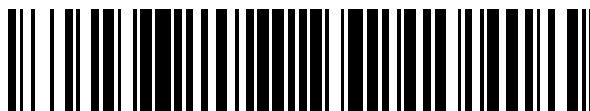


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 648 513**

51 Int. Cl.:

C07C 51/36 (2006.01)

C07C 61/08 (2006.01)

C07C 67/303 (2006.01)

C07C 69/75 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **04.10.2013 PCT/EP2013/070667**

87 Fecha y número de publicación internacional: **10.04.2014 WO14053618**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **04.10.2013 E 13773238 (4)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **23.08.2017 EP 2903959**

54 Título: **Procedimiento para la preparación de derivados de ácido ciclohexanopolicarboxílico con baja proporción de productos secundarios**

30 Prioridad:

05.10.2012 EP 12187399

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

03.01.2018

73 Titular/es:

**BASF SE (100.0%)
Carl-Bosch-Strasse 38
67056 Ludwigshafen am Rhein, DE**

72 Inventor/es:

**BOCK, MARTIN y
BREITSCHIEDL, BORIS**

74 Agente/Representante:

CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel

ES 2 648 513 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

Procedimiento para la preparación de derivados de ácido ciclohexanopolicarboxílico con baja proporción de productos secundarios.

5 La presente invención se refiere a un procedimiento continuo para la preparación de al menos un ácido ciclohexanopolicarboxílico o un derivado del mismo, mediante puesta en contacto de al menos un ácido bencenopolicarboxílico correspondiente o un derivado del mismo, con un gas que contiene hidrógeno, en presencia de al menos un catalizador de concha, que contiene un metal activo elegido de entre el grupo consistente en rutenio, rodio, paladio, platino y mezclas de ellos, aplicado sobre un material de soporte que contiene dióxido de silicio, en el que el volumen de poro del material de soporte es de 0,6 a 1,0 ml/g, determinado mediante
10 porosimetría de Hg, la superficie BET es de 280 a 500 m²/g, por lo menos 90% de los poros presentes exhiben un diámetro de 6 a 12 nm, y 40 a 70 % en peso del metal activo, referido a la cantidad total del metal activo, está presente en la concha de catalizador hasta una profundidad de penetración de 200 μm, en el que la puesta en contacto ocurre a una velocidad de tubo vacío de 20 a 50 m/h, en el que el al menos un derivado del ácido bencenopolicarboxílico es un mono-, di-, tri-, tetraéster y anhídrido del ácido bencenopolicarboxílico.

15 Además, la presente invención se refiere también a representantes elegidos del ácido ciclohexanopolicarboxílico obtenido o un derivado del mismo, así como al uso del ácido ciclohexanopolicarboxílico obtenido o un derivado del mismo, como plastificante en plásticos.

En el documento US 5,286,898 y el documento US 5,319,129 se hidrogena dimetiltereftalato sobre catalizadores soportados de Pd, a los que se ha añadido Ni, Pt y/o Ru, a temperaturas > 140 °C y una presión entre 50 y 170 bar, hasta dar el correspondiente hexahidrodimetiltereftalato. En el documento DE-A 28 23 165 se hidrogenan a 70 a 250 °C y 30 a 200 bar, ésteres de ácidos carboxílicos aromáticos sobre catalizadores soportados Ni, Ru, Rh, y/ o Pd hasta dar los correspondientes ésteres de ácidos carboxílicos cicloalifáticos. En el documento US 3,027,398 se describe la hidrogenación a 110 a 140 °C y 35 a 105 bar de dimetiltereftalato sobre catalizadores soportados de Ru.

25 El documento EP-A 0 603 825 se refiere a un procedimiento para la preparación de ácido 1,4-ciclohexanodicarboxílico por hidrogenación de ácido tereftálico, mediante uso de un catalizador soportado de paladio, en el que como soporte se usan óxidos de aluminio, dióxido de silicio o carbón activado. El procedimiento allí descrito se caracteriza en particular porque la solución que contiene ácido 1,4-ciclohexanodicarboxílico obtenido es puesta en contacto en una primera etapa con vapor y mediante ello se extraen los contaminantes presentes en esta solución. Sin embargo, este procedimiento es aplicable sólo sobre ácidos, puesto que en la aplicación sobre
30 derivados, como por ejemplo ésteres, anhídridos, etc., existe el peligro de hidrólisis. En el documento EP 1 042 273 se describe un procedimiento para la hidrogenación de derivados de ácidos policarboxílicos usando un catalizador que exhibe macroporos. El procedimiento se distingue por un elevado rendimiento espacio-tiempo y una elevada selectividad.

35 Algunos derivados de ácido ciclohexanopolicarboxílico así como su uso como plastificantes son así mismo conocidos a partir del estado de la técnica. De este modo se describen dimetil- o dietilésteres de ácido ciclohexanodicarboxílico (DE-A 28 23 165), di(2-etilhexil)ésteres de ácido ciclohexano-1,2-dicarboxílico (DE-A 12 63 296) y diisononiléster de ácido ciclohexano-1,2-dicarboxílico (EP 1 042 273) y su uso como plastificantes en plásticos.

40 El documento US 2008/0188601 A1 divulga una mezcla de diisononilésteres de ácido 1,2-ciclohexanodicarboxílico, un procedimiento para su preparación así como los usos de las mezclas. La hidrogenación es ejecutada en fase líquida o en fase líquida-gaseosa. Para garantizar una distribución uniforme de los asociados de reacción, la reacción es ejecutada a una elevada velocidad superficial de 15 a 120m³, preferiblemente 20 a 80 m³, por m² de sección transversal del reactor vacío y hora.

45 El documento WO 2011/082991 A2 se refiere a un catalizador de concha, que contiene un metal activo elegido de entre el grupo consistente en rutenio, rodio, paladio, platino y mezclas de ellos, aplicado sobre un material de soporte que contiene dióxido de silicio, en el que el volumen de poro del material de soporte es 0,6 a 1,0 ml/g, determinado mediante porosimetría de Hg, la superficie BET es de 280 a 500 m²/g, y por lo menos 90 % de los poros presentes exhibe un diámetro de 6 a 12 nm, así como un procedimiento para la hidrogenación de un compuesto orgánico, que contiene por lo menos un grupo hidrogenable mediante el uso de este catalizador de
50 concha.

La desventaja de los procedimientos de preparación descritos o de los derivados de ácido ciclohexanopolicarboxílico preparados con ayuda de este procedimiento, consiste en una elevada proporción de productos secundarios en el producto final, en particular una elevada proporción de hexahidroftalida e isononilalcohol, que dado el caso requiere una costosa purificación posterior. Determinado por esta elevada
55 proporción de productos secundarios, en el uso como plastificantes los derivados de ácido

5 ciclohexanopolicarboxílico preparados mediante procedimientos de acuerdo con el estado de la técnica exhiben desventajosas propiedades técnicas de aplicación, como una elevada volatilidad y deficiente compatibilidad con plásticos, por ejemplo PVC. Debido a ello, los derivados de ácido ciclohexanopolicarboxílico conocidos a partir del estado de la técnica son poco adecuados para aplicaciones sensibles en contacto con humanos, por ejemplo para juguetes para niños, empaques para alimentos o artículos medicinales.

10 La presente invención basó el objetivo en poner a disposición un procedimiento para la hidrogenación de ácido bencenopolicarboxílico o derivados del mismo, con el cual se pudiera obtener el correspondiente ácido ciclohexanopolicarboxílico o sus derivados en elevada pureza, es decir con una baja proporción de componentes secundarios, en particular con una baja proporción de hexahidroftalida e isononilalcohol, con el cual estos fueran adecuados en particular para el uso como plastificantes en plásticos, en particular para aplicaciones sensibles en el contacto con humanos.

15 Se encontró que se obtiene el ácido ciclohexanopolicarboxílico o sus derivados con una cantidad reducida de productos secundarios, en particular hexahidroftalida e isononanol, cuando la hidrogenación de los correspondientes ácidos bencenopolicarboxílicos o sus derivados, es decir la puesta en contacto de estos compuestos con un gas que contiene hidrógeno, ocurre en presencia de un catalizador especial de concha y a una velocidad de tubo vacío de 20 a 50 m/h.

20 De acuerdo con ello, la presente invención se refiere a un procedimiento continuo para la preparación de al menos un ácido ciclohexanopolicarboxílico o un derivado del mismo, mediante puesta en contacto de al menos un correspondiente ácido bencenopolicarboxílico o un derivado del mismo, con un gas que contiene hidrógeno, en presencia de al menos un catalizador de concha, que contiene un metal activo elegido de entre el grupo consistente en rutenio, rodio, paladio, platino y mezclas de ellos, aplicado sobre un material de soporte que contiene dióxido de silicio, en el que el volumen de poro del material de soporte es de 0,6 a 1,0 ml/g, determinado mediante porosimetría de Hg, la superficie BET es de 280 a 500 m²/g, por lo menos 90% de los poros presentes exhibe un diámetro de 6 a 12 nm, y 40 a 70 % en peso del metal activo, referido a la cantidad total del metal activo, está presente en la concha del catalizador hasta una profundidad de penetración de 200 µm, en el que la puesta en contacto ocurre a una velocidad de tubo vacío de 20 a 50 m/h, en el que el al menos un derivado del ácido bencenopolicarboxílico es mono-, di-, tri-, tetraéster y anhídrido del ácido bencenopolicarboxílico.

30 La puesta en contacto de acuerdo con la invención del al menos un ácido bencenopolicarboxílico o un derivado del mismo con un gas que contiene hidrógeno, da como resultado una hidrogenación de estos compuestos, para obtener el al menos un ácido ciclohexanopolicarboxílico deseado o un derivado del mismo. De acuerdo con la invención preferiblemente se hidrogena, es decir se reduce, sólo el sistema aromático, para obtener el correspondiente sistema cicloalifático saturado, es decir dado el caso de acuerdo con la invención preferiblemente no se reducen otros grupos reducibles presentes en el al menos un sustrato.

35 En el procedimiento de acuerdo con la invención para la preparación de al menos un ácido ciclohexanopolicarboxílico o un derivado del mismo, mediante puesta en contacto de al menos un correspondiente ácido bencenopolicarboxílico o un derivado del mismo con un gas que contiene hidrógeno, se usa al menos un catalizador de concha, que contiene un metal activo elegido de entre el grupo consistente en rutenio, rodio, paladio, platino y mezclas de ellos, aplicado sobre un material de soporte que contiene dióxido de silicio, en el que el volumen de poro del material de soporte es de 0,6 a 1,0 ml/g, determinado mediante porosimetría de Hg, la superficie BET es de 280 a 500 m²/g, por lo menos 90% de los poros presentes exhibe un diámetro de 6 a 12 nm, y 40 a 70 % en peso del metal activo, referido a la cantidad total del metal activo, está presente en la concha de catalizador hasta una profundidad de penetración de 200 µm.

45 De acuerdo con la invención, los catalizadores de concha adecuados con un metal activo sobre un soporte son mencionados en el documento WO2011/082991. El contenido del documento WO2011/082991 es incluido mediante referencia completa en el presente documento.

El catalizador de concha usado de acuerdo con la invención contiene un metal activo, elegido de entre el grupo consistente en rutenio, rodio, paladio, platino y mezclas de ellos, preferiblemente rutenio, de modo muy particular preferiblemente rutenio como único metal activo.

50 En el catalizador de concha usado de acuerdo con la invención, la cantidad de metal activo es en general inferior a 1 % en peso, preferiblemente 0,1 a 0,5 % en peso, de modo particular preferiblemente 0,25 a 0,35 % en peso, referido al peso total del catalizador.

Los catalizadores de concha son de por sí conocidos por los expertos. En el marco de la presente invención, es concepto "catalizador de concha" significa que el por lo menos un metal activo presente, preferiblemente rutenio, está presente en una fracción predominante en una concha exterior del material de soporte.

En los catalizadores de concha usados de acuerdo con la invención 40 a 70 % en peso, preferiblemente 50 a 60 % en peso del metal activo, referido a la cantidad total del metal activo, está presente en la concha del catalizador hasta una profundidad de penetración de 200 μm . En una forma de realización particularmente preferida 60 a 90 % en peso, de modo muy particular preferiblemente 70 a 80 % en peso del metal activo, referido a la cantidad total del metal activo, está presente en la concha del catalizador hasta una profundidad de penetración de 500 μm . Los datos mencionados previamente son determinados por medio de SEM (microscopía de barrido electrónico) EPMA (microanálisis de muestra de electrón) - EDXS (espectroscopia de rayos X de energía dispersiva) y representan promedios de valores. Por ejemplo en Spectroscopy in Catalysis de J.W. Niemantsverdriet, VCH, 1995 o Handbook of Microscopy de S. Amelinckx et al. se manifiestan otras informaciones relacionadas con los métodos y técnicas de medición mencionados anteriormente. Para la determinación de la profundidad de penetración de las partículas de metal activo se afilan varias partículas de catalizador (por ejemplo 3, 4 o 6). Por medio de barrido de líneas se capturan entonces los perfiles de las relaciones de metal activo / concentración de Si. En cada línea de medición se determinan varios, por ejemplo 15 a 20, puntos de medición en separaciones iguales, el tamaño de área de medición es aproximadamente 10 μm * 10 μm . Después de la integración de la cantidad de metal activo sobre la profundidad, puede determinarse la frecuencia de metal activo en una zona.

De modo muy particular preferiblemente la cantidad de metal activo, referido a la relación de concentración de metal activo a Si, en la superficie del catalizador de concha es de 2 a 25%, preferiblemente 4 a 10%, de modo particular preferiblemente 4 a 6%, determinado por medio de SEM EPMA - EDXS. El análisis de superficie ocurre por medio de análisis de zonas de intervalos de 800 μm * 2000 μm y con una profundidad de información de aproximadamente 2 μm . La composición de elementos es determinada en % en peso (normalizada 100 % en peso). La relación promedio de concentración (metal activo/Si) es medida en 10 intervalos de medición.

En el sentido de la presente invención, se entiende por superficie del catalizador de concha, a la concha exterior del catalizador hasta una profundidad de penetración de aproximadamente 2 μm . Esta profundidad de penetración corresponde a la profundidad de información para el análisis de superficie mencionado previamente.

De modo muy particular se prefiere un catalizador de concha, en el que la cantidad de metal activo, referida a la relación en peso de metal activo a Si (peso/peso en %), sobre la superficie del catalizador de concha es de 4 a 6%, en una profundidad de penetración de 50 μm es de 1,5 a 3% y en el intervalo de 50 a 150 μm de profundidad de penetración es de 0,5 a 2%, determinada por medio de SEM EPMA (EDXS). los valores mencionados representan promedios de valores.

Además, preferiblemente con el aumento de la profundidad de penetración, se reduce el tamaño de las partículas de metal activo, determinado por medio de análisis (FEG)-TEM.

En el catalizador de concha de acuerdo con la invención, el metal activo está presente preferiblemente en forma parcial o completamente cristalina. En casos preferidos, en la concha del catalizador de concha de acuerdo con la invención puede detectarse metal activo de máxima cristalinidad por medio de SAD (difracción de área seleccionada).

El catalizador de concha preferido de acuerdo con la invención puede contener adicionalmente iones de metales alcalinotérreos (M^{2+}), por consiguiente $M = \text{Be, Mg, Ca, Sr y/o Ba}$, en particular Mg y/o Ca, de modo muy particular Mg. El contenido de ion/es de metales alcalinotérreos (M^{2+}) en el catalizador es preferiblemente 0,01 a 1 % en peso, en particular 0,05 a 0,5 % en peso, de modo muy particular 0,1 a 0,25 % en peso, referido en cada caso al peso de material de soporte de dióxido de silicio.

Un componente esencial de los catalizadores de concha usados de acuerdo con la invención, es el material de soporte que contiene dióxido de silicio, preferiblemente dióxido de silicio amorfo. En esta relación, bajo el concepto "amorfo" se entiende que la fracción de fases de dióxido de silicio cristalino es inferior a 10 % en peso del material de soporte. Los materiales de soporte usados para la preparación de los catalizadores pueden exhibir sin embargo superestructuras, que están formadas por la disposición regular de poros en el material de soporte.

Como materiales de soporte entran en consideración tipos de dióxido de silicio básicamente amorfos, que consisten en por lo menos hasta 90 % en peso de dióxido de silicio, en el que el restante máximo 10 % en peso, preferiblemente no más de 5 % en peso, del material de soporte puede ser también otro material de óxido, por ejemplo MgO, CaO, TiO₂, ZrO₂ y/o Al₂O₃.

En una forma preferida de realización de la invención, el material de soporte está libre de halógenos, en particular libre de cloro, es decir el contenido de halógenos en el material de soporte es en general inferior a 500 ppm en peso, por ejemplo en el intervalo de 0 a 400 ppm en peso. Con ello, se prefiere un catalizador de concha que contiene menos de 0,05 % en peso de halogenuro (determinado por cromatografía de iones), referido al peso total del catalizador. De modo particular preferiblemente, el contenido de halogenuro del material de soporte está por debajo del límite analítico de detección. Se prefieren materiales de soporte que contienen dióxido de silicio, que

exhiben una superficie específica en el intervalo de 280 a 500 m²/g, de modo particular preferiblemente 280 a 400 m²/g, de modo muy particular preferiblemente 300 a 350 m²/g, (superficie BET de acuerdo con DIN 66131). Ellos pueden haber sido fabricados tanto de origen natural como artificial. Son ejemplos de materiales de soporte amorfos adecuados a base de dióxido de silicio, gel de sílice, tierra de infusorios, ácidos silícicos pirógenos y ácidos silícicos de precipitación. En una forma preferida de realización de la invención, los catalizadores exhiben gel de sílice como material de soporte.

De acuerdo con la invención, el volumen de poro del material de soporte es de 0,6 a 1,0 ml/g, preferiblemente 0,65 a 0,9 ml/g, por ejemplo 0,7 a 0,8 ml/g, determinado mediante porosimetría de Hg (DIN 66133). En el catalizador de concha preferido de acuerdo con la invención por lo menos 90% de los poros presentes exhibe un diámetro de poro de 6 a 12 nm, preferiblemente 7 a 11 nm, de modo particular preferiblemente 8 a 10 nm. El diámetro de poro puede ser determinado según métodos conocidos por los expertos, por ejemplo mediante porosimetría de Hg de acuerdo con DIN 66133 o fisorción de N₂ de acuerdo con DIN 66131. En una forma preferida de realización por lo menos 95%, de modo particular preferiblemente por lo menos 98%, de los poros presentes exhibe un diámetro de poro de 6 a 12 nm, preferiblemente 7 a 11 nm, de modo particular preferiblemente 8 a 10 nm.

En una forma preferida de realización, en el catalizador de concha preferido de acuerdo con la invención no existen poros que son inferiores a 5 nm. Además, en el catalizador de concha preferido de acuerdo con la invención no existen poros que son mayores a 25 nm, en particular mayores a 15 nm. En esta relación "no existen poros", significa que con métodos corrientes de medición, por ejemplo porosimetría de Hg de acuerdo con DIN 66133 o fisorción de N₂ de acuerdo con DIN 66131 no se hallaron poros con estos diámetros. En el catalizador de concha usado de acuerdo con la invención, en el marco de la exactitud de medición del método analítico usado, preferiblemente no existen macroporos, sino exclusivamente mesoporos.

Para el catalizador de concha preferido de acuerdo con la invención se usan de modo particular preferiblemente cuerpos moldeados del material de soporte, son obtenibles por ejemplo mediante extrusión, compresión de cuerdas o formación de comprimidos y que pueden exhibir por ejemplo la forma de esferas, comprimidos, cilindros, cuerdas, anillos o cilindros huecos, estrellas y similares, de modo particular preferiblemente esferas. Las dimensiones de estos cuerpos moldeados se mueven comúnmente en el intervalo de 0,5 mm a 25 mm. Preferiblemente se usan esferas de catalizador con diámetros de esfera de 1,0 a 6,0 mm, de modo particular preferiblemente 2,5 a 5,5 mm. En el catalizador de concha preferido de acuerdo con la invención, la dispersidad del metal activo es preferiblemente 30 a 60%, de modo particular preferiblemente 30 a 50%. Los procedimientos para la medición de la dispersidad del metal activo son de por sí conocidos por los expertos, por ejemplo mediante quimisorción de pulso, en la que la determinación de la dispersión de metal noble (superficie específica de metal, tamaño de cristalitas) es ejecutada con método de pulso de CO (DIN 66136(1-3)).

En el catalizador de concha preferido de acuerdo con la invención, la superficie del metal activo es preferiblemente 0,2 a 0,8 m²/g, de modo particular preferiblemente 0,3 a 0,7 m²/g. Los procedimientos para la medición de la superficie del metal activo son de por sí conocidos por los expertos.

La preparación de los catalizadores preferidos de acuerdo con la invención ocurre por ejemplo empapando primero una o varias veces el material de soporte con una solución que contiene un compuesto precursor del metal activo, secando el sólido obtenido y a continuación reduciéndolo. Las etapas individuales del procedimiento son de por sí conocidas por los expertos y se describen en el documento WO 2011/082991.

La conducción del procedimiento:

Para el procedimiento de acuerdo con la invención es esencial para la invención que la puesta en contacto del al menos un ácido bencenopolicarboxílico o un derivado del mismo con el gas que contiene hidrógeno, es decir la hidrogenación del al menos un ácido bencenopolicarboxílico o un derivado del mismo, ocurra a una velocidad de tubo vacío de 20 a 50 m/h en el primer reactor, preferiblemente a una velocidad de tubo vacío de 20 a 45 m/h, de modo particular preferiblemente se ejecuta el procedimiento de acuerdo con la invención a una velocidad de tubo vacío de 20 a 40 m/h.

La velocidad de tubo vacío es definida de acuerdo con la invención como sigue:

$$\text{Velocidad de tubo vacío} = V(\text{alimentación}) / (A \text{ 1er reactor}) \cdot t$$

en la que V(alimentación 1er reactor) es la suma del volumen del reactivo, es decir el al menos un ácido bencenopolicarboxílico o un derivado del mismo, y el solvente, es decir el producto que retorna después de pasar por el 1er reactor, en cada caso en m³, A(reactor) es la superficie sección transversal del reactor en m², y t es el tiempo en horas, en el cual V(alimentación) pasa la sesión A transversal. Por ello la velocidad de tubo vacío es una medida de la velocidad de corriente en el reactor.

En el marco del procedimiento de acuerdo con la invención, la puesta en contacto, es decir la hidrogenación, es

ejecutada en general a una temperatura de 50 a 250 °C, preferiblemente 70 a 180 °C. La presión usada al respecto está por regla general por encima de 10 bar, preferiblemente entre 20 a 80 bar, de modo particular preferiblemente entre 30 y 50 bar.

5 Por ello la presente invención se refiere preferiblemente al procedimiento de acuerdo con la invención, en el que la puesta en contacto, es decir la hidrogenación, es ejecutada a una temperatura de 50 a 250 °C, preferiblemente 70 a 180 °C y una presión por encima de 10 bar, preferiblemente entre 20 a 80 bar, de modo particular preferiblemente entre 30 y 50 bar.

El procedimiento de acuerdo con la invención puede ser ejecutado de modo continuo.

10 Preferiblemente el procedimiento de acuerdo con la invención es ejecutado en reactores de escurrimiento o en modo de operación de inundación según la forma de conducción de lecho sólido. Al respecto, el gas que contiene hidrógeno puede ser conducido tanto en la misma dirección de la solución del reactivo que va a ser hidrogenado, como también en sentido contrario sobre el catalizador.

15 En la conducción continua del procedimiento, la cantidad del al menos un ácido bencenopolicarboxílico o un derivado del mismo previsto para hidrogenación, es preferiblemente de 0,05 a 3 kg por litro de catalizador por hora, más preferiblemente 0,1 a 1 kg por litro de catalizador por hora.

Como gas de hidrogenación puede usarse cualquier gas que contenga hidrogeno en forma libre, que no exhiba cantidades dañinas de veneno para el catalizador, como por ejemplo CO. Por ejemplo pueden usarse gases de escape de reforma. Preferiblemente se usa hidrógeno puro como gas de hidrogenación.

20 El procedimiento de acuerdo con la invención puede ser ejecutado en ausencia o presencia de un solvente o diluyente, es decir no es necesario ejecutar el procedimiento en solución.

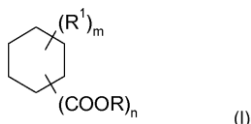
Sin embargo, preferiblemente se usa un solvente o diluyente. Como solvente o diluyente puede usarse todo solvente o diluyente adecuado. Al respecto, la elección no es crítica, en tanto el solvente o diluyente usado esté en capacidad de formar una solución homogénea con el al menos un ácido bencenopolicarboxílico o un derivado del mismo.

25 Por ejemplo el solvente o diluyente puede contener también agua. Por ejemplo un solvente o diluyente es elegido de entre el grupo consistente en éteres de cadena recta o cíclicos, como por ejemplo tetrahidrofurano o dioxano, alcoholes alifáticos, en los cuales el radical alquilo exhibe preferiblemente 1 a 10 átomos de carbono, en particular 3 a 6 átomos de carbono, por ejemplo i-propanol, n-butanol, i-butanol, n-hexanol y mezclas de ellos.

30 La cantidad de solvente o diluyente usados no está limitada de modo particular y puede ser elegida libremente dependiendo la necesidad, en la que sin embargo se prefieren aquellas cantidades que conducen a una solución de 10 a 70 % del al menos un ácido bencenopolicarboxílico o un derivado del mismo, previstos para hidrogenación.

35 De modo particular preferiblemente, en el marco del procedimiento de acuerdo con la invención, el producto formado en la hidrogenación, por consiguiente el correspondiente ácido ciclohexanopolicarboxílico o un derivado del mismo, es usado como solvente, dado el caso aparte de otros solventes o diluyentes. En todo caso puede mezclarse una parte del producto formado en el procedimiento, con el ácido bencenopolicarboxílico o el derivado del mismo que va a ser hidrogenado. Referido al peso del compuesto que está previsto para la hidrogenación, preferiblemente la cantidad de producto de reacción que se mezcla como solvente o diluyente es de 1 a 30 veces, de modo particular preferiblemente de 5 a 20 veces, en particular de 5 a 10 veces.

40 El al menos un ácido ciclohexanopolicarboxílico o un derivado del mismo obtenido acuerdo con la invención, es preferiblemente un compuesto de la fórmula (I),



en la que

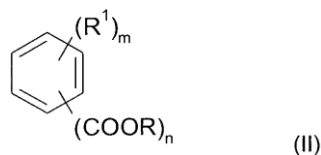
R¹ es alquilo C₁-C₄,

m es 0, 1, 2 o 3,

45 n es 1, 2, 3 o 4, y

R es hidrógeno, alquilo C₄-C₁₂.

Para obtener estos compuestos de la fórmula general (I), se usan como reactivos de acuerdo con la invención los correspondientes compuestos aromáticos de la fórmula general (II):



en la que

5 R¹ es alquilo C₁-C₄,

m es 0, 1, 2 o 3,

n es 1, 2, 3 o 4, y

R es hidrógeno, alquilo, C₄-C₁₂.

10 Los significados de R¹, R, m y n en las fórmulas generales (I) y (II) sean discutidos conjuntamente a continuación, en los que el experto es consciente de que los compuestos de las fórmulas (I) y (II) se diferencian por el número de átomos de hidrógeno en el anillo.

15 Cuando m es 2 o 3, los radicales R¹ pueden ser iguales o diferentes. Los grupos alquilo C₁-C₄ pueden ser de cadena recta o ramificados. Cuando R¹ representa un radical alquilo, preferiblemente es metilo, etilo, n-propilo, i-propilo, n-butilo, i-butilo, sec.-butilo o tert.-butilo. Preferiblemente m es 0, es decir no existe ningún sustituyente alquilo C₁-C₄, sino exclusivamente átomos de hidrógeno, de modo que está presente un anillo aromático de benceno (fórmula general II) o un anillo saturado ciclohexilo (fórmula general (I)).

20 Los n radicales R pueden ser iguales o diferentes. Para el caso en que R sea hidrógeno, está presente un ácido ciclohexanopolicarboxílico o ácido bencenopolicarboxílico. Los grupos alquilo C₄-C₁₂ pueden ser de cadena recta o ramificados. R es preferiblemente un alquilo C₆-C₁₂, de modo muy particular preferiblemente alquilo C₈-C₁₀. Son ejemplos de tales grupos alquilo n-butilo, i-butilo, sec.-butilo o tert.-butilo, n-pentilo, n-hexilo, n-octilo, 2-etil-hexilo, n-nonilo, iso-nonilo, n-decilo, iso-decilo, n-undecilo, iso-undecilo, n-dodecilo, iso-dodecilo, n-tridecilo, iso-tridecilo, estearilo, y n-icosilo.

25 Si se usan anhídridos de acuerdo con la invención del al menos un ácido bencenopolicarboxílico o un derivado del mismo, entonces están unidos dos grupos ácido carboxílico por escisión de una molécula de H₂O. Al respecto, los dos grupos ácido carboxílico están presentes en una molécula (intramolecular) o en dos moléculas (intermolecular). Esto es válido para los reactivos de acuerdo con la fórmula general (II) y para los productos de acuerdo con la fórmula general (I) y es conocido por los expertos.

30 Los grupos alquilo pueden ser en cada caso isómeros individuales de los mencionados grupos alquilo o mezclas de diferentes grupos alquilo. Los grupos alquilo diferentes pueden ser isómeros diferentes con el mismo número de átomos de carbono y/o grupos alquilo que exhiben un número diferente de átomos de carbono.

Los ácidos ciclohexanopolicarboxílicos de la fórmula general (I) obtenidos de acuerdo con la invención o derivados de ellos son mono-, di-, tri-, tetraésteres y anhídridos de los ácidos ciclohexanopolicarboxílicos. Preferiblemente todos los grupos ácido carboxílico están esterificados. Los ésteres usados son alquilésteres, en los que se prefieren los grupos R alquilo ya mencionados anteriormente.

35 Preferiblemente se obtienen derivados de ácido ciclohexanopolicarboxílico de acuerdo con la invención, elegidos de entre el grupo consistente en mono- y dialquilésteres de núcleo hidrogenado de ácido ftálico, ácido isoftálico y ácido tereftálico, mono-, di- y trialquilésteres de núcleo hidrogenado de ácido trimelítico, de ácido trimésico y de ácido hemimelítico o mono-, di-, tri- y tetraalquilésteres de ácido pirromelítico, en los que los grupos alquilo R tienen los significados mencionados anteriormente.

40 Los ácidos bencenopolicarboxílicos usados preferiblemente de acuerdo con la invención son elegidos en particular de entre el grupo consistente en ácido ftálico, ácido isoftálico, ácido tereftálico, ácido trimelítico, ácido trimésico, ácido hemimelítico, ácido piromelítico y mezclas de ellos. De modo muy particular preferiblemente se usa ácido ftálico. Los ácidos mencionados anteriormente son obtenibles comercialmente.

45 Más preferiblemente se usan ésteres de ácido bencenopolicarboxílico de la fórmula general (II) de acuerdo con la invención. Estos son obtenidos por ejemplo mediante reacción de al menos un ácido bencenopolicarboxílico elegido de entre el grupo consistente en ácido ftálico, ácido isoftálico, ácido tereftálico, ácido trimelítico, ácido trimésico,

ácido hemimelítico, ácido piromelítico y mezclas de ellos, con alcoholes R-OH correspondientes.

Como alcoholes se usan preferiblemente los alcoholes correspondientes a los radicales R de los derivados de ácido ciclohexanopolicarboxílico de la fórmula general I.

5 Con ello, preferiblemente se usan alcoholes lineales o ramificados, con radicales alquilo C₄-C₁₂. Los alcoholes usados para la esterificación con los ácidos bencenopolicarboxílicos pueden ser en cada caso los isómeros individuales correspondientes a los radicales R mencionados anteriormente de los alcoholes, o pueden ser mezclas de diferentes alcoholes con radicales alquilo isoméricos con el mismo número de átomos de carbono y/o mezclas de diferentes alcoholes con diferente número de átomos de carbono.

10 Los alcoholes o mezclas de alcoholes adecuados para la reacción con los ácidos bencenopolicarboxílicos pueden ser preparados según todos los procedimientos conocidos por los expertos. Son por ejemplo procedimientos adecuados para la preparación de alcoholes, o etapas del procedimiento que son aplicadas en la preparación de alcoholes:

Hidroformilación con subsiguiente hidrogenación de los aldehídos formados, como se divulga por ejemplo en el documento WO 92/13818;

15 hidrogenación de los productos aldol, como se divulga por ejemplo en el documento DE-A 102 51 311;

hidratación de alquenos, como se divulga por ejemplo en el documento US 5,136,108.

Hidrogenación de ácidos carboxílicos y ésteres de ácidos carboxílicos, en particular ácidos grasos y ésteres de ácidos grasos, como se divulga por ejemplo en el documento US 5,463,143.

20 Hidrogenación de alcoholes insaturados o de compuestos carbonílicos, como se divulga por ejemplo en el documento EP-A 0 394 842;

hidrogenación de epóxidos, como se divulga por ejemplo en el documento GB-A 879 803;

procedimiento que comprende una etapa de telomerización, como se divulga por ejemplo en el documento US 3,091,628;

25 procedimiento comprende una etapa de isomerización, como se divulga por ejemplo en el documento DE-A 42 28 887;

hidrólisis de sulfatos, como se divulga por ejemplo en el documento GB-A 1,165,309;

reacción de dienos con aminas, como se divulga por ejemplo en el documento DE-A 44 31 528;

fabricación enzimática de alcoholes, como se divulga por ejemplo en el documento WO 93/24644;

hidrogenación selectiva de dienos, como se divulga por ejemplo en el documento US 3,203,998;

30 preparación de alcoholes a partir de nitrilos, como se divulga por ejemplo en el documento EP-A 0 271 092;

preparación de alcoholes mediante reacción de alquinos, como se divulga por ejemplo en el documento RU 205 9597-C1; e

hidrogenólisis de tetrahidropiranos sustituidos, como se divulga por ejemplo en el documento GB 1,320,188.

35 Otros procedimientos para la preparación de alcoholes son conocidos por los expertos, que así mismo pueden ser usados para la esterificación de alcoholes o mezclas de alcoholes adecuadas con ácidos bencenopolicarboxílicos.

Los alcoholes usados preferiblemente son - como se mencionó anteriormente - alcoholes que exhiben un radical alquilo C₄-C₁₂. En particular los alcoholes C₅-C₁₂ de cadena larga o mezclas de alcoholes que contienen estos alcoholes, son preparados de modo particular preferiblemente mediante hidroformilación catalítica (también denominada como oxoreacción) de olefinas y subsiguiente hidrogenación de los aldehídos formados.

40 Los procedimientos adecuados de hidroformilación son conocidos por los expertos y se divulgan en los documentos previamente mencionados. Los alcoholes y mezclas de alcoholes divulgados en los documentos mencionados pueden reaccionar con ácidos bencenopolicarboxílicos mencionados anteriormente hasta dar los ésteres o mezclas de ésteres de ácidos bencenopolicarboxílicos deseados.

45 Los alcoholes C₅ o mezclas que contienen alcoholes C₅, de modo particular preferiblemente n-pentanol, pueden ser preparados por ejemplo mediante hidroformilación de butadieno en presencia de una solución acuosa de un

compuesto de rodio y una fosfina como catalizador. Por ejemplo en el documento EP-A 0 643 031 se divulga un procedimiento así.

Por ejemplo en el documento JP-A 2000/319 444 se divulgan mezclas adecuadas de alcoholes C₇, que pueden ser usadas para la esterificación con los ácidos bencenopolicarboxílicos. La preparación de la mezcla de alcoholes C₇ ocurre por hidroformilación con subsiguiente hidrogenación de los aldehídos formados.

Por ejemplo, en el documento GB-A 721 540 se divulgan las mezclas que contienen alcoholes C₈ y sus procedimientos de preparación, en el que se describe un procedimiento para la preparación de isooctilalcoholes partiendo de heptenos, mediante hidroformilación y subsiguiente hidrogenación. Otro documento mencionado como ejemplo que divulga la preparación de alcoholes C₇ o mezclas que contienen estos alcoholes, es el documento DE-A 195 30 414.

Los alcoholes C₉ o bien mezclas que contienen alcoholes C₉ son preparados preferiblemente mediante dimerización de butenos, hidroformilación de los octenos obtenidos y subsiguiente hidrogenación del aldehído C₉ obtenido.

Por ejemplo en el documento WO 92/13818 se divulgan procedimientos adecuados y mezclas que contienen alcoholes C₉.

Por ejemplo en el documento WO 2003/66642 se divulgan alcoholes C₁₀ y mezclas que contienen estos alcoholes.

Por ejemplo en el documento WO 98/03462 se divulgan alcoholes C₁₂ o mezclas que contienen alcoholes C₁₂, en particular trimetilnonanol, y un procedimiento para su preparación.

De modo particular preferiblemente se obtienen dialquilésteres de acuerdo con la invención de los ácidos ciclohexanodicarboxílicos mencionados anteriormente, en particular 1,2-, 1,3- o 1,4-dialquilésteres y de modo muy particular preferiblemente 1,2-dialquilésteres. Al respecto, pueden obtenerse dialquilésteres o usarse los correspondientes dialquilésteres de ácido bencenodicarboxílico, en los que ambos grupos éster del dialquiléster portan los mismos radicales alquilo, así como grupos éster en los que los dos grupos éster del dialquiléster portan diferentes grupos alquilo. Son ejemplos de dialquilésteres mixtos y no mixtos los ya mencionados anteriormente. Además, es posible que los grupos alquilo exhiban concretamente el mismo número de átomos de carbono, aunque sean de cadena recta o exhiban diferentes ramificaciones y formen con ello mezclas de isómeros. Tales mezclas de isómeros pueden ser usadas también, cuando el número de carbonos de los grupos alquilo del dialquiléster son diferentes. La proporción de los diferentes isómeros de los grupos alquilo surge en general de la composición de los alcoholes que son usados para la esterificación de los ácidos bencenodicarboxílicos, que después de la esterificación de acuerdo con la invención son hidrogenados hasta dar los ésteres de ácidos ciclohexanodicarboxílicos. Las mezclas de alcoholes adecuados han sido ya mencionadas previamente. Con ello, en el sentido del presente documento se entiende por radicales alquilo ramificados o de cadena recta con un determinado número de átomos de carbono, aparte de los isómeros individuales en cada caso, las mezclas de isómeros cuya composición resulta - como se mencionó anteriormente - de la composición de los alcoholes usados para la esterificación de los ácidos bencenodicarboxílicos.

En el sentido del presente documento, se entiende por radicales alquilo de cadena recta, exclusivamente radicales alquilo de cadena recta, sin embargo también mezclas de radicales alquilo que son predominantemente de cadena recta.

Si los radicales alquilo R de los ésteres de ácido ciclohexanopolicarboxílico son radicales alquilo C₄, entonces estos son obtenidos mediante reacción de los ácidos bencenopolicarboxílicos de la fórmula (II) con R igual a hidrógeno con n-butanol, iso-butanol, sec.-butanol o tert.-butanol. Al respecto, para la preparación de los ésteres de ácido bencenopolicarboxílico, en los que R es un C₄, pueden usarse en cada caso mezclas de los mencionados butanoles o isómeros individuales. Preferiblemente se usan isómeros individuales de butanol. La preparación de los alcoholes C₄ mencionados anteriormente es conocida por los expertos.

Si los radicales alquilo R de los ésteres de ácido ciclohexanopolicarboxílico son radicales alquilo C₅ a C₁₂, se usan preferiblemente alcoholes C₅- a C₁₂, que exhiben grados de ramificación (índice ISO) de en general 0,10 a 4, preferiblemente 0,5 a 3, de modo particular preferiblemente 0,8 a 2 y en particular en 1 a 1,5, es decir en general los respectivos alcoholes son mezclas de diferentes isómeros.

De modo muy particular preferiblemente se usan mezclas de alcoholes C₉ con un índice ISO de 1 a 2,5, en particular mezclas de nonanol con un índice ISO de 1,25 o 1,6. El índice ISO es una magnitud adimensional, que fue determinada mediante cromatografía de gases.

Método: GC capilar

ES 2 648 513 T3

Aparato: cromatógrafo capilar de gases con sistema automático de toma de muestra, sistema de inyección con división/sin división y detector de ionización de llama (FID)

Sustancias químicas: sustancias de comparación correspondientes MSTFA (N-metil-N-trimetilsililfluoracetamida) para la determinación del tiempo de retención

- 5 Preparación de muestras: 3 gotas de la muestra en 1 ml MSTFA y se mantienen por 60 minutos a 80 °C

Condiciones de GC: columna capilar Ultra-1, longitud 50 m, diámetro interno 0,25 mm, espesor de película 0,1 micrómetro, gas de arrastre helio,

presión de la columna 200 psi constantes,

división 80 ml/min,

- 10 enjuague del septum 3 ml/min,

temperatura de horno 120 °C, 25 min, isotérmica,

temperatura del inyector 250 °C,

temperatura del detector 250 °C (FID),

volumen de inyección 0,5 microlitros

- 15 cálculo: la forma de proceder en el cálculo del índice Iso es aclarada en la siguiente tabla

Tabla con ejemplos de cálculo del índice Iso:

Componente	Nombre	Ramificación	Fracción en % de superficie	Índice
1	2-etil-2-metilhexanol-1	2	1,00	0,0200
2	2-etil-4-metilhexanol-1	2	1,00	0,0200
3	2-etil-4-metilhexanol-1	2	1,00	0,0200
4	2-propil-3-metilpentanol-1	2	1,00	0,0200
5	2-propil-hexanol-1	1	1,00	0,0100
6	2,5-dimetilheptanol-1	2	1,00	0,0200
7	2,3-dimetilheptanol-1	2	1,00	0,0200
8	2,3,4-Trimetilhexanol-1	3	1,00	0,0300
9	2-etilheptanol-1	1	1,00	0,0100
10	3-etil-4-metilhexanol-1	2	82,00	1,6400
11	3-etilheptanol-1	1	1,00	0,0100
12	2-metiloctanol-1	1	1,00	0,0100
13	4,5-dimetilheptanol-1	2	1,00	0,0200
14	4,5-dimetilheptanol-1	2	1,00	0,0200
15	4-metiloctanol-1	1	1,00	0,0100
15a	7-metiloctanol-1	1	1,00	0,0000
16	6-metiloctanol-1	1	1,00	0,0100
17	nonanol-1	0	1,00	0,0000
	Componente desconocido	2	1,00	0,0200
	Suma		99,00	1,9000
			Índice Iso:	1,9200

Los alcoholes C₅ a C₁₂ son preparados de acuerdo con los procedimientos mencionados anteriormente. Para la preparación de los ésteres de ácido bencenopolicarboxílico, en los que R es un radical alquilo C₉, se usa de modo particular preferiblemente una mezcla de nonanol, en la que 0 a 20 % en peso, preferiblemente 0,5 a 18 % en peso, de modo particular preferiblemente 6 a 16 % en peso de la mezcla de nonanol no tiene ramificación, 5 a 90 % en peso, preferiblemente 10 a 80 % en peso, de modo particular preferiblemente 45 a 75 % en peso tiene una ramificación, 5 a 70 % en peso, preferiblemente 10 a 60 % en peso, de modo particular preferiblemente 15 a 35 % en peso tiene dos ramificaciones, 0 a 10 % en peso, preferiblemente 0 a 8 % en peso, de modo particular preferiblemente 0 a 4 % en peso exhibe tres ramificaciones y 0 a 40 % en peso, preferiblemente 0,1 a 30 % en peso, de modo particular preferiblemente 0,5 a 6,5 % en peso son otros componentes. Por otros componentes se entiende en general nonanoles con más de tres ramificaciones, decanoles u octanoles, en los que la suma de los componentes mencionados da como resultado 100 % en peso.

Por ello, la presente invención se refiere al procedimiento de acuerdo con la invención, en el que el al menos un derivado del ácido bencenopolicarboxílico es un mono-, di-, tri-, tetraéster y anhídrido del ácido bencenopolicarboxílico. Preferiblemente todos los grupos ácido carboxílico están esterificados. Los ésteres usados son alquilésteres, en los que R son grupos alquilo preferidos ya mencionados anteriormente.

Más preferiblemente la presente invención se refiere al procedimiento de acuerdo con la invención, en el que, el al menos un derivado de un ácido bencenopolicarboxílico es un mono-, di-, tri-, tetraéster del ácido bencenopolicarboxílico, en el que éste fue transformado mediante reacción con una mezcla de nonanol, en la que 0 a 20 % en peso, preferiblemente 0,5 a 18 % en peso, de modo particular preferiblemente 6 a 16 % en peso de la mezcla de nonanol no exhibe ninguna ramificación, 5 a 90 % en peso, preferiblemente 10 a 80 % en peso, de modo particular preferiblemente 45 a 75 % en peso muestra una ramificación, 5 a 70 % en peso, preferiblemente 10 a 60 % en peso, de modo particular preferiblemente 15 a 35 % en peso muestra dos ramificaciones, 0 a 10 % en peso, preferiblemente 0 a 8 % en peso, de modo particular preferiblemente 0 a 4 % en peso exhibe tres ramificaciones y 0 a 40 % en peso, preferiblemente 0,1 a 30 % en peso, de modo particular preferiblemente 0,5 a 6,5 % en peso son otros componentes, en los que la suma de los mencionados componente da como resultado 100 % en peso.

Una forma de realización particularmente preferida de una mezcla de nonanol, que es usada para la preparación de derivados de ácido bencenopolicarboxílico usados preferiblemente, exhibe la siguiente composición:

- 1,73 a 3,73 % en peso, preferiblemente 1,93 a 3,53 % en peso, de modo particular preferiblemente 2,23 a 3,23 % en peso de 3-etil-6-metilhexanol;
- 0,38 a 1,38 % en peso, preferiblemente 0,48 a 1,28 % en peso, de modo particular preferiblemente 0,58 a 1,18 % en peso de 2,6-dimetilheptanol;
- 2,78 a 4,78 % en peso, preferiblemente 2,98 a 4,58 % en peso, de modo particular preferiblemente 3,28 a 4,28 % en peso de 3,5-dimetilheptanol;
- 6,30 a 16,30 % en peso, preferiblemente 7,30 a 15,30 % en peso, de modo particular preferiblemente 8,30 a 14,30 % en peso de 3,6-dimetilheptanol;
- 5,74 a 11,74 % en peso, preferiblemente 6,24 a 11,24 % en peso, de modo particular preferiblemente 6,74 a 10,74 % en peso de 4,6-dimetilheptanol;
- 1,64 a 3,64 % en peso, preferiblemente 1,84 a 3,44 % en peso, de modo particular preferiblemente 2,14 a 3,14 % en peso de 3,4,5-trimetilhexanol;
- 1,47 a 5,47 % en peso, preferiblemente 1,97 a 4,97 % en peso, de modo particular preferiblemente 2,47 a 4,47 % en peso de 3,4,5-trimetilhexanol, 3-metil-4-etilhexanol y 3-etil-4-metilhexanol;
- 4,00 a 10,00 % en peso, preferiblemente 4,50 a 9,50 % en peso, de modo particular preferiblemente 5,00 a 9,00 % en peso de 3,4-dimetilheptanol;
- 0,99 a 2,99 % en peso, preferiblemente 1,19 a 2,79 % en peso, de modo particular preferiblemente 1,49 a 2,49 % en peso de 4-etil-5-metilhexanol y 3-etilheptanol;
- 2,45 a 8,45 % en peso, preferiblemente 2,95 a 7,95 % en peso, de modo particular preferiblemente 3,45 a 7,45 % en peso de 4,5-dimetilheptanol y 3-metiloctanol;
- 1,21 a 5,21 % en peso, preferiblemente 1,71 a 4,71 % en peso, de modo particular preferiblemente 2,21 a 4,21 % en peso de 4,5-dimetilheptanol;
- 1,55 a 5,55 % en peso, preferiblemente 2,05 a 5,05 % en peso, de modo particular preferiblemente 2,55 a 4,55 % en peso de 5,6-dimetilheptanol;

ES 2 648 513 T3

- 1,63 a 3,63 % en peso, preferiblemente 1,83 a 3,43 % en peso, de modo particular preferiblemente 2,13 a 3,13 % en peso de 4-metiloctanol;
- 0,98 a 2,98 % en peso, preferiblemente 1,18 a 2,78 % en peso, de modo particular preferiblemente 1,48 a 2,48 % en peso de 5-metiloctanol;
- 5 0,70 a 2,70 % en peso, preferiblemente 0,90 a 2,50 % en peso, de modo particular preferiblemente 1,20 a 2,20 % en peso de 3,6,6-trimetilhexanol;
- 1,96 a 3,96 % en peso, preferiblemente 2,16 a 3,76 % en peso, de modo particular preferiblemente 2,46 a 3,46 % en peso de 7-metiloctanol;
- 10 1,24 a 3,24 % en peso, preferiblemente 1,44 a 3,04 % en peso, de modo particular preferiblemente 1,74 a 2,74 % en peso de 6-metiloctanol;
- 0,1 a 3 % en peso, preferiblemente 0,2 a 2 % en peso, de modo particular preferiblemente 0,3 a 1 % en peso de n-nonanol;
- 25 a 35 % en peso, preferiblemente 28 a 33 % en peso, de modo particular preferiblemente 29 a 32 % en peso de otros alcoholes con 9 y 10 átomos de carbono;
- 15 en los que la suma total de los componentes mencionados da como resultado 100 % en peso.
- Una mezcla así de isononanol está presente en forma esterificada con ácido ftálico en el diisonoilftalato del número CAS 68515-48-0, a partir del cual puede generarse el diisonoiléster de ácido ciclohexano-1,2-dicarboxílico con el correspondiente componente de isononilo, mediante el procedimiento de acuerdo con la invención por hidrogenación del núcleo aromático. Tales mezclas de isononanol pueden ser obtenidas por la ruta de la oligomerización de mezclas de olefinas C₂, C₃ y C₄ catalizada por zeolitas, el denominado proceso Polygas, obtención de una fracción C₈ del oligomerizado en y su subsiguiente hidroformilación e hidrogenación.
- 20 Otra forma de realización particularmente preferida de una mezcla de nonanol, que es usada para la preparación de derivados de ácido bencenopolicarboxílico usados preferiblemente, exhibe la siguiente composición:
- 25 6,0 a 16,0 % en peso, preferiblemente 7,0 a 15,0 % en peso, de modo particular preferiblemente 8,0 a 14,0 % en peso de n-nonanol;
- 12,8 a 28,8 % en peso, preferiblemente 14,8 a 26,8 % en peso, de modo particular preferiblemente 15,8 a 25,8 % en peso de 6-metiloctanol;
- 12,5 a 28,8 % en peso, preferiblemente 14,5 a 26,5 % en peso, de modo particular preferiblemente 15,5 a 25,5 % en peso de 4-metiloctanol;
- 30 3,3 a 7,3 % en peso, preferiblemente 3,8 a 6,8 % en peso, de modo particular preferiblemente 4,3 a 6,3 % en peso de 2-metiloctanol;
- 5,7 a 11,7 % en peso, preferiblemente 6,3 a 11,3 % en peso, de modo particular preferiblemente 6,7 a 10,7 % en peso de 3-etilheptanol;
- 35 1,9 a 3,9 % en peso, preferiblemente 2,1 a 3,7 % en peso, de modo particular preferiblemente 2,4 a 3,4 % en peso de 2-etilheptanol;
- 1,7 a 3,7 % en peso, preferiblemente 1,9 a 3,5 % en peso, de modo particular preferiblemente 2,2 a 3,2 % en peso de 2-propilhexanol;
- 3,2 a 9,2 % en peso, preferiblemente 3,7 a 8,7 % en peso, de modo particular preferiblemente 4,2 a 8,2 % en peso de 3,5-dimetilheptanol;
- 40 6,0 a 16,0 % en peso, preferiblemente 7,0 a 15,0 % en peso, de modo particular preferiblemente 8,0 a 14,0 % en peso de 2,5-dimetilheptanol;
- 1,8 a 3,8 % en peso, preferiblemente 2,0 a 3,6 % en peso, de modo particular preferiblemente 2,3 a 3,3 % en peso de 2,3-dimetilheptanol;
- 45 0,6 a 2,6 % en peso, preferiblemente 0,8 a 2,4 % en peso, de modo particular preferiblemente 1,1 a 2,1 % en peso de 3-etil-4-metilhexanol;
- 2,0 a 4,0 % en peso, preferiblemente 2,2 a 3,8 % en peso, de modo particular preferiblemente 2,5 a 3,5 % en peso

de 2-etil-4-metilhexanol;

0,5 a 6,5 % en peso, preferiblemente 1,5 a 6 % en peso, de modo particular preferiblemente 1,5 a 5,5 % en peso de otros alcoholes con 9 átomos de carbono;

en los que la suma total de los componentes mencionados da como resultado 100 % en peso.

- 5 Una mezcla así de isononanol está presente en forma esterificada con ácido ftálico en el diisononilftalato del Nr. CAS 28553-12-0, a partir del cual puede generarse el diisononiléster de ácido ciclohexano-1,2-dicarboxílico con correspondientes componentes de isononilo mediante la hidrogenación de acuerdo con la invención del núcleo aromático. Tales mezclas de isononanol pueden ser obtenidas mediante la ruta de la dimerización de predominantemente n-butenos hasta mezclas de octeno por medio de catalizadores que contienen níquel, por ejemplo de acuerdo con el procedimiento el documento WO 95/14647, subsiguiente hidroformilación de la mezcla obtenida de octeno, hidroformilación catalizada preferiblemente por cobalto, e hidrogenación.

10 Los productos muy particularmente preferidos del procedimiento de acuerdo con la invención son elegidos de entre el grupo consistente en di-n-octiléster de ácido ciclohexano-1,2-dicarboxílico, diisooctiléster de ácido ciclohexano-1,2-dicarboxílico, di-(2-etilhexil)-éster de ácido ciclohexano-1,2-dicarboxílico, di-n-noniléster de ácido ciclohexano-1,2-dicarboxílico, diisononiléster de ácido ciclohexano-1,2-dicarboxílico, di-(2-propilheptil)-éster de ácido ciclohexano-1,2-dicarboxílico, di-ndecil-éster de ácido ciclohexano-1,2-dicarboxílico, diisodeciléster de ácido ciclohexano-1,2-dicarboxílico y mezclas de ellos.

Otros productos obtenidos preferiblemente de acuerdo con la invención son los divulgados en el documento WO 99/32427, ésteres de ácido ciclohexano-1,2-dicarboxílico listados una vez más a continuación:

- 20 di(isononil)éster de ácido ciclohexano-1,2-dicarboxílico, obtenible mediante la hidrogenación de acuerdo con la invención de un di(isononil)ftalato con el Nr. CAS 68515-48-0;

di(isononil)éster de ácido ciclohexano-1,2-dicarboxílico, obtenible mediante la hidrogenación de acuerdo con la invención de un di(isononil)ftalato con el Nr. CAS 28553-12-0, a base de n-buteno;

- 25 di(isononil)éster de ácido ciclohexano-1,2-dicarboxílico, obtenible mediante la hidrogenación de acuerdo con la invención de un di(isononil)ftalato con el Nr. CAS 28553-12-0 a base de isobuteno;

un 1,2-diéster-C₉ de ácido ciclohexanodicarboxílico, obtenible mediante la hidrogenación de acuerdo con la invención de un di(nonil)ftalato con el Nr. CAS 68515-46-8;

un di(isodecil)éster de ácido ciclohexano-1,2-dicarboxílico obtenible mediante la hidrogenación de acuerdo con la invención de un di(isodecil)ftalato con el Nr. CAS 68515-49-1;

- 30 un éster de ácido 1,2-di(isodecil)ciclohexanodicarboxílico, obtenible mediante la hidrogenación de acuerdo con la invención de un di(isodecil)ftalato, que consiste principalmente en di-(2-propilheptil)ftalato;

Además, son reactivos adecuados para el procedimiento de acuerdo con la invención también los ésteres de ácido bencenocarboxílico obtenibles en el mercado con los nombres comerciales Jayflex DINP (Nr. CAS 68515-25 48-0), Jayflex DIDP (Nr. CAS 68515-49-1), Palatinol 9-p, Vestinol 9 (Nr. CAS 28553-12-0), Palatinol N (Nr. CAS 28553-12-0), Jayflex DIOP (Nr. CAS 27554-26-3), Palatinol AH (Nr. CAS 117-81-7) y Palatinol Z (Nr. CAS 26761-40-0).

40 Los ácidos ciclohexanopolicarboxílicos preparados de acuerdo con la invención o derivados de ellos se distinguen frente a los ácidos ciclohexanopolicarboxílicos o derivados de ellos disponibles comercialmente, por una menor cantidad de componentes secundarios, en particular de los componentes secundarios hexahidroftalida e isononilalcohol, y por ello en el uso como plastificantes exhiben propiedades técnicas de aplicación más ventajosas, como una menor volatilidad y una mejor compatibilidad con plásticos, por ejemplo PVC.

En una forma preferida de realización, el al menos un ácido ciclohexanopolicarboxílico preparado de acuerdo con la invención o un derivado de él exhibe un contenido de hexahidroftalida de máximo 0,06 % de volátiles, preferiblemente menos de 0,04 % de volátiles, de modo particular preferiblemente 0,01 a 0,03 % de volátiles.

45 En una forma preferida de realización, el al menos un ácido ciclohexanopolicarboxílico preparado de acuerdo con la invención o un derivado de él exhibe un contenido de isonanol de máximo 0,2 % de volátiles, preferiblemente menos de 0,15 % de volátiles, de modo particular preferiblemente 0,05 % de volátiles a 0,13 % de volátiles, en caso en que el isononanoléster de un ácido ciclohexanopolicarboxílico sea preparado de acuerdo con la invención. Por ello, los ácidos ciclohexanopolicarboxílicos preparados de acuerdo con la invención o derivados de ellos son particularmente bien adecuados para aplicaciones en contacto con humanos, por ejemplo para juguetes para niños, empaques para alimentos o artículos medicinales, en particular plastificantes en plástico.

50

Ejemplos

5 A partir de ahora, el procedimiento de acuerdo con la invención debería ser aclarado en más detalle, mediante algunos ejemplos de realización. Los ensayos 4-6 fueron ejecutados de acuerdo con la invención, los ensayos 1-3 son ejemplos de comparación, en todos los casos se observa una disminución de aproximadamente 50% o más de los productos secundarios indeseados (isononanol y hexahidroftalida). De modo correspondiente, el contenido de producto valioso (diisononilciclohexanodicarboxilato) en los ensayos 4-6 de acuerdo con la invención, está en > 99,5%.

El catalizador 1 es preparado de acuerdo con WO2011/082991, ejemplo 1.

El catalizador 2 (comparación) es preparado de acuerdo con DE19624485, ejemplo de comparación.

10 **Ejemplos de hidrogenación**

Las hidrogenaciones son realizadas en una cascada de 8 tubos (diámetro interno 6 mm, longitud 150 cm). Al respecto, los primeros seis tubos fueron operados en serie como reactor principal con circulación, es decir la descarga del sexto tubo fue devuelta parcialmente al primer tubo. Los últimos 2 tubos fueron operados como reactor posterior en paso directo. Cada tubo fue empacado con 30 mL de catalizador.

15 La hidrogenación fue ejecutada con hidrógeno puro. La alimentación fue elegida de modo que la carga de catalizador en el reactor principal (kg(diisonilftalato))/(L(catalizador)·h) alcanza el valor indicado en la siguiente tabla. La rata de recirculación fue elegida de modo que la velocidad del tubo vacío en el reactor principal está en los valores indicados en la tabla 1. El hidrógeno fue suministrado con control de presión a la presión indicada en la tabla 1. Así mismo en la tabla 1 se indican las temperaturas de reacción.

20 Tabla 1: ensayos de hidrogenación

Nr.	Cat.	Carga de catalizador [kg/(L·h)]	Velocidad de tubo vacío [m/h]	T en el reactor principal [°C]	T en el reactor posterior [°C]	Presión [bar]
1	2 (Comp.)	0,5	55	111	125	240
2	1	0,73	55	126	155	240
3	1	0,5	55	111	125	240
4	1	0,5	34	111	125	36
5	1	0,5	34	120	140	36
6	1	0,25	34	111	125	36

Carga de catalizador: kg (diisonilftalato)/(L(catalizador) hora)
 Velocidad de tubo vacío: m³ (diisonilftalato)/(m² (sección transversal de reactor)/tiempo (h))

ES 2 648 513 T3

Tabla 2: resultados de los ensayos de hidrogenación

Método GC: Columna: DB-1 30m, DI 0,32 mm, FD 0,25 µm Programa de temperatura: 50°C, 4 min - 5°C/min – 290 °C - 28 min Volumen de inyección: 1 µL Temperatura de entrada: 300°C, temperatura del detector (FID): 300 °C Isononanol: 13-18 min Hexahidroftalida: 20 min Diisononiléster de ácido ciclohexano-1,2-dicarboxílico (DINCH): 47-54 min				
Nr.	Isononanol [% de superficie GC]	Hexahidroftalida [% de superficie GC]	Contenido de DINCH [% de superficie GC]	Suma de otros [% de superficie GC]
1	0,073	0,449	99,2	0,278
2	0,776	0,181	98,6	0,443
3	0,077	0,282	99,4	0,241
4	0,019	0,097	99,7	0,184
5	0,028	0,109	99,6	0,263
6	0,029	0,113	99,7	0,158

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento continuo para la preparación de al menos un ácido ciclohexanopolicarboxílico o un derivado del mismo, mediante puesta en contacto de al menos un ácido bencenopolicarboxílico correspondiente o un derivado del mismo con un gas que contiene hidrógeno, en presencia de al menos un catalizador de concha que contiene un metal activo elegido de entre el grupo consistente en rutenio, rodio, paladio, platino y mezclas de ellos, aplicado sobre un material de soporte que contiene dióxido de silicio, en el que el volumen de poro del material de soporte es de 0,6 a 1,0 ml/g, determinado mediante porosimetría de Hg, la superficie BET es de 280 a 500 m²/g, por lo menos 90% de los poros presentes exhibe un diámetro de 6 a 12 nm, y 40 a 70 % en peso del metal activo, referido a la cantidad total de metal activo, está presente en la concha del catalizador hasta una profundidad de penetración de 200 µm, caracterizado porque la puesta en contacto ocurre a una velocidad de tubo vacío de 20 a 50 m/h, en el que el al menos un derivado del ácido bencenopolicarboxílico es un mono-, di-, tri-, tetraéster y anhídrido del ácido bencenopolicarboxílico.
2. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizado porque el procedimiento es ejecutado a una velocidad de tubo vacío de 20 a 45 m/h, de modo muy particular preferiblemente de 20 a 40 m/h.
3. Procedimiento de acuerdo con las reivindicaciones 1 o 2, caracterizado porque la puesta en contacto es realizada a una temperatura de 50 a 250 °C, preferiblemente 70 a 180 °C y una presión por encima de 10 bar, preferiblemente entre 20 a 80 bar, de modo particular preferiblemente entre 30 y 50 bar.
4. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado porque el al menos un derivado de un ácido bencenopolicarboxílico es un mono-, di-, tri-, tetraéster del ácido bencenopolicarboxílico, en el que éste es obtenido mediante reacción de una mezcla de nonanol, en la que 0 a 20 % en peso, preferiblemente 0,5 a 18 % en peso, de modo particular preferiblemente 6 a 16 % en peso de la mezcla de nonanol no exhibe ninguna ramificación, 5 a 90 % en peso, preferiblemente 10 a 80 % en peso, de modo particular preferiblemente 45 a 75 % en peso exhibe una ramificación, 5 a 70 % en peso, preferiblemente 10 a 60 % en peso, de modo particular preferiblemente 15 a 35 % en peso exhibe dos ramificaciones, 0 a 10 % en peso, preferiblemente 0 a 8 % en peso, de modo particular preferiblemente 0 a 4 % en peso exhibe tres ramificaciones y 0 a 40 % en peso, preferiblemente 0,1 a 30 % en peso, de modo particular preferiblemente 0,5 a 6,5 % en peso son otros componentes, en los que la suma de los mencionados componentes da como resultado 100 % en peso.