

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 476 610**

51 Int. Cl.:

**C07C 69/82** (2006.01)

**C08K 5/12** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **03.12.2008 E 08871887 (9)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **23.04.2014 EP 2234957**

54 Título: **Mezclas de ésteres diisononílicos del ácido tereftálico, procedimiento para su preparación y su utilización**

30 Prioridad:

**28.01.2008 DE 102008006400**

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

**15.07.2014**

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**GRASS, MICHAEL**

74 Agente/Representante:

**LEHMANN NOVO, María Isabel**

**ES 2 476 610 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

Mezclas de ésteres diisononílicos del ácido tereftálico, procedimiento para su preparación y su utilización

5 El invento se refiere a unas mezclas de tereftalatos de diisononilo, es decir a unos ésteres diisononílicos del ácido tereftálico, que se presentan como unas mezclas de isómeros, en las que los radicales nonilo isómeros combinados en la mezcla de ésteres tienen un determinado grado de ramificación. Asimismo, el presente invento se refiere a un procedimiento para la preparación de tales mezclas y a su utilización. Un poli(cloruro de vinilo) (PVC) pertenece a los polímeros más importantes desde el punto de vista económico. Él encuentra múltiples y diversos usos tanto  
10 como un PVC duro (rígido) como también como un PVC blando (plastificado). Para la producción de un PVC blando se le añaden al PVC unos agentes plastificantes, encontrando uso en la mayoría de los casos ciertos ésteres del ácido ftálico, en particular el ftalato de di(2-etil-hexilo) (DEHP), el ftalato de diisononilo (DINP) y el ftalato de diisododecilo (DIDP).

15 En virtud de unas discusiones acerca de los efectos tóxicos sobre la reproducción, que ya han conducido en algunos casos a una reforzada caracterización legal como sustancia peligrosa, y, en el caso de juguetes para niños, también a limitaciones en su utilización, se tiene que partir de la circunstancia de que la utilización de estos ftalatos disminuirá manifiestamente en el futuro, en particular en unos usos sensibles, tal como en los envases de alimentos y los usos médicos. Por lo tanto, subsiste una necesidad de unos plastificantes que no estén sujetos a la obligación de su caracterización, que puedan encontrar uso como sustitutivos del DEHP o DINP, y que se puedan producir a partir de unas materias primas que estén disponibles mundialmente en grandes cantidades.

20 Junto al ácido ftálico, el ácido tereftálico (PTA) y respectivamente el derivado tereftalato de dimetilo (DMT), constituyen unas sustancias que están disponibles en grandes cantidades, con una producción anual estimada situada en la región de varios millones de toneladas. Un producto de producción a gran escala que parte del ácido tereftálico es, por ejemplo, el poli(tereftalato de etileno) (PET). No obstante, hasta ahora solamente un éster monomérico del ácido tereftálico ha adquirido una cierta importancia en la industria como agente plastificante para los PVC, a saber el tereftalato de di(2-etil-hexilo) (DEHT o también DOTP).

30 Los diésteres del ácido ftálico, en particular los ftalatos de di(2-etil-hexilo), tienen, de acuerdo con James L. Cooper (en la conferencia: "An Alternative to DEHP in Plasticized PVC" (Una alternativa al DEHP en un PVC plastificado), en Vinyl Formulators Division, 16<sup>th</sup> Annual Compounding Conference (16<sup>a</sup> Conferencia anual de formulación de composiciones), Harrah's/Harvey's Resort, Lake Tahoe, Nevada, del 17 al 19 de Julio de 2005), un metabolismo distinto del de los diésteres del ácido tereftálico. Al realizarse su degradación en el organismo, los tereftalatos son hidrolizados en primer lugar de una manera completa para dar un alcohol y el ácido tereftálico, mientras que los ftalatos solamente son hidrolizados para dar los monoésteres. Estos monoésteres o respectivamente los productos consecutivos, que resultan a partir de éstos mediante reacciones consecutivas por oxidación, fueron identificados en estudios de laboratorio como unas sustancias toxicológicamente activas. A causa del diferente metabolismo del ftalato de di(2-etil-hexilo) y del tereftalato de di(2-etil-hexilo), de acuerdo con James L. Cooper, el tereftalato de di(2-etil-hexilo) tiene una toxicidad manifiestamente más pequeña que la del ftalato de di(2-etil-hexilo). Por lo tanto, se puede suponer que también otros agentes plastificantes, que se basan asimismo en ésteres del ácido tereftálico, experimenten, al realizarse su degradación, una hidrólisis exactamente igual de completa para dar el ácido tereftálico y que, por consiguiente, estos tereftalatos tengan asimismo una toxicidad más pequeña que la de los correspondientes ftalatos.

45 En comparación con los ésteres de ácidos ciclohexanodicarboxílicos, propuestos asimismo como una alternativa a los ftalatos, los cuales son accesibles mediante una hidrogenación en el núcleo de los correspondientes ftalatos, subsiste la ventaja de que los tereftalatos así como los ftalatos se pueden preparar mediante una reacción de esterificación en una sola etapa partiendo de unas materias primas bien disponibles, y que no es necesaria ninguna etapa adicional de hidrogenación. Por consiguiente, en el caso de un reajuste de la producción en favor de los tereftalatos, solamente resulta una menor necesidad de la adaptación de las instalaciones de producción y no es necesaria ninguna inversión en instalaciones en una etapa de hidrogenación.

50 Los ésteres constituidos a base del ácido tereftálico y de un isononanol, por lo tanto una mezcla de alcohol(es) nonílico(s) ramificado(s) o eventualmente lineal(es), solamente han sido descritos en pequeña extensión en la bibliografía y hasta ahora tampoco han sido introducidos en el mercado como agentes plastificantes. En el documento de patente de los EE.UU. 2.628.207 se describen unos ésteres del ácido tereftálico como agentes plastificantes, siendo presentados los ésteres de los alcoholes de C<sub>8</sub> como especialmente preferidos, puesto que, en el caso de éstos se encuentra el valor óptimo de los efectos contrapuestos, que se presentan con una masa molar creciente, de un efecto plastificante y una pequeña volatilidad. No se puede deducir ningún dato acerca de unos tereftalatos de diisononilo.  
60

En la cita bibliográfica Soc. Plast. Eng., Tech. Pap (1976), 22, 613-615 se describe que ciertos ésteres del ácido tereftálico tienden a la cristalización en muchísimo mayor grado que los correspondientes ésteres del ácido ftálico, y que también en algunos casos no son compatibles con un PVC. Que en el caso de los ésteres del ácido tereftálico con una longitud media de las cadenas de 9 átomos de C debe de ser necesaria una proporción mínima de 30 % de alcoholes ramificados, para obtener unos agentes plastificantes que sean líquidos y compatibles con un PVC. En lo  
65

que respecta a las propiedades técnicas de uso se afirma que los ésteres del ácido tereftálico se comportan por regla general de un modo similar al de los correspondientes ésteres del ácido ftálico con unas cadenas laterales más largas en un átomo de C.

5 En varias otras publicaciones, tales como por ejemplo el documento de patente alemana DE 199 27 978, solamente se mencionan unos tereftalatos de diisononilo o en casos individuales también la posibilidad de utilización como agentes plastificantes, tal como por ejemplo en el documento de patente japonesa JP 2001240844, en donde se describe la utilización como agente plastificante en sistemas de poliuretanos. Sin embargo, nunca se ha llevado a cabo una investigación explícita de las propiedades técnicas de uso, sobre todo no en dependencia de la composición de la cadena lateral de isononilo o respectivamente del grado de ramificación.

10 Partiendo del conocido estado de la técnica, la misión del presente invento consistió en la puesta a disposición de unos tereftalatos de diisononilo, que sean bien adecuados como agentes plastificantes, en particular para la plastificación de los PVC. El modo de funcionamiento de un agente plastificante consiste en reducir la temperatura de transición vítrea del material sintético que debe de ser plastificado hasta tal punto que éste también sea suficientemente flexible a las temperaturas de uso. Por lo tanto, la temperatura de transición vítrea del material debe de estar situada por debajo de la temperatura de uso. Unos adecuados tereftalatos de diisononilo deben de tener, por lo tanto, una temperatura de transición vítrea lo más baja que sea posible. Como magnitud orientativa para esto ha de ser válida la temperatura de transición vítrea del DEHP, que está situada en aproximadamente -80 °C (determinada mediante una calorimetría de barrido diferencial, DSC, acrónimo del inglés "Differential Scanning Calorimetry").

15 Admitiendo ciertas tolerancias, se deberían descubrir, por consiguiente, en particular aquellas mezclas de tereftalatos de diisononilo isómeros, cuya temperatura de transición vítrea esté situada por debajo de -70 °C, idealmente por debajo de -80 °C.

20 La experiencia técnica enseña que la temperatura de transición vítrea es por regla general tanto más baja cuanto menos ramificada esté la porción de alcohol en la mezcla de ésteres. Por consiguiente, propiamente, el tereftalato de di-n-nonilo tendría que ser probablemente el más adecuado. En el caso de la utilización de n-nonanol para la preparación del correspondiente tereftalato de dinonilo, se comprobó, no obstante, que el éster obtenible de esta manera solamente se puede emplear de un modo condicionado como agente plastificante para un PVC, puesto que éste es sólido a la temperatura ambiente (véase el Ejemplo comparativo 4), y por consiguiente no es adecuado como agente plastificante para la porción más importante cuantitativamente de los usos como plastisoles. Mediante una DSC no se puede detectar una temperatura de transición vítrea de este éster (no hay porciones amorfas).

25 De igual manera a partir de la esterificación del 3,5,5-trimetil-hexanol ramificado tres veces, que se obtiene mediante hidroformilación de diisobuteno, se obtiene también solamente un éster del ácido tereftálico que es sólido a la temperatura ambiente. Por lo tanto, la constatación expuesta en la cita bibliográfica Soc. Plast. Eng., Tech. Pap (1976), 22, 613-615, de que para la evitación de una cristalización por lo menos un 30 % de los alcoholes de C9 tiene que ser ramificado, es correcta solamente de un modo condicionado.

30 De modo sorprendente, se encontró por fin que unas mezclas de ésteres isononílicos del ácido tereftálico, que contienen por lo menos dos radicales nonilo constitucionalmente diferentes, y que tienen un grado promedio de ramificación de 1,0 a 2,2, también son líquidas a unas bajas temperaturas de hasta aproximadamente -70 °C y muestran unas temperaturas de transición vítrea situadas por debajo de -70 °C. Por lo tanto, tales ésteres isononílicos del ácido tereftálico son especialmente bien adecuados como agentes plastificantes, en particular como agentes plastificantes para los PVC.

35 Por lo tanto, un objeto del invento son unas mezclas de ésteres diisononílicos del ácido tereftálico, en cuyos casos los radicales nonilo isómeros combinados en la mezcla de ésteres tienen un grado promedio de ramificación de 1,0 a 2,2. Por lo demás, un objeto del invento es un procedimiento para la preparación de mezclas de ésteres diisononílicos del ácido tereftálico, que está caracterizado por que en el caso de la preparación de los ésteres isononílicos se emplea una mezcla de nonanoles isómeros con un grado promedio de ramificación de 1,0 a 2,2.

40 Además de ello, un objeto del invento es la utilización de las mezclas conformes al invento como agentes plastificantes o como una parte de una composición de agentes plastificantes en materiales sintéticos o componentes de materiales sintéticos, como una adición en pinturas o barnices, en pegamentos o componentes de pegamentos, en masas de estanqueidad o como disolventes.

45 Finalmente, un objeto del invento son unos materiales sintéticos y unas composiciones de materiales sintéticos, en particular unas composiciones constituidas sobre la base de un PVC, PVB o PAMA, que contienen las mezclas conformes al invento de ésteres diisononílicos del ácido tereftálico, así como unos productos de materiales sintéticos producidos a partir de estas composiciones. Las mezclas conformes al invento de ésteres diisononílicos del ácido tereftálico están caracterizadas por que los radicales isononilo de los ésteres diisononílicos contenidos en la mezcla tienen un grado de ramificación de 1,0 a 2,2, de manera preferida de 1,1 a 2,1. Se prefiere especialmente un grado de ramificación de 1,1 a 2,0 y en particular de 1,2 a 1,5.

Los radicales isononilo son, en este caso, los que se basan en alcoholes nonílicos primarios. La determinación del grado promedio de ramificación de los radicales isononilo en la mezcla de diésteres del ácido tereftálico se puede efectuar por medio de unos métodos de <sup>1</sup>H-RMN o <sup>13</sup>C-RMN. De acuerdo con el presente invento, la determinación del grado de ramificación se efectúa de manera preferida con ayuda de la espectroscopía de <sup>1</sup>H-RMN en presencia de una solución de los ésteres diisononílicos en deuteriocloroformo (CDCl<sub>3</sub>). Para el registro de los espectros se disuelven por ejemplo 20 mg de una sustancia en 0,6 ml de CDCl<sub>3</sub> (que contiene 1 % en masa de TMS) y se rellenan en un tubito de RMN con un diámetro de 5 mm. Tanto la sustancia que debe de ser investigada, como también el CDCl<sub>3</sub> utilizado se pueden secar en primer lugar a través de un tamiz molecular, con el fin de excluir unas falsificaciones de los valores de medición mediante el agua eventualmente presente. El método de la determinación del grado de ramificación es ventajoso en comparación con otros métodos para la caracterización de radicales de alcoholes, tales como los que se describen p.ej. en el documento de solicitud de patente internacional WO 03/029339, puesto que unas impurificaciones con agua no tienen esencialmente ninguna influencia sobre los resultados de la medición ni sobre su evaluación. Las investigaciones por espectroscopía de RMN se pueden llevar a cabo en principio con cualquier aparato de RMN que sea usual en el comercio. Para las presentes investigaciones por espectroscopía de RMN se empleó un aparato del tipo Avance 500 de la entidad Bruker. Los espectros se registraron a una temperatura de 300 °K con un retraso (del inglés delay) de d1 = 5 segundos, 32 pasadas de exploración (del inglés scans), una longitud de impulsos de 9,7 μs y una amplitud de barrido espectral (del inglés sweep width) de 10.000 Hz con una cabeza de muestras BBO de 5 mm (acrónimo del inglés broad band observer, observador de banda ancha). Las señales de resonancia son registradas frente a los desplazamientos químicos del tetrametilsilano (TMS = 0 ppm) como patrón interno. Con otros aparatos de RMN usuales en el comercio se obtienen unos resultados comparables con los mismos parámetros de funcionamiento. Los espectros de <sup>1</sup>H-RMN obtenidos de las mezclas de ésteres diisononílicos del ácido tereftálico tienen, en la región de desde 0,5 ppm hasta el valor mínimo del valle más bajo, que está situado en el intervalo de 0,9 a 1,1 ppm, unas señales de resonancia, que se forman en lo esencial por las señales de los átomos de hidrógeno del (de los) grupo(s) metilo de los grupos isononilo. Las señales situadas en el intervalo de los desplazamientos químicos de 3,6 a 4,4 ppm pueden ser asignadas en lo esencial a los átomos de hidrógeno del grupo metileno, que está contiguo al oxígeno del alcohol o respectivamente del radical de alcohol. La cuantificación se efectúa mediante una determinación del área de la superficie situada por debajo de las respectivas señales de resonancia, es decir de la superficie circundada por la señal de la línea de base. Los aparatos de RMN usuales en el comercio disponen de unos dispositivos para la integración del área de la superficie de la señal. En la presente investigación por espectroscopía de RMN, la integración se llevó a cabo con ayuda del software "xwinnmr", versión 3.5. A continuación, el valor de la integral de las señales en la región de desde 0,5 hasta el valor mínimo del valle más bajo, que está situado en el intervalo de 0,9 a 1,1 ppm, se divide por el valor de la integral de las señales en el intervalo de 3,6 a 4,4 ppm, y se obtiene así una relación de intensidades, que indica la relación del número de los átomos de hidrógeno que están presentes en un grupo metilo, al número de los átomos de hidrógeno que están presentes en un grupo metileno contiguo a un oxígeno. Puesto que por cada grupo metilo están presentes tres átomos de hidrógeno y en cada grupo metileno contiguo a un oxígeno están presentes dos átomos de hidrógeno, las intensidades tienen que ser divididas en cada caso por 3 o respectivamente por 2, con el fin de obtener la relación del número de grupos metilo al número de grupos metileno contiguos a un oxígeno en el radical isononilo. Puesto que un nonanol primario lineal, que solamente tiene un grupo metilo y un grupo metileno contiguo a un oxígeno, no contiene ninguna ramificación y, por consiguiente, debe tener un grado de ramificación de 0, se debe de restar de la relación todavía la cuantía 1.

El grado de ramificación V se puede calcular por lo tanto de acuerdo con la fórmula

$$V = 2/3 * I(\text{CH}_3)/I(\text{OCH}_2) - 1$$

a partir de la relación de intensidades que se ha medido.

En este contexto significan V = grado de ramificación, I(CH<sub>3</sub>) = integral de las áreas de la superficie, que está asociada en lo esencial a los átomos de hidrógeno del grupo metilo, e I(OCH<sub>2</sub>) = integral de las áreas de la superficie de los átomos de hidrógeno del grupo metileno situado en contiguidad a un oxígeno. El tipo y el número de los radicales de alcohol contenidos en las mezclas de ésteres diisononílicos se pueden determinar también mediante una saponificación del éster en una solución de carácter básico y mediante un subsiguiente análisis por CG (acrónimo de cromatografía de gases) del alcohol. En este caso, se ha de prestar atención a que las condiciones de la CG (en particular el material y las dimensiones de la columna así como el programa de temperaturas) permitan una separación de los alcoholes en los isómeros individuales.

Los nonanoles isómeros o las mezclas de isononanoles, que se deben de emplear en el procedimiento conforme al invento para la preparación de estas mezclas de ésteres diisononílicos del ácido tereftálico, se pueden preparar generalmente mediante una hidroformilación de unos octenos, los cuales a su vez se pueden preparar de diferentes maneras. Como materia prima para la preparación de los octenos sirven por lo general unas corrientes técnicas de C<sub>4</sub>, que pueden contener en primer lugar todas las olefinas de C<sub>4</sub> isómeras junto a los butanos saturados y eventualmente unas impurezas tales como unas olefinas de C<sub>3</sub> y C<sub>5</sub> y unos compuestos acetilénicos. Mediante una oligomerización de esta mezcla de olefinas se obtienen predominantemente unas mezclas de octenos isómeros junto a unos oligómeros de orden superior tales como unas mezclas de olefinas de C<sub>12</sub> y C<sub>16</sub>. Estas mezclas de octenos, de las que se han separado por destilación de manera preferida los oligómeros de orden superior, son hidroformiladas para dar los correspondientes aldehídos y a continuación son hidrogenadas para dar el alcohol. La

composición, es decir la distribución de isómeros de estas mezclas técnicas de nonanos, es dependiente del material de partida y de los procedimientos de oligomerización e hidroformilación.

Como mezclas de octenos se pueden emplear p.ej. también las que se obtienen mediante el denominado procedimiento Polygas, en cuyo caso se lleva a cabo una oligomerización de unas mezclas de  $C_3/C_4$  en presencia de un catalizador sólido de carácter ácido, de manera preferida en presencia de un catalizador sólido de ácido fosfórico (procedimiento SPA). Este procedimiento se describe, entre otros, en los documentos de patentes de los EE.UU. US 6.284.938, US 6.080.903, US 6.072.093, US 6.025.533, US 5.990.367, US 5.895.830, US 5.856.604, US 5.847.252 y US 5.081.086. Los nonanos obtenidos según estos procedimientos contienen, por regla general, también todavía unas ciertas proporciones de octanos y decanos, así como eventualmente también de undecanos, de tal manera que, en el presente caso, la longitud media de cadenas puede desviarse de la de 9 átomos de carbono. No obstante, esto no tiene ninguna repercusión sobre la determinación del grado de ramificación V de acuerdo con el método arriba mencionado.

Debido a la materia prima empleada y por motivos del procedimiento, la composición de esta mezcla de alcoholes de  $C_8-C_{11}$  rica en  $C_9$  es manifiestamente más compleja, de tal manera que a partir de los correspondientes cromatogramas de gases los picos individuales no pueden ser asignados a los isómeros individuales sin realizar un enorme esfuerzo adicional. Para esta mezcla es característico el hecho de que la proporción de n-nonanol está situada por regla general manifiestamente por debajo de dos tantos por ciento.

Unos productos típicos de este tipo tienen una distribución de 2 - 6 % de octanos, de 70 a 78 % de nonanos, de 15-25 % de decanos y de como máximo 2 % de undecanos. El intervalo de puntos de ebullición (desde el comienzo de la ebullición hasta el punto seco) está situado entre 202 °C y 219 °C a la presión atmosférica. A partir de la norma EU Risk Assessment para el ftalato de diisononilo procedente del proceso Polygas (DINP 1, n° de CAS 68515-48-0, Jayflex DINP) se puede deducir que el alcohol utilizado para esto se compone de 5 a 10 % en masa de metil-etil-hexanos, de 45 a 55 % en masa de dimetil-heptanos, de 5 a 20 % en masa de metil-octanos, de 0 a 1 % en masa de n-nonanol y de 15 a 25 % de decanos.

Una forma de realización obtenible en el mercado de una tal mezcla de isononanos, que se puede emplear para la preparación de los tereftalatos de diisononilo utilizados conforme al invento, tiene la siguiente composición (fabricante: la entidad Exxon):

desde 1,73 hasta 3,73 % en moles de 3-etil-6-metil-hexanol;  
 desde 0,38 hasta 1,38 % en moles de 2,6-dimetil-heptanol;  
 desde 2,78 hasta 4,78 % en moles de 3,5-dimetil-heptanol;  
 desde 6,30 hasta 16,30 % en moles de 3,6-dimetil-heptanol;  
 desde 5,74 hasta 11,74 % en moles de 4,6-dimetil-heptanol;  
 desde 1,64 hasta 3,64 % en moles de 3,4,5-trimetil-hexanol;  
 desde 1,47 hasta 5,47 % en moles de 3,4,5-trimetil-hexanol, 3-metil-4-etil-hexanol y 3-etil-4-metil-hexanol;  
 desde 4,00 hasta 10,00 % en moles de 3,4-dimetil-heptanol;  
 desde 0,99 hasta 2,99 % en moles de 4-etil-5-metil-hexanol y 3-etil-heptanol;  
 desde 2,45 hasta 8,45 % en moles de 4,5-dimetil-heptanol y 3-metil-octanol;  
 desde 1,21 hasta 5,21 % en moles de 4,5-dimetil-heptanol;  
 desde 1,55 hasta 5,55 % en moles de 5,6-dimetil-heptanol;  
 desde 1,63 hasta 3,63 % en moles de 4-metil-octanol;  
 desde 0,98 hasta 2,98 % en moles de 5-metil-octanol;  
 desde 0,70 hasta 2,70 % en moles de 3,6,6-trimetil-hexanol;  
 desde 1,96 hasta 3,96 % en moles de 7-metil-octanol;  
 desde 1,24 hasta 3,24 % en moles de 6-metil-octanol;  
 desde 0,01 hasta 3 % en moles de n-nonanol;  
 desde 25 hasta 35 % en moles de otros alcoholes con 9 y 10 átomos de carbono;  
 estableciéndose como de 100 % en moles la suma total de los componentes mencionados.

Las mezclas de nonanos con esta composición tienen por regla general un grado de ramificación, determinado de acuerdo con el método precedentemente mencionado, de 1,4 a 2,2, en particular de 1,5 a 2,0, de manera especialmente típica de 1,6 a 1,9.

Unas mezclas de nonanos isómeros, especialmente preferidas y que se pueden emplear en el procedimiento conforme al invento, son las que se pueden obtener mediante una hidroformilación de una mezcla de octenos isómeros y mediante una hidrogenación subsiguiente o simultánea. En este caso, la mezcla de octenos isómeros se obtiene mediante puesta en contacto de una mezcla de hidrocarburos, que contiene butenos, con un catalizador de oligomerización, en particular con un catalizador que contiene formalmente óxido de níquel. La mezcla de hidrocarburos tiene una proporción de isobuteno preferiblemente más pequeña que 20 % en peso, de manera preferida más pequeña que 10 % en peso, de manera especialmente preferida más pequeña que 5 % en peso, de manera muy especialmente preferida más pequeña que 3 % en peso, de manera particularmente preferida más pequeña que 1 % en peso, de manera preferida situada entre 0,01 y 1 % en peso, y de manera especialmente

preferida situada entre 0,05 y 0,5 % en peso, referida a los butenos. La preparación de octenos isómeros mediante una oligomerización de butenos esencialmente lineales, en presencia de unos catalizadores con soporte de níquel, es conocida p.ej. como el proceso OCTOL, que se describe p.ej. en los documentos de patentes europeas EP 0 395 857 o EP 1 029 839.

5 Las mezclas de octenos isómeros se aportan a continuación a una hidroformilación. La hidroformilación se puede efectuar en presencia de unos catalizadores de cobalto o rodio modificados o sin modificar. De manera preferida, la hidroformilación se efectúa en presencia de unos compuestos de cobalto sin modificar. A la hidroformilación le sigue a continuación usualmente una hidrogenación. Tales procedimientos de hidroformilación e hidrogenación son conocidos p.ej. a partir de los documentos EP 0 850 905 y EP 1 172 349. La hidroformilación se puede efectuar también en presencia de unos catalizadores de rodio. Tales procedimientos de hidroformilación son conocidos por lo general. Unos procedimientos especiales para la hidroformilación, que son especialmente bien adecuados para la preparación de unas mezclas de nonanoles isómeros que se pueden emplear en el procedimiento conforme al invento, se describen p.ej. en el documento WO 2004/020380 o en el de patente alemana DE 103 27 435. Los procedimientos allí descritos se llevan a cabo en presencia de unos ésteres cíclicos del ácido carbónico.

También puede ser ventajoso el hecho de fraccionar primeramente la mezcla de octenos isómeros antes de la aportación a la hidroformilación tal como se describe en el documento EP 1 172 349. De esta manera es posible obtener unas fracciones de octenos, que son especialmente bien adecuadas para la preparación de unas mezclas de nonanoles isómeros que se pueden emplear en el procedimiento conforme al invento. A partir de las fracciones se puede obtener entonces de un modo relativamente sencillo, mediante mezclado de unas fracciones adecuadas, una mezcla de octenos isómeros, que es adecuada para la preparación de unas mezclas de nonanoles isómeros destinadas a su empleo en el procedimiento conforme al invento.

25 Unas mezclas de nonanoles obtenibles en el comercio, preparadas de esta manera y especialmente adecuadas para la preparación de los tereftalatos de diisononilo conformes al invento, tienen, por ejemplo, la siguiente composición (fabricante: la entidad Evonik OXENO):

desde 2,0 hasta 12,0 % en moles de n-nonanol;  
 desde 12,0 hasta 30,0 % en moles de 6-metil-octanol;  
 desde 12,0 hasta 30,0 % en moles de 4-metil-octanol;  
 desde 1,0 hasta 7,0 % en moles de 2-metil-octanol;  
 desde 5,7 hasta 11,7 % en moles de 3-etil-heptanol;  
 desde 1,0 hasta 4,5 % en moles de 2-etil-heptanol;  
 desde 0,5 hasta 4,0 % en moles de 2-propil-hexanol;  
 desde 8,0 hasta 22,0 % en moles de 4,5-dimetil-heptanol;  
 desde 5,0 hasta 16,0 % en moles de 2,5-dimetil-heptanol;  
 desde 1,5 hasta 4,5 % en moles de 2,3-dimetil-heptanol;  
 desde 1,0 hasta 7,5 % en moles de 3-etil-4-metil-hexanol;  
 desde 0,5 hasta 6,0 % en moles de 2-etil-4-metil-hexanol;  
 desde 0,2 hasta 6,5 % en moles de otros alcoholes primarios con 9 átomos de carbono;  
 estableciéndose como de 100 % en moles la suma total de los componentes mencionados.

Las mezclas de nonanoles con esta composición tienen por regla general un grado de ramificación, determinado de acuerdo con el método precedentemente mencionado, de 1,1 a 1,4, en particular de 1,2 a 1,3.

En unas variantes del proceso OCTOL, mediando utilización de unos catalizadores que contienen níquel, para la preparación de la mezcla de octenos se emplean, por ejemplo, unos catalizadores que contienen Ti o Zr. Tales variantes alternativas y en particular los catalizadores se describen en el documento EP 1 171 413.

50 Unas mezclas de nonanoles obtenibles en el comercio, preparadas de esta manera y especialmente adecuadas para la preparación de los tereftalatos de diisononilo conformes al invento, tienen, por ejemplo, la siguiente composición (fabricante: la entidad BASF):

desde 6,0 hasta 16,0 % en moles de n-nonanol  
 desde 12,8 hasta 28,8 % en moles de 6-metil-octanol;  
 desde 12,5 hasta 28,8 % en moles de 4-metil-octanol;  
 desde 2,0 hasta 7,3 % en moles de 2-metil-octanol;  
 desde 5,7 hasta 11,7 % en moles de 3-etil-heptanol;  
 desde 1,3 hasta 3,9 % en moles de 2-etil-heptanol;  
 desde 1,0 hasta 3,7 % en moles de 2-propil-hexanol;  
 desde 3,2 hasta 16,0 % en moles de 4,5-dimetil-heptanol;  
 desde 4,0 hasta 16,0 % en moles de 2,5-dimetil-heptanol;  
 desde 1,0 hasta 4,0 % en moles de 2,3-dimetil-heptanol;  
 desde 1,0 hasta 7,5 % en moles de 3-etil-4-metil-hexanol;  
 desde 1,0 hasta 5,0 % en moles de 2-etil-4-metil-hexanol;  
 desde 0,5 hasta 6,5 % en moles de otros alcoholes con 9 átomos de carbono;  
 estableciéndose como de 100 % en moles la suma total de los componentes mencionados.

Las mezclas de isononanoles con esta composición tienen por regla general un grado de ramificación, determinado de acuerdo con el método precedentemente mencionado, de 1,0 a 1,4, en particular de 1,2 a 1,3.

5 En el procedimiento conforme al invento, como una mezcla de nonanoles isómeros se puede emplear también una mezcla que se obtiene mediante mezclado de unos nonanoles puros en cuanto a los isómeros y/o de unas fracciones de varios nonanoles isómeros. Numerosos nonanoles puros en cuanto a los isómeros son obtenibles comercialmente. Asimismo, son obtenibles comercialmente unas mezclas o fracciones de nonanoles, que no tienen las propiedades preferidas para el procedimiento conforme al invento. Mediante una sencilla mezclado de tales  
10 nonanoles puros en cuanto a isómeros con unas mezclas de nonanoles se pueden preparar unas mezclas de nonanoles que tienen los deseados grados promedios de ramificación y que proporcionan unas mezclas de diésteres del ácido tereftálico con las propiedades exigidas.

15 Las mezclas de alcoholes isononílicos, que se deben de emplear, contienen idealmente desde no más que 0,0001 hasta 10 % en moles de 3,5,5-trimetil-hexanol. De manera preferida, la mezcla contiene menos que 5 % en moles, en particular menos que 1 % en moles y de manera especialmente preferida menos que 0,5 % en moles de 3,5,5-trimetil-hexanol.

20 La proporción de n-nonanol en la mezcla de alcoholes isononílicos que se debe de emplear, está situada entre 0,001 y 20 % en moles, de manera preferida entre 1 y 18 % en moles y de manera especialmente preferida entre 5 y 15 % en moles.

25 La determinación de los contenidos de 3,5,5-trimetil-hexanol y n-nonanol en la mezcla de alcoholes se puede efectuar de manera usual mediante unos métodos de análisis por cromatografía de gases (CG).

De manera preferida, las mezclas de alcoholes nonílicos, que se obtienen mediante una saponificación de los ésteres diisononílicos conformes al invento, contienen de 0,001 a 20 % en moles, de manera preferida de 0,5 a 18 % en moles, de manera especialmente preferida de 6 a 16 % en moles de unos nonanoles sin ramificación (es decir n-nonanol). Por lo demás, estas mezclas contienen de 5 a 90 % en moles, de manera preferida de 10 a 80 % en moles, de manera especialmente preferida de 45 a 75 % en moles de unos nonanoles con una ramificación, así como de 5 a 70 % en moles, de manera especialmente preferida de 10 a 60 % en moles, de manera especialmente preferida de 15 a 35 % en moles de unos nonanoles con dos ramificaciones, y finalmente de 0,1 a 15 % en moles, de manera preferida de 0,1 a 8 % en moles, de manera especialmente preferida de 0,1 a 5 % en moles de unos nonanoles con tres ramificaciones. Junto a esto, estas mezclas de nonanoles pueden contener también de 0 a 40 % en moles, de manera preferida de 0 a 30 % en moles, de manera especialmente preferida de 0,1 a 6,5 % en moles de otros componentes. Por el concepto de "otros componentes" se entienden por lo general unos nonanoles con más que tres ramificaciones, y unos decanoles u octanoles, estableciéndose como de 100 % en moles la suma de todos los componentes mencionados.

40 Las mezclas de ésteres diisononílicos del ácido tereftálico conformes al invento se pueden preparar por diversas rutas:

- a) mediante una transesterificación de ésteres del ácido tereftálico con unos radicales alquilo, que tienen menos que 8 átomos de C, con una mezcla de nonanoles primarios isómeros
- b) mediante una esterificación del ácido tereftálico con una mezcla de nonanoles primarios
- 45 c) mediante una transesterificación total o parcial de un éster dinonílico del ácido tereftálico o de una mezcla de ésteres dinonílicos del ácido tereftálico isómeros con un nonanol primario o con una mezcla de nonanoles primarios
- d) mediante una mezclado de ésteres nonílicos del ácido tereftálico puros en cuanto a isómeros entre ellos, mediante una mezclado de un éster nonílico del ácido tereftálico puro en cuanto a isómeros con una mezcla de ésteres nonílicos del ácido tereftálico o mediante una mezclado de dos o más mezclas de tereftalatos de dinonilo.

55 De manera preferida, las mezclas de ésteres dinonílicos isómeros del ácido tereftálico conformes al invento se preparan por las rutas a) y b). Si un éster dinonílico del ácido tereftálico se prepara mediante una transesterificación, entonces el tereftalato de dimetilo (DMT), un producto industrial a gran escala, es una preferida sustancia de partida.

60 La transesterificación se lleva a cabo catalíticamente, por ejemplo mediando utilización de unos ácidos de Brönstedt o Lewis o de unas bases como catalizador. Independientemente del catalizador que se emplee, siempre se ajusta un equilibrio dependiente de la temperatura entre las sustancias de partida (el tereftalato de dialquilo y los isononanoles) y los productos (el éster diisononílico del ácido tereftálico y el alcohol que se pone en libertad a partir del tereftalato de dialquilo empleado). Con el fin de desplazar el equilibrio en favor del éster del ácido tereftálico conforme al invento, puede ser ventajoso separar por destilación desde la mezcla de reacción el alcohol que resulta a partir del éster educto.

65 También en el caso de esta forma de realización del procedimiento conforme al invento puede ser ventajoso, emplear el alcohol en conjunto en un exceso. De manera preferida, el alcohol de partida se emplea en un exceso de

5 a 50 %, en particular de 10 a 30 % de la cantidad molar necesaria para la formación del éster dialquílico del ácido tereftálico conforme al invento.

5 Como catalizadores de transesterificación se pueden emplear unos ácidos, tales como, por ejemplo, ácido sulfúrico, ácido metanosulfónico o ácido p-toluenosulfónico, o unos metales o sus compuestos. Unos metales adecuados o sus compuestos son p.ej. estaño, titanio, zirconio, que se utilizan como metales finamente divididos, o convenientemente en forma de sus sales, como unos óxidos o en forma de unos compuestos orgánicos solubles. Los catalizadores metálicos, en comparación con los catalizadores constituidos sobre la base de ácidos protónicos, son unos catalizadores que trabajan a altas temperaturas, que alcanzan su plena actividad con frecuencia tan sólo a 10 unas temperaturas situadas por encima de 180 °C. Puede ser ventajoso emplear tales catalizadores metálicos constituidos sobre la base de metales o de sus compuestos, puesto que se comprobó que con estos catalizadores, en comparación con unos catalizadores constituidos sobre la base de ácidos protónicos, se forman menos productos secundarios, tales como por ejemplo olefinas, a partir del alcohol empleado. Unos ejemplos de catalizadores metálicos empleados de manera especialmente preferida son polvos de estaño, óxido de estaño(II), oxalato de estaño(II), ésteres de ácidos tánicos, tales como ortotitanato de tetrakisopropilo u ortotitanato de tetrabutilo así como 15 ésteres de zirconio tales como zirconato de tetrabutilo. Por lo demás, se pueden emplear unos catalizadores de carácter básico, tales como por ejemplo unos óxidos, hidróxidos, hidrógenocarbonatos, carbonatos o alcoholatos de metales alcalinos o alcalino-térreos. Entre este conjunto se emplean preferiblemente los alcoholatos, tales como por ejemplo metilato de sodio. Unos alcoholatos se pueden preparar también *in situ* a partir de un metal alcalino y de un 20 nonanol o respectivamente de una mezcla de isononanoles. De manera especialmente preferida se emplean aquellos alcoholatos, cuyo radical de alcohol coincide con uno de los alcoholes que participan en la reacción.

Las concentraciones de los catalizadores pueden variar dentro de amplios intervalos y en particular en dependencia del tipo del catalizador. La concentración del catalizador es de manera preferida de 0,005 a 2,0 % en masa, referida 25 a la mezcla de reacción. Las concentraciones óptimas para cada catalizador pueden ser determinadas fácilmente mediante unos ensayos previos y se establecen a partir de un compromiso entre un consumo de catalizador (es decir unos costes) lo más pequeño(s) que sea(n) posible(s) y una velocidad de reacción lo más alta que sea posible. En el caso del ortotitanato de tetrabutyl-titanio especialmente preferido, la concentración preferida está situada, por ejemplo, dentro del intervalo de 0,05 a 1 % en masa, referida al tereftalato de dialquilo empleado. 30

La transesterificación se lleva a cabo de manera preferida a una temperatura de 100 a 220 °C. La temperatura se escoge de manera especialmente preferida tan alta que el alcohol resultante a partir del éster educto se pueda separar por destilación desde la mezcla de reacción a la presión previamente establecida.

35 Estas mezclas de ésteres en bruto pueden ser tratadas del mismo modo que las que han sido preparadas mediante la esterificación del ácido tereftálico, que se describirá a continuación.

La preparación de las mezclas de ésteres dinonílicos del ácido tereftálico conformes al invento mediante una esterificación del ácido tereftálico con una mezcla de nonanoles primarios se puede llevar a cabo según todos los 40 procedimientos conocidos. De manera preferida, la etapa de esterificación se efectúa no obstante según un procedimiento, en el que el agua de reacción se elimina mediante una destilación azeotrópica con el alcohol, y la cantidad de líquido eliminada desde la reacción mediante una destilación azeotrópica se complementa de nuevo total o parcialmente con el alcohol. Por el concepto de "cantidad de líquido" se designará en lo sucesivo al volumen de líquido que ha sido eliminado desde la reacción mediante una destilación azeotrópica, el cual se compone 45 predominantemente a base del agua de reacción y del alcohol. Se prefiere un reemplazo completo de la cantidad eliminada de líquido. Esto se puede efectuar p.ej. mediante una alimentación del alcohol regulada establemente en el reactor. Por motivos técnicos, un reemplazo completo de la cantidad eliminada de líquido no es realizable o lo es sólo muy difícilmente. En estos casos, la cantidad eliminada de líquido solamente es reemplazada parcialmente, p.ej. solamente se reemplaza de nuevo el alcohol, pero no el agua de reacción eliminada, pero en cualquier caso en más 50 de un 90 %, de manera preferida en un 95 hasta 98 %.

También puede ser necesario devolver al reactor más que la cantidad de líquido que se ha separado por destilación, es decir que, junto a la cantidad eliminada de alcohol, se reemplaza el agua de reacción, y además de esto se añade 55 más cantidad de alcohol. En esta forma de realización de la esterificación se reemplaza por un alcohol de un 110 a 100 %, de manera preferida de un 105 a 100 % de la cantidad eliminada de líquido, .

Esta forma de realización de la esterificación tiene la ventaja de que, en comparación con los conocidos procedimientos discontinuos, se aumenta la velocidad de reacción. De esta manera, se puede acortar el período de 60 tiempo de cadencia, con lo que se consigue un más alto rendimiento de espacio-tiempo.

La esterificación se puede llevar a cabo de un modo autocatalizado o catalizado. Como catalizadores de esterificación se pueden emplear unos ácidos de Lewis o Bröndstedt o unas sustancias orgánicas metálicas, que no tienen que actuar indispensablemente como un ácido. Unos preferidos catalizadores de esterificación son unos alcoholatos, unas sales de ácidos carboxílicos o unos compuestos quelatos de titanio o zirconio, pudiendo 65 la molécula de catalizador contener uno o varios átomos de metales. En particular, se emplean ortotitanato de tetra(isopropilo) y ortotitanato de tetra(butilo). La esterificación se lleva a cabo de manera preferida en un recipiente

- de reacción, en el que la tanda de reacción se puede mezclar intensamente con ayuda de un agitador o de una bomba de circulación. Los eductos y el catalizador se pueden trasegar de una manera simultánea o consecutiva en el reactor. Si una sustancia de partida es sólida a la temperatura de trasego, es conveniente disponer previamente los componentes de partida líquidos. Las sustancias de partida sólidas se pueden alimentar como un polvo, un granulado, un material cristalizado o una masa fundida. Con el fin de acortar el período de tiempo de tratamiento de las cargas, es aconsejable comenzar con el calentamiento durante el trasego. El catalizador se puede introducir en una forma pura o como una solución, de manera preferida disuelto en una de las sustancias de partida, al comienzo o tan sólo después de haberse alcanzado la temperatura de reacción.
- El alcohol que debe de ser convertido químicamente, que sirve como un agente de arrastre, se puede emplear en un exceso estequiométrico. De manera preferida, se emplea un exceso de 5 a 50 %, de manera especialmente preferida de 10 a 30 %.
- La concentración del catalizador depende del tipo del catalizador. En el caso de los compuestos de titanio que se emplean de manera preferente, ésta es de 0,005 a 1,0 % en masa, referida a la mezcla de reacción, en particular de 0,01 a 0,3 % en masa.
- Las temperaturas de reacción están situadas, en el caso de la utilización de catalizadores de titanio, entre 160 °C y 270 °C. Las temperaturas óptimas dependen de las sustancias de partida, del progreso de la reacción y de la concentración del catalizador. Ellas se pueden determinar fácilmente mediante unos ensayos para cada caso individual. Unas temperaturas más altas aumentan las velocidades de reacción y favorecen a ciertas reacciones secundarias, tales como, por ejemplo, la separación de agua a partir de alcoholes o la formación de productos secundarios coloreados. Para la eliminación del agua de reacción es necesario que el alcohol se pueda separar por destilación desde la mezcla de reacción. La temperatura deseada o el deseado intervalo de temperaturas se puede ajustar por medio de la presión en el recipiente de reacción.
- La cantidad de líquido que se debe de devolver a la reacción, puede componerse parcial o totalmente a base de un alcohol, que se obtiene mediante un tratamiento del material destilado azeotrópico. También es posible llevar a cabo el tratamiento en un momento posterior, y reemplazar la cantidad de líquido eliminado, de una manera total o parcial por un alcohol fresco, es decir un alcohol que está a disposición en un recipiente de reserva. En otras formas de realización de la esterificación, el líquido separado se somete a tratamiento para dar el alcohol, de manera preferida el alcohol puro.
- Después de haberse terminado la reacción, la mezcla de reacción, que se compone en lo esencial de un éster completo (el producto diana) y de un alcohol en exceso, contiene, junto al catalizador y/o a los productos consecutivos, unas pequeñas cantidades de un(os) éster(es) de ácido(s) carboxílico(s) y/o de un ácido carboxílico no convertido químicamente. Para el tratamiento de estas mezclas de ésteres en bruto, se elimina el alcohol en exceso, se neutralizan los compuestos más ácidos, se destruye el catalizador y se separan los productos secundarios sólidos que han resultado en este caso.
- En este caso, la mayor parte del alcohol se separa por destilación a la presión normal o en vacío. Las últimas trazas del alcohol pueden ser eliminadas p.ej. mediante una destilación con vapor de agua, en particular en el intervalo de temperaturas de 120 a 225 °C. La separación del alcohol se puede efectuar, por ejemplo, como la primera o como la última etapa de tratamiento.
- La neutralización de las sustancias de carácter ácido, tales como unos ácidos carboxílicos, unos ésteres de ácidos carboxílicos o eventualmente los catalizadores de carácter más ácido, se puede efectuar mediante adición de unos compuestos de los metales alcalinos y alcalino-térreos que actúan de un modo básico. Éstos se pueden emplear en forma de sus carbonatos, hidrógenocarbonatos o hidróxidos. El agente de neutralización se puede emplear en una forma sólida o de manera preferida como una solución, en particular como una solución acuosa. La neutralización se puede llevar a cabo inmediatamente después de la terminación de la reacción de esterificación o después de una separación por destilación de la cantidad principal del alcohol en exceso. Se prefiere la neutralización con una lejía de sosa, inmediatamente después de la terminación de la reacción de esterificación, a unas temperaturas situadas por encima de 150 °C. El agua introducida con la lejía puede entonces ser separada por destilación en común con un alcohol.
- Otros detalles acerca de unos adecuados procedimientos de esterificación, que se pueden emplear como la etapa de esterificación en el procedimiento conforme al invento, se pueden deducir p.ej. de los documentos EP 1 186 593 y EP 1 300 388.
- Puede ser especialmente ventajoso que la esterificación se lleve a cabo tal como se describe en el documento de solicitud de patente alemana DE 10 2005 021 075.9.
- A causa del hecho de que el ácido tereftálico se disuelve solamente con dificultades también a la temperatura de ebullición en el (los) alcohol(es) que se debe(n) de emplear para la esterificación, mediante la utilización de una sobrepresión se puede aumentar aún más la solubilidad y por consiguiente la velocidad de reacción. En caso contrario, los períodos de tiempo de tratamiento de las cargas se pueden prolongar manifiestamente. Estos

problemas no existen en el caso de la utilización de DMT para la transesterificación. Partiendo del DMT, se puede obtener el correspondiente tereftalato por regla general después de unos más breves períodos de tiempo de tratamiento de las cargas que con el ácido tereftálico como sustancia de partida. Por lo tanto, se prefiere especialmente la preparación de los tereftalatos de diisononilo conformes al invento mediante una transesterificación partiendo del DMT.

Las mezclas de tereftalatos de diisononilo conformes al invento se pueden utilizar ventajosamente como agentes plastificantes o como una parte de una composición de agentes plastificante en materiales sintéticos o en componentes de materiales sintéticos, como una adición en pinturas o barnices, en pegamentos o en componentes de pegamentos, en masas de estanqueidad o como unos disolventes. En este caso, las mezclas de tereftalatos de diisononilo conformes al invento tienen las siguientes ventajas:

En comparación con unos tereftalatos de dialquilo que tienen 9 átomos de C en la cadena lateral, que son puros en cuanto a isómeros, tales como, por ejemplo, tereftalato de di-n-nonilo y tereftalato de di-3,5,5-trimetil-hexilo, los tereftalatos de diisononilo conformes al invento se pueden emplear más universalmente, puesto que ellos son líquidos a la temperatura ambiente y por consiguiente pueden ser utilizados también en el caso de los procesos de plastisoles importantes cuantitativamente, en los que solamente es posible la aplicación a la temperatura ambiente pasando por una fase líquida de agentes plastificantes. Puesto que ellos también son líquidos a unas bajas temperaturas de hasta aproximadamente -70 °C y muestran unas temperaturas de transición vítrea situadas por debajo de -70 °C o respectivamente no cristalizan en absoluto en parte hasta por debajo de la temperatura de transición vítrea, ellos siguen siendo por lo demás bombeables sin problemas incluso a unas temperaturas muy bajas y por consiguiente son adecuados sobresalientemente para unos correspondientes usos técnicos.

En comparación con los correspondientes tereftalatos de dialquilo que tienen un grado más alto de ramificación, ellos tienen una viscosidad más baja que es ventajosa para el tratamiento en unos procedimientos de plastisoles. Frente a los isómeros menos ramificados, se presenta una compatibilidad mejorada para el polímero.

Las mezclas de tereftalatos de diisononilo conformes al invento o también sus mezclas con materiales sintéticos, en este caso de manera preferida con un PVC, un PVB y un PAMA, pueden contener también todavía otros compuestos, que se pueden emplear como agentes plastificantes. Entre estos compuestos, que son de manera especialmente preferida unos ésteres, se cuentan por ejemplo, los siguientes compuestos:

ésteres dialquílicos del ácido ftálico, de manera preferida con 4 hasta 13 átomos de C en la cadena de alquilo; ésteres trialquílicos del ácido trimelítico, de manera preferida con 6 hasta 10 átomos de C en la cadena lateral; ésteres dialquílicos del ácido adípico, de manera preferida con 6 hasta 10 átomos de C; ésteres dialquílicos del ácido tereftálico, en cada caso de manera preferida con 4 hasta 8 átomos de C, en particular con 4 hasta 5 átomos de C en la cadena lateral;

ésteres alquílicos del ácido 1,2-ciclohexanodioico, ésteres alquílicos del ácido 1,3-ciclohexanodioico y ésteres alquílicos del ácido 1,4-ciclohexanodioico, en este caso de manera preferida ésteres alquílicos del ácido 1,2-ciclohexanodioico, que tienen en cada caso preferiblemente desde 4 hasta 10 átomos de carbono en la cadena lateral; ésteres de ácidos dibenzoicos con glicoles; ésteres de ácidos alquilsulfónicos de un fenol que tiene de manera preferida un radical alquilo, que contiene desde 8 hasta 22 átomos de C; unos agentes plastificantes poliméricos; ésteres de glicerol, ésteres trialquílicos del ácido cítrico con un grupo OH libre o carboxilado y radicales alquilo con 4 hasta 10 átomos de C así como ésteres alquílicos del ácido benzoico, de manera preferida con 7 hasta 13 átomos de C en la cadena de alquilo. En todos los casos, los radicales alquilo pueden ser lineales o ramificados y pueden ser iguales o diferentes.

De manera especialmente preferida la composición contiene, junto a unos tereftalatos de diisononilo, en particular un éster alquílico del ácido benzoico con 7 hasta 13 átomos de carbono en el radical alquilo, de manera preferida el éster isononílico del ácido benzoico, el éster nonílico del ácido benzoico, el éster isodecílico del ácido benzoico o el éster decílico del ácido benzoico o el éster 2-propil-heptílico del ácido benzoico. Asimismo se prefiere especialmente una mezcla de tereftalatos de diisononilo con tereftalatos de dipentilo.

La proporción de los tereftalatos de diisononilo conformes al invento en la mezcla con otros agentes plastificantes es de manera preferida de 15 a 95 %, de manera especialmente preferida de 20 a 90 %, y de manera muy especialmente preferida de 25 a 85 %, sumándose las proporciones en masa de todos los agentes plastificantes presentes hasta llegar a 100 %.

Las mencionadas composiciones constituidas a base de un tereftalato de diisononilo y otros agentes plastificantes se pueden utilizar como una composición de agentes plastificantes en materiales sintéticos y en composiciones de materiales sintéticos, pegamentos, masas de estanqueidad, barnices, pinturas, plastisoles o tintas.

Las composiciones de materiales sintéticos conformes al invento, que contienen unas mezclas de tereftalatos de diisononilo conformes al invento, pueden contener unos polímeros que se escogen entre el conjunto formado por un poli(cloruro de vinilo) (PVC), un poli(cloruro de vinilideno) (PVDC), unos poli(acrilatos), en particular un poli(metacrilato de metilo) (PMMA), un poli(metacrilato de alquilo) (PAMA), unos polímeros fluorados, en particular un poli(fluoruro de vinilideno) (PVDF), un poli(tetrafluoroetileno) (PTFE), un poli(acetato de vinilo) (PVAc), un poli(alcohol vinílico) (PVA), unos poli(vinil-acetales), en particular un poli(vinil-butiral) (PVB), unos polímeros de poliestireno, en particular un poliestireno (PS), un poliestireno expandible (EPS), un copolímero de acrilonitrilo, estireno y un acrilato (ASA,

acrónimo del alemán "Acrylonitril-Styrol-Acrylat"), un copolímero de estireno y acrilonitrilo (SAN, acrónimo del alemán "Styrolacrylonitril"), un copolímero de acrilonitrilo, butadieno y estireno (ABS, acrónimo del alemán "Acrylonitril-Butadien-Styrol"), un copolímero de estireno y anhídrido de ácido maleico (SMA), un copolímero de estireno y ácido metacrílico, unas poliolefinas, en particular un polietileno (PE) o un polipropileno (PP), unas poliolefinas termoplásticas (TPO), un poli(etileno-acetato de vinilo) (EVA), unos policarbonatos, un poli(tereftalato de etileno) (PET), un poli(tereftalato de butileno) (PBT), un poli(oximetileno) (POM), una poliamida (PA), un poli(etilenglicol) (PEG), un poliuretano (PU), un poliuretano termoplástico (TPU), unos polisulfuros (PSu), unos biopolímeros, en particular un poli(ácido láctico) (PLA), un poli(ácido hidroxibutírico) (PHB), un poli(ácido hidroxivaleriano) (PHV), unos poliésteres, unos almidones, unas celulosas y unos derivados de celulosas, en particular una nitrocelulosa (NC), una etilcelulosa (EC), un acetato de celulosa (CA), un acetato/butirato de celulosa (CAB), un caucho vulcanizado o unas siliconas, así como unas mezclas o unos copolímeros de los polímeros mencionados o de sus unidades monoméricas. De manera preferida, las composiciones conformes al invento contienen un PVC o unos homo- o copolímeros constituidos sobre la base de etileno, propileno, butadieno, acetato de vinilo, acrilato de glicidilo, metacrilato de glicidilo, unos metacrilatos, unos acrilatos, unos acrilatos o metacrilatos con unos radicales alquilo combinados junto al átomo de oxígeno del grupo de éster, de unos alcoholes ramificados o sin ramificar, con uno hasta diez átomo(s) de carbono, estireno, acrilonitrilo u olefinas cíclicas.

De manera preferida, la composición conforme al invento contiene como polímero del tipo de PVC un PVC en suspensión, en masa, en microsuspensión o en emulsión. Referido a 100 partes en masa de un polímero, las composiciones conformes al invento contienen de manera preferida de 5 a 200, preferiblemente de 10 a 150 partes en masa de un agente plastificante conforme al invento.

Las composiciones conformes al invento pueden contener, junto a los mencionados componentes, otros componentes, en particular p.ej. otros agentes plastificantes, materiales de carga, pigmentos, agentes estabilizadores, agentes estabilizadores concomitantes tales como, por ejemplo, un aceite de soja epoxidado, agentes de deslizamiento, agentes de expansión, kicker (nombre internacional de agentes aceleradores del curado de espumas), agentes antioxidantes o biocidas.

Las composiciones conformes al invento, constituidas a base de tereftalatos de diisononilo y de los materiales poliméricos precedentemente mencionados, se pueden utilizar como composiciones de materiales sintéticos, pegamentos, masas de estanqueidad, barnices, pinturas, plastisoles, cueros artificiales, cubrimientos de suelos y pavimentos, una protección de bajos, revestimientos de tejidos, papeles pintados o tintas, o se pueden utilizar para su producción.

Unos productos de materiales sintéticos que se han producido con las composiciones de agentes plastificantes pueden ser por ejemplo: perfiles, juntas de estanqueidad, envases de alimentos, láminas, juguetes, artículos médicos, bandas continuas para tejados, cueros artificiales, cubrimientos de suelos y pavimentos, una protección de bajos, tejidos revestidos, papeles pintados, cables y envolturas de alambres. Unos sectores preferidos de uso entre este conjunto son envases para alimentos, juguetes, artículos médicos, papeles pintados y cubrimientos de suelos.

Los siguientes Ejemplos deben de ilustrar el invento, sin restringir éste a ellos.

#### **Ejemplos:**

Ejemplo 1 (conforme al invento): Preparación de un tereftalato de diisononilo (DINTP) a partir de ácido tereftálico y de un isononanol de la entidad Evonik OXENO Olefinchemie

En un matraz con sistema de agitación que tiene una capacidad de 4 litros, provisto de un puente de destilación con un divisor de reflujo, una columna Multifill de 20 cm, un agitador, un tubo de inmersión, un embudo de goteo y un termómetro, se dispusieron previamente 830 g (5 moles) de ácido tereftálico (de la entidad Sigma Aldrich), 2,08 g (0,25 % en masa, referido al ácido tereftálico) de ortotitanato de tetrabutilo y 1.800 g (12,5 moles) de un isononanol preparado por medio del proceso OCTOL (de la entidad Evonik OXENO Olefinchemie), y se esterificaron a 230 °C. Después de 9 horas, la reacción estaba terminada y, después de esto, el alcohol en exceso se separó por destilación a 180 °C y 3 mbar. A continuación, se enfrió a 80 °C y se neutralizó con 6 ml de una solución acuosa de NaOH al 10 % en masa. A continuación, a una temperatura de 180 °C y a una presión comprendida entre 20 y 5 mbar, se llevó a cabo una destilación con vapor de agua. Después de esto, la tanda se secó a esta temperatura a 5 mbar, y después de haber enfriado a 120 °C, se filtró. Según una CG, resultó un contenido de ésteres de 99,9 %.

El grado de ramificación de la cadena lateral del alcohol de este éster se determinó como de XX. Mediante una calorimetría de barrido diferencial (DSC) se determinó el punto de transición vítrea (el denominado valor promedio según la norma DIN) como de -83 °C. No se podían reconocer señales de fusión.

Por consiguiente, el producto se puede utilizar sin problemas como un agente plastificante en plastisoles, tal como lo muestran los Ejemplos 6.

Ejemplo 2 (conforme al invento): Preparación de DINTP a partir del tereftalato de dimetilo (DMT) y de un isononanol

En un matraz con sistema de agitación que tiene una capacidad de 2 litros, provisto de un puente de destilación con un divisor de reflujo, una columna Multifill de 20 cm, un agitador, un tubo de inmersión, un embudo de goteo y un termómetro, se dispusieron previamente 388 g (2 moles) de DMT (de la entidad Oxxynova), 1,16 g (0,3 % en masa, referido al DMT) de ortotitanato de tetrabutilo, y en primer lugar se dispusieron previamente 288 g de los en total 720 g (5 moles) de un isononanol (de la entidad Evonik OXENO). Se calentó lentamente hasta que ya no fuese visible ningún material sólido y después de ello se conectó el mecanismo agitador. Se siguió calentando hasta que se formase metanol en el divisor de reflujo. El divisor de reflujo se ajustó de tal manera que la temperatura de cabezas permaneciese constante en aproximadamente 65 °C. A partir de una temperatura de colas de aproximadamente 230 °C se aportó lentamente la cantidad restante del alcohol de tal manera que la temperatura en el matraz no disminuyese por debajo de 220 °C, y que permaneciese conservado un reflujo suficiente. De vez en cuando se investigó una muestra mediante una CG y se determinó el contenido de tereftalato de diisononilo. La transesterificación se interrumpió al llegarse a un contenido de 99,8 % de tereftalato de diisononilo.

Ejemplo 3 (conforme al invento): Preparación de DINTP a partir de ácido tereftálico y de un isononanol de la entidad ExxonMobil

En un matraz con sistema de agitación que tiene una capacidad de 4 litros, provisto de un puente de destilación con un divisor de reflujo, una columna Multifill de 20 cm, un agitador, un tubo de inmersión, un embudo de goteo y un termómetro, se dispusieron previamente 830 g (5 moles) de ácido tereftálico (de la entidad Aldrich), 2,08 g (0,25 % en masa, referido al ácido tereftálico) de ortotitanato de tetrabutilo y 1.728 g (12 moles) de un isononanol obtenido según el procedimiento Polygas (Exxal 9, de la entidad ExxonMobil), y se esterificaron a 245 °C. Después de 10,5 horas, la reacción estaba terminada y después de esto, a 180 °C y 3 mbar, el alcohol en exceso se separó por destilación. A continuación, se enfrió a 80 °C y se neutralizó con 12 ml de una solución acuosa de NaOH al 10 % en masa. A continuación, a una temperatura de 180 °C, a una presión comprendida entre 20 y 5 mbar se llevó a cabo una destilación con vapor de agua. Después de esto, la tanda se secó a esta temperatura a 5 mbar, y después de haber enfriado, se filtró a 120 °C. Según una CG se obtuvo un contenido del éster de 99,9 %.

El punto de transición vítrea determinado mediante una DSC (el valor promedio según la norma DIN) se determinó como de -76°C.

El grado de ramificación de la cadena lateral de alcohol de este éster se determinó como de XX. El grado de ramificación más alto del alcohol aquí utilizado aumenta, por lo tanto, ya significativamente el punto de transición vítrea del correspondiente éster y por consiguiente también su posibilidad de reducir el punto de transición vítrea del PVC hasta tal grado que éste permanezca flexible también a unas temperaturas exteriores más bajas.

Ejemplo 4 (Ejemplo comparativo): Preparación de DINTP a partir de ácido tereftálico y de n-nonanol

De una manera análoga a la del Ejemplo 1 se esterificó n-nonanol (de FLUKA) con ácido tereftálico y se sometió a tratamiento tal como se ha descrito más arriba. Al enfriar a la temperatura ambiente, el producto, que según una CG tenía un contenido de éster de > 99,8 %, se solidifica. El punto de fusión se determinó mediante una DSC como de 46 °C, para esto se aprovechó la subida de la señal de fusión (el denominado "onset" = comienzo). No se pudo detectar un punto de transición vítrea.

Ejemplo 5 (Ejemplo comparativo): Preparación de DINTP a partir de ácido tereftálico y de 3,5,5-trimetil-hexanol

De una manera análoga a la del Ejemplo 1, el 3,5,5-trimetil-hexanol (de FLUKA) se esterificó con ácido tereftálico y se sometió a tratamiento tal como se ha descrito más arriba. Al enfriar a la temperatura ambiente, el producto, que según una CG tenía un contenido de éster de > 99,5 %, se solidifica. Al realizar la determinación del punto de fusión mediante una DSC se detectaron dos señales de fusión. La subida de la curva (el denominado "onset") del más bajo de los dos está situada en 42 °C. No se pudo detectar un punto de transición vítrea.

Ejemplo 6: Producción de plastisoles

Con el tereftalato de diisononilo conforme al invento preparado según el Ejemplo 1 se produjo un plastisol de la siguiente manera:

En primer lugar se pesaron inicialmente 100 g del tereftalato de dinonilo, 6 g de aceite de soja epoxidado (DRAPEX 39) y 3 g de un agente estabilizador de Ca/Zn (MARK CZ 140) y se introdujeron en un vaso de PE, y luego se añadieron 200 g de PVC (Vestolit B 7021). Todos los líquidos fueron atemperados previamente a 25 °C. De un modo manual, la mezcla se introdujo con agitación con una espátula de extensión de pomadas de tal manera que ya no estuviera presente nada de polvo no mojado. El vaso de mezcladura se sujetó entonces en el dispositivo de sujeción de un agitador disolvedor. Antes de la inmersión del agitador en la mezcla, se ajustó el número de revoluciones a 1.800 revoluciones por minuto. Después de la conexión del agitador se continuó agitando hasta que la temperatura en el indicador digital del perceptor de temperatura alcanzase los 30,0 °C. De esta manera se había asegurado que

se había alcanzado la homogeneización del plastisol en el caso de una aportación definida de energía. Después de esto, el plastisol se atemperó inmediatamente a 25,0 °C.

Ejemplo 7: Medición de la viscosidad del plastisol

5 La medición de las viscosidades del plastisol preparado en el Ejemplo 6 se llevó a cabo, apoyándose en la norma DIN 53 019 con un Rheometer Physica DSR 4000 (de la entidad Paar-Physica), que es regulado a través del correspondiente software US 200, de la siguiente manera:

10 El plastisol se agitó y removió en el recipiente de reserva de nuevo con una espátula y se midió en el sistema de medición Z3 (DIN 25 mm) de acuerdo con las instrucciones de manipulación. La medición se realizó automáticamente a 25 °C a través del software arriba mencionado. Se activaron los siguientes puntos:

- una cizalladura previa de 100 s<sup>-1</sup> durante un período de tiempo de 60 s, en el que no se había registrado ningún valor de medición
- una rampa descendente, que comienza a 200 s<sup>-1</sup> descendiendo hasta llegar a 0,1 s<sup>-1</sup>, subdividida en una serie logarítmica con 30 etapas que tenían en cada caso una duración del punto de medición de 5 s.

15 El tratamiento de los datos de medición se llevó a cabo automáticamente por el software después de la medición. Se representó la viscosidad en dependencia de la velocidad de cizalladura. La medición se llevó a cabo después de una duración del almacenamiento de 2 horas en un clima normalizado.

20 En el Diagrama 1 se expone la viscosidad del plastisol en dependencia de la velocidad de cizalladura.

A partir de esto, para un experto en la especialidad se puede reconocer sin problemas que el plastisol es bien elaborable, puesto que las viscosidades del plastisol son relativamente bajas en el intervalo mediano de velocidades de cizalladura (10 s<sup>-1</sup>) y la subida en el intervalo superior de velocidades de cizalladura es relativamente moderada.

## REIVINDICACIONES

1. Mezclas de ésteres diisononílicos del ácido tereftálico, caracterizadas por que  
5 los radicales nonilo isómeros combinados en la mezcla de ésteres tienen un grado promedio de ramificación de 1,0 a 2,2.
2. Mezclas de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizadas por que  
10 los radicales nonilo isómeros combinados en la mezcla de ésteres tienen un grado promedio de ramificación de 1,1 a 2,1.
3. Mezclas de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizadas por que  
15 los radicales nonilo isómeros combinados en la mezcla de ésteres tienen un grado promedio de ramificación de 1,1 a 2,0.
4. Mezclas de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizadas por que  
20 los radicales nonilo isómeros combinados en la mezcla de ésteres tienen un grado promedio de ramificación de 1,2 a 1,5.
5. Mezclas de acuerdo con las reivindicaciones 1 hasta 4, caracterizadas por que  
25 los radicales nonilo isómeros combinados en la mezcla de ésteres se basan en alcoholes nonílicos primarios.
6. Procedimiento para la preparación de mezclas de ésteres diisononílicos del ácido tereftálico de acuerdo con las reivindicaciones 1 hasta 5, caracterizado por que  
30 en el caso de la preparación de los ésteres isononílicos se emplea una mezcla de nonanoles isómeros que tienen un grado promedio de ramificación de 1,0 a 2,2.
7. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 6, caracterizado por que  
35 la preparación se efectúa mediante una transesterificación de ésteres del ácido tereftálico con unos radicales alquilo, que tienen menos que 8 átomos de C, con una mezcla de nonanoles primarios isómeros.
8. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 6, caracterizado por que  
40 la preparación se efectúa mediante una esterificación del ácido tereftálico con una mezcla de nonanoles primarios.
9. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 6, caracterizado por que  
45 la preparación se efectúa mediante una transesterificación total o parcial de un éster dinonílico del ácido tereftálico o de una mezcla de ésteres dinonílicos del ácido tereftálico con un nonanol primario o con una mezcla de nonanoles primarios.
10. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 6, caracterizado por que  
50 la preparación se efectúa mediante una mezclado de ésteres nonílicos del ácido tereftálico puros en cuanto a isómeros, mediante una mezclado de un éster nonílico del ácido tereftálico puro en cuanto a isómeros con una mezcla de ésteres nonílicos del ácido tereftálico o mediante una mezclado de dos o más mezclas de tereftalatos de dinonilo.
- 55 11. Procedimiento de acuerdo con las reivindicaciones 6 hasta 10, caracterizado por que las mezclas de alcoholes isononílicos que se deben de emplear, no contienen más de 0,0001 hasta 10 % en moles de 3,5,5-trimetil-hexanol.
- 60 12. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 11, caracterizado por que la mezcla contiene menos que 5 % en moles, en particular menos que 1 % en moles y de manera especialmente preferida menos que 0,5 % en moles de 3,5,5-trimetil-hexanol.

65

- 5 13. Procedimiento de acuerdo con las reivindicaciones 6 hasta 12, caracterizado por que la proporción de n-nonanol en la mezcla de alcoholes isononílicos que se debe de emplear, está situada entre 0,001 y 20 % en moles, de manera preferida entre 1 y 18 % en moles y de manera especialmente preferida entre 5 y 15 % en moles.
- 10 14. Utilización de las mezclas de ésteres diisonílicos del ácido tereftálico de acuerdo con las reivindicaciones 1 hasta 5 como un agente plastificante o como una parte de una composición de agentes plastificantes en materiales sintéticos o en componentes de materiales sintéticos, como una adición en pinturas o barnices, en pegamentos o componentes de pegamentos, en masas de estanqueidad o como disolventes.
- 15 15. Materiales sintéticos y composiciones de materiales sintéticos, en particular constituidos sobre la base de un PVC, PVB o PAMA, así como unos productos de materiales sintéticos producidos a partir de éstos, caracterizados por que ellos contienen unas mezclas de ésteres diisonílicos del ácido tereftálico de acuerdo con las reivindicaciones 1 hasta 5.

Viscosidad del plastisol después de un período de tiempo de almacenamiento de 2 h

