

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 433 193**

51 Int. Cl.:

C07C 1/00 (2006.01)

C07C 67/303 (2006.01)

C07C 69/75 (2006.01)

C08K 5/12 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **30.08.2002** **E 02800003 (2)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **14.08.2013** **EP 1465848**

54 Título: **Mezcla de ésteres de ácidos policarboxílicos alicíclicos con una alta proporción del isómero cis**

30 Prioridad:

24.09.2001 DE 10146848

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:

09.12.2013

73 Titular/es:

EVONIK DEGUSSA GMBH (100.0%)
Rellinghauser Strasse 1-11
45128 Essen, DE

72 Inventor/es:

BÜSCHKEN, WILFRIED;
GRASS, MICHAEL;
KAIZIK, ALFRED;
MASCHMEYER, DIETRICH;
TUCHLENSKI, AXEL y
NIERLICH, FRANZ

74 Agente/Representante:

LEHMANN NOVO, María Isabel

ES 2 433 193 T3

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).

DESCRIPCIÓN

Mezcla de ésteres de ácidos policarboxílicos alicíclicos con una alta proporción del isómero cis

5 El presente invento se refiere a un procedimiento para la preparación de unas mezclas de ésteres de ácidos policarboxílicos alicíclicos con una alta proporción del isómero cis, de acuerdo con la reivindicación 1.

10 Ciertos ésteres de ácidos policarboxílicos alicíclicos, tales como, por ejemplo, los ésteres del ácido ciclohexano-1,2-dicarboxílico, se emplean como componentes de aceites lubricantes y como agentes auxiliares en el tratamiento de metales. Además, ellos encuentran utilización como agentes plastificantes para poliolefinas.

15 Para la plastificación de los PVC (= polímeros de poli(cloruro de vinilo)) hoy en día se utilizan predominantemente ciertos ésteres del ácido ftálico, tales como por ejemplo los ésteres dibutílico, dioctílico, dinonílico o didecílico. Puesto que en los últimos tiempos estos ftalatos han sido designados como nocivos para la salud, se debe temer que pudiera ser restringido su empleo en materiales sintéticos. Ciertos ésteres de ácidos policarboxílicos alicíclicos, algunos de los cuales ya se han descrito en la bibliografía como agentes plastificantes para diferentes materiales sintéticos, podrían encontrar utilización entonces como sustancias sustitutivas apropiadas, si bien con un perfil de utilidades algo diferente.

20 En la mayor parte de los casos, la vía más rentable para la preparación de ésteres de ácidos policarboxílicos alicíclicos es la hidrogenación en el núcleo de los correspondientes ésteres de ácidos policarboxílicos aromáticos, por ejemplo de los ftalatos antes mencionados. Para esto ya se han conocido algunos procedimientos:

25 En los documentos de patentes de los EE.UU. US 5 286 898 y US 5 319 129 se describen unos procedimientos, con los que se pueden hidrogenar tereftalatos de dimetilo en presencia de unos catalizadores de Pd soportados, los cuales están dopados con Ni, Pt y/o Ru, a unas temperaturas mayores o iguales que 140 °C y a una presión comprendida entre 50 y 170 bares, para formar el correspondiente hexahidro-tereftalato de dimetilo.

30 En el documento de patente alemana DE 28 23 165, ciertos ésteres de ácidos carboxílicos aromáticos se hidrogenan en presencia de unos catalizadores de Ni, Ru, Rh y/o Pd soportados, para dar los correspondientes ésteres de ácidos carboxílicos alicíclicos, a 70 hasta 250 °C y a 30 hasta 200 bares. El documento US 3 027 398 divulga la hidrogenación del tereftalato de dimetilo en presencia de unos catalizadores de Ru soportados, a 110 hasta 140 °C y a 35 hasta 105 bares.

35 En el documento de solicitud de patente internacional WO 00/78704 se divulga un procedimiento para la hidrogenación de ésteres de ácidos benceno-policarboxílicos para dar los correspondientes compuestos alicíclicos. En este caso, se emplean unos catalizadores con soporte, que contienen un metal del VIII subgrupo a solas o en común con por lo menos un metal del subgrupo I o VII del sistema periódico de los elementos químicos, y que tienen un 50 % de macroporos. Como metal preferido del VIII subgrupo se emplea rutenio.

40 En el caso de la hidrogenación en el núcleo de unos ésteres de ácidos policarboxílicos aromáticos, pueden resultar por lo menos dos isómeros en lo que se refiere al sistema anular y a las funciones de ésteres.

45 Por ejemplo, en el caso de la hidrogenación de unos diésteres del ácido ftálico (ésteres del ácido 1,2-benceno-dicarboxílico), los productos son unos diésteres de los ácidos cis- y/o trans-ciclohexano-1,2-dicarboxílicos. En este caso, por el concepto de "cis-diéster" se entiende el isómero, en el que uno de los grupos de éster está orientado axialmente (a) y el otro está orientado ecuatorialmente (e). Por el concepto de "compuesto trans" se ha de entender el isómero, en el que los dos grupos de éster están orientados o bien axialmente (a,a) o ecuatorialmente (e,e).

50 En el caso de la hidrogenación de unos diésteres del ácido isoftálico (diésteres del ácido 1,3-benceno-dicarboxílico) pueden resultar unos diésteres de los ácidos cis- y trans-1,3-ciclohexano-dicarboxílicos. En el caso del compuesto cis, los grupos de éster están orientados o bien de una manera axial-axial (a, a) o ecuatorial-ecuatorial (e, e). En el caso del compuesto trans, uno de los grupos de éster está orientado axialmente y el otro está orientado ecuatorialmente.

55 En el caso de la hidrogenación de unos diésteres del ácido tereftálico (diésteres del ácido 1,4-benceno-dicarboxílico) pueden resultar unos diésteres de los ácidos cis- y trans-1,4-ciclohexano-dicarboxílicos. En este contexto, en el caso del compuesto cis, un grupo de éster está orientado axialmente y el otro está orientado ecuatorialmente (a, e). En el caso del compuesto trans, los dos grupos de éster están orientados o bien axialmente (a, a) o ecuatorialmente (e, e).

60 En el caso de unos ésteres de ácidos policarboxílicos alicíclicos con más de dos sustituyentes en el mismo sistema anular, cada sustituyente puede tener la configuración cis o trans con respecto a otro sustituyente. En el sentido del presente invento, todos los compuestos, en cuyos casos la mayor parte de los grupos de éster están configurados trans unos con respecto a otros, independientemente de las otras configuraciones de los sustituyentes unos con respecto a otros, se han de considerar como compuestos trans.

Acerca de la configuración de los productos que resultan en el caso de la hidrogenación en el núcleo de ésteres de ácidos policarboxílicos aromáticos, en la bibliografía sólo se encuentran unas pocas e incompletas informaciones.

Por ejemplo, de acuerdo con el documento US 3 027 165, en el caso de la hidrogenación del tereftalato de dimetilo en presencia de un catalizador de rutenio resulta una mezcla a base de los ésteres dimetílicos de los ácidos cis- y trans-1,4-ciclohexano-dicarboxílico con un punto de fusión situado por debajo de 20 °C. Es conocido el hecho de que el punto de fusión del trans-diéster es de 70 °C y el del cis-diéster es de 7 °C. En el caso de suponerse el usual comportamiento de fusión (no hay ninguna formación de cristales mixtos), es decir que, partiendo de un isómero puro, en el caso de la adición del otro isómero, el punto de fusión de la mezcla disminuirá durante tanto tiempo hasta que se haya alcanzado el punto eutéctico, entonces se puede estimar que la mezcla de hidrogenación se compone predominantemente del éster dimetílico del ácido 1,4-ciclohexano-dicarboxílico.

S. Siegel y G. McCaleb en JACS, 81, 1959, páginas 3.655-3.658 describen la hidrogenación de ésteres dimetílicos de ácido ftálico en presencia de un polvo de óxido de platino suspendido en ácido acético glacial. Se obtuvieron, independientemente de la presión y de la concentración, unas mezclas de los correspondientes derivados del ácido ciclohexanoico con una proporción del isómero cis de prácticamente 100 % en moles. Los rendimientos de los ésteres aislados no se mencionan. Este método de hidrogenación tiene algunas desventajas: El catalizador tiene que ser separado desde la mezcla de hidrogenación, siendo inevitables, conforme a la experiencia, unas pérdidas de catalizador. El disolvente utilizado, ácido acético glacial, es muy corrosivo y requiere por lo tanto unos equipos a base de unos materiales de alto valor. Además, el ácido acético glacial, a base del cual el material descargado de la hidrogenación se compone en un 80 hasta 90 %, tiene que ser separado desde el producto diana.

Por lo tanto, la preparación de ésteres dimetílicos de ácidos ciclohexano-dicarboxílicos con una alta proporción del isómero cis es conocida. Sin embargo, a partir de esta publicación no se puede deducir si mediante el método publicado u mediante otro método distinto también son accesibles otros ésteres de ácidos carboxílicos con una alta proporción del isómero cis.

Si los catalizadores que contienen rutenio, divulgados en el documento WO 00/78704, se emplean para la hidrogenación de ftalatos de diisoonilo, entonces se obtiene una mezcla de productos con aproximadamente 93 % en moles del isómero cis y de una manera correspondiente 7 % en moles del isómero trans.

Por lo tanto, no se conocen unas mezclas de ésteres de ácidos policarboxílicos alicíclicos con una proporción del o de los isómero(s) cis de por encima de 93 % en moles, con la excepción de los ésteres metílicos de ácidos ciclohexano-dicarboxílicos.

Por lo tanto, era una misión del invento preparar tales mezclas y ensayarlas en cuanto a su utilización como un agente plastificante para materiales sintéticos.

Las mezclas de ésteres de ácidos policarboxílicos, preparadas de acuerdo con la reivindicación 1, son por lo tanto unas mezclas de ésteres de ácidos policarboxílicos alicíclicos, con la excepción de unos ésteres metílicos de ácidos ciclohexano-dicarboxílicos, que contienen por lo menos dos isómeros en relación con la posición de los grupos de éster en el sistema anular, siendo la proporción de los isómeros cis de más que 93 % en moles.

La preparación de las mezclas conformes al invento se efectúa de manera preferida por hidrogenación de los correspondientes ésteres de ácidos policarboxílicos aromáticos. Para esto se puede emplear un catalizador, que contiene por lo menos un metal noble del VIII subgrupo del sistema periódico de los elementos y por lo menos un metal del II subgrupo del sistema periódico.

Otro objeto del presente invento es un procedimiento para la preparación de unas mezclas de ésteres de ácidos policarboxílicos alicíclicos, que tienen por lo menos dos isómeros en relación con la posición de los grupos de éster en el sistema anular y que tienen una proporción del isómero cis de más que 93 % en moles, por hidrogenación catalítica de los correspondientes ésteres de ácidos policarboxílicos aromáticos, conteniendo el catalizador por lo menos un metal noble del VIII subgrupo (rutenio, rodio, paladio, osmio, iridio, platino) y por lo menos un metal del II subgrupo del sistema periódico.

Entre los metales nobles antes mencionados se prefieren el rutenio y muy especialmente el paladio. Como metal preferido del II subgrupo del sistema periódico se emplea el zinc.

Junto a los mencionados metales nobles y al zinc, todos los catalizadores empleados en el procedimiento conforme al invento pueden contener adicionalmente unos soportes inertes, que se componen p.ej. de los metales aluminio, magnesio, titanio, zirconio y/o silicio, en forma de un óxido o de un óxido mixto. Opcionalmente, los catalizadores pueden contener también ciertas sales de los metales de soporte mencionados, tales como, por ejemplo, unos sulfatos y/o fosfatos. Además, los catalizadores empleados conforme al invento pueden comprender unos agentes auxiliares de la elaboración y de la conformación tales como, por ejemplo, un grafito.

Las composiciones indicadas en lo sucesivo se refieren a los catalizadores reducidos.

El contenido de metales nobles de los catalizadores (calculado como un metal) se sitúa en el intervalo de 0,1 a 10 % en masa, en particular en el intervalo de 0,5 a 5 % en masa, y muy especialmente entre 1 y 3 % en masa.

- 5 El contenido de los catalizadores de los metales del II subgrupo, p.ej. de zinc, (calculado como un óxido) es de 3 a 70 % en masa, en particular de 10 a 50 % en masa, y de una manera muy especialmente preferida de 20 a 30 % en masa.

- 10 En el procedimiento conforme al invento se emplean de una manera especialmente preferida unos catalizadores, que contienen el metal noble en una forma activa, reducida, por lo menos parcialmente en la etapa de oxidación 0 y el zinc de manera preferida en la etapa de oxidación +2.

- 15 Los catalizadores se preparan según unos procedimientos en sí conocidos, p.ej. por precipitación de unos carbonatos, por impregnación de unos soportes previamente producidos o por mezcla de unos compuestos precursores, así como mediante por subsiguiente calcinación.

- 20 Los catalizadores se llevan convenientemente a una forma, que al realizar la hidrogenación ofrezca una pequeña resistencia a la circulación, tal como, por ejemplo, a la de tabletas, cilindros, materiales extrudidos en forma de cordón o anillos.

- 25 En el procedimiento conforme al invento, la hidrogenación se lleva a cabo de manera preferida en una fase líquida. La hidrogenación se puede llevar a cabo de una manera continua o discontinua, en presencia de unos catalizadores suspendidos o troceados, dispuestos en un lecho fijo. En el procedimiento conforme al invento, se prefiere una hidrogenación continua en presencia de un catalizador dispuesto en un lecho fijo, en cuyo caso en ciertas condiciones de reacción, la fase de producto y educto se encuentra principalmente en el estado líquido.

- 30 Cuando la hidrogenación se lleva a cabo de una manera continua en presencia de un catalizador dispuesto en un lecho fijo, es conveniente transformar el catalizador, antes de la hidrogenación, en la forma activa. Esto se puede realizar por reducción del catalizador con unos gases que contienen hidrógeno, según un programa de temperaturas. En este caso, la reducción se puede llevar a cabo eventualmente en presencia de una fase líquida, que circula por encima del catalizador. Como fase líquida se puede emplear en este caso un disolvente o el producto de la hidrogenación.

- 35 Para el procedimiento conforme al invento se pueden escoger diferentes variantes de procedimiento. Él se puede llevar a cabo de una manera adiabática, politrópica o prácticamente isotérmica, es decir con un aumento de la temperatura que típicamente es más pequeño que 10 °C, en una o varias etapas. En el último caso, todos los reactores, convenientemente unos reactores tubulares, se pueden hacer funcionar de una manera adiabática o prácticamente isotérmica, así como se pueden hacer funcionar uno o varios de ellos de una manera adiabática y los otros de una manera prácticamente isotérmica. Además, es posible hidrogenar los ésteres de ácidos policarboxílicos aromáticos en paso directo o mediando devolución del producto.

- 45 El procedimiento conforme al invento se lleva a cabo en isocorriente en una fase mixta líquida/gaseosa o en una fase líquida, en unos reactores de tres fases, siendo distribuido el gas de hidrogenación de un modo en sí conocido en la corriente líquida de educto y producto. Con el interés de obtener una distribución uniforme del líquido, una evacuación mejorada del calor de reacción y un alto rendimiento de espacio-tiempo, los reactores se hacen funcionar de manera preferida con unas altas cargas de líquido de 15 a 120, en particular de 25 a 80 m³ por m² de diámetro del reactor vacío y por hora. Si un reactor se hace funcionar en paso directo, entonces la carga específica del catalizador (LHSV acrónimo de Liquid Hourly Spatial Velocity = velocidad espacial horaria de líquido) puede adoptar unos valores comprendidos entre 0,1 y 10 h⁻¹.

- 50 La hidrogenación se puede llevar a cabo en ausencia o de manera preferida en presencia de un disolvente. Como disolventes se pueden emplear todos los líquidos, que forman una solución homogénea con el educto y el producto, que en las condiciones de hidrogenación se comportan de un modo inerte y que se pueden separar fácilmente con respecto del producto. El disolvente puede ser también una mezcla de varias sustancias y puede contener eventualmente agua.

- 55 Por ejemplo, se pueden emplear las siguientes sustancias como disolventes:

- 60 Unos éteres de cadenas lineales o cíclicas, tales como, por ejemplo, tetrahidrofurano o dioxano, así como unos alcoholes alifáticos, en los que el radical alquilo tiene de 1 hasta 13 átomos de carbono.

- 60 Unos alcoholes utilizables de manera preferida son isopropanol, n-butanol, isobutanol, n-pentanol, 2-etil-hexanol, los nonanoles, mezclas técnicas de nonanoles, un decanol, mezclas técnicas de decanoles y tridecanoles.

- 65 En el caso del empleo de alcoholes como disolventes, puede ser conveniente utilizar aquel alcohol o aquella mezcla de alcoholes que hubiera resultado al realizar la saponificación del producto. De esta manera se excluiría la formación de productos secundarios por transesterificación. Otro disolvente preferido es el producto de la

hidrogenación propiamente dicho.

Mediante la utilización de un disolvente, se puede limitar la concentración de compuestos aromáticos en la fracción de entrada en el reactor, con lo que se puede conseguir un mejor control de las temperaturas en el reactor. Esto puede tener como consecuencia una minimización de las reacciones secundarias y por consiguiente una elevación del rendimiento de producto. De manera preferida, el contenido de compuestos aromáticos en la fracción de entrada en el reactor está situado entre 1 y 35 %, en particular entre 5 y 25 %. El deseado intervalo de concentraciones se puede ajustar, en el caso de unos reactores, que se hacen trabajar en el modo de funcionamiento de bucle, por medio de la relación de circulación (relación cuantitativa de la fracción de salida de la hidrogenación devuelta al educto).

El procedimiento conforme al invento se lleva a cabo de manera preferida en un intervalo de presiones de 3 a 300 bares, en particular de 15 a 200 bares, de una manera muy especialmente preferida entre 50 y 200 bares. Las temperaturas de hidrogenación se sitúan entre 50 y 220, en particular entre 100 y 200 °C.

Como gases de hidrogenación se pueden emplear unas arbitrarias mezclas gaseosas que contienen hidrógeno, que no contienen ninguna cantidad nociva de venenos de catalizadores, tales como por ejemplo monóxido de carbono o sulfuro de hidrógeno. Los componentes de gases inertes pueden ser por ejemplo nitrógeno o metano. De manera preferida, se emplea hidrógeno en una pureza mayor que 95 %, en particular mayor que 98 %.

De acuerdo con el procedimiento conforme al invento, se pueden convertir químicamente unos ácidos policarboxílicos aromáticos o sus derivados, en particular sus ésteres alquílicos, para dar los correspondientes compuestos de ácidos policarboxílicos alicíclicos. En este caso, se pueden hidrogenar tanto unos ésteres completos así como también unos ésteres parciales. Por el concepto de "un éster completo" se entiende un compuesto, en el que están esterificados todos los grupos de ácidos. Los ésteres parciales son unos compuestos con por lo menos un grupo de ácido libre (o eventualmente con un grupo de anhídrido) y por lo menos un grupo de éster.

Los ésteres de ácidos policarboxílicos preparados conforme al invento contienen de manera preferida 2, 3 ó 4 funciones de ésteres.

Los ésteres de ácidos policarboxílicos utilizados en el procedimiento conforme al invento son de manera preferida unos ésteres de ácidos benceno-, difenil-, naftaleno- y/o antraceno-policarboxílicos. Los ésteres de ácidos policarboxílicos alicíclicos, obtenidos de esta manera, se componen de uno o varios anillos de C₆, eventualmente unidos mediante un enlace C-C o condensados. Opcionalmente se pueden emplear también unos ésteres de ácidos policarboxílicos con un entramado fundamental de óxido de difenilo.

El componente alcohólico de los ésteres de ácidos policarboxílicos se compone preferiblemente de grupos alquilo, cicloalquilo o alcoxialquilo, ramificados o sin ramificar, con 1 - 25 átomos de carbono. Éstos pueden ser iguales o diferentes en una molécula de un éster de un ácido policarboxílico, es decir que ellos pueden poseer unos isómeros o unas longitudes de cadena iguales o diferentes.

En una forma preferida de realización, el presente invento se refiere a un procedimiento para la hidrogenación de los ésteres de los ácidos 1,2-, 1,3- o 1,4-benceno-dicarboxílicos, y/o de los ésteres de los ácidos 1,2,3-, 1,2,4-, 1,3,5-benceno-tricarboxílicos, es decir las mezclas conformes al invento contienen los isómeros de los ésteres de los ácidos 1,2-, 1,3- o 1,4-ciclohexano-dicarboxílicos o de los ésteres de los ácidos 1,2,3-, 1,3,5- o 1,2,4-ciclohexano-tricarboxílicos.

En el procedimiento conforme al invento se pueden emplear unos ésteres de los siguientes ácidos carboxílicos aromáticos:

ácido 1,2-naftaleno-dicarboxílico, ácido 1,3-naftaleno-dicarboxílico, ácido 1,4-naftaleno-dicarboxílico, ácido 1,5-naftaleno-dicarboxílico, ácido 1,6-naftaleno-dicarboxílico, ácido 1,7-naftaleno-dicarboxílico, ácido 1,8-naftaleno-dicarboxílico, 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 trimésico) y ácido benceno-1,2,3,4-tetracarboxílico. Además, se pueden emplear unos ácidos, que resultan a partir de los mencionados ácidos mediante la sustitución de uno o varios de los átomos de hidrógeno que están unidos al núcleo aromático, por grupos alquilo, cicloalquilo o alcoxialquilo.

Es posible emplear ésteres alquílicos, cicloalquílicos así como alcoxialquílicos p.ej. de los ácidos antes mencionados, comprendiendo estos radicales, independientemente unos de otros, de 1 hasta 25, en particular de 3 hasta 15, muy especialmente de 8 hasta 13 átomos de C, en particular 9 átomos de C. Estos radicales pueden ser lineales o ramificados. Si un producto empleado tiene más de un grupo éster, entonces estos radicales pueden ser iguales o diferentes.

En el procedimiento conforme al invento, como ésteres de un ácido policarboxílico aromático se pueden emplear, por ejemplo, los siguientes compuestos:

Éster monometílico del ácido tereftálico, éster dimetílico del ácido tereftálico, éster dietílico del ácido tereftálico, éster di-n-propílico del ácido tereftálico, éster dibutílico del ácido tereftálico, éster diisobutílico del ácido tereftálico, éster di-terc.-butílico del ácido tereftálico, éster monoglicólico del ácido tereftálico, éster diglicólico del ácido tereftálico, éster n-octílico del ácido tereftálico, éster diisooctílico del ácido tereftálico, éster di-2-etil-hexílico del ácido tereftálico, éster di-n-nonílico del ácido tereftálico, éster diisononílico del ácido tereftálico, éster di-n-decílico del ácido tereftálico, éster di-n-undecílico del ácido tereftálico, éster diisodecílico del ácido tereftálico, éster diisododecílico del ácido tereftálico, éster di-tridecílico del ácido tereftálico, éster di-n-octadecílico del ácido tereftálico, éster diisooctadecílico del ácido tereftálico, éster di-n-eicosílico del ácido tereftálico, éster monociclohexílico del ácido tereftálico, éster monometílico del ácido ftálico, éster dimetílico del ácido ftálico, éster di-n-propílico del ácido ftálico, éster di-n-butílico del ácido ftálico, éster diisobutílico del ácido ftálico, éster di-terc.-butílico del ácido ftálico, éster monoglicólico del ácido ftálico, éster diglicólico del ácido ftálico, éster di-n-octílico del ácido ftálico, éster diisooctílico del ácido ftálico, éster di-2-etil-hexílico del ácido ftálico, éster di-n-nonílico del ácido ftálico, éster diisononílico del ácido ftálico, éster di-n-decílico del ácido ftálico, éster di-(2-propil-heptílico) del ácido ftálico, éster diisodecílico del ácido ftálico, éster di-n-undecílico del ácido ftálico, éster diisoundecílico del ácido ftálico, éster di-tridecílico del ácido ftálico, éster di-n-octadecílico del ácido ftálico, éster diisooctadecílico del ácido ftálico, éster di-n-eicosílico del ácido ftálico, éster monociclohexílico del ácido ftálico, éster diciclohexílico del ácido ftálico, éster monometílico del ácido isoftálico, éster dimetílico del ácido isoftálico, éster dietílico del ácido isoftálico, éster di-n-propílico del ácido isoftálico, éster di-n-butílico del ácido isoftálico, éster diisobutílico del ácido isoftálico, éster di-terc.-butílico del ácido isoftálico, éster monoglicólico del ácido isoftálico, éster diglicólico del ácido isoftálico, éster di-n-octílico del ácido isoftálico, éster diisooctílico del ácido isoftálico, éster di-2-etil-hexílico del ácido isoftálico, éster di-n-nonílico del ácido isoftálico, éster diisononílico del ácido isoftálico, éster di-n-decílico del ácido isoftálico, éster diisodecílico del ácido isoftálico, éster di-n-undecílico del ácido isoftálico, éster diisododecílico del ácido isoftálico, éster di-n-dodecílico del ácido isoftálico, éster di-tridecílico del ácido isoftálico, éster di-n-octadecílico del ácido isoftálico, éster diisooctadecílico del ácido isoftálico, éster di-n-eicosílico del ácido isoftálico y éster monociclohexílico del ácido isoftálico.

También se pueden emplear unas mezclas de dos o más ésteres de ácidos policarboxílicos. Tales mezclas se pueden obtener por ejemplo por las siguientes vías:

- un ácido policarboxílico se esterifica parcialmente con un alcohol, de una manera tal que se presenten unos juntos a otros unos ésteres completos y parciales.
- una mezcla de por lo menos dos ácidos carboxílicos se esterifica con un alcohol, resultando una mezcla de por lo menos dos ésteres completos.
- un ácido policarboxílico se reúne con una mezcla de alcoholes, pudiendo resultar una mezcla de muchos ésteres completos.
- además, un ácido policarboxílico se puede esterificar parcialmente con una mezcla de alcoholes.
- además, una mezcla de por lo menos dos ácidos carboxílicos se puede esterificar parcialmente con una mezcla de alcoholes.
- además, una mezcla de por lo menos dos ácidos policarboxílicos se puede esterificar parcialmente con una mezcla de alcoholes.

En el caso de las reacciones a) hasta f), en lugar de los ácidos policarboxílicos, se pueden emplear también los correspondientes anhídridos.

A gran escala técnica, unos ésteres aromáticos, en particular los ésteres completos, se preparan por la vía c), frecuentemente a partir de mezclas de alcoholes.

Unas correspondientes mezclas de alcoholes son, por ejemplo:

Unas mezclas de alcoholes de C₅, preparadas a partir de butenos lineales por hidroformilación y subsiguiente hidrogenación;

Unas mezclas de alcoholes de C₅, preparadas a partir de mezclas de butenos, que contienen butenos lineales e isobuteno, por hidroformilación y subsiguiente hidrogenación;

Unas mezclas de alcoholes de C₆, preparadas a partir de un penteno o de una mezcla de dos o más pentenos, por hidroformilación y subsiguiente hidrogenación;

Unas mezclas de alcoholes de C₇, preparadas a partir de trietileno o dipropeno o de un isómero de hexeno o de otra mezcla de isómeros de hexeno, por hidroformilación y subsiguiente hidrogenación;

Unas mezclas de alcoholes de C₈, tales como 2-etil-hexanol (2 isómeros), preparadas por condensación aldólica de n-butilaldehído y subsiguiente hidrogenación;

Unas mezclas de alcoholes de C₉, preparadas a partir de unas olefinas de C₄ por dimerización, hidroformilación e hidrogenación. En este caso, para la preparación de los alcoholes de C₉ se puede partir de isobuteno o de una mezcla de butenos lineales o de unas mezclas con butenos lineales e isobuteno. Las olefinas de C₄ pueden ser dimerizadas con ayuda de diferentes catalizadores, tales como por ejemplo ácidos protónicos, zeolitas, compuestos de níquel orgánicos metálicos o unos catalizadores sólidos que contienen níquel. La hidroformilación de las mezclas de olefinas de C₈ puede efectuarse con ayuda de unos catalizadores de rodio o cobalto. Existe por lo tanto un gran número de mezclas técnicas de alcoholes de C₉.

Unas mezclas de alcoholes de C₁₀, preparadas a partir de tripropileno por hidroformilación y subsiguiente hidrogenación; 2-propil-heptanol (2 isómeros), que se prepara por condensación aldólica de valeraldehído y subsiguiente hidrogenación;

Unas mezclas de alcoholes de C₁₀, preparadas a partir de una mezcla de por lo menos dos aldehídos de C₅ por condensación aldólica y subsiguiente hidrogenación;
Unas mezclas de alcoholes de C₁₃, preparadas a partir de hexaetileno, tetrapropileno o tributeno por hidroformilación y subsiguiente hidrogenación.

Otras mezclas de alcoholes se pueden obtener por hidroformilación y subsiguiente hidrogenación a partir de olefinas o respectivamente de mezclas de olefinas, que resultan por ejemplo en los casos de las síntesis de Fischer-Tropsch, en los casos de unas deshidrogenaciones de hidrocarburos, de reacciones de metátesis, en el caso del procedimiento de un polígrafo u otros procesos técnicos.

Además de esto, también unas mezclas de olefinas con unas olefinas que tienen diversos números de C, se pueden emplear para la preparación de mezclas de alcoholes.

En el procedimiento conforme al invento, se pueden emplear todas las mezclas de ésteres, que se preparan a partir de ácidos carboxílicos aromáticos y de las mezclas de alcoholes que más arriba se han mencionado. Conforme al invento, se emplean de manera preferida ciertos ésteres, que se preparan a partir del ácido ftálico o del anhídrido de ácido ftálico y de una mezcla de alcoholes isómeros con 6 hasta 13 átomos de C.

Ejemplos de ftalatos técnicos, que se pueden emplear en el procedimiento conforme al invento, son los siguientes productos con sus nombres comerciales:

Vestinol C (ftalato de di-n-butilo) (Nº de CAS 84-74-2); Vestinol IB (ftalato de di-i-butilo) (Nº de CAS 84-69-5); Jayflex DINP (Nº de CAS 68515-48-0); Jayflex DIDP (Nº de CAS 68515-49-1); Palatinol 9P (68515-45-7); Vestinol 9 (Nº de CAS 28553-12-0); TOTM (Nº de CAS 3319-31-1); Linplast 68-TM, Palatinol N (Nº de CAS 28553-12-0); Jayflex DHP (Nº de CAS 68515-50-4); Jayflex DIOP (Nº de CAS 27554-26-3); Jayflex UDP (Nº de CAS 68515-47-9); Jayflex DIUP (Nº de CAS 85507-79-5); Jayflex DTDP (Nº de CAS 68515-47-9); Jayflex L9P (Nº de CAS 68515-45-7); Jayflex L911P (Nº de CAS 68515-43-5); Jayflex L11P (Nº de CAS 3648-20-2); Witamol 110 (Nº de CAS 68515-51-5); Witamol 118 (ftalato de di-n-alcilo de C₈-C₁₀) (Nº de CAS 71662-46-9); Unimoll BB (Nº de CAS 85-68-7); Linplast 1012 BP (Nº de CAS 90193-92-3); Linplast 13XP (Nº de CAS 27253-26-5); Linplast 610P (Nº de CAS 68515-51-5); Linplast 68 FP (Nº de CAS 68648-93-1); Linplast 812 HP (Nº de CAS 70693-30-0); Palatinol AH (Nº de CAS 117-81-7); Palatinol 711 (Nº de CAS 68515-42-4); Palatinol 911 (Nº de CAS 68515-43-5); Palatinol 11 (Nº de CAS 3648-20-2); Palatinol Z (Nº de CAS 26761-40-0); Palatinol DIPP (Nº de CAS 84777-06-0); Jayflex 77 (Nº de CAS 71888-89-6); Palatinol 10 P (Nº de CAS 533-54-0); y Vestinol AH (Nº de CAS 117-81-7).

En lo sucesivo se hace referencia a los posibles estereoisómeros del sistema alicíclico, diferenciándose entre las formas trans y cis. Por ejemplo, en el caso de los ésteres del ácido 1,2-ciclohexano-dicarboxílico, tal como ya se ha mencionado, las formas trans son aquellos compuestos, en los cuales los grupos de éster están orientados o bien de una manera axial-axial (a, a) o ecuatorial-ecuatorial (e, e); en el caso de los compuestos cis, un grupo de éster está orientado de una manera axial (a) y el otro está orientado de una manera ecuatorial (e). Para otros ésteres de ácidos policarboxílicos alicíclicos, tal como ya se ha expuesto, en el caso de la diferenciación entre estas dos formas pueden ser válidas otras orientaciones.

En unas variantes especiales del procedimiento conforme al invento se hidrogenan unos ésteres dinonílicos del ácido ftálico o una mezcla a base de ésteres dinonílicos del ácido ftálico isómeros para dar una mezcla de ésteres dinonílicos del ácido 1,2-ciclohexano-dicarboxílico isómeros, con una proporción del/de los isómero(s), que se presenta en la posición cis, en lo que respecta a la posición de los grupos carboxilo en el anillo de ciclohexano, de más que 93 % en moles.

Análogamente, se puede convertir químicamente asimismo un diéster (2-etil-hexílico) del ácido ftálico para dar un éster di-(2-etil-hexílico) del ácido 1,2-ciclohexano-dicarboxílico o un éster di-decílico del ácido ftálico para dar un éster di-decílico del ácido 1,2-ciclohexano-dicarboxílico. En lo que respecta a los isómeros cis/trans es válido lo que se ha expuesto para el éster isononílico.

Las mezclas preparadas conforme al invento contienen por encima de 93 % en moles, referido a la cantidad total del éster, del(de los) compuesto(s) cis. De manera preferida, las mezclas contienen 94 - 100, 95 - 100, 96 - 100, 97 - 100, 98 - 100 o 99 - 100 % en moles del o de los isómero(s) cis.

Otro objeto del presente invento es la utilización de los ésteres de ácidos policarboxílicos alicíclicos conformes al invento o preparados conforme al invento como agentes plastificantes en materiales sintéticos. Unos materiales sintéticos preferidos son unos PVC, unos homo- y copolímeros constituidos sobre la base de etileno, propileno, butadieno, acetato de vinilo, acrilato de glicidilo, metacrilato de glicidilo, acrilatos, acrilatos con ciertos radicales alcilo, que están unidos al átomo de oxígeno del grupo de éster, de unos alcoholes ramificados o sin ramificar, con uno hasta diez átomos de carbono, estireno, acrilonitrilo, y unos homo- o copolímeros de olefinas cíclicas.

Como representantes de los anteriores conjuntos se han de mencionar por ejemplo los siguientes materiales sintéticos:

Unos poliácrilatos con radicales alcilo iguales o diferentes, que tienen de 4 hasta 8 átomos de C, que están unidos al átomo de oxígeno del grupo de éster, en particular con los radicales n-butilo, n-hexilo, n-octilo y 2-etil-hexilo, un

poli(metacrilato), un poli(metacrilato de metilo), copolímeros de acrilato de metilo y acrilato de butilo, copolímeros de metacrilato de metilo y metacrilato de butilo, copolímeros de etileno y acetato de vinilo, un polietileno clorado, un caucho de nitrilo, copolímeros de acrilonitrilo, butadieno y estireno, copolímeros de etileno y propileno, copolímeros de etileno, propileno y un dieno, copolímeros de estireno y acrilonitrilo, un caucho de acrilonitrilo y butadieno, elastómeros de estireno y butadieno, y copolímeros de metacrilato de metilo, estireno y butadieno.

Además de esto, los ésteres de ácidos policarboxílicos alicíclicos conformes al invento se pueden emplear para la modificación de ciertas mezclas de materiales sintéticos, por ejemplo de la mezcla de una poliolefina con una poliamida.

Unas mezclas a base de materiales sintéticos y de los ésteres de ácidos policarboxílicos alicíclicos conformes al invento o preparados conforme al invento son asimismo objeto del presente invento. Unos apropiados materiales sintéticos son los compuestos que ya se han mencionado. Tales mezclas contienen de manera preferida por lo menos 5 % en peso, de manera especialmente preferida 20-80 % en peso, y de manera muy especialmente preferida 30-70 % en peso de los ésteres de ácidos policarboxílicos alicíclicos.

Unas mezclas de materiales sintéticos, en particular de un PVC, que contienen uno o varios de los ésteres de ácidos policarboxílicos alicíclicos preparados conforme al invento, pueden estar contenidas por ejemplo en los siguientes productos:

Alojamientos para aparatos eléctricos, tales como, por ejemplo, aparatos electrodomésticos de cocina, alojamientos para ordenadores, alojamientos y piezas componentes de aparatos tocadiscos y televisores, conducciones tubulares, aparatos, cables, envolturas de alambres o hilos eléctricos, cintas aislantes, perfiles de ventanas, en el interiorismo, en la construcción de vehículos y muebles, plastisoles, en revestimientos de suelos, artículos médicos, envases de alimentos, juntas de estanqueidad, láminas, láminas compuestas, discos fonográficos, cueros artificiales, juguetes, recipientes de envasado, láminas de cintas adhesivas, vestiduras, revestimientos, y como fibras para tejidos.

Además, unas mezclas a base de un material sintético, en particular de un PVC, que contienen uno o varios de los ésteres de ácidos policarboxílicos alicíclicos preparados conforme al invento, se pueden utilizar por ejemplo para la producción de los siguientes productos:

Un alojamiento para aparatos eléctricos, una conducción tubular, un dispositivo, un cable, una envoltura de alambre o hilo eléctrico, un perfil de ventana, un revestimiento de suelos, un artículo médico, un juguete, un envase de alimentos, una junta de estanqueidad, una lámina, una lámina compuesta, un disco fonográfico, un cuero artificial, un recipiente de envasado, una lámina de cinta adhesiva, una vestidura, un revestimiento, y una fibra para tejidos.

Junto a las utilizaciones arriba mencionadas, los ésteres de ácidos policarboxílicos alicíclicos conformes al invento, se pueden utilizar como componentes de aceites lubricantes, como una parte componente de líquidos de refrigeración y de líquidos para el tratamiento de metales.

Los siguientes Ejemplos deben de ilustrar el invento, sin restringir el alcance de protección, que se establece a partir de las reivindicaciones.

Analítica:

La relación entre los diésteres de los ácidos cis- y trans-1,2-ciclohexano-dicarboxílicos se determinó mediante espectroscopía de ^1H -RMN.

Aparato de medición:	espectrómetro de RMN Avance DPX-360 de la entidad Bruker
Frecuencia de medición:	360 MHz
Cabeza de muestra:	cabeza de muestra QNP, 5 mm
Disolvente:	CDCl_3 (grado de deuterización 99,8 %)
Patrón:	tetrametilsilano (TMS)
Temperatura de medición:	303 K
Número de escaneos:	32
Retraso:	1 s
Tiempo de adquisición:	4,4 s
Amplitud espectral:	7.440,5 Hz
Ángulo de impulso:	30°
Longitud de impulso:	3,2 μs

Para el registro de los espectros de ^1H -RMN se disolvieron p.ej. aproximadamente 20 mg de la muestra en aproximadamente 0,6 ml de CDCl_3 (con 1 % en peso de TMS). Los espectros se registraron en las condiciones antes indicadas y se referenciaron a partir de TMS = 0 ppm.

En los espectros obtenidos de ^1H -RMN se pudieron diferenciar las señales de metino de los cis- y trans-hexahidroftalatos de dialquilo con los desplazamientos químicos de aproximadamente 2,8 ppm o respectivamente 2,6 ppm. En este caso, la señal desplazada hacia un campo más profundo (el valor en ppm más grande) correspondió al compuesto cis. Para realizar la cuantificación de los isómeros se determinaron las integrales desde 3,0 ppm hasta 2,7(2) ppm y desde 2,7(2) ppm hasta 2,5 ppm, efectuándose la separación de las dos integrales en el

centro entre las dos señales. A partir de las relaciones de las intensidades se pudo determinar la relación de las dos estructuras isómeras.

Ejemplo 1 (Ejemplo comparativo)

- 5 Se empleó el catalizador H 14184 (0,5 % de AG sobre una alúmina de transición en forma de unas barras con un diámetro de 1,2 mm) de la entidad Degussa. A un autoclave del tipo de recipiente con mecanismo agitador se le añadieron 57 g del catalizador en una cesta rotatoria y se redujo según la prescripción del fabricante en hidrógeno a 4 bares y 200 °C. A continuación, el autoclave se rellenó con 600 g de ftalato de diisononilo (abreviadamente DINP, producto Vestinol 9 de la entidad Oxeno GmbH), y se cargó con hidrógeno bajo una presión de 200 bares. Luego, a una temperatura de 120 °C, se hidrogenó durante 70 horas. El grado de conversión del DINP fue completo. En el producto se encontró una proporción del cis-diisononil-ciclohexano-dicarboxilato (cis-DINCH) de 85 %; el resto era el isómero trans-DINCH.

Ejemplo 2 (Ejemplo comparativo)

- 15 Se repitió el ensayo de acuerdo con el Ejemplo 1, no obstante, en este caso la temperatura de reacción se aumentó a 200 °C y el período de tiempo de hidrogenación se acortó a 21,2 h. El grado de conversión fue de nuevo completo, el contenido de cis-DINCH fue solamente de 81,4 %. Mediante la muy alta temperatura de reacción se alcanzó ciertamente una alta velocidad de reacción, pero la selectividad en cuanto a los isómeros disminuyó fuertemente.

Ejemplo 3 (conforme al invento)

- 20 Se empleó el catalizador H 14184 (Pd al 0,5 % sobre una alúmina de transición en forma de unas barras con un diámetro de 1,2 mm) de la entidad Degussa AG, que había sido dopado adicionalmente con ZnO al 2 %. A un autoclave de recipiente con mecanismo agitador se añadieron 59 g del catalizador en una cesta rotatoria, y se redujo según la prescripción del fabricante en hidrógeno a 4 bares y 200 °C. A continuación, el autoclave se rellenó con 600 g de ftalato de diisononilo (abreviadamente DINP, producto Vestinol 9 de la entidad Oxeno GmbH) y se cargó con hidrógeno bajo una presión de 200 bares. Luego, a una temperatura de 120 °C, se hidrogenó durante 60 horas. El grado de conversión del DINP fue completo. En el producto se encontró una proporción del cis-diisononil-ciclohexano-dicarboxilato (cis-DINCH) de 97,2 %; el resto era el isómero trans-DINCH.

Ejemplo 4 (Ejemplo comparativo)

- 30 Se empleó un catalizador con 1,0 % de Ru sobre α -Al₂O₃ en forma de unas bolas con un diámetro de 3 mm. A un autoclave del tipo de recipiente con mecanismo agitador se le añadieron 74 g del catalizador en una cesta rotatoria, y se redujo según la prescripción del fabricante en hidrógeno a 4 bares y 200 °C. A continuación, el autoclave se rellenó con 600 g de ftalato de diisononilo (abreviadamente DINP, producto Vestinol 9 de la entidad Oxeno GmbH) y se cargó con hidrógeno bajo una presión de 200 bares. Luego, a una temperatura de 120 °C, se hidrogenó durante 22 horas. El grado de conversión del DINP fue completo. En el producto se encontró una proporción del cis-diisononil-ciclohexano-dicarboxilato (cis-DINCH) de 93,6 %; el resto era el isómero trans-DINCH.

Ejemplo 5 (conforme al invento)

- 40 Se repitió el ensayo de acuerdo con el Ejemplo 4 en las mismas condiciones, no obstante, en este caso se empleó un catalizador, que había sido dopado adicionalmente con ZnO al 2,5 %. El grado de conversión fue de nuevo completo, el contenido de cis-DINCH fue de 97,3 %.

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para la preparación de unas mezclas de ésteres de ácidos policarboxílicos alicíclicos, que contienen por lo menos dos isómeros en relación con la posición de los grupos de éster en el sistema anular y que tienen una proporción del isómero cis de más que 93 % en moles, por hidrogenación catalítica de los correspondientes ésteres de ácidos policarboxílicos aromáticos, caracterizado por que el catalizador contiene por lo menos un metal noble del VIII subgrupo y por lo menos un metal del II subgrupo del sistema periódico.
2. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizado por que la hidrogenación se lleva a cabo a 50 hasta 220 °C y a 3 hasta 300 bares.
3. Procedimiento de acuerdo con las reivindicación 1 o 2, caracterizado por que los ésteres de ácidos policarboxílicos aromáticos son ésteres de ácidos benceno-, difenil-, (difenil-óxido)-, naftaleno- o antraceno-policarboxílicos.
4. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 hasta 3, caracterizado por que los ésteres de ácidos policarboxílicos contienen 2, 3 ó 4 grupos de éster.
5. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 hasta 4, caracterizado por que los componentes alcohólicos de los ésteres de ácidos policarboxílicos son unos grupos alcoxialquilo, cicloalquilo y/o alquilo con 1 hasta 25 átomos de carbono, ramificados o sin ramificar, en cada caso iguales o diferentes.