(19) OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

(11) Número de publicación: **2 307 788**

(51) Int. Cl.:
C07C 67/303 (2006.01)
C07C 69/75 (2006.01)
C08K 5/12 (2006.01)

(12) TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA T3

(96) Número de solicitud europea: **02769989 .1**
(96) Fecha de presentación : **03.09.2002**
(97) Número de publicación de la solicitud: **1463710**
(97) Fecha de publicación de la solicitud: **06.10.2004**

(54) Título: **Mezclas de ésteres de ácidos policarboxílicos alicíclicos con proporción trans elevada y proceso para su fabricación.**

(30) Prioridad: **24.09.2001 DE 101 46 869**

(45) Fecha de publicación de la mención BOPI:
01.12.2008

(45) Fecha de la publicación del folleto de la patente:
01.12.2008

(73) Titular/es: **Evonik Oxeno GmbH**
Paul-Baumann-Strasse 1
45772 Marl, DE

(72) Inventor/es: **Maschmeyer, Dietrich;**
Büschken, Wilfried;
Grass, Michael y
Tuchlenski, Axel

(74) Agente: **Lehmann Novo, María Isabel**

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

Venta de fascículos: Oficina Española de Patentes y Marcas. Pº de la Castellana, 75 – 28071 Madrid

DESCRIPCIÓN

Mezclas de ésteres de ácidos policarboxílicos alicíclicos con proporción trans elevada y proceso para su fabricación.

La presente invención se refiere a ésteres de ácidos policarboxílicos alicíclicos con proporción trans elevada, producidos por hidrogenación en el núcleo de los ésteres de ácidos policarboxílicos aromáticos correspondientes.

Los ésteres de ácidos policarboxílicos alicíclicos, como por ejemplo los ésteres del ácido ciclohexano-1,2-dicarboxílico, se emplean como componentes de aceites lubricantes y como adyuvantes en el trabajo de metales. Adicionalmente, los mismos encuentran empleo como plastificantes para poliolefinas tales como PVC.

Para la plastificación de PVC se emplean en la actualidad predominantemente ésteres del ácido ftálico, como por ejemplo los ésteres dibutílico, dioctílico, dinonílico o didecílico. Dado que estos ftalatos en los últimos tiempos se han considerado peligrosos para la salud, es de entender que su empleo en materias plásticas pueda verse limitado. Los ésteres de ácidos policarboxílicos alicíclicos, de los cuales se describen varios en la bibliografía como plastificantes para diversos materias plásticas, podrían emplearse por tanto como sustitutivos, si bien con un perfil de aplicaciones técnicas algo diferente.

En la mayoría de los casos, el camino más económico para la producción de ésteres de ácidos policarboxílicos alicíclicos es la hidrogenación en el núcleo de los ésteres de ácidos policarboxílicos aromáticos correspondientes, por ejemplo de los ftalatos citados anteriormente. Para ello se conocen ya varios procesos:

En los documentos US 5.286.898 y US 5.319.129 se describe un proceso por el cual puede hidrogenarse tereftalato de dimetilo sobre catalizadores de Pd soportados, que están impurificados con Ni, Pt y/o Ru, a temperaturas iguales o superiores a 140ºC y a una presión comprendida entre 50 y 170 bar para dar el tereftalato de hexahidrodimetilo correspondiente.

En DE 28 23 165 se hidrogenan ésteres de ácidos carboxílicos aromáticos sobre catalizadores soportados de Ni, Ru, Rh y/o Pd para dar los ésteres de ácidos carboxílicos alicíclicos correspondientes a 70 hasta 250ºC y 30 hasta 200 bar. El documento US 3.027.398 publica la hidrogenación de tereftalato de dimetilo sobre catalizadores soportados de Ru a 110 hasta 140ºC y 35 hasta 105 bar.

En WO 00/78704 se publica un proceso para la hidrogenación de ésteres de ácidos bencenopolicarboxílicos para dar los compuestos alicíclicos correspondientes. En este caso se emplean catalizadores soportados, que contienen Ru exclusivamente o junto con al menos un metal del grupo secundario I, VII o VIII del Sistema Periódico, y que exhiben 50% de macroporos.

En el caso de la hidrogenación en el núcleo de ésteres de ácidos policarboxílicos aromáticos pueden formarse con respecto al sistema de anillos y a las funciones éster al menos dos isómeros.

Por ejemplo, en el caso de la hidrogenación de los diésteres de ácido ftálico (ésteres del ácido 1,2-bencenodicarboxílico) los productos son diésteres del ácido cis- y/o trans-ciclohexano-1,2-dicarboxílico. En este caso se entiende bajo diéster cis el isómero en el cual uno de los grupos éster está orientado en configuración axial (a) y el otro en configuración ecuatorial (e). Bajo compuesto trans debe entenderse aquél isómero en el cual los dos grupos éster están orientados en configuración axial (a,a) o ecuatorial (e,e).

En la hidrogenación de diésteres de ácido isoftálico (diésteres de ácido 1,3-bencenodicarboxílico) pueden formarse diésteres del ácido cis- y trans-1,3-ciclohexanocarboxílico. En el caso del compuesto cis, los grupos éster están orientados o bien en configuración axial-axial (a,a) o ecuatorial-ecuatorial (e,e). En el caso del compuesto trans, un grupo éster está orientado en configuración axial y el otro en configuración ecuatorial.

En la hidrogenación de diésteres de ácido tereftálico (diésteres de ácido 1,4-bencenodicarboxílico) pueden formarse diésteres del ácido cis- y trans-1,4-ciclohexanodicarboxílico. En este caso, en el compuesto cis un grupo éster está orientado en configuración axial y el otro en configuración ecuatorial (a,e). En el caso del compuesto trans, ambos grupos éster están orientados en configuración axial (a,a) o ecuatorial (e,e).

En el caso de ésteres de ácido policarboxílico alicíclicos con más de dos sustituyentes en el mismo sistema de anillos, cada sustituyente puede estar configurado en cis- o trans- respecto a otro sustituyente. En el contexto de la presente invención, todos los compuestos en los cuales la mayoría de los grupos éster están configurados entre sí en trans, independientemente de las restantes configuraciones de los sustituyentes entre sí se consideran como compuestos trans.

Acerca de la configuración de los productos, que se forman por la hidrogenación en el núcleo de ésteres de ácidos policarboxílicos aromáticos, se encuentran en la bibliografía informaciones escasas e incompletas.

Por ejemplo, según US 3027165 se forma en la hidrogenación de tereftalato de dimetilo sobre un catalizador de rutenio una mezcla de dimetilésteres de los ácidos cis- y trans-1,4-ciclohexanodicarboxílicos con un punto de fusión

inferior a 20ºC. Es sabido que el punto de fusión del trans-diéster es 70ºC y el del diéster cis 7ºC. En la hipótesis del comportamiento habitual de fusión (ausencia de formación de cristales mixtos) es decir, que partiendo de un isómero puro por adición del otro isómero el punto de fusión de la mezcla desciende hasta que se alcanza el punto eutéctico, puede estimarse que la mezcla de hidrogenación está constituida fundamentalmente por el éster dimetílico del ácido cis-1,4-ciclohexanodicarboxílico.

S. Siegel y G. McCaleb en JACS, 81, 1959, páginas 3655-3658, describen la hidrogenación de dimetilésteres del ácido ftálico sobre polvo suspendido de óxido de platino en ácido acético glacial. Se obtienen, independientemente de la presión y la concentración, mezclas de los derivados correspondientes de ácido ciclohexanoico con una proporción cis de prácticamente 100% molar.

La producción de dimetilésteres de ácido ciclohexanodicarboxílico con una proporción elevada de cis es conocida, por consiguiente. Sin embargo, de esta aplicación no debe deducirse que cualesquiera otros ésteres de ácido carboxílico con proporción cis elevada sean accesibles por el método publicado o cualquier otro método.

Si se emplean los catalizadores que contienen rutenio publicados en WO 00/78704 para la hidrogenación de ftalatos de diisononilo, se obtiene una mezcla de productos con aprox. 93% molar del isómero cis y correspondientemente 7% molar del isómero trans.

EP 0 005 737 describe una hidrogenación de ésteres de ácidos carboxílicos aromáticos sobre un catalizador de lecho fijo, que puede contener también por ejemplo níquel. En cuanto a la relación cis/trans del producto de reacción no se hace indicación alguna.

El documento US 3428668 se refiere a la producción de dialquilésteres de ácido 1,4-ciclohexanodicarboxílico sobre un catalizador de níquel. No pueden deducirse datos acerca de la relación cis/trans. En este caso no se emplean catalizadores que contienen níquel y cinc.

Mezclas de ésteres de ácidos policarboxílicos alicíclicos producidas de modo controlado con una proporción elevada de los isómeros trans no están documentadas en la bibliografía competente.

Objeto de la presente invención fue por tanto producir mezclas de este tipo y realizar pruebas acerca de su utilización como plastificantes.

Objeto de la presente invención fue adicionalmente, desarrollar un proceso para la hidrogenación de ácidos policarboxílicos aromáticos o sus ésteres, con el cual pueden producirse compuestos de ácidos ciclohexanodicarboxílicos sin catalizadores de metal noble con selectividades y rendimientos satisfactorios.

Objeto de la invención es por tanto un proceso para la hidrogenación catalítica de ácidos policarboxílicos aromáticos o sus derivados con hidrógeno, donde la hidrogenación se realiza sobre un catalizador que contiene al menos níquel junto con cinc y adicionalmente un componente inerte, donde como ácido policarboxílico aromático o sus derivados se emplean los alquil-, cicloalquil- o alcoxialquil-ésteres del ácido 1,2-bencenodicarboxílico.

Objeto de la invención son por consiguiente mezclas de ésteres de ácidos policarboxílicos alicíclicos que comprenden los isómeros de los ésteres del ácido 1,2-ciclohexanodicarboxílico, que contienen al menos dos isómeros en lo que respecta a la posición de los grupos éster en el sistema de anillos, donde la proporción de los isómeros trans es superior a 10% molar.

Los ésteres de ácidos policarboxílicos alicíclicos correspondientes a la invención (proporción trans > 10%) se caracterizan, frente a las mezclas correspondientes con un contenido menor de trans por una volatilidad tendencialmente menor. Esto es particularmente importante cuando a partir de ellos deben prepararse artículos de materias plásticas para aplicaciones de interiores.

La menor volatilidad de estas mezclas, que puede comprobarse por ejemplo por termogravimetría dinámica (TGA), conduce también en el caso de los artículos de materias plásticas a menores pérdidas de masa después del envejecimiento térmico que en el caso del empleo como plastificante de las mezclas de ésteres con contenidos menores de trans. Por consiguiente, tales mezclas son superiores desde el punto de vista técnico de aplicación a las mezclas de ésteres de ácidos policarboxílicos convencionales.

La producción de las mezclas correspondientes a la invención se realiza preferiblemente por hidrogenación de los ésteres de ácidos policarboxílicos aromáticos correspondientes. Para ello pueden emplearse particularmente los sistemas catalizadores mencionados a continuación.

Metales preferidos de los grupos II, III, IV, V y/o VI son cinc y/o cromo.

Adicionalmente, todos los catalizadores empleados en el proceso correspondiente a la invención pueden exhibir un componente inerte (soporte), que contiene al menos un metal del grupo Al, Mg, Ti, Zr, y/o Si, como óxido u óxido mixto. Opcionalmente, los catalizadores pueden contener también sales de los metales arriba mencionados, como

por ejemplo sulfatos y/o fosfatos. Adicionalmente, los catalizadores empleados de acuerdo con la invención pueden contener agentes adyuvantes de elaboración y conformación, como por ejemplo grafito.

Las composiciones indicadas a continuación se refieren a los catalizadores reducidos.

El contenido de los catalizadores de los metales mencionados del grupo secundario VIII (calculado como metal) está comprendido en el intervalo de 1 a 60% en peso, particularmente en el intervalo de 25 a 45% en peso, y muy particularmente entre 30 y 40% en peso.

El contenido de los catalizadores en metales del grupo secundario II, III, IV, V y/o VI (calculado como óxido) es 10 a 90% en peso, particularmente 20 a 60% en peso, y muy particularmente 20 a 40% en peso.

En el proceso correspondiente a la invención, se emplean catalizadores particularmente preferidos, que en la forma activa reducida contienen níquel al menos parcialmente en el estado de oxidación 0 y cinc preferiblemente en el estado de oxidación +2.

Los catalizadores se preparan según procesos conocidos en sí mismos. A fin de preparar un catalizador, que contiene los componentes principales níquel, óxido de cinc y como soporte dióxido de silicio, se precipitan en agua por ejemplo carbonato de níquel y de cinc en una suspensión de ácido silícico y opcionalmente grafito. Otras etapas conocidas por los expertos para la preparación del catalizador son: separación y lavado del precipitado, secado, calcinación, conformación y reducción.

Los catalizadores se ponen convenientemente en una forma, que ofrece durante la hidrogenación una pequeña resistencia al flujo, como por ejemplo tabletas, cilindros, piezas extruidas en forma de cordón o anillos.

En el proceso correspondiente a la invención puede emplearse por ejemplo el catalizador comercialmente disponible H10126 de Degussa AG, Düsseldorf. Este catalizador se emplea hasta ahora solamente para la hidrogenación de hidrocarburos aromáticos y olefínicos en materias primas que contienen halógenos y azufre. Su empleo para la hidrogenación en el núcleo de ésteres aromáticos no se conoce. Este catalizador contiene 32% en peso de níquel, 29% en peso de óxido de cinc, y 24% en peso de dióxido de silicio.

En el proceso correspondiente a la invención la hidrogenación se realiza preferiblemente en fase líquida. La hidrogenación puede realizarse continua o discontinuamente sobre catalizadores dispuestos en lecho fijo suspendidos o en trozos. En el proceso correspondiente a la invención se prefiere una hidrogenación continua sobre un catalizador dispuesto en lecho fijo, en el cual la fase de producto/materia prima se encuentra fundamentalmente en estado líquido en las condiciones de reacción.

Cuando la hidrogenación se realiza continuamente sobre un catalizador dispuesto en lecho fijo, es conveniente transformar el catalizador antes de la hidrogenación en la forma activa. Esto puede realizarse por reducción del catalizador con gases que contienen hidrógeno con arreglo a un programa de temperaturas. En este caso, la reducción se realiza opcionalmente en presencia de una fase líquida, que gotea a través del catalizador. Como fase líquida puede emplearse un disolvente o el producto de hidrogenación.

Para el proceso correspondiente a la invención pueden seleccionarse diversas variantes de proceso. El mismo puede realizarse de modo adiabático, politrópico o prácticamente isotérmico, es decir con un aumento de temperatura típicamente menor que 10ºC, en una o varias etapas. En el último caso, todos los reactores, convenientemente reactores tubulares, pueden hacerse funcionar en condiciones adiabáticas o prácticamente isotérmicas, o bien uno o más de modo adiabático y los restantes en régimen prácticamente isotérmico. Adicionalmente, es posible hidrogenar los ésteres de ácidos policarboxílicos aromáticos en paso directo o con recirculación del producto.

El proceso correspondiente a la invención se realiza en la fase mixta líquido/gas o en fase líquida en reactores trifásicos en paralelo, donde el gas de hidrogenación está distribuido de una manera conocida en sí misma en la corriente líquida materia prima/producto. En interés de una distribución uniforme del líquido, de una disipación mejorada del calor de reacción y de un rendimiento espacio-temporal alto, los reactores se hacen funcionar preferiblemente con cargas de líquido altas de 15 a 120, particularmente de 25 a 80 m^3 por m^2 de sección transversal del reactor vacío y por hora. Si se hace funcionar un reactor en paso directo, entonces los valores de carga específica de catalizador (LHSV) están comprendidos entre 0,1 y 10 h^{-1}.

La hidrogenación puede realizarse en ausencia o preferiblemente en presencia de un disolvente. Como disolvente pueden emplearse todos los líquidos que forman con la materia prima y el producto una solución homogénea, que se comportan como inertes en las condiciones de hidrogenación y que se pueden separar fácilmente del producto. El disolvente puede ser también una mezcla de varios materiales y contener opcionalmente agua.

Por ejemplo, pueden emplearse como disolvente los materiales siguientes:

éteres de cadena lineal o cíclicos, como por ejemplo tetrahidrofurano o dioxano, así como alcoholes alifáticos, en los cuales el resto alquilo tiene 1 a 13 átomos de carbono.

Alcoholes que pueden emplearse preferiblemente son por ejemplo isopropanol, n-butanol, isobutanol, n-pentanol, 2-etilhexanol, nonanoles, mezclas técnicas de nonanoles, decanol, mezclas técnicas de decanoles, y tridecanoles.

En el caso del empleo de alcoholes como disolvente, puede ser conveniente emplear el alcohol o la mezcla de alcoholes que se formarían por la saponificación del producto (p.ej. isononanol en el caso de la hidrogenación de ftalatos de diisononilo). De este modo se excluye la formación de productos secundarios por transesterificación. Un disolvente preferido adicional es el producto de hidrogenación propiamente dicho.

Por el empleo de un disolvente puede limitarse la concentración de aromáticos a la entrada del reactor, con lo cual puede conseguirse un mejor control de la temperatura en el reactor. Esto puede tener como consecuencia una minimización de las reacciones secundarias y por consiguiente un aumento del rendimiento de producto. Preferiblemente, el contenido de aromáticos a la entrada del reactor está comprendido entre 1 y 35%, particularmente entre 5 y 25%. El intervalo de concentración deseado puede ajustarse, en el caso de reactores que operan en régimen de bucle, por la tasa de circulación (relación cuantitativa de descarga reciclada del hidrogenador a materia prima).

El proceso correspondiente a la invención se realiza en un intervalo de presiones de 30 a 250 bar, particularmente entre 50 y 100 bar. Las temperaturas de hidrogenación están comprendidas entre 80 y 200, particularmente entre 100 y 140ºC.

Como gases de hidrogenación pueden emplearse mezclas cualesquiera de gases que contengan hidrógeno, que no contienen cantidades perjudiciales de venenos del catalizador como por ejemplo monóxido de carbono o sulfuro de hidrógeno. Los componentes gaseosos inertes pueden ser por ejemplo nitrógeno o metano. Preferiblemente, se emplea hidrógeno con una pureza mayor que 95%, particularmente mayor que 98%.

Según el proceso correspondiente a la invención pueden transformarse ácidos policarboxílicos aromáticos o sus derivados, particularmente sus alquilésteres, en los compuestos de ácidos policarboxílicos alicíclicos correspondientes. En este contexto, en el caso de los ésteres pueden hidrogenarse tanto ésteres totales como ésteres parciales. Bajo éster total se entiende un compuesto en el cual todos los grupos ácidos están esterificados. Los ésteres parciales son compuestos que contienen al menos un grupo ácido (o grupo anhídrido) libre y al menos un grupo éster. Es inmediatamente evidente que, según el proceso correspondiente a la invención, pueden hidrogenarse también ésteres de ácidos monocarboxílicos aromáticos para dar los ésteres de ácidos carboxílicos alicíclicos respectivos.

Los ésteres de ácidos policarboxílicos correspondientes a la invención, o los ésteres de ácidos policarboxílicos producidos según el proceso correspondiente a la invención contienen preferiblemente 2, 3 ó 4 grupos éster.

Los ésteres de ácidos policarboxílicos empleados en el proceso correspondiente a la invención son preferiblemente ésteres de ácidos benceno-, difenil-, naftaleno- y/o antracenopolicarboxílicos. Los ésteres de ácido, policarboxílicos alicíclicos así obtenidos están constituidos por uno o varios anillos C_6 condensados o unidos opcionalmente por un enlace C-C. Opcionalmente, pueden emplearse también ácidos policarboxílicos con un esqueleto básico de óxido de difenilo.

El componente alcohol de los ésteres de ácido policarboxílico está constituido preferiblemente por grupos alquilo, cicloalquilo o alcoxialquilo ramificados o no ramificados con 1-25 átomos de carbono. Éstos pueden ser iguales o diferentes en una sola molécula de un éster de ácido policarboxílico, es decir que pueden poseer isómeros o números de átomos de carbono iguales o diferentes. En una forma de realización preferida, la presente invención se refiere a un proceso para la hidrogenación de los ésteres de ácidos 1,2-, 1,3- o 1,4-bencenodicarboxílicos, y/o de los ésteres de ácidos 1,2,3-, 1,3,5-, 1,2,4-bencenotricarboxílicos, es decir que las mezclas correspondientes a la invención contienen los isómeros de los ésteres de los ácidos 1,2-, 1,3- o 1,4-ciclohexanodicarboxílicos, o de los ésteres de los ácidos 1,2,3-, 1,3,5- o 1,2,4-ciclohexanotricarboxílicos.

En el proceso correspondiente a la invención pueden emplearse los ácidos carboxílicos aromáticos siguientes:

ácido 1,2-naftalenodicarboxílico, ácido 1,3-naftalenodicarboxílico, ácido 1,4-naftalenodicarboxílico, ácido 1,5-naftalenodicarboxílico, ácido 1,6-naftalenodicarboxílico, ácido 1,7-naftalenodicarboxílico, ácido 1,8-naftalenodicarboxílico, ácido ftálico (ácido benceno-1,2-dicarboxílico), ácido isoftálico (ácido benceno-1,3-dicarboxílico), ácido tereftálico (ácido benceno-1,4-dicarboxílico), ácido benceno-1,2,3-tricarboxílico, ácido benceno-1,2,4-tricarboxílico (ácido trimelítico), ácido benceno-1,3,5-tricarboxílico (ácido trimesínico), ácido benceno-1,2,3,4-tetracarboxílico, ácido benceno-1,2,4,5-tetracarboxílico (ácido piromelítico). Adicionalmente, pueden emplearse los ácidos que se forman a partir de los ácidos mencionados por sustitución de uno o más átomos de hidrógeno combinados en el núcleo aromático por grupos alquilo, cicloalquilo o alcoxialquilo.

Es posible emplear alquil-, cicloalquil- y alcoxialquil-ésteres de los ácidos arriba mencionados, donde estos restos comprenden, independientemente unos de otros, 1 a 25, particularmente 3 a 15, y muy particularmente 8 a 13 átomos C, particularmente 9 átomos C. Estos restos pueden ser lineales o ramificados. En el caso de que un producto a emplear contenga más de un grupo éster, estos restos pueden ser iguales o diferentes.

En el proceso correspondiente a la invención pueden emplearse por ejemplo como derivados de un ácido policarboxílico aromático los compuestos siguientes:

éster monometílico de ácido tereftálico, éster dimetílico de ácido tereftálico, éster dietílico de ácido tereftálico, éster di-n-propílico de ácido tereftálico, éster dibutílico de ácido tereftálico, éster diisobutílico de ácido tereftálico, éster di-terc-butílico de ácido tereftálico, éster monoglicólico de ácido tereftálico, éster diglicólico de ácido tereftálico, éster n-octílico de ácido tereftálico, éster diisooctílico de ácido tereftálico, éster di-2-etilhexílico de ácido tereftálico, éster di-n-nonílico de ácido tereftálico, éster diisononílico de ácido tereftálico, éster di-n-decílico de ácido tereftálico, éster di-n-undecílico de ácido tereftálico, éster diisodecílico de ácido tereftálico, éster diisododecílico de ácido tereftálico, éster ditridecílico de ácido tereftálico, éster di-n-octadecílico de ácido tereftálico, éster diisooctadecílico de ácido tereftálico, éster di-n-eicosílico de ácido tereftálico, éster monociclohexílico de ácido tereftálico, éster monometílico de ácido ftálico, éster dimetílico de ácido ftálico, éster di-n-propílico de ácido ftálico, éster di-n-butílico de ácido ftálico, éster diisobutílico de ácido ftálico, éster di-terc-butílico de ácido ftálico, éster monoglicólico de ácido ftálico, éster diglicólico de ácido ftálico, éster di-n-octílico de ácido ftálico, éster diisooctílico de ácido ftálico, éster di-2-etilhexílico de ácido ftálico, éster di-n-nonílico de ácido ftálico, éster diisononílico de ácido ftálico, éster di-n-decílico de ácido ftálico, éster di-2-propilheptílico de ácido ftálico, éster diisodecílico de ácido ftálico, éster di-n-undecílico de ácido ftálico, éster diisoundecílico de ácido ftálico, éster ditridecílico de ácido ftálico, éster di-n-octadecílico de ácido ftálico, éster diisooctadecílico de ácido ftálico, éster di-n-eicosílico de ácido ftálico, éster monociclohexílico de ácido ftálico, éster diciclohexílico de ácido ftálico, éster monometílico de ácido isoftálico, éster dimetílico de ácido isoftálico, éster dimetílico de ácido isoftálico, éster dietílico de ácido isoftálico, éster di-n-propílico de ácido isoftálico, éster di-n-butílico de ácido isoftálico, éster diisobutílico de ácido isoftálico, éster di-terc-butílico de ácido isoftálico, éster monoglicólico de ácido isoftálico, éster diglicólico de ácido isoftálico, éster di-n-octílico de ácido isoftálico, éster diisooctílico de ácido isoftálico, éster di-2-etilhexílico de ácido isoftálico, éster di-n-nonílico de ácido isoftálico, éster diisononílico de ácido isoftálico, éster di-n-decílico de ácido isoftálico, éster diisodecílico de ácido isoftálico, éster di-n-undecílico de ácido isoftálico, éster diisododecílico de ácido isoftálico, éster di-n-dodecílico de ácido isoftálico, éster ditridecílico de ácido isoftálico, éster di-n-octadecílico de ácido isoftálico, éster diisooctadecílico de ácido isoftálico, éster di-n-eicosílico de ácido isoftálico, y éster monociclohexílico de ácido isoftálico.

Pueden emplearse también mezclas de dos o más ésteres de ácidos policarboxílicos. Tales mezclas pueden obtenerse por ejemplo de las maneras siguientes:

a) Un ácido policarboxílico se esterifica parcialmente con un alcohol de tal manera que se encuentran juntos ésteres totales y parciales.

b) Una mezcla de al menos dos ácidos policarboxílicos se esterifica con un alcohol, formándose una mezcla de al menos dos ésteres totales.

c) Un ácido policarboxílico se trata con una mezcla de alcoholes, con lo que puede formarse una mezcla de muchos ésteres totales.

d) Además, puede esterificarse parcialmente un ácido policarboxílico con una mezcla de alcoholes.

e) Además, puede esterificarse parcialmente una mezcla de al menos dos ácidos carboxílicos con una mezcla de alcoholes.

f) Además, puede esterificarse parcialmente una mezcla de al menos dos ácidos policarboxílicos con una mezcla de alcoholes.

En las transformaciones a) a f) pueden emplearse en lugar de los ácidos policarboxílicos sus anhídridos.

En escala industrial se producen los ésteres aromáticos, particularmente los ésteres totales por la vía c) habitualmente a partir de mezclas de alcoholes.

Mezclas de alcoholes convenientes son por ejemplo:

mezclas de alcoholes C_5, producidas a partir de butenos lineales por hidroformilación e hidrogenación subsiguiente;

mezclas de alcoholes C_5, producidas a partir de mezclas de butenos, que contienen butenos lineales e isobuteno, por hidroformilación e hidrogenación subsiguiente;

mezclas de alcoholes C_6, producidas a partir de un penteno o de una mezcla de dos o más pentenos, por hidroformilación e hidrogenación subsiguiente;

mezclas de alcoholes C_7, producidas a partir de trietileno o dipropeno o un isómero de hexeno o cualquier otra mezcla de hexenos isómeros, por hidroformilación e hidrogenación subsiguiente;

mezclas de alcoholes C_8, como 2-etilhexanol (dos isómeros), producidas por condensación aldólica de n-butiraldehído e hidrogenación subsiguiente;

mezclas de alcoholes C_9, producidas a partir de olefinas C_4 por dimerización, hidroformilación e hidrogenación. En este caso, para la producción de los alcoholes C_9 puede partirse de isobuteno o de una mezcla de butenos lineales o de mezclas con butenos lineales e isobutenos. Las olefinas C_4 pueden dimerizarse con ayuda de diversos catalizadores, como por ejemplo ácidos protónicos, zeolitas, compuestos organometálicos de níquel o catalizadores de contacto sólidos que contienen níquel. La hidroformilación de las mezclas de olefinas C_8 puede realizarse con ayuda de catalizadores de rodio o cobalto. Por consiguiente, existen una multiplicidad de mezclas técnicas de alcoholes C_9;

mezclas de alcoholes C_{10}, producidas a partir de tripropileno por hidroformilación e hidrogenación subsiguiente; 2-propilheptanol (dos isómeros), producido por condensación aldólica de aldehído valórico e hidrogenación subsiguiente;

mezclas de alcoholes C_{10}, producidas a partir de una mezcla de al menos dos aldehídos C_5 por condensación aldólica e hidrogenación subsiguiente;

mezclas de alcoholes C_{13}, producidas a partir de hexaetileno, tetrapropileno o tributeno por hidroformilación e hidrogenación subsiguiente.

Otras mezclas de alcoholes pueden obtenerse por hidroformilación e hidrogenación subsiguiente a partir de olefinas o mezclas de olefinas, que se producen por ejemplo por síntesis Fischer-Tropsch, por deshidrogenaciones de hidrocarburos, reacciones de metátesis, en el proceso Polygas u otros procesos industriales.

Adicionalmente, pueden emplearse también mezclas olefínicas con olefinas de números de C diferentes para la producción de mezclas de alcoholes.

En el proceso correspondiente a la invención pueden emplearse todas las mezclas de ésteres producidas a partir de ácidos policarboxílicos aromáticos y de las mezclas de alcoholes arriba mencionadas. De acuerdo con la invención se emplean preferiblemente ésteres producidos a partir de ácido ftálico o anhídrido ftálico y una mezcla de alcoholes isómeros con 6 a 13 átomos C.

Ejemplos de ftalatos técnicos, que pueden emplearse en el proceso correspondiente a la invención son los productos siguientes con sus nombres comerciales:

Vestinol C (ftalato de dibutilo) (CAS Nr.84-74-2); Vestinol IB (ftalato de di-i-butilo) (CAS Nr. 84-69-5); Jayflex DINP (CAS Nr.68515-48-0); Jayflex DIDP (CAS Nr.68515-49-1); Palatinol 9-P (68515-45-7), Vestinol 9 (CAS Nr. 28553-12-0); TOTM (CAS Nr. 3319-31-1); Linplast 68-TM , Palatinol N (CAS Nr. 28553-12-0); Jayflex DHP (CAS Nr. 68515-50-4); Jayflex DIOP (CAS Nr. 27554-26-3); Jayflex UDP (CAS Nr. 68515-47-9); Jayflex DIUP (CAS Nr. 85507-79-5); Jayflex DTDP (CAS Nr.68515-47-9); Jayflex L9P (CAS Nr. 68515-45-7); Jayflex L911P (CAS Nr. 68515-43-5); Jayflex L11P (CAS Nr. 3648-20-2); Witamol 110 (CAS Nr. 68515-51-5); Witamol 118 (ftalato de di-n-alquilo C8-C10) (CAS Nr.71662-46-9); Unimoll BB (CAS Nr. 85-68-7); Linplast 1012 BP (CAS Nr. 90193-92-3); Linplast 13XP (CAS Nr.27253-26-5); Linplast 610P (CAS Nr. 68515-51-5); Linplast 68 FP (CAS Nr. 68648-93-1); Linplast 812 HP (CAS Nr. 70693-30-0); Palatinol AH (CAS Nr. 117-81-7); Palatinol 711 (CAS Nr. 68515-42-4); Palatinol 911 (CAS Nr. 68515-43-5); Palatinol 11 (CAS Nr. 3648-20-2); Palatinol Z (CAS Nr.26761-40-0); Palatinol DIPP (CAS Nr. 84777-06-0); Jayflex 77 (CAS Nr. 71888-89-6); Palatinol 10 P (CAS Nr. 53306-54-0); Vestinol AH (CAS Nr. 117-81-7).

A continuación se hace referencia a los estereoisómeros posibles del sistema alicíclico, donde se distingue entre las formas trans y cis. Por ejemplo, en el caso de los ésteres del ácido 1,2-ciclohexanodicarboxílico, como ya se ha mencionado, las formas trans son aquellos compuestos en los cuales los grupos éster están orientados en configuración axial-axial (a,a) o ecuatorial-ecuatorial (e,e); en el caso del compuesto cis, un grupo éster está orientado axialmente (a) y el otro en configuración ecuatorial (e). En el caso de otros ácidos policarboxílicos alicíclicos, pueden ser válidas, como ya se ha mencionado, otras orientaciones para la diferenciación de estas dos formas.

Las mezclas correspondientes a la invención o producidas de acuerdo con la invención contienen más de 10% molar, referido a la cantidad total de éster, del compuesto o compuestos trans. Preferiblemente, las mezclas contienen más de 15, de modo particularmente preferible más de 20, y muy preferiblemente más de 25% molar del isómero trans.

En variantes particulares del proceso correspondiente a la invención, se hidrogenan ésteres dinonílicos de ácido ftálico o una mezcla de ésteres dinonílicos de ácido ftálico isómeros para dar una mezcla de isómeros de ésteres dinonílicos de ácido 1,2-ciclohexano-dicarboxílico, con una proporción del isómero presente en configuración trans referido a la posición de los grupos carboxilo en el anillo de ciclohexano superior a 10% molar.

Análogamente, pueden transformarse asimismo ésteres di(2-etilhexílicos) de ácido ftálico en ésteres di(2-etilhexílicos) de ácido 1,2-ciclohexanodicarboxílico o ésteres didecílicos de ácido ftálico en ésteres didecílicos de ácido 1,2-ciclohexanodicarboxílico. Con respecto a los isómeros cis-trans es válido lo manifestado para los ésteres isononílicos.

Para todas las clases de compuestos mencionadas, la proporción de los isómeros trans en la mezcla obtenida puede ser superior a 15, preferiblemente superior a 20% molar, y de modo muy particularmente preferido superior a 25% molar.

A modo de ejemplo, en la hidrogenación correspondiente a la invención de Vestinol 9 (éster diisononílico de ácido ftálico, de la compañía Oxeno GmbH), el contenido de compuestos trans en el producto está comprendido entre 11 y 26% en peso, como puede determinarse por espectroscopia ^{1}H-NMR.

Los ésteres de ácido ftálico "isómeros" designan los isómeros de estructura que se producen por los diferentes restos unidos al átomo de oxígeno del grupo éster. Por ejemplo, los ftalatos de nonilo isómeros pueden contener restos n-nonilo así como diferentes restos mono- o polirramificados con 9 átomos C.

Un objeto adicional de la presente invención es el empleo de la mezcla de ésteres de ácidos policarboxílicos alicíclicos correspondientes a la invención con alta proporción trans como plastificantes en materias plásticas. Materias plásticas preferidas son PVC, homo- y copolímeros basados en etileno, propileno, butadieno, acetato de vinilo, acrilato de glicidilo, metacrilato de glicidilo, acrilatos, acrilatos con restos alquilo de alcoholes ramificados o no ramificados con 1 a 10 átomos de carbono unidos al átomo de oxígeno del grupo éster, estireno, acrilonitrilo y homo- o copolímeros de olefinas cíclicas.

Como representantes de los grupos anteriores pueden mencionarse por ejemplo las materias plásticas siguientes:

poliacrilatos con restos alquilo iguales o diferentes que tienen 4 a 8 átomos C, unidos al átomo de oxígeno del grupo éster, particularmente con el resto n-butilo, n-hexilo, n-octilo y 2-etilhexilo, polimetacrilato, polimetacrilato de metilo, copolímeros acrilato de metilo-acrilato de butilo, copolímeros metacrilato de metilo-metacrilato de butilo, copolímeros etileno-acetato de vinilo, polietileno clorado, caucho de nitrilo, copolímeros acrilonitrilo-butadieno-estireno, copolímeros etileno-propileno, copolímeros etileno-propileno-dieno, copolímeros estireno-acrilonitrilo, caucho acrilonitrilo-butadieno, elastómeros estireno-butadieno y copolímeros metacrilato de metilo-estireno-butadieno.

Adicionalmente, pueden emplearse los ésteres de ácidos policarboxílicos alicíclicos correspondientes a la invención o la mezcla para la modificación de mezclas de materias plásticas, por ejemplo de la mezcla de una poliolefina con una poliamida.

Mezclas de materias plásticas y las mezclas de ésteres de ácidos policarboxílicos alicíclicos correspondientes a la invención o producidas de acuerdo con la invención son asimismo objeto de la presente invención. Materias plásticas apropiadas son los compuestos ya mencionados. Mezclas de este tipo contienen preferiblemente al menos 5% en peso, de modo particularmente preferible 20-80% en peso, y muy preferiblemente 30-70% en peso de los ésteres de ácidos policarboxílicos alicíclicos.

Mezclas de materias plásticas, particularmente mezclas de PVC, que contienen las mezclas de ésteres de ácidos policarboxílicos alicíclicos correspondientes a la invención pueden estar contenidas por ejemplo en los productos siguientes:

Carcasas para aparatos eléctricos, como por ejemplo aparatos de cocina, carcasas de ordenador, carcasas y componentes de aparatos fonográficos y de televisión, tuberías, aparatos, cables, revestimientos de alambres, cintas aislantes, perfiles de ventanas, en la construcción de interiores, en la construcción de vehículos y muebles, plastisoles, en revestimientos de suelos, artículos médicos, envases de alimentos, empaquetaduras, hojas, hojas compuestas, discos fonográficos, cuero artificial, juguetes, recipientes de envasado, hojas de cinta adhesiva, vestidos, revestimientos y fibras para tejidos.

Adicionalmente, mezclas de materias plásticas, particularmente PVC, pueden contener las mezclas de ésteres de ácidos policarboxílicos alicíclicos correspondientes a la invención, por ejemplo para la fabricación de los productos siguientes:

Una carcasa para aparatos eléctricos, una tubería, un instrumento, un cable, un revestimiento de alambre, un perfil de ventana, un revestimiento de suelos, un artículo médico, un juguete, un envase para alimentos, una empaquetadura, una hoja, una hoja compuesta, un disco fonográfico, cuero artificial, un recipiente de empaquetado, una hoja de cinta adhesiva, un vestido, un revestimiento, o una fibra para tejido.

Además de las aplicaciones mencionadas anteriormente, las mezclas de ésteres de ácidos policarboxílicos alicíclicos correspondientes a la invención pueden emplearse como componente de aceites lubricantes, como ingrediente de fluidos refrigerantes y líquidos para trabajo de metales.

Los ejemplos siguientes deben ilustrar la invención, sin limitar el campo de protección definido por las reivindicaciones de patente.

Analítica

La relación de diéster de ácido 1,2-ciclohexanocarboxílico cis y trans se determinó por espectroscopia ^{1}H-NMR.

Aparatos de medida

Aparato de medida:	Espectrómetro NMR Avance DPX-360 de la firma Brucker
Frecuencia de medida:	360 MHz
Cabezal de muestra:	Cabezal de muestra QNP, 5 nm
Disolvente:	$CDCl_3$ (grado de deuterización 99,8%)
Estándar:	Tetrametilsilano (TMS)
Temperatura de medida:	303 K
Número de escaneos:	32
Retardo:	1 s
Tiempo de adquisición:	4,4 s
Anchura espectral:	7440,5 Hz
Angulo de pulsación:	30º
Duración de pulsación:	3,2 μs

Para el registro de los espectros ^{1}H-NMR se disolvieron p.ej. aprox. 20 mg de la muestra en aprox. 0,6 ml de $CDCl_3$ (con 1% en peso de TMS). Los espectros se registraron en las condiciones arriba mencionadas y se referenciaron a TMS = 0 ppm.

En los espectros ^{1}H-NMR obtenidos podían diferenciarse las señales de metino de los hexahidroftalatos de dialquilo cis y trans con los desplazamientos químicos de aprox. 2,8 ppm o 2,6 ppm. En este caso, la señal desplazada al campo más bajo (valor ppm mayor) correspondía al compuesto cis. Para la cuantificación de los isómeros se determinaron las integrales desde 3,0 ppm a 2,7(2) ppm y desde 2,7(2) ppm a 2,5 ppm, donde la separación de ambas integrales se realizó en el punto medio entre las señales. A partir de las relaciones de intensidad pudo determinarse la relación de las estructuras de ambos isómeros.

Se empleó el catalizador comercial H10126rs, producido por Degussa AG. Sus propiedades se describen por el fabricante como sigue:

p (Ni)	:	aprox. 32%
p (ZnO)	:	aprox. 30%
p (SiO_2)	:	aprox. 24%
Forma	:	Tabletas
Densidad a granel	:	aprox. 1,00 g/cm^3
Volumen específico de poros	:	aprox. 0,4 cm^3/g
Superficie BET	:	aprox. 160 m^2/g

Prescripción de activación para la reducción de la forma oxidada de H10126

El lecho del catalizador se calentó en corriente de nitrógeno hasta 250ºC. Después que el contenido de O_2 en el gas de partida se hubo reducido por debajo de 0,2%, se alimentó lentamente hidrógeno hasta una concentración inicial de 5% en volumen. La temperatura en el relleno de catalizador se elevó luego a aprox. 25ºC/h hasta 350ºC. Después que remitió la formación de agua producida por la reducción, la concentración de hidrógeno se elevó poco a poco hasta 100%. La temperatura de 300-350ºC se mantuvo todavía durante 36 horas en la corriente de hidrógeno. Durante la fase principal de la reducción, el átomo de hidrógeno (sic) alcanzó 500 Nl/l/h. La activación se realizó a la presión normal.

Ejemplo 1

Se cargaron inicialmente 82 g del catalizador Ni/Zn H10126 en un cesto de catalizador, se redujeron cuidadosamente en un reactor de presión de 600 ml de acuerdo con los datos del fabricante en la corriente de hidrógeno y se mezclaron luego con 590 g de ftalato de diisononilo líquido (*Vestinol 9*). La hidrogenación del DINP se realizó con hidrógeno puro a una presión de 200 bar y a una temperatura de 120ºC. Después de hidrogenación de la materia prima, se expandió el reactor y se analizó la mezcla de reacción. La conversión de DINP alcanzó en seguida 99,9%: el rendimiento de éster di(isononílico) del ácido ciclohexano-1,2-dicarboxílico (DINCH) alcanzó 99,8%, siendo la proporción de los compuestos cis 84% (determinada por ^{1}H-NMR).

Análogamente al Ejemplo 1 se realizaron otros ensayos de hidrogenación con el mismo catalizador. Se modificaron las presiones y las temperaturas. Como materiales de partida se emplearon ftalato de diisononilo (Vestinol 9) y ftalato de di(2-etilhexilo) (DOP). Los ensayos se recopilaron en las Tablas siguientes.

Ejemplo	Material de partida	Presión (bar)	Temperatura (ºC)	Rendimiento (%)	Proporción de cis (%)
1	Vestinol 9	200	120	>99,8	84
2	Vestinol 9	200	200	>99,9	78
3	Vestinol 9	50	200	99,8	74
4	DOP	50	200	>99,9	71

REIVINDICACIONES

1. Mezcla de ésteres de ácidos policarboxílicos alicíclicos que comprenden los isómeros de los ésteres de ácido 1,2-ciclohexanodicarboxílico, que contienen al menos dos isómeros en lo que respecta a la posición de los grupos éster en el sistema de anillos,

caracterizada porque

la proporción de los isómeros trans es superior a 10% molar.

2. Mezcla de ésteres de ácidos policarboxílicos alicíclicos según la reivindicación 1,

caracterizada porque,

los componentes alcohol de los ésteres de ácidos policarboxílicos son grupos alcoxialquilo, cicloalquilo, y/o alquilo con 1 a 25 átomos de carbono, ramificados o no ramificados, iguales o diferentes en cada caso.

3. Proceso para la producción de mezclas de ésteres de ácidos policarboxílicos alicíclicos según la reivindicación 1 ó 2,

caracterizado porque,

la mezcla de ésteres de ácidos policarboxílicos alicíclicos se produce por hidrogenación de los ésteres de ácidos policarboxílicos aromáticos respectivos.

4. Proceso según la reivindicación 3,

caracterizado porque,

la hidrogenación de los ésteres de ácidos policarboxílicos aromáticos se realiza sobre un catalizador, que contiene al menos un metal de la tríada hierro, cobalto, níquel, junto con al menos un metal de los grupos secundarios II, III, IV, V y/o VI del Sistema Periódico.

5. Proceso según la reivindicación 4,

caracterizado porque,

la hidrogenación se realiza sobre un catalizador, que contiene al menos níquel junto con cinc y adicionalmente un componente inerte, donde como ácido policarboxílico aromático o sus derivados se emplean los ésteres alquílico, cicloalquílico, o alcoxialquílico del ácido 1,2-bencenodicarboxílico.

6. Proceso según la reivindicación 5,

caracterizado porque,

el componente inerte contiene al menos un metal del grupo Al, Mg, Ti, Zr y/o Si en forma de los óxidos y/u óxidos mixtos.

7. Proceso según cualquiera de las reivindicaciones 5 ó 6,

caracterizado porque,

el contenido de níquel en el catalizador está comprendido entre 1 y 60% en peso.

8. Proceso según cualquiera de las reivindicaciones 3 a 7,

caracterizado porque,

los componentes alcohol de los ésteres de ácidos policarboxílicos son grupos alcoxialquilo, cicloalquilo, y/o alquilo que tienen 1 a 25 átomos de carbono, ramificados o no ramificados, en cada caso iguales o diferentes.

9. Proceso según cualquiera de las reivindicaciones 3 a 8,

caracterizado porque,

el éster dinonílico de ácido ftálico o una mezcla de ésteres dinonílicos de ácido ftálico isómeros se hidrogena para dar una mezcla isómera de ésteres dinonílicos de ácido ciclohexanodicarboxílico.

10. Proceso según cualquiera de las reivindicaciones 3 a 8,

caracterizado porque,

el éster decílico de ácido ftálico o una mezcla de ésteres decílicos de ácido ftálico isómeros se hidrogena para dar una mezcla isómera de ésteres didecílicos de ácido ciclohexanodicarboxílico.

11. Proceso según cualquiera de las reivindicaciones 3 a 8,

caracterizado porque,

el éster di(octílico) de ácido ftálico o una mezcla de ésteres di(octílicos) de ácido ftálico isómeros se hidrogena para dar una mezcla isómera de ésteres di(octílicos) de ácido ciclohexanodicarboxílico.

12. Proceso según cualquiera de las reivindicaciones 3 a 11, **caracterizado** porque,

las mezclas hidrogenadas contienen una proporción superior a 10% molar de los isómeros trans en el anillo de ciclohexano con respecto a la posición de los grupos carboxilo.

13. Utilización de las mezclas de ésteres de ácidos policarboxílicos alicíclicos de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 ó 2, como plastificantes en materias plásticas.

14. Mezclas de materias plásticas y de la mezcla de ésteres de ácidos policarboxílicos alicíclicos según cualquiera de las reivindicaciones 1 ó 2.

15. Mezclas según la reivindicación 14,

caracterizadas porque,

la proporción de los ésteres de ácidos policarboxílicos alicíclicos en la mezcla asciende al menos a 5% en peso.