o el proceso de Shell. Mientras que los procesos de Ruhrchemie, BASF y Kuhlmann operan con compuestos
20 de carbonilo y cobalto modificados sin ligandos como catalizadores y así dan mezclas de hexanal, el proceso de Shell (documento DE-A 1593368) utiliza como catalizador compuestos de carbonilo y cobalto modificados con ligando de fosfina o fosfito que llevan directamente a las mezclas de hexanol porque tampoco tienen una elevada actividad de hidrogenación. Los documentos DE-A 2139630, DE-A 2244373, DE-A
25 2404855 y WO 01014297 proporcionan descripciones detalladas de formas de realización ventajosas para la realización de la hidroformilación sin complejos de carbonilo y cobalto modificados sin ligandos.

La hidroformilación catalizada con rodio de 1-hexeno o de las mezclas de isómero hexeno pueden usar el proceso de hidroformilación de rodio a baja presión
30 industrial establecido con compuestos de carbonilo y rodio modificados con ligando trifenilfosfina, que es el objeto del documento US-A 4148830. Los compuestos de carbonilo y rodio modificados sin ligandos pueden servir ventajosamente como catalizador para la hidroformilación catalizada con rodio de olefinas de cadena larga, por ejemplo, de las mezclas de isómero hexeno obtenidas por los procesos descritos
35 con anterioridad; esto difiere del proceso de baja presión al requerir una mayor presión

de 80 a 400 bar. La realización de los procesos de hidroformilación de rodio de alta presión de este tipo se describe, a modo de ejemplo, en los documentos EP-A 695734, EP-B 880494 y EP-B 1047655.

Las mezclas de isoheptanal obtenidas después de la hidroformilación de las
5 mezclas de isómero hexeno se hidrogenan catalíticamente de una manera que es en
sí convencional para dar mezclas de isoheptanol. Para este fin, es preferible usar
catalizadores heterogéneos que comprendan, como componente catalíticamente
activo, metales y/u óxidos de metal del grupo VI a VIII o incluso del grupos de metales
de transición I de la Tabla Periódica de los Elementos, en particular cromo, molibdeno,
10 manganeso, renio, hierro, cobalto, níquel y/o cobre, opcionalmente depositado sobre
un material de soporte, como Al_2O_3 , SiO_2 y/o TiO_2 . Los catalizadores de este tipo se
describen a modo de ejemplo en los documentos DE-A 3228881, DE-A 2628987 y DE-
A 2445303. Es particularmente ventajoso llevar a cabo la hidrogenación de los
isoheptanales con un exceso de hidrógeno del 1,5 al 20% sobre la cantidad
15 estequiométrica de hidrógeno necesario para la hidrogenación de Iso isoheptanales, a
temperaturas de 50 a 200 °C y a una presión de hidrógeno de 25 a 350 bar y para
evitar las reacciones colaterales para añadir, durante el curso de la hidrogenación, de
acuerdo con el documento DE-A 2628987, una pequeña cantidad de agua,
ventajosamente en forma de una solución acuosa de un hidróxido de metal alcalino o
20 carbonato de metal alcalino, de acuerdo con las enseñanzas del documento WO
01087809.

Octanol

Durante muchos años, el 2-etilhexanol era el alcohol plastificante de mayor
25 cantidad en la producción y se puede obtener por medio de la condensación de aldol
de n-butiraldehído para dar 2-etilhexanal y su posterior hidrogenación para dar 2-
etilhexanol (ver Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry; 5th edition, vol. A 10,
pp. 137-140, VCH Verlagsgesellschaft GmbH, Weinheim 1987).

Los octanoles sustancialmente de cadena lineal se pueden obtener por medio
30 de hidroformilación catalizada con rodio o, con preferencia, con cobalto de 1-hepteno y
posterior hidrogenación del n-octanal resultante para dar n-octanol. El 1-hepteno
necesario para este fin se puede obtener de la síntesis de Fischer-Tropsch de
hidrocarburos.

En virtud de la vía de producción usada para el alcohol isooctanol, no es un
35 compuesto químico unitario, contrariamente al 2-etilhexanol o n-octanol, sino en su

lugar una mezcla isomérica de alcoholes C₈ de diversa ramificación, por ejemplo, de 2,3-dimetil-1-hexanol, 3,5-dimetil-1-hexanol, 4,5-dimetil-1-hexanol, 3-metil-1-heptanol y 5-metil-1-heptanol; pueden estar presentes en el isooctanol en varias proporciones cuantitativas que dependen de las condiciones de producción y procesos de producción usados. El isooctanol se produce usualmente por medio de codimerización de propeno con butenos, con preferencia, n-butenos y posterior hidroformilación de la mezcla resultante de isómeros de hepteno. La mezcla isomérica de octanal obtenida en la hidroformilación se puede hidrogenar luego para dar el isooctanol de una manera que es convencional per se.

La codimerización de propeno con butenos para dar los heptenos isoméricos se puede lograr ventajosamente con ayuda del proceso Dimersol® homogéneamente catalizado (Chauvin et al; Chem. Ind.; Mai 1974, pp. 375-378), que usa, como catalizador, un complejo de níquel y fosfina soluble en presencia de un compuesto de cloro y etilaluminio, por ejemplo, dicloruro de etilaluminio. Los ejemplos de ligandos de fosfina que se pueden usar para el catalizador de complejo de níquel son tributilfosfina, triisopropilfosfina, triciclohexilfosfina y/o tribencilfosfina. La reacción tiene lugar a temperaturas de 0 a 80 °C y aquí es ventajoso fijar una presión a la que las olefinas están presentes en solución en la mezcla de reacción líquida (Cornils; Hermann: Applied Homogeneous Catalysis with Organometallic Compounds; 2nd edition, vol. 1; pp. 254-259, Wiley-VCH, Weinheim 2002).

En un proceso de Dimersol® alternativo operado con catalizadores de níquel homogéneamente disueltos en el medio de reacción, la codimerización de propeno con butenos también se puede llevar a cabo con un catalizador de NiO heterogéneo con un soporte; las distribuciones isoméricas de hepteno obtenidas aquí son similares a las obtenidas en el proceso homogéneamente catalizado. Los catalizadores de este tipo se usan, a modo de ejemplo, en lo que se conoce como proceso Octol® (Hydrocarbon Processing, febrero de 1986, pp. 31-33) y un catalizador de níquel heterogéneo específico con buena idoneidad para la dimerización de olefinas o la codimerización de olefinas se revela a modo de ejemplo en el documento WO 9514647.

La codimerización de propeno con butenos también puede usar, en vez de catalizadores a base de níquel, catalizadores heterogéneos de ácido de Brønsted; heptenos obtenidos aquí son generalmente más ramificados que en los procesos catalizados con níquel. Los ejemplos de catalizadores apropiados para este fin son catalizadores sólidos de ácido fosfórico, por ejemplo, kieselguhr impregnado con ácido

fosfórico o tierra de diatomeas, siendo utilizados en el proceso PolyGas® para la dimerización de olefinas o la oligomerización de olefinas (Chitnis et al; Hydrocarbon Engineering 10, No. 6 – Junio de 2005). Los catalizadores de ácidos de Brønsted que tienen muy buena idoneidad para la codimerización de propeno y butenos para dar
5 heptenos son las zeolitas, que se usan en el proceso EMOGAS®, otro desarrollo basado en el proceso PolyGas®.

El 1-hepteno y las mezclas isoméricas de hepteno se convierten en n-octanal y, respectivamente, las mezclas isoméricas de octanal por los procesos conocidos explicados con anterioridad en conexión con la producción de mezclas isoméricas de
10 n-heptanal y heptanal, por medio de hidroformilación catalizada con rodio o cobalto, con preferencia, hidroformilación catalizada con cobalto. Luego se hidrogenan para dar los correspondientes octanoles, por ejemplo, por medio de uno de los catalizadores mencionados con anterioridad en conexión con la producción de n-heptanol y de isoheptanol.

15

Nonanol

El nonanol sustancialmente de cadena lineal se puede obtener por medio de hidroformilación catalizada con rodio o, con preferencia, con cobalto de 1-octeno y posterior hidrogenación del n-nonanal resultante. La olefina inicial 1-octeno se puede
20 obtener a modo de ejemplo por medio de la oligomerización de etileno por medio de un catalizador de complejo de níquel que es homogéneamente soluble en el medio de reacción –1,4-butanodiol– con, por ejemplo, ácido difenilfosfinoacético o ácido 2-difenilfosfinobenzoico como ligando. Este proceso también se conoce como el proceso de superiores olefinas de Shell o proceso SHOP (ver Weisermel, Arpe: Industrielle
25 Organische Chemie [Química orgánica industrial]; 5th edition, p. 96; Wiley-VCH, Weinheim 1998).

El componente de alcohol isononanol usado en el proceso de la invención no es un compuesto químico unitario, sino en lugar de ello es una mezcla de alcoholes C₉ isoméricos de variada ramificación que pueden tener diversos grados de ramificación
30 según la manera en la que se produjeron y también en particular dependiendo de los materiales de partida usados. Los isononanoles se producen en general por medio de dimerización de butenos para dar mezclas de isoocteno, posterior hidroformilación de las mezclas de isoocteno e hidrogenación de las mezclas resultantes de isononanal para dar mezclas de isononanol, según se explica en Ullmann's Encyclopedia of
35 Industrial Chemistry, 5th edition, vol. A1, pp. 291-292, VCH Verlagsgesellschaft GmbH,

Weinheim 1995.

Isobuteno, cis- y trans-2-buteno y también 1-buteno o una mezcla de estos isómeros de buteno se pueden usar como material de partida para la producción de los isononanoles. La dimerización de isobuteno puro, principalmente catalizada por
5 medio de ácidos de Brønsted líquidos, por ejemplo, ácido sulfúrico o ácido fosfórico o por medio de ácidos de Brønsted sólidos, por ejemplo, ácido fosfórico absorbido en kieselguhr, SiO₂ o Al₂O₃, como material de soporte o zeolitas, da principalmente el compuesto altamente ramificado 2,4,4-trimetilpenteno, también denominado diisobutileno, que da isononanoles altamente ramificados después de hidroformilación
10 e hidrogenación del aldehído.

Se da preferencia a los isononanoles con un bajo grado de ramificación. Las mezclas de isononanol de este tipo con poca ramificación se obtienen de los butenos lineales 1-buteno y cis- y/o trans-2-buteno que opcionalmente también pueden comprender cantidades relativamente pequeñas de isobuteno, por medio de la vía
15 descrita con anterioridad que implica dimerización de buteno, hidroformilación del isoocteno e hidrogenación de las mezclas resultantes de isononanal. Una materia prima preferida es lo que se conoce como refinado II, que se obtiene del corte de C₄ de un craqueo, por ejemplo, de un craqueo de vapor, después de la eliminación de alenos, acetilenos y dienos, en particular 1,3-butadieno, por su hidrogenación parcial
20 para dar butenos lineales o su remoción por medio de destilación por extracción, por ejemplo, por medio de N-metilpirrolidona y posterior remoción catalizada con ácido de Brønsted del isobuteno comprendido dentro por su reacción con metanol o isobutanol por medio de procesos industriales establecidos en gran escala con formación del aditivo combustible metil ter-butil éter (MTBE) o del isobutil ter-butil éter que se usa
25 para obtener isobuteno puro.

El refinado II también comprende, junto con 1-buteno y cis- y trans-2-buteno, n- e isobutano y cantidades residuales de hasta el 5% en peso de isobuteno.

La dimerización de los butenos lineales o de la mezcla de buteno comprendida en el refinado II se puede llevar a cabo por medio de los procesos familiares usados
30 en una gran escala industrial, por ejemplo, aquellos explicados con anterioridad en conexión con la producción de mezclas de isohepteno, por ejemplo, por medio de catalizadores heterogéneos de ácido de Brønsted tales como los usados en el proceso PolyGas® o EMOGAS®, por medio del proceso de Dimersol® con uso de catalizadores de complejo de níquel homogéneamente disueltos en el medio de
35 reacción o por medio de catalizadores heterogéneos que contienen óxido de níquel (II)

por el proceso de Octol® o por el proceso del documento WO 9514647. Las mezclas resultantes de isoocteno se convierten en mezclas de isononanal por medio de los procesos conocidos explicados con anterioridad en conexión con la producción de mezclas isoméricas de heptanal, por medio de hidroformilación catalizada con rodio o cobalto, con preferencia, hidroformilación catalizada con cobalto. Luego se hidrogenan para dar las mezclas apropiadas de isononanol, por ejemplo, por medio de uno de los catalizadores mencionados con anterioridad en conexión con la producción de isoheptanol.

Las mezclas isoméricas de isononanol resultantes se pueden caracterizar por su índice iso, que se puede calcular a partir del grado de ramificación de los componentes individuales isoméricos de isononanol en la mezcla de isononanol multiplicado por la proporción en porcentaje de estos en la mezcla de isononanol: a modo de ejemplo, el n-nonanol contribuye con el valor 0 al índice iso de una mezcla de isononanol, metiloctanoles (ramificación simple) contribuyen con el valor 1 y dimetilheptanoles (doble ramificación) contribuyen con el valor 2. Cuanto mayor sea la linealidad, menor será el índice iso de la mezcla de isononanol relevante. Conforme a ello, el índice iso de una mezcla de isononanol se puede determinar por medio de separación de cromatografía gaseosa de la mezcla de isononanol en sus isómeros individuales y la cuantificación concomitante de ellos en la mezcla de isononanol, determinada por métodos estándar de análisis por cromatografía gaseosa. A fin de incrementar la volatilidad de los nonanoles isoméricos y mejorar la separación por cromatografía gaseosa de ellos, ventajosamente se trimetilsilan por medio de métodos estándar, por ejemplo, por reacción con N-metil-N-trimetilsililtrifluoracetamida, antes del análisis por cromatografía gaseosa. A fin de lograr una máxima calidad de separación de los componentes individuales durante el análisis por cromatografía gaseosa, es preferible usar columnas capilares con polidimetilsiloxano como fase estacionaria. Las columnas capilares de este tipo se pueden obtener en comercios y se necesita una pequeña experimentación de rutina por el experto en el arte a fin de seleccionar, de los muchos diferentes productos asequibles en comercios, uno que tenga la idoneidad ideal para esta tarea de separación.

Los isononanoles usados en el proceso de la invención son en general isononanoles con un índice iso de 0,8 a 2, con preferencia, de 1,0 a 1,8 y con preferencia particular, de 1,1 a 1,5, esterificado o eterificado, que se puede producir por medio de los procesos antes mencionados.

Las posibles composiciones del tipo de mezclas de isononanol que se pueden

usar en el proceso de la invención se establecen más abajo meramente a modo de ejemplo y se debe notar aquí que las proporciones de los isómeros individualmente enumerados dentro de la mezcla de isononanol pueden variar, según la composición del material de partida, por ejemplo, refinado II, la composición de butenos en donde
5 puede variar con el proceso de producción y con variaciones en las condiciones de producción usadas, por ejemplo, en la edad de los catalizadores utilizados y condiciones de temperatura y de presión que tienen que ser ajustadas de modo apropiado.

A modo de ejemplo, una mezcla de isononanol producida por medio de
10 hidroformilación catalizada con cobalto y posterior hidrogenación de una mezcla de isoocteno producida con el uso del refinado II como materia prima por medio del catalizador y proceso de acuerdo con el documento WO 9514647 puede tener la siguiente composición:

- del 1,73 al 3,73% en peso, con preferencia, del 1,93 al 3,53% en peso, con
15 preferencia particular, del 2,23 al 3,23% en peso de 3-etil-6-metil-hexanol;
- del 0,38 al 1,38% en peso, con preferencia, del 0,48 al 1,28% en peso, con preferencia particular, del 0,58 al 1,18% en peso de 2,6-dimetilheptanol;
- del 2,78 al 4,78% en peso, con preferencia, del 2,98 al 4,58% en peso, con preferencia particular, del 3,28 al 4,28% en peso de 3,5-dimetilheptanol;
- 20 - del 6,30 al 16,30% en peso, con preferencia, del 7,30 al 15,30% en peso, con preferencia particular, del 8,30 al 14,30% en peso de 3,6-dimetilheptanol;
- del 5,74 al 11,74% en peso, con preferencia, del 6,24 al 11,24% en peso, con preferencia particular, del 6,74 al 10,74% en peso de 4,6-dimetilheptanol;
- del 1,64 al 3,64% en peso, con preferencia, del 1,84 al 3,44% en peso, con
25 preferencia particular, del 2,14 al 3,14% en peso de 3,4,5-trimetilhexanol;
- del 1,47 al 5,47% en peso, con preferencia, del 1,97 al 4,97% en peso, con preferencia particular, del 2,47 al 4,47% en peso de 3,4,5-trimetilhexanol, 3-metil-4-etilhexanol y 3-etil-4-metilhexanol;
- del 4,00 al 10,00% en peso, con preferencia, del 4,50 al 9,50% en peso, con
30 preferencia particular, del 5,00 al 9,00% en peso de 3,4-dimetilheptanol;
- del 0,99 al 2,99% en peso, con preferencia, del 1,19 al 2,79% en peso, con preferencia particular, del 1,49 al 2,49% en peso de 4-etil-5-metilhexanol y 3-etilheptanol;
- del 2,45 al 8,45% en peso, con preferencia, del 2,95 al 7,95% en peso, con
35 preferencia particular, del 3,45 al 7,45% en peso de 4,5-dimetilheptanol y 3-

- metilooctanol;
- del 1,21 al 5,21% en peso, con preferencia, del 1,71 al 4,71% en peso, con preferencia particular, del 2,21 al 4,21% en peso de 4,5-dimetilheptanol;
 - del 1,55 al 5,55% en peso, con preferencia, del 2,05 al 5,05% en peso, con preferencia particular, del 2,55 al 4,55% en peso de 5,6-dimetilheptanol;
 - del 1,63 al 3,63% en peso, con preferencia, del 1,83 al 3,43% en peso, con preferencia particular, del 2,13 al 3,13% en peso de 4-metilooctanol;
 - del 0,98 al 2,98% en peso, con preferencia, del 1,18 al 2,78% en peso, con preferencia particular, del 1,48 al 2,48% en peso de 5-metilooctanol;
 - del 0,70 al 2,70% en peso, con preferencia, del 0,90 al 2,50% en peso, con preferencia particular, del 1,20 al 2,20% en peso de 3,6,6-trimetilhexanol;
 - del 1,96 al 3,96% en peso, con preferencia, del 2,16 al 3,76% en peso, con preferencia particular, del 2,46 al 3,46% en peso de 7-metilooctanol;
 - del 1,24 al 3,24% en peso, con preferencia, del 1,44 al 3,04% en peso, con preferencia particular, del 1,74 al 2,74% en peso de 6-metilooctanol;
 - del 0,1 al 3% en peso, con preferencia, del 0,2 al 2% en peso, con preferencia particular, del 0,3 al 1% en peso de n-nonanol;
 - del 25 al 35% en peso, con preferencia, del 28 al 33% en peso, con preferencia particular, del 29 al 32% en peso de otros alcoholes que tienen 9 y 10 átomos de carbono; con la condición de que la totalidad de los componentes mencionados dé el 100% en peso.

De acuerdo con lo que se dijo con anterioridad, una mezcla de isononanol producida por hidroformilación catalizada con cobalto y posterior hidrogenación con uso de una mezcla de isoocteno producida por medio del proceso PolyGas® o proceso EMOGAS® con una mezcla de buteno que contiene etileno como materia prima puede variar el rango de las composiciones de abajo, según la composición de la materia prima y las variaciones en las condiciones de reacción usadas:

- del 6,0 al 16,0% en peso, con preferencia, del 7,0 al 15,0% en peso, con preferencia particular, del 8,0 al 14,0% en peso de n-nonanol;
- del 12,8 al 28,8% en peso, con preferencia, del 14,8 al 26,8% en peso, con preferencia particular, del 15,8 al 25,8% en peso de 6-metilooctanol;
- del 12,5 al 28,8% en peso, con preferencia, del 14,5 al 26,5% en peso, con preferencia particular, del 15,5 al 25,5% en peso de 4-metilooctanol;
- del 3,3 al 7,3% en peso, con preferencia, del 3,8 al 6,8% en peso, con preferencia particular, del 4,3 al 6,3% en peso de 2-metilooctanol;

- del 5,7 al 11,7% en peso, con preferencia, del 6,3 al 11,3% en peso, con preferencia particular, del 6,7 al 10,7% en peso de 3-etilheptanol;
- del 1,9 al 3,9% en peso, con preferencia, del 2,1 al 3,7% en peso, con preferencia particular, del 2,4 al 3,4% en peso de 2-etilheptanol;
- 5 - del 1,7 al 3,7% en peso, con preferencia, del 1,9 al 3,5% en peso, con preferencia particular, del 2,2 al 3,2% en peso de 2-propilhexanol;
- del 3,2 al 9,2% en peso, con preferencia, del 3,7 al 8,7% en peso, con preferencia particular, del 4,2 al 8,2% en peso de 3,5-dimetilheptanol;
- del 6,0 al 16,0% en peso, con preferencia, del 7,0 al 15,0% en peso, con preferencia particular, del 8,0 al 14,0% en peso de 2,5-dimetilheptanol;
- 10 - del 1,8 al 3,8% en peso, con preferencia, del 2,0 al 3,6% en peso, con preferencia particular, del 2,3 al 3,3% en peso de 2,3-dimetilheptanol;
- del 0,6 al 2,6% en peso, con preferencia, del 0,8 al 2,4% en peso, con preferencia particular, del 1,1 al 2,1% en peso de 3-etil-4-metilhexanol;
- 15 - del 2,0 al 4,0% en peso, con preferencia, del 2,2 al 3,8% en peso, con preferencia particular, del 2,5 al 3,5% en peso de 2-etil-4-metilhexanol;
- del 0,5 al 6,5% en peso, con preferencia, del 1,5 al 6% en peso, con preferencia particular, del 1,5 al 5,5% en peso de los otros alcoholes que tienen 9 átomos de carbono;
- 20 con la condición de que la totalidad de los componentes mencionados dé el 100% en peso.

Decanol

El componente de alcohol isodecanol usado en el proceso de la invención no es un compuesto químico unitario, sino una mezcla complejo de decanoles isoméricos de diversa ramificación.

Se producen en general por medio de trimerización catalizada con níquel o ácido de Brønsted de propileno, por ejemplo, por el proceso de PolyGas® o el proceso EMOGAS® explicado con anterioridad, posterior hidroformilación de la mezcla isomérica resultante de isononeno por medio de catalizadores homogéneos de rodio o cobalto y carbonilo, con preferencia, por medio de catalizadores de cobalto carbonilo e hidrogenación de la mezcla isomérica resultante de isodecanal, por ejemplo, por medio de los catalizadores y procesos mencionados con anterioridad en conexión con la producción de alcoholes C₇-C₉ (Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry; 5th edition, vol. A1, p. 293, VCH Verlagsgesellschaft GmbH, Weinheim 1985). El

isodecanol resultante tiene en general un alto grado de ramificación.

El 2-propilheptanol usado en el proceso de la invención puede ser 2-propilheptanol puro o puede ser una mezcla isomérica de propilheptanol del tipo generalmente formado durante la producción industrial de 2-propilheptanol y en
5 general también denominado 2-propilheptanol.

El 2-propilheptanol puro se puede obtener por medio de condensación de aldol de n-valeraldehído y posterior hidrogenación del 2-propilheptanal resultante, por ejemplo, de acuerdo con el documento US-A 2921089. En virtud del proceso de producción, el 2-propilheptanol asequible en comercios comprende, en general, junto
10 con el componente principal 2-propilheptanol, uno o varios de los siguientes isómeros de 2-propilheptanol: 2-propil-4-metilhexanol, 2-propil-5-metilhexanol, 2-isopropilheptanol, 2-isopropil-4-metilhexanol, 2-isopropil-5-metilhexanol, y/o 2-propil-4,4-dimetilpentanol. La presencia de otros isómeros de 2-propilheptanol, por ejemplo, 2-etil-2,4-dimetilhexanol, 2-etil-2-metilheptanol, y/o 2-etil-2,5-dimetilhexanol, en el 2-
15 propilheptanol es posible, pero como las tasas de formación de los precursores aldehídicos de estos isómeros en la condensación del aldol son bajas, las cantidades de ellos presentes en el 2-propilheptanol son sólo cantidades de trazas, si están presentes en realidad y desempeñan prácticamente ningún papel en la determinación de las propiedades plastificantes de los compuestos producidos a partir de estas
20 mezclas isoméricas de 2-propilheptanol.

Se pueden utilizar diversas fuentes de hidrocarburos como material de partida para la producción de 2-propilheptanol, por ejemplo, 1-buteno, 2-buteno, refinado I – una mezcla de alcano/alqueno que se obtiene del corte de C₄ de un craqueo después de la remoción de alenos, de acetilenos y de dienos y que también comprenden, junto
25 con 1- y 2-buteno, considerables cantidades de isobuteno o refinado II, que se obtiene del refinado I por remoción del isobuteno y luego comprende, como componentes de olefina distintos de 1- y 2-buteno, sólo pequeñas proporciones de isobuteno. También es posible, de hecho, usar mezclas de refinado I y refinado II como materia prima para la producción de 2-propilheptanol. Estas olefinas o mezclas de olefinas se pueden
30 hidroformilar por medio de métodos que son per se convencionales con catalizadores de cobalto o rodio y 1-buteno da aquí una mezcla de n- e isovaleraldehído – el término isovaleraldehído designa el compuesto 2-metilbutanal, cuya relación de n/iso puede variar dentro de límites relativamente amplios, según el catalizador usado y las condiciones de hidroformilación. A modo de ejemplo, cuando se usa un catalizador de
35 rodio homogéneo modificado con trifenilfosfina (Rh/TPP), se forman n- e

isovaleraldehído en una relación n/iso que es en general de 10:1 a 20:1 de 1-butenos, mientras que los catalizadores de rodio de hidroformilación modificados con ligandos de fosfito se usan, por ejemplo, de acuerdo con los documentos US-A 5288918 o WO 05028407 o cuando se usan catalizadores de rodio de hidroformilación modificados con ligandos de fosfoamidita, por ejemplo, de acuerdo con el documento WO 0283695, se forma n-valeraldehído casi exclusivamente. Si bien el sistema catalizador de Rh/TPP convierte 2-butenos sólo muy lentamente en la hidroformilación y mayormente del 2-butenos se puede reivindicar por ello de la mezcla de hidroformilación, 2-butenos se hidroformila exitosamente con los catalizadores de rodio modificados con el ligando de fosfito o el ligando de amidita de fósforo mencionados, siendo el producto principal formado el n-valeraldehído. Por el contrario, el isobutenos comprendido dentro de la materia prima olefínica se hidroformila en tasas variantes prácticamente por todos los sistemas catalizadores en 3-metilbutanal y, en el caso de algunos catalizadores, en un menor grado en pivalaldehído.

Los aldehídos C₅ obtenidos de acuerdo con los materiales de partida y los catalizadores usados, es decir, n-valeraldehído opcionalmente mezclado con isovaleraldehído, 3-metilbutanal, y/o pivalaldehído, se pueden separar, si se desea, por completo o, en cierto grado, por destilación en los componentes individuales antes de la condensación del aldol y aquí nuevamente hay una posibilidad de influir y de controlar la composición de los isómeros del componente C₁₀-alcohol usado en el proceso de producción de la invención. Igualmente, es posible que la mezcla de aldehído C₅ formada durante la hidroformilación se introduzca en la condensación de aldol sin aislamiento previo de los isómeros individuales. Si se usa n-valeraldehído en la condensación del aldol, que se puede llevar a cabo por medio de un catalizador básico, por ejemplo, una solución acuosa de hidróxido de sodio o de hidróxido de potasio, por ejemplo, por los procesos descritos en los documentos EP-A 366089, US-A 4426524 o US-A 5434313, se produce 2-propilheptanal como único condensado, mientras que, si se usa una mezcla de aldehídos C₅ isoméricos, el producto comprende una mezcla isomérica de los productos de la condensación de homoaldol de idénticas moléculas de aldehído y la condensación cruzada de aldol de diferentes isómeros de valeraldehído. La condensación de aldol se puede controlar, de hecho, por medio de la reacción dirigida de isómeros individuales de modo tal que se forme predominante o enteramente un isómero simple por condensación de aldol. Los condensados relevantes de aldol se pueden hidrogenar luego con catalizadores convencionales de hidrogenación, por ejemplo, aquellos mencionados con anterioridad

para la hidrogenación de aldehídos, para dar los correspondientes alcoholes o mezclas de alcohol, usualmente después de preceder, con preferencia, un aislamiento por destilación de la mezcla de reacción y, si se desea, purificación por destilación.

El proceso de la invención usa en general mezclas de 2-propilheptanol con los isómeros de propilheptanol mencionados, en donde el contenido de 2-propilheptanol es de al menos el 50% en peso, con preferencia, del 60 al 98% en peso y con preferencia particular, del 80 al 95% en peso, en particular del 85 al 95% en peso.

Las mezclas apropiadas de 2-propilheptanol con los isómeros de propilheptanol comprenden a modo de ejemplo aquellas del 60 al 98% en peso de 2-propilheptanol, del 1 al 15% en peso de 2-propil-4-metilhexanol y del 0,01 al 20% en peso de 2-propil-5-metilhexanol y del 0,01 al 24% en peso de 2-isopropilheptanol, donde la suma de las proporciones de los constituyentes individuales no excede el 100% en peso. Es preferible que las proporciones de los constituyentes individuales den un total del 100% en peso.

Otras mezclas apropiadas de 2-propilheptanol con los isómeros de propilheptanol comprenden a modo de ejemplo aquellas del 75 al 95% en peso de 2-propilheptanol, del 2 al 15% en peso de 2-propil-4-metilhexanol, del 1 al 20% en peso de 2-propil-5-metilhexanol, del 0,1 al 4% en peso de 2-isopropilheptanol, del 0,1 al 2% en peso de 2-isopropil-4-metilhexanol y del 0,1 al 2% en peso de 2-isopropil-5-metilhexanol, donde la suma de las proporciones de los constituyentes individuales no exceda el 100% en peso. Es preferible que las proporciones de los constituyentes individuales dé un total del 100% en peso.

Las mezclas preferidas de 2-propilheptanol con los isómeros de propilheptanol comprenden aquellas con 85 al 95% en peso de 2-propilheptanol, del 5 al 12% en peso de 2-propil-4-metilhexanol y del 0,1 al 2% en peso de 2-propil-5-metilhexanol y del 0,01 al 1% en peso de 2-isopropilheptanol, donde la suma de las proporciones de los constituyentes individuales no excede el 100% en peso. Es preferible que las proporciones de los constituyentes individuales dé un total del 100% en peso.

Cuando dichas mezclas isoméricas de 2-propilheptanol se usan en vez de 2-propilheptanol puro, la composición isomérica de los grupos éster de alquilo de los productos es prácticamente la misma que la composición de las mezclas isoméricas de propilheptanol usadas para la esterificación.

Undecanol

Los undecanoles usados en el proceso de la invención pueden ser de cadena

lineal o ramificada o se pueden componer de mezclas de undecanoles de cadena lineal o ramificada. Es preferible usar, como componente de alcohol, mezclas de undecanoles ramificados, también denominados isoundecanol.

El undecanol sustancialmente de cadena lineal se puede obtener por medio de
5 hidroformilación catalizada con rodio o, con preferencia, con cobalto de 1-deceno y posterior hidrogenación del n-undecanal resultante. La olefina inicial 1-deceno se produce por medio del proceso SHOP mencionado previamente para la producción de 1-octeno.

Para la producción de isoundecanol ramificado, el 1-deceno obtenido en el
10 proceso SHOP se puede someter a una isomerización de la estructura, por ejemplo, por medio de tamices moleculares zeolíticos ácidos, como se describe en el documento WO 9823566, tras lo cual se forman mezclas de decenos isoméricos, hidroformilación catalizada con rodio o, con preferencia, con cobalto de la que, con posterior hidrogenación de las mezclas resultantes de isoundecanal, se da el
15 isoundecanol usado para la producción de los compuestos de la invención. La hidroformilación de 1-deceno o de mezclas de isodeceno por medio de catálisis de rodio o cobalto se puede lograr como se describió previamente en conexión con la síntesis de alcoholes C₇-C₁₀. Similares consideraciones se aplican a la hidrogenación de n-undecanal o de mezclas de isoundecanal para dar n-undecanol y,
20 respectivamente, isoundecanol.

Después de la purificación por destilación del producto de hidrogenación, los alcoholes de alquilo C₇-C₁₁ resultantes o una mezcla de ellos se pueden usar en el proceso de la invención.

25 Dodecanol

El dodecanol sustancialmente de cadena lineal se puede obtener ventajosamente por medio del proceso Alfol® o el proceso Epal®. Estos procesos incluyen la oxidación y la hidrólisis de compuestos de trialkilaluminio de cadena lineal que se construyen de modo lineal por medio de una pluralidad de reacciones de
30 etilación, partiendo de trietilaluminio, con el uso de catalizadores de Ziegler-Natta. El n-dodecanol deseado se puede obtener de las mezclas resultantes de alcoholes de alquilo sustancialmente de cadena lineal de variante largo de cadena después de la descarga por destilación de la fracción de alcohol de alquilo C₁₂.

Alternativamente, el n-dodecanol también se puede producir por medio de
35 hidrogenación de ésteres metílicos de ácidos grasos naturales, por ejemplo, aceite de

coco.

El isododecanol ramificado se puede obtener por analogía con los procesos descritos previamente para la codimerización y/u oligomerización de olefinas con posterior hidroformilación e hidrogenación de la mezcla de isoundeceno. Después de la purificación por destilación del producto de hidrogenación, se pueden usar los isododecanoles resultantes o mezclas de ellos, como se describió más arriba, en el proceso de la invención.

En una forma de realización preferida del proceso de la invención, los alcoxialcanoles se seleccionan de compuestos de la fórmula general $R^2-[O-X]_n-OH$ donde

- R^2 se selecciona de restos de alquilo C_1-C_9 no ramificado y restos de alquilo C_3-C_9 ramificado,
 X es un grupo alquileo C_2-C_3 no ramificado o un grupo alquileo C_3-C_4 ramificado, y
 n tiene un valor 1 ó 2.

Es particularmente preferible que el alcohol $R^2-[O-X]_n-OH$ se seleccione de 2-butoxietanol, 2-(2-butoxi)etanol, 1-metoxi-2-propanol, 3-metoxipropanol o una mezcla de ellos.

Los ácidos carboxílicos y/o anhídridos carboxílicos usados en el proceso de la invención se seleccionan de ácidos mono-, di-, tri- o tetracarboxílicos aromáticos, ácidos mono- y dicarboxílicos alifáticos, ácidos hidroxicarboxílicos, ácidos mono-, di-, tri- y tetracarboxílicos alicíclicos, ácidos dicarboxílicos heterocíclicos, los anhídridos de los ácidos carboxílicos antes mencionados y sus mezclas.

Los ácidos mono-, di-, tri- o tetracarboxílicos aromáticos y anhídridos de estos usados en el proceso de la invención son a modo de ejemplo ácido benzoico, anhídrido benzoico, ácido ftálico, anhídrido ftálico, ácido isoftálico, ácido tereftálico, ácido trimelítico, anhídrido trimelítico, ácido piromelítico y dianhídrido piromelítico.

Los ácidos mono- y dicarboxílicos alifáticos usados en el proceso de la invención son a modo de ejemplo ácidos mono- y dicarboxílicos saturados tales como ácido acético, ácido butírico, ácido valérico, ácido succínico, ácido adípico o ácido sebácico, ácidos mono- y dicarboxílicos saturados tales como ácido acrílico, ácido maleico o ácido fumárico o incluso opcionalmente los anhídridos de los ácidos carboxílicos antes mencionados.

Los ácidos hidroxicarboxílicos usados en el proceso de la invención son a modo de ejemplo ácido glicólico, ácido láctico, ácido málico, ácido tartárico o ácido

cítrico o incluso opcionalmente anhídridos de ellos.

Los ácidos mono-, di-, tri- y tetracarboxílicos alicíclicos usados en el proceso de la invención son a modo de ejemplo los derivados hidrogenados en el anillo de los ácidos mono-, di-, tri- o tetracarboxílicos aromáticos antes mencionados, siendo un
5 ejemplo ácido ciclohexancarboxílico, ácido 1,2-ciclohexandicarboxílico, ácido 1,3-ciclohexandicarboxílico, ácido 1,4-ciclohexandicarboxílico, ácido 1,2,4-ciclohexandicarboxílico o ácido 1,2,4,5-ciclohexantetracarboxílico o incluso opcionalmente anhídridos de ellos.

Los ácidos dicarboxílicos heterocíclicos usados en el proceso de la invención
10 son a modo de ejemplo ácido 2,5-furandicarboxílico o ácido 2,5-tetrahidrofurandicarboxílico.

En una forma de realización preferida del proceso de la invención, el ácido carboxílico y/o el anhídrido carboxílico se selecciona de ácido acético, anhídrido acético, ácido benzoico, anhídrido benzoico, ácido ftálico, anhídrido ftálico, ácido
15 isoftálico, ácido tereftálico, ácido trimelítico, anhídrido trimelítico, ácido piromelítico y dianhídrido piromelítico. Es particularmente preferible que el ácido carboxílico y/o el anhídrido carboxílico se seleccionen de ácido acético, anhídrido acético, ácido benzoico, anhídrido benzoico, ácido tereftálico, ácido trimelítico, anhídrido trimelítico. En particular, se usa ácido acético, anhídrido acético o ácido tereftálico como ácido
20 carboxílico o, respectivamente, anhídrido carboxílico en el proceso de la invención.

Uso del plastificante

En plásticos donde las propiedades ópticas son de primordial importancia, en general es deseable que los plastificantes usados para su producción tengan poco
25 color intrínseco, es decir, un bajo valor de color.

Los ésteres de ácidos carboxílicos producidos por el proceso de la invención presentan en particular un bajo valor de color. Por ello, son apropiados ventajosamente para el uso como plastificantes o en plastificantes para polímeros termoplásticos y elastómeros.

30 Por otra parte, el uso de ácido metansulfónico de alta pureza (Lutropur® MSA o Lutropur® MSA 100) como catalizador de los ésteres de ácidos carboxílicos producidos por el proceso de la invención con bajo contenido total de cloro y también bajo contenido de sulfato.

Los ésteres de ácidos carboxílicos producidos por el proceso de la invención se
35 pueden usar en general en todos los polímeros termoplásticamente procesables con el

uso de plastificante. Es preferible que estos polímeros termoplásticos se seleccionen de cloruro de polivinilo (PVC), polivinilbutiral (PVB), homo- y copolímeros de acetato de vinilo, homo- y copolímeros de estireno, poliacrilatos, poliuretanos termoplásticos (TPU), polisulfuros y sus mezclas.

5 Los ésteres de ácidos carboxílicos producidos por el proceso de la invención también se pueden usar en la producción de elastómeros. Son, con preferencia, caucho natural (NR) o cauchos producidos sintéticamente, por ejemplo, caucho de poliisopreno (IR), caucho de estireno-butadieno (SBR), caucho de butadieno (BR), caucho de nitrilo-butadieno (NBR) o caucho de cloropreno (CR).

10 La invención se explica con mayor detalle con referencia a las figuras descritas más abajo y a los ejemplos de la invención. Las figuras y ejemplos de la invención aquí no se han de interpretar como limitativos de la invención.

Los ejemplos y las figuras de abajo usan las siguientes abreviaturas:

MSA para ácido metansulfónico,

15 PTSA para ácido para-toluensulfónico,

MSTFA para N-metil-N-(trimetilsilil)trifluoroacetamida,

DOTP para tereftalato de bis(2-etilhexilo) (tereftalato de dioctilo),

DINP para ftalato de diisononilo,

TOTM para trimelitato de tris(2-etilhexilo),

20 APHA para American Public Health Association,

OiPr para isopropanolato.

DESCRIPCIÓN DE LAS FIGURAS

Figura 1:

La Figura 1 muestra el curso de la reacción de esterificación de ácido tereftálico y 2-etilhexanol catalizada con MSA (ejemplo de la invención 1) usando las
25 proporciones en porcentaje, determinadas por cromatografía gaseosa, del producto de reacción DOTP, del material de partida 2-etilhexanol y también del subproducto di(2-etilhexil)éter en la mezcla de reacción. La cantidad de agua removida también se establece.

30 **EJEMPLOS**

I) Estudios analíticos:

I.a Estudio por cromatografía gaseosa:

Para los estudios por cromatografía gaseosa, se mezcló un exceso de MSTFA (N-metil-N-(trimetilsilil)trifluoroacetamida) con las muestras y la mezcla se calentó
35 durante 30 min hasta 100 °C de modo de convertir todos los protones ácidos en los

grupos trimetilsililo apropiados. Después de enfriar, las muestras se diluyeron con N,N-dimetilformamida (DMF).

Datos relacionados con el sistema de separación por cromatografía gaseosa y con el método de separación:

- 5 Equipo: Agilent serie 6890
- Inyector: con división/sin división con recubrimiento de división Siltec desactivado (Restec # 20713-214,5)
- Columna: Optima 1 (largo = 25 m, diámetro interno = 0,25 mm, diámetro externo = 0,40 mm, espesor de película 0,25 µm) de Macherey & Nagel
- 10 Detector: FID con 300 ml/min de aire, 30 ml/min de hidrógeno y 30 ml/min de gas de enmascaramiento (nitrógeno)
- Gas portador: nitrógeno
- Tasa de flujo: 0,7 ml/min a 8,3 psi (con temperatura de horno 80 °C)
- División: 1:36, flujo de división: 28 ml/min, purga por septo 2,0 ml/min (con temperatura
- 15 de horno 80 °C)
- Temperatura del inyector: 340 °C
- Volumen del inyector: 1 µl
- Temperatura del detector: 320 °C
- 20 Programa de temperatura:
- | | |
|-----------------------------|-----------|
| Inicio: | 120 °C |
| Tiempo de residencia 1: | 0 min |
| Gradiente de temperatura 1: | 20 °C/min |
| Temperatura final 1: | 350 °C |
| 25 Tiempo de residencia 2: | 5 min |
| Tiempo total de corrida: | 16,5 min |

Cuando las muestras comprenden fracciones de alto punto de ebullición, el tiempo de residencia 2 se puede establecer alternativamente en 30 min. El tiempo total

30 de corrida se incrementa luego a 41,5 min.

Evaluación: software Empower-3 usando % de superficie

Tiempos de retención:

- | | |
|---------------------------|--------------------------------|
| DOTP (pico 1) | 10,456 min (pico principal) |
| DOTP (pico 2) | 10,202 min (isómero de pico 1) |
| 35 2-Etil-1-hexanol-MSTFA | 2,87 min |

Mesilato de 2-etil-1-hexilo	4,44 min
Ácido tereftálico-MSTFA	6,39 min
Monoéster-MSTFA	8,52 min
Etilhexanol-di-éter	4,89 min

5

I.b Determinación del índice de acidez:

El índice de acidez, establecido en mg de KOH/g de muestra, se determina en propanol por titulación potenciométrica con 0,1 mol/L de solución estándar de hidróxido de tetrabutilamonio. El equipo y los electrodos de Metrohm se usan para la

10

I.c Determinación de valor del color de Hazen de APHA:

El valor de color de Hazen se mide por medio del método basado en la norma DIN/EN/ISO 6271-2 (marzo de 2005) en material sin diluir respecto del agua como referencia. Se usan celdas redondas de un diámetro de 11 mm. El equipo usado

15

II) Ejemplos de producción:

Ejemplo de la invención 1:

Síntesis de DOTP a partir de ácido tereftálico y 2-etilhexanol con MSA como catalizador.

20

Ácido tereftálico (249 g, 1,50 mol), 2-etilhexanol (469 g, 3,60 mol) y ácido metansulfónico (Lutropur MSA, BASF, 6,13 g de solución acuosa aproximadamente al 70% en peso, 0,045 mol) se usan como carga inicial en un reactor de tanque agitado de doble pared de 1,6 L que se puede calentar por medio de un termostato programable y tiene un agitador de ancla, separador de agua Jennewein, condensador, entrada de nitrógeno y conexión para una bomba de vacío y el reactor se inertiza con nitrógeno. La tasa de flujo de nitrógeno a través del aparato se fijó de 2 a 4 L h⁻¹ y la mezcla de reacción se calentó hasta 180 °C, tras lo cual se formó una mezcla azeotrópica de agua y 2-etilhexanol y se licuó en el condensador y se pasó a través del separador de agua. Tras la separación de fases, la fase orgánica regresó al reactor, mientras que se descartó la fase acuosa. Se pesó el agua removida y se usó para controlar la reacción. A fin de asegurar un flujo constante de destilado y para obtener una conversión total en la reacción, la temperatura se incrementó en lapsos de 4 horas en etapas hasta 200 °C y, finalmente, dentro de un período de 2 h a 215 °C.

La temperatura se mantuvo en ese nivel hasta que la mezcla de reacción adoptara la

25

30

35

forma de una solución clara y la cantidad calculada de agua derivada de la reacción y del ácido metansulfónico usado se recolectó (56 g). El tiempo de reacción era de 7,25 h. La mezcla de reacción también se estudió por cromatografía gaseosa. Después de enfriar hasta temperatura ambiente, el índice de acidez de la mezcla se determinó por medio de los métodos conocidos y la mezcla se volvió alcalina usando 150 mL de 1,2% de NaOH (50% de exceso, en base al índice de acidez determinado). Una vez separadas las fases, la mezcla se lavó con agua hasta neutralidad y el exceso de 2-etilhexanol y también todos los otros compuestos con un punto de ebullición por debajo del punto de ebullición de DOTP, se extrajeron al vacío (205 °C, 8 mbar). El producto resultante se filtró a través de un embudo de filtro a presión. Tiempo de reacción: 7,25 h. Rendimiento: 91%. Contenido de GC: 98,73% de DOTP (% de superficie). Valor de color (APHA, Hazen): 12.

Ejemplo de la invención 2:

Síntesis de DOTP a partir de ácido tereftálico y 2-etilhexanol con MSA como catalizador a presión reducida.

La reacción se llevó a cabo como se describe en el ejemplo de la invención 1. Sin embargo, la presión durante la reacción se redujo de 750 mbar a 400 mbar y la temperatura se mantuvo de 140 a 180 °C. Tiempo de reacción: 8 h. Rendimiento: 96%. Contenido de GC: 97,27% de DOTP (% de superficie).

Ejemplo de la invención 3:

Síntesis de ftalato de diisononilo (DINP) a partir de anhídrido ftálico e isononanol con MSA como catalizador.

El anhídrido ftálico (224 g, 1,50 mol), isononanol (Nonanol N, BASF SE) (519 g, 3,60 mol) y ácido metansulfónico (Lutropur MSA, BASF, 3,07 g de una solución acuosa de aproximadamente el 70% en peso, 0,023 mol) se usan como carga inicial en un reactor de tanque agitado de doble pared de 1,6 L que se puede calentar por medio de un termostato programable y tiene agitador de anclaje, separador de agua Jennewein, condensador, entrada de nitrógeno y conexión para una bomba de vacío y el reactor se inertiza con nitrógeno. La tasa de flujo de nitrógeno a través del aparato se fijó de 2 a 4 L h⁻¹ y la mezcla de reacción se calentó hasta 170 °C, tras lo cual se formó una mezcla azeotrópica de agua e isononanol y se licuó en el condensador y se pasó a través del separador de agua. Tras la separación de fases, la fase orgánica regresó al reactor, mientras que se descartó la fase acuosa. Se pesó el agua removida

y se usó para controlar la reacción. A fin de asegurar un flujo constante de destilado y para obtener una conversión total en la reacción, la temperatura se incrementó dentro de un período de 2 h en etapas hasta 217 °C. Después de 2,5 horas, la cantidad calculada de agua se removió y la mezcla de reacción se enfrió hasta temperatura ambiente. El índice de acidez de la mezcla se determinó por medio de los métodos conocidos y la mezcla se volvió alcalina usando 150 mL de 1,2% de NaOH (50% de exceso, en base al índice de acidez determinado). Una vez separadas las fases, la mezcla se lavó con agua hasta neutralidad y el exceso de isononanol y también todos los otros compuestos con un punto de ebullición por debajo del punto de ebullición de DINP, se extrajeron al vacío (231 °C, 8 mbar). El producto resultante se filtró a través de un embudo de filtro a presión. Tiempo de reacción: 2,5 h. Rendimiento: 92,8%. Contenido de GC: 99,65% de DINP (% de superficie). Valor de color (APHA, Hazen): 22. Índice de acidez: 0,1 mg de KOH/g.

15 Ejemplo de la invención 4:

Síntesis de trimelitato de tris(2-etilhexilo) (TOTM) a partir de anhídrido trimelítico y 2-etilhexanol con MSA como catalizador.

El anhídrido trimelítico (252,2 g, 1,31 mol), 2-etilhexanol (564 g, 4,33 mol) y ácido metansulfónico (Lutropur MSA, BASF, 2,68 g de una solución acuosa de aproximadamente el 70% en peso, 0,020 mol) se usan como carga inicial en un reactor de tanque agitado de doble pared de 1,6 L que se puede calentar por medio de un termostato programable y tiene agitador de anclaje, separador de agua Jennewein, condensador, entrada de nitrógeno y conexión para una bomba de vacío y el reactor se inertiza con nitrógeno. La tasa de flujo de nitrógeno a través del aparato se fijó de 2 a 4 L h⁻¹ y la mezcla de reacción se calentó hasta 180 °C, tras lo cual se formó una mezcla azeotrópica de agua y 2-etilhexanol y se licuó en el condensador y se pasó a través del separador de agua. Tras la separación de fases, la fase orgánica regresó al reactor, mientras que se descartó la fase acuosa. Se pesó el agua removida y se usó para controlar la reacción. A fin de asegurar un flujo constante de destilado y para obtener una conversión total en la reacción, la temperatura se incrementó dentro de un período de 3 h en etapas hasta 208 °C. La temperatura se mantuvo luego en ese nivel hasta que la cantidad calculada de agua derivada de la reacción y del ácido metansulfónico usado se recolectó (49 g). El tiempo de reacción era de 3 h. Después de enfriar hasta temperatura ambiente, el índice de acidez de la mezcla se determinó por medio de los métodos conocidos y la mezcla se volvió alcalina usando 1,80 g de

hidrógeno-carbonato de sodio (50% de exceso, en base al índice de acidez determinado). El exceso de 2-etilhexanol y también todos los otros compuestos con un punto de ebullición por debajo del punto de ebullición de TOTM, se extrajeron al vacío (197 °C, 6 mbar). El producto resultante se filtró a través de un embudo de filtro a presión. Tiempo de reacción: 3 h. Rendimiento: 93%. Contenido de GC: 97,40% de TOTM (% de superficie). Valor de color (APHA, Hazen): 38.

Ejemplo de la invención 5:

Síntesis de DOTP a partir de ácido tereftálico y 2-etilhexanol con PTSA como catalizador.

Se produjo DOTP por medio del proceso descrito en el ejemplo de la invención 1. Sin embargo, PTSA (8,56 g, 0,045 mol) (ácido p-toluensulfónico monohidrato de Sigma-Aldrich, grado reactivo ACS, = 98,5%, < 0,3% de SO_4^{2-}) se usó como catalizador en vez de ácido metansulfónico. Tiempo de reacción: 8 h. Rendimiento: 91%. Contenido de GC: 98,09% de DOTP (% de superficie). Valor de color (APHA, Hazen): 24.

Comparativo ejemplo CE1:

Síntesis de DOTP a partir de ácido tereftálico y 2-etilhexanol con MSA como catalizador, sin nitrógeno.

Se produjo DOTP por medio del proceso descrito en el ejemplo de la invención 1. Sin embargo, el pasaje de nitrógeno a través de la mezcla se omitió. Tiempo de reacción: 14 h. Rendimiento: 91%. Contenido de GC: 99% de DOTP (% de superficie). Valor de color (APHA, Hazen): 578.

Comparativo ejemplo CE2:

Síntesis de DOTP a partir de ácido tereftálico y 2-etilhexanol con ácido sulfúrico como catalizador.

Se produjo DOTP por medio del proceso descrito en el ejemplo de la invención 1. Sin embargo, el ácido sulfúrico (2,22 g, 0,023 mol) se usó como catalizador en vez de ácido metansulfónico. La temperatura al final de la reacción era de 236 °C. Tiempo de reacción: 8 h. Rendimiento: 88%. Contenido de GC: 99,37% de DOTP (% de superficie). El valor de color era demasiado alto para ser registrado en la escala de Hazen. Valor de color de yodo: 8,6.

Comparativo ejemplo CE3:

Síntesis de DOTP a partir de ácido tereftálico y 2-etilhexanol con $\text{Ti}(\text{OiPr})_4$ como catalizador.

Se produjo DOTP por medio del proceso descrito en el ejemplo de la invención

- 5 1. Sin embargo, $\text{Ti}(\text{OiPr})_4$ (2,22 g, 0,023 mol) se usó como catalizador en vez de ácido metansulfónico. La temperatura al final de la reacción era de 233 °C. Tiempo de reacción: 18 h. Rendimiento: 82%. Contenido de GC: 97,70% de DOTP (% de superficie). Valor de color (APHA, Hazen): 25.

10 Ejemplo de la invención 6:

Síntesis de TOTM a partir de anhídrido trimelítico y 2-etilhexanol con PTSA como catalizador.

Se produjo TOTM por medio del proceso descrito en el ejemplo de la invención

- 15 4. Sin embargo, PTSA (3,88 g, 0,02 mol) (ácido p-toluensulfónico monohidrato de Sigma-Aldrich, grado reactivo ACS, = 98,5%, < 0,3% de SO_4^{2-}) se usó como catalizador en vez de ácido metansulfónico. La temperatura al final de la reacción era de 207 °C. Tiempo de reacción: 4 h. Rendimiento: 91%. Contenido de GC: 96,99% de TOTM (% de superficie). Valor de color (APHA, Hazen): 104.

20 Comparativo ejemplo CE4:

Síntesis de TOTM a partir de anhídrido trimelítico y 2-etilhexanol con $\text{Ti}(\text{OiPr})_4$ como catalizador.

Se produjo TOTM por medio del proceso descrito en el ejemplo de la invención

- 25 4. Sin embargo, $\text{Ti}(\text{OiPr})_4$ (1,11 g, 0,004 mol) se usó como catalizador en vez de ácido metansulfónico. La temperatura al final de la reacción era de 217 °C. Tiempo de reacción: 6 h. Rendimiento: 90%. Contenido de GC: 96,93% de TOTM (% de superficie). Valor de color (APHA, Hazen): 187.

Ejemplo de la invención 7:

- 30 Síntesis de DINP a partir de anhídrido ftálico e isononanol (Nonanol N, BASF SE) con PTSA como catalizador (ácido p-toluensulfónico monohidrato de Sigma-Aldrich, grado reactivo ACS, = 98,5%, < 0,3% de SO_4^{2-}).

Se produjo DINP por medio del proceso descrito en el ejemplo de la invención

- 35 3 de 224 g (1,50 mol) de anhídrido ftálico y 476 g de Nonanol N (3,30 mol). Sin embargo, PTSA (4,37 g, 0,023 mol) se usó como catalizador en vez de ácido

metansulfónico. La temperatura al final de la reacción era de 217 °C.

Tiempo de reacción: 4 h. Rendimiento: 94%. Contenido de GC: 99,32% de TOTM (% de superficie). Valor de color (APHA, Hazen): 38.

5 Comparativo ejemplo CE5:

Síntesis de DOTP a partir de ácido tereftálico y 2-etilhexanol con uso de MSA con alto contenido total de cloro y alto contenido de sulfato.

Se produjo DOTP como en el ejemplo de la invención 1. Sin embargo, MSA con alto contenido total de cloro y alto contenido de sulfato se usó como catalizador.

10 Después de elaborar, el valor de color era 57 (APHA, Hazen) y no se llevó a cabo otra caracterización de la mezcla.

Comparativo ejemplo CE6:

15 Síntesis de DOTP a partir de ácido tereftálico y 2-etilhexanol con uso de PTSA con alto contenido de sulfato.

Se produjo DOTP como en el ejemplo de la invención 5. Sin embargo, PTSA con alto contenido de sulfato se usó como catalizador. Después de elaborar, el valor de color era 44 (APHA, Hazen) y no se llevó a cabo otra caracterización de la mezcla.

20 III) Ejemplos comparativos respecto de la decoloración de los productos de esterificación, según la calidad del catalizador de esterificación usado, tomando un sistema de modelo en base a ácido oleico y sin introducción de ningún gas inerte:

25 1% en peso de ácido (MSA y ácido sulfúrico) y, respectivamente, 2% en peso de PTSA (debido a la aproximadamente doble masa molar de 190 g/mol versus 96 g/mol para MSA) se mezclaron con 80 g, se pesaron en botellas de vidrio de 100 ml de laboratorio, de una mezcla equimolar de ácido oleico y 2-etilhexanol. Las diversas botellas se posicionaron en una unidad de agitador calentado con capacidad para 15 muestras y se agitaron a 150 °C durante un período de 24 h. Una muestra se tomó luego de cada mezcla y el valor de color de Hazen se determinó:

Ejemplo	Catalizador	Contenido de sulfato [%]	Valor de color de Hazen [APHA]
1	MSA (A), Lutropur® MSA100	< 0,005% (< 50 ppm)	344
2	MSA (B)	0,02% (200 ppm)	528
3	PTSA (A), sólido	0,19%	542
4	PTSA (B), solución al 65%	0,32%	866
5	PTSA (C), sólido	10%	> 1000
6	Ácido sulfúrico	96%	> 1000

Los valores de color logrados con los catalizadores ácidos usados con alto contenido de sulfato se hallaron pobres.

REIVINDICACIONES

1. Un proceso para la producción de ésteres carboxílicos, en donde una mezcla de reacción que comprende al menos un ácido carboxílico y/o al menos un anhídrido carboxílico y que comprende al menos un alcohol $R^1\text{-OH}$ y/o al menos un alcohol $R^2\text{-[O-X]}_n\text{-OH}$, en donde
 - R^1 se selecciona de entre restos de alquilo $C_5\text{-}C_{13}$ no ramificado y ramificado y restos de cicloalquilo $C_5\text{-}C_6$, donde los restos de cicloalquilo no están sustituidos o pueden estar sustituidos con al menos un resto de alquilo $C_1\text{-}C_{10}$,
 - R^2 se selecciona de restos de alquilo $C_1\text{-}C_{13}$ no ramificado y restos de alquilo $C_1\text{-}C_{13}$ ramificado,
 - X es un grupo alquilenos $C_2\text{-}C_5$ no ramificado o un grupo alquilenos $C_3\text{-}C_5$ ramificado, y
 - n tiene un valor de 1, 2 ó 3,
- se hace reaccionar en un sistema de reacción compuesto por uno o varios reactores, con la condición de que la reacción tenga lugar
 - en presencia de al menos un catalizador seleccionado de ácidos sulfónicos orgánicos,
 - con introducción, en el sistema de reacción, de un gas que es inerte en las condiciones de reacción,
 - a la temperatura de la mezcla de reacción de $125\text{ }^{\circ}\text{C}$ a $240\text{ }^{\circ}\text{C}$, y
 - con remoción por destilación, en la forma de una mezcla azeotrópica con el alcohol $R^1\text{-OH}$ y/o $R^2\text{-[O-X]}_n\text{-OH}$ usado, de al menos una porción del agua formada durante la reacción,
- donde al menos en cierto grado, el alcohol $R^1\text{-OH}$ y/o $R^2\text{-[O-X]}_n\text{-OH}$ removido por destilación retorna al sistema de reacción.
2. El proceso de acuerdo con la reivindicación 1, donde el gas inerte se pasa a al menos uno de los reactores por debajo de la superficie del líquido de la mezcla de reacción y el gas inerte burbujea a través de la mezcla de reacción.
3. El proceso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, donde el sistema de reacción comprende una cascada de al menos dos reactores y el gas inerte se introduce al menos en el primer reactor de la cascada.
4. El proceso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones precedentes,

- donde la reacción se lleva a cabo de modo continuo.
5. El proceso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, donde se usa nitrógeno como gas inerte.
 6. El proceso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, donde el resto R^1 se selecciona de n-octilo, 2-etilhexilo, n-nonilo, isononilo, isodecilo, 2-propilheptilo, n-undecilo, isoundecilo.
 7. El proceso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, donde se usa 2-etilhexanol como alcohol R^1 -OH.
 8. El proceso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, donde, en la fórmula R^2 -[O-X]_n-OH
 R^2 se selecciona de restos de alquilo C_1 - C_9 no ramificado y restos de alquilo C_3 - C_9 ramificado,
X es un grupo alquileo C_2 - C_3 no ramificado o un grupo alquileo C_3 - C_4 ramificado, y
n tiene un valor de 1 ó 2.
 9. El proceso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, donde se usan 2-butoxietanol, 2-(2-butoxi)etanol, 1-metoxi-2-propanol, 3-metoxipropanol o una mezcla de los alcoholes mencionados como alcohol R^2 -[O-X]_n-OH.
 10. El proceso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, donde el ácido carboxílico y/o el anhídrido carboxílico se selecciona de ácidos mono-, di-, tri- y tetracarboxílicos aromáticos, ácidos mono- y dicarboxílicos alifáticos, ácidos hidroxicarboxílicos, ácidos mono-, di-, tri- y tetracarboxílicos alicíclicos, ácidos dicarboxílicos heterocíclicos, los anhídridos de los ácidos carboxílicos antes mencionados y sus mezclas.
 11. El proceso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, donde el ácido carboxílico y/o el anhídrido carboxílico se selecciona de ácido acético, anhídrido acético, ácido benzoico, anhídrido benzoico, ácido ftálico, anhídrido ftálico, ácido isoftálico, ácido tereftálico, ácido trimelítico, anhídrido trimelítico, ácido piromelítico y dianhídrido piromelítico.
 12. El proceso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, donde el ácido carboxílico y/o el anhídrido carboxílico se selecciona de ácido acético, anhídrido acético, ácido benzoico, anhídrido benzoico, ácido tereftálico, ácido trimelítico y anhídrido trimelítico.
 13. El proceso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 12 para la

producción de tereftalato de bis(2-etilhexilo) por reacción de ácido tereftálico con 2-etilhexanol.

14. El proceso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 12 para la producción de acetato de 2-butoxietilo, acetato de 2-(2-butoxietoxi)etilo, acetato de 1-metoxi-2-propilo y acetato de 3-metoxipropilo por reacción de 2-butoxietanol, 2-(2-butoxietoxi)etanol, 1-metoxi-2-propanol o 3-metoxipropanol con ácido acético o anhídrido acético.
15. El proceso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, donde el al menos un alcohol R^1-OH y/o el al menos un alcohol $R^2-[O-X]_n-OH$ está presente en un exceso molar de 1,01 a 2,0 veces, en base a los equivalentes de ácido carboxílico del material de ácido carboxílico usado.
16. El proceso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, donde el catalizador comprende al menos un ácido alquilsulfónico o consiste en al menos un ácido alquilsulfónico.
17. El proceso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, donde se usa ácido metansulfónico como catalizador.
18. El proceso de acuerdo con la reivindicación 17, donde el contenido total de cloro del ácido metansulfónico usado es de a lo sumo 20 ppm, con preferencia, de a lo sumo 5 ppm, en particular de a lo sumo 1 ppm.
19. El proceso de acuerdo con la reivindicación 17 ó 18, donde el contenido de sulfato del ácido metansulfónico usado es de a lo sumo 50 ppm, con preferencia, de a lo sumo 20 ppm.
20. El proceso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, donde la cantidad usada del catalizador, en base a la cantidad de los grupos de ácido carboxílico por reaccionar va del 0,5 al 5% en moles.
21. El uso de al menos un compuesto de éster obtenible por un proceso como se define en cualquiera de las reivindicaciones 1 a 20 como plastificante o en plastificantes para polímeros termoplásticos y elastómeros.

CAVELIER

ABOGADOS
EDIFICIO SISKI
CARRERA 4a N° 72-35
BOGOTÁ, 8 - COLOMBIA

REPRESENTACION**REPRESENTATION**

Yo (nosotros), abajo firmado (s)/I (we), the undersigned

BASF SE

domiciliado (s) 67056 Ludwigshafen, Germany
en/of

Por el presente nombramos a CAVELIER ABOGADOS, sociedad colectiva constituida de conformidad con las leyes de la República de Colombia, mediante Escritura Pública No. 6233 del 10 de septiembre de 1974, otorgada en la Notaría Sexta del Circuito de Bogotá, domiciliada en Bogotá D.C., con matrícula mercantil No. 00820237 y NIT 860041367-3, domiciliada en la Carrera 4a N° 72-35, Bogotá, Colombia, como nuestra representante en todos los asuntos de Propiedad Industrial, con facultad para recibir notificaciones y nombrar apoderados judiciales o extrajudiciales.

CAVELIER ABOGADOS también podrá representarnos, con las mismas facultades arriba indicadas, ante cualesquiera entidades o personas, ejerzan o no jurisdicción, autoridades administrativas o jurisdiccionales, tribunales de arbitramento, en asuntos de naturaleza civil, comercial, penal, constitucional, competencia, competencia desleal, administrativa, contencioso administrativa, protección del consumidor, variedades vegetales, nombres de dominio, oposiciones u observaciones, cancelación administrativa y judicial, nulidad, medidas cautelares, concesión de licencias, acciones de tutela, la protección de secretos industriales, derecho regulatorio y en general para que nos represente en cualesquiera acciones y procesos que promovamos o se nos promuevan.

La representante podrá, en nuestro nombre, designar apoderados para actuar ante autoridades administrativas y judiciales, por vía extrajudicial y también procesalmente en nuestro nombre, como demandantes, como demandados, como litisconsortes, como agentes oficiosos, como terceros, por llamamiento en garantía o como intervinientes ad excludendum. Dentro de esta autorización, la representante podrá facultar a los apoderados que ella designe para transigir, conciliar, admitir los hechos del proceso, desistir, cancelar, recibir, renunciar y sustituir el poder que se le otorgue. Así mismo, la representante tendrá la facultad para revocar

Do hereby appoint CAVELIER ABOGADOS, a general partnership organized under the laws of the Republic of Colombia by means of Public Deed No. 6233 of September 10, 1974, granted at Notary Sixth of the Bogota Circuit, domiciled in Bogota D.C., with Mercantile Registration No. 00820237 and Taxpayer Identification Number 860041367-3, domiciled at Carrera 4a N° 72-35, Bogota, Colombia, as our representative for all Industrial Property matters with faculty to receive notifications and appoint attorneys in and out of Court.

CAVELIER ABOGADOS may also represent us, with the same faculties stated above, before any entities or persons, with or without jurisdiction, administrative or jurisdictional authorities, courts of arbitration, in civil, commercial, criminal, constitutional, competition, unfair competition, administrative, administrative contentious, consumer protection, plant varieties, domain names, opposition or observation matters, administrative and Court cancellation, nullity, precautionary measures, licensing, action for writ mandamus, protection of trade secrets, regulatory law and in general represent us in any actions and suits instituted by us or against us.

The representative may, in our name, designate attorneys to act before administrative and judicial authorities, through out-of-court channels, and also procedurally in our name as plaintiff, defendant, joint litigant, representative without power of attorney, third party, when summoned to appear in court or as interverter ad excludendum. Under this authorization, the representative may empower the attorneys appointed thereby to compromise, conciliate, admit the facts of the case, desist, cancel, receive, resign and substitute the power of attorney granted thereto. Likewise, the representative shall have the faculty of revoking the

16452

el poder así otorgado en el momento que considere pertinente. La representante en todo caso podrá ratificar los actos de agentes oficiosos.

power of attorney thus granted at any time it may deem convenient. The representative may in any case ratify the acts of representatives without a power of attorney.

Dado y firmado hoy/Given and signed this 01. Okt. 2009

En/in 67056 Ludwigshafen, Germany

Por/by BASE SE

Firma/Signature

ppa. Ezz ppa. Popp

Señor Director

DIRECCIÓN DE NUEVAS CREACIONES

Superintendencia de Industria y Comercio

E. S. D.

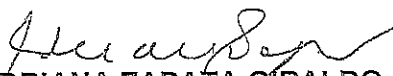
Asunto : Solicitud de patente para **MÉTODO PARA PRODUCIR ÉSTERES DE ÁCIDO CARBOXÍLICO Y SU USO COMO PLASTIFICANTES**
 PCT/EP2014/073272

Solicitante : **BASF SE**

Yo, ADRIANA ZAPATA GIRALDO mayor de edad, vecina de esta ciudad, identificada con cédula de ciudadanía No. 51.680.061 de Bogotá, en mi calidad de representante legal de la sociedad CAVELIER ABOGADOS domiciliada en la Carrera 4 No. 72-35, en desarrollo de la representación que le fue otorgada por **BASF SE.**, confiero poder a los doctores ANDRES RINCON USCATEGUI, identificado con cédula de ciudadanía No. 79.780.910 de Bogotá, portador de la tarjeta profesional No. 114.908; LUZ CLEMENCIA DE PAEZ, identificada con cédula de ciudadanía No. 35.456.344 de Usaquén, portadora de la Tarjeta Profesional No. 23.555, JORGE CHAVARRO ARISTIZABAL, identificado con la cédula de ciudadanía No. 16.209.380 de Cartago (Valle), portador de la Tarjeta Profesional No. 40.119 y EDNA DARMELY SARMIENTO CHARRY identificada con la cédula de ciudadanía No. 52.006.265 de Bogotá, portadora de la Tarjeta Profesional No. 65.794, para presentar la patente indicada en la referencia.

Los apoderados quedan facultados para interponer recursos, transigir, conciliar, desistir, cancelar, recibir, renunciar, sustituir y revocar las sustituciones, y ratificar los actos de agentes oficiosos.

Señor Director,


ADRIANA ZAPATA GIRALDO
C.C. No. 51.680.061 de Bogotá

Acepto:


ANDRES RINCON USCATEGUI
T.P.A. No. 114.908 del C.S. de la J
C.C. No. 79.780.910 de Bogotá

"EXCELENCIA LEGAL EN UN MUNDO SIN FRONTERAS"

BOGOTÁ - Edificio Siski - Carrera 4 No. 72 - 35 - Tel: (57-1) 347 3611 - Fax (57-1) 211 8650 - Fax In U.S.A: (1-805) 675 7749 - COLOMBIA
MMS/NCA/COLO - 16452-841-150-1
MEDELLIN - San Fernando Plaza - Carrera 43 A No. 1 - 50 - Torre Protección Oficina 652 - Tel: (57-4) 604 4794 Ext. 6729 / 6731 - Fax: (57-4) 604 4781- COLOMBIA

www.cavelier.com
cavelier@cavelier.com

MÉTODO PARA PRODUCIR ÉSTERES DE ÁCIDO CARBOXÍLICO Y SU USO COMO PLASTIFICANTES

RESUMEN

5 La presente invención se refiere a un proceso para la producción de ésteres
carboxílicos por reacción de ácidos carboxílicos y/o anhídridos carboxílicos con al
menos un alcohol seleccionado de alcoholes que tienen al menos 5 átomos de
carbono, cicloalcoholes y alcoxialcoholes, en presencia de un catalizador de
esterificación ácido. La invención también se refiere al uso de los ésteres carboxílicos
10 resultantes como plastificantes o en una composición plastificante para polímeros
termoplásticos y elastómeros.

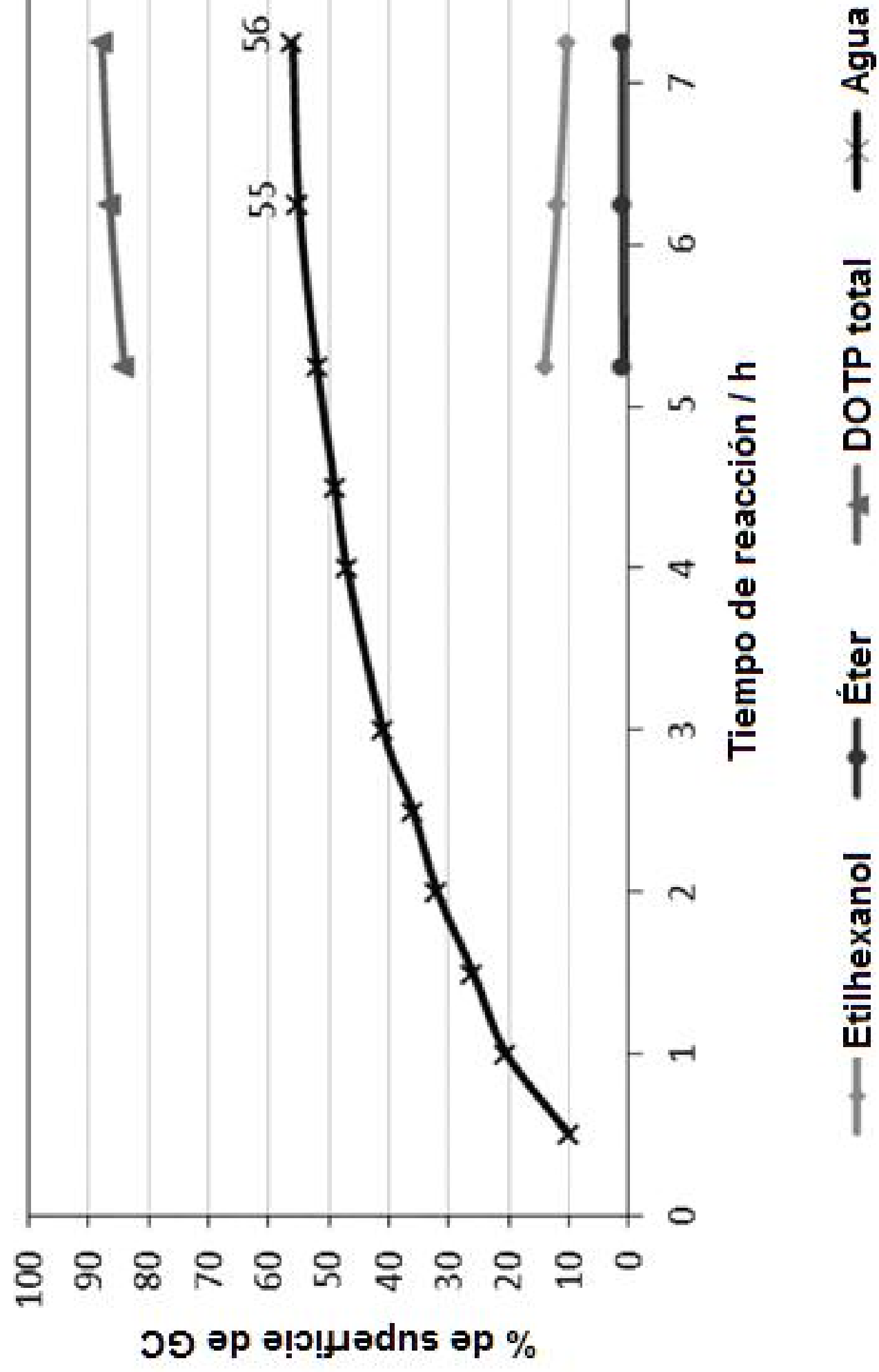


FIG. 1