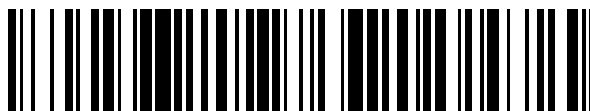


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 657 652**

51 Int. Cl.:

C07C 51/567 (2006.01)

C07C 67/303 (2006.01)

C07C 67/08 (2006.01)

C08K 5/09 (2006.01)

C08K 5/12 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **15.02.2002 PCT/EP2002/01661**

87 Fecha y número de publicación internacional: **29.08.2002 WO02066412**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **15.02.2002 E 02701282 (2)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **01.11.2017 EP 1363868**

54 Título: **Procedimiento para la preparación de ácidos ciclohexanodicarboxílicos y sus derivados**

30 Prioridad:

16.02.2001 DE 10107366

29.06.2001 DE 10131260

12.12.2001 DE 10161010

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

06.03.2018

73 Titular/es:

**BASF SE (100.0%)
MEERWIESENSTRASSE 25
68163 MANNHEIM, DE**

72 Inventor/es:

**NOE, RALF;
HIBST, HARTMUT;
HALBRITTER, KLAUS;
MAAS-BRUNNER, MELANIE;
BREITSCHIEDL, BORIS;
KAIBEL, GERD;
MASSONNE, KLEMENS;
SALDEN, AXEL;
EBEL, KLAUS;
BERGNER, EIKE, JOHANNES y
HAESE, FRANK**

74 Agente/Representante:

CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel

ES 2 657 652 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 ácidos ciclohexanodicarboxílicos y sus derivados

5 La invención se refiere a un procedimiento para la preparación de ácidos ciclohexanodicarboxílicos o sus monoésteres o diésteres, el cual comprende la conversión de mezclas de dieno-anhídridos de ácido maleico, principalmente de mezclas de butadieno-anhídrido de ácido maleico o de mezclas de anhídrido de ácido maleico y al menos un dieno de C5, en anhídridos de ácido ciclohexenodicarboxílico, sustituidos con alquilo o no sustituidos, en fase condensada.

10 Además, la invención también se refiere a los ácidos ciclohexanodicarboxílicos, sustituidos con alquilo o no sustituidos, o a sus monoésteres o diésteres, preparados según la invención, a mezclas que contienen los ácidos ciclohexanodicarboxílicos, sustituidos con alquilo o no sustituidos, o a sus monoésteres o diésteres, preparados según la invención, así como al uso de las mezclas preparada según la invención, en calidad de plastificantes en materiales plásticos, en cuyo caso el material plástico es poli(cloruro de vinilo) (PVC) o poli (butiral de vinilo) (PVB).

15 Hasta ahora, como plastificantes en plásticos tales como, por ejemplo, PVC, han sido usados muy frecuentemente los ésteres de ácido ftálico tales como, por ejemplo, ftalatos de dibutilo, dioctilo o diisononilo, tal como se deduce de la publicación FR-A 23 97 131. Sin embargo, desde hace poco a estos se les ha atribuido que no son inocuos para la salud de modo que se ha criticado mucho su uso en plásticos para la preparación de, por ejemplo, juguetes y en algunos países ya se ha prohibido. Entretanto, en experimentos con animales se ha mostrado que los tereftalatos pueden conducir a una proliferación de peroxisomas, los cuales se encuentran en relación causal con los tumores hepáticos que aparecen en ratones y ratas en estudios de largo plazo.

20 El uso de algunos ésteres de ácidos ciclohexano-1,2-dicarboxílico como plastificantes también es conocido del estado de la técnica. De esta manera se describen el uso de ésteres dimetílicos o dietílicos de ácido ciclohexanodicarboxílico (DE-A 28 23 165) y ésteres di(2-etilhexílicos) de ácido ciclohexano-1,2-dicarboxílico (DE-A 12 63 296) como plastificantes en plásticos.

25 En la publicación PCT/EP 98/08346 se divulga que los ácidos ciclohexanopolicarboxílicos y derivados de los mismos pueden ser usados como plastificantes. En relación con esto se divulga que los ácidos ciclohexanopolicarboxílicos y derivados de los mismos presentan una densidad y una viscosidad más bajas en comparación con los ftalatos usados principalmente como plastificantes hasta ahora y, además entre otras cosas conducen a un mejoramiento de la flexibilidad en frío del plástico frente al uso de los ftalatos correspondientes como plastificantes. Además, en la publicación PCT/EP 98/08346 se divulga que los ácidos ciclohexanopolicarboxílicos y derivados de los mismos presentan un mejor comportamiento de tratamiento en mezclas secas (Dry-Blend) y como consecuencia una velocidad incrementada de producción, así como ventajas en los tratamientos de Plastisol gracias a una viscosidad ostensiblemente más baja frente a los ftalatos correspondientes.

La publicación EP-A 0 603 825 se refiere a un procedimiento para la preparación de ácido 1,4-ciclohexanodicarboxílico mediante la hidrogenación de ácido tereftálico usando un catalizador de paladio soportado, en cuyo caso se usa óxido de aluminio, dióxido de silicio o carbón activado en calidad de soporte.

35 En la publicación DE-A 199 77 977.2 se divulga el uso de un ácido ciclohexanopolicarboxílico o de un derivado del mismo, el cual (los cuales) no causa(n) una proliferación biológicamente significativa de peroxisomas, es decir que puede encasillarse como inocuo toxicológicamente, como plastificantes para plásticos.

40 La publicación DE-A 199 27 978.0 se refiere a ésteres seleccionados de ácido ciclohexano-1,3- y -1,4-dicarboxílico que pueden prepararse por medio de hidrogenación de los ésteres correspondientes de ácido isoftálico y tereftálico poniéndolos en contacto con un gas que contiene hidrógeno en presencia de un catalizador que como metal activo (contiene) al menos un metal del subgrupo VIII del sistema periódico, sólo o conjuntamente con al menos un metal del subgrupo I o VII del sistema periódico, aplicado sobre un soporte. También se menciona el uso como plastificante.

45 En principio, se conocen diésteres seleccionados de ácido norbonano-2,3-dicarboxílico, ácido 4-metilciclohexano-1,2-dicarboxílico y ácido 3-metilciclohexano-1,2-dicarboxílico, por ejemplo, de la publicación JP 2000-034492, la publicación JP 70-11074, la publicación JP 71-73342, la publicación JP 52-95025 o la publicación JP 71-38205. El éster de ácido metilciclohexano-1,2-dicarboxílico a base de alcoholes con 6 A28 átomos de C se describen hasta ahora solamente como plastificantes para poliolefinas, por ejemplo, en la publicación JP 63-06252. Como plastificantes para PVC solamente se describen ésteres del ácido norbonano-2,3-dicarboxílico con n-octanol o 2-etilhexanol como componente de alcohol (S. Matsuda, S. Kikkawa, Kogyo Kagaku Zasshi (1959), 62,1838-1841).

50 En la publicación US 2,794,811 se divulga un procedimiento para la preparación de anhídridos de ácido cis-ciclohexano-1,2-dicarboxílico. De conformidad con este, pueden obtenerse los derivados de ciclohexano mediante hidrogenación de un derivado de ciclohexeno, el cual se obtiene por medio de la reacción de Diels-Alder a partir de un dieno y el anhídrido de ácido maleico. La esterificación de los anhídridos no se describe en esta publicación.

El uso de plastificantes toxicológicamente inocuos es principalmente importante para aquellos plásticos que se emplean en la preparación de objetos del uso cotidiano. Principalmente se emplea poli(cloruro de vinilo) para la preparación de muchos objetos de la vida cotidiana también de juguetes.

5 Los procedimientos para la preparación de los derivados de ácido ciclohexanocarboxílico utilizados hasta ahora se basan todos en la hidrogenación de los ftalatos que sirven de fundamento. La preparación de los plastificantes se extiende en este caso en una etapa de reacción y el producto se encarece.

Por lo tanto, el objetivo fundamental de la presente invención es proporcionar un procedimiento para la preparación de ácidos ciclohexanodicarboxílicos, sustituidos con alquilo o no sustituidos, sus monoésteres o diésteres, en el cual se empleen materias primas económicas, que sean accesibles de manera sencilla y en grandes cantidades.

10 De acuerdo con la invención este objetivo se logra mediante un procedimiento para la preparación de un ácido ciclohexanodicarboxílico, sus monoésteres o diésteres, el cual comprende las siguientes secuencias de los pasos (1) a (3):

(1) Conversión de una mezcla de butadieno-anhídrido de ácido maleico en anhídrido de ácido ciclohexenodicarboxílico en fase condensada;

15 (2) Formación de ésteres de un anhídrido de ácido ciclohexenodicarboxílico;

(3) Hidrogenación del derivado de ciclohexeno del paso (2) en el derivado correspondiente de ciclohexano;

o

(1) Conversión de una mezcla de butadieno-anhídrido de ácido maleico en anhídrido de ácido ciclohexenodicarboxílico en fase condensada;

20 (3) Hidrogenación del anhídrido de ácido ciclohexenodicarboxílico, sustituido con alquilo o no sustituido, para obtener anhídrido de ácido ciclohexanodicarboxílico;

(2) Formación de ésteres a partir del anhídrido de ácido ciclohexanodicarboxílico, en cuyo caso la mezcla de butadieno-anhídrido de ácido maleico para la conversión según el paso (1) se obtiene mediante un procedimiento que comprende la oxidación de corrientes que contienen n-buteno o butadieno o una mezcla de los mismos o mediante un procedimiento que comprende la oxidación de n-buteno en una mezcla de butadieno-anhídrido de ácido maleico. Los ácidos ciclohexanodicarboxílicos, sus monoésteres o diésteres pueden ser sustituidos con alquilo o no ser sustituidos.

25

En tal caso, en el contexto de la presente invención, por un ácido ciclohexanodicarboxílico sustituido con alquilo se entiende un derivado de ciclohexano con un sustituyente alquilo en el anillo alifático o también un derivado de ciclohexano unido por un puente con un residuo alquilo, es decir una estructura bicíclica.

30 En el contexto de la presente invención se prefiere si el ácido ciclohexanodicarboxílico no sustituido o si presenta un sustituyente metilo. Según la invención, el sustituyente metilo también puede ser un puente de metileno.

El objetivo según la invención se logra mediante un procedimiento para la preparación de un ácidociclohexandicarboxílico sustituido con alquilo, de sus monoésteres o diésteres, el cual comprende las siguientes secuencias de los pasos (1) a (3):

35 (1) Conversión de una mezcla de anhídrido de ácido maleico y al menos un dieno de C5 en un anhídrido de ácido ciclohexendicarboxílico sustituido con alquilo en fase condensada;

(2) Formación de ésteres a partir de un anhídrido de ácido ciclohexenodicarboxílico sustituido con alquilo;

(3) Hidrogenación del derivado de ciclohexeno sustituido con alquilo del paso (2) para obtener el derivado correspondiente de ciclohexano;

40 o

(1) Conversión de una mezcla de anhídrido de ácido maleico y al menos un dieno de C5 para obtener un anhídrido de ácido ciclohexenodicarboxílico sustituido con alquilo en fase condensada;

(3) Hidrogenación del anhídrido de ácido ciclohexenodicarboxílico sustituido con alquilo para obtener anhídrido de ácido ciclohexanodicarboxílico;

45 (2) Formación de ésteres a partir del anhídrido de ácido ciclohexanodicarboxílico sustituido con alquilo.

Como dienos se emplean butadieno o dienos con 5 átomos de carbono. Según la invención, los dienos adecuados son dienos con enlaces dobles conjugados. Los dienos con enlaces dobles aislados no reaccionan en las condiciones de reacción según la invención.

5 Por lo tanto, la presente invención se refiere a un procedimiento para la preparación de un ácido ciclohexanodicarboxílico, sus monoésteres o diésteres, el cual comprende las siguientes secuencias de los pasos (1) a (3):

(1) Conversión de una mezcla de butadieno-anhídrido de ácido maleico en anhídrido de ácido ciclohexenodicarboxílico en fase condensada;

(2) Formación de ésteres a partir de un anhídrido de ácido ciclohexenodicarboxílico;

10 (3) Hidrogenación del derivado de ciclohexeno del paso (2) para obtener el derivado correspondiente de ciclohexano;

o

(1) Conversión de una mezcla de butadieno-anhídrido de ácido maleico en anhídrido de ácido ciclohexenodicarboxílico en fase condensada;

15 (3) Hidrogenación del anhídrido de ácido ciclohexenodicarboxílico para obtener anhídrido de ácido ciclohexanodicarboxílico;

(2) Formación de ésteres a partir del anhídrido de ácido ciclohexanodicarboxílico,

en cuyo caso la mezcla de butadieno-anhídrido de ácido maleico para la conversión según el paso (1) se obtiene mediante un procedimiento que comprende la oxidación de corrientes que contienen n-buteno o butadieno o una mezcla de los mismos o mediante un procedimiento que comprende la oxidación de n-buteno en butadieno o mediante un procedimiento que comprende la oxidación de n-buteno en una mezcla de butadieno-anhídrido de ácido maleico.

20

La ventaja de este procedimiento radica en usar una solución cruda de anhídrido de ácido maleico y una mezcla cruda de butadieno para la conversión según el paso (1), en los cuales se encuentran presentes productos secundarios y componentes inertes, como por ejemplo nitrógeno, oxígeno o n- o iso-butano; y, por lo tanto, en economizar paso de tratamiento para la purificación de butadieno y anhídrido de ácido maleico. En otra forma preferida de realización, la presente invención se refiere a un procedimiento para la preparación de un ácido ciclohexanodicarboxílico sustituido con alquilo, de sus monoésteres o diésteres, el cual comprende las siguientes secuencias de los pasos (1) a (3):

25

(1) Conversión de una mezcla de anhídrido de ácido maleico y al menos un dieno de C5 en un anhídrido de ácido ciclohexenodicarboxílico sustituido con alquilo en fase condensada;

(2) Formación de ésteres de un anhídrido de ácido ciclohexenodicarboxílico sustituido con alquilo;

30 (3) Hidrogenación del derivado de ciclohexeno sustituido con alquilo del paso (2) para obtener el derivado correspondiente de ciclohexano;

o

(1) Conversión de una mezcla de anhídrido de ácido maleico y al menos un dieno de C5 en un anhídrido de ácido ciclohexenodicarboxílico sustituido con alquilo en fase condensada;

35 (3) Hidrogenación del anhídrido de ácido ciclohexenodicarboxílico sustituido con alquilo para obtener anhídrido de ácido ciclohexanodicarboxílico;

(2) Formación de ésteres a partir del anhídrido de ácido ciclohexanodicarboxílico sustituido con alquilo.

De acuerdo con la invención, se usa la expresión "ácidos ciclohexanodicarboxílicos, sus monoésteres o diésteres". Los ésteres empleados son ésteres alquílicos, cicloalquílicos y ésteres alcoxialquílicos, en cuyo caso los grupos alquilo, cicloalquilo y alcoxialquilo por lo regular comprenden 1 a 30, de preferencia 2 a 20 y de manera particularmente preferida 3 a 18 átomos de carbono y pueden ser ramificados o lineales.

40

Como mezclas crudas de butadieno son adecuadas mezclas que contienen butadieno, las cuales se componen principalmente de hidrocarburos y los hidrocarburos distintos de butadieno son inertes en las condiciones del paso procedimental (1).

Tales hidrocarburos inertes son, por ejemplo, alcanos, monoalcanos, cicloalcanos, benceno y di-alquilbencenos tales como propano, n-butano, 2-metilpropano, 1-buteno, cis-2-buteno, trans-2-buteno, iso-buteno, ciclohexano, benceno, tolueno y los xilenos.

5 Para la fracción de butadieno en estas mezclas crudas de butadieno, en términos generales no existe una restricción hacia abajo, aunque por lo regular con respecto, por ejemplo, al rendimiento espacio-tiempo del paso procedimental (1), en tales mezclas es deseable un contenido tan alto como sea posible de butadieno. El contenido de butadieno en la mezcla cruda de butadieno también puede depender de cuál composición debe tener la corriente de hidrocarburo que debe permanecer después de la etapa procedimental (1); si la corriente de hidrocarburo debe ser prácticamente libre de butadieno, por ejemplo, después de la conversión según el paso procedimental (1), entonces la fracción de butadieno en la mezcla empleada puede ajustarse de manera correspondiente.

10 Preferentemente, las mezclas crudas de butadieno de este tipo contienen 20 a 95 y principalmente 40 a 50 % en peso de butadieno.

15 Una mezcla cruda de butadieno particularmente económica es el llamado corte crudo de C₄, cuyo contenido de butadieno por lo regular es de 40 a 50 % en peso y la cual se produce en la industria en grandes cantidades (cf. por ejemplo K. Weissermel, H.-J. Arpe, Industrielle Organische Chemie [Química orgánica industrial], VCH Weinheim, 5ª edición, 1998, así como las publicaciones FR-A 1 343 169, DE-A 14 43 362 y DE-A 14 68 843). El paso procedimental (1) puede realizarse con el corte crudo de C₄ de manera tal que se desprende una corriente de hidrocarburo prácticamente libre de butadieno. Esta corriente de hidrocarburo corresponde, respecto a su composición, al llamado refinado I, el cual de otra manera se obtiene normalmente mediante extracción de butadieno del corte C₄ a partir de plantas de craqueo y por lo tanto puede servir como reemplazo del refinado I.

20 En términos generales, se sabe que una separación de butadieno de los cortes de C₄ no es posible mediante destilación debido a la formación de azeotropos con otros componentes del corte de C₄, de modo que habitualmente tiene que realizarse una extracción complicada del butadieno de dichos cortes de C₄.

25 Por lo tanto, la etapa procedimental (1) también representa por sí sola un nuevo procedimiento para retirar butadieno de mezclas de hidrocarburos que contienen butadieno y principalmente de cortes de C₄ (cf., por ejemplo, K. Weissermel, H.-J. Arpe, Industrielle Organische Chemie, VCH Weinheim, 5ª edición, 1998).

30 Es decir que el paso procedimental (1) de la presente invención también es un procedimiento para la separación de butadieno de corrientes de hidrocarburo que contienen butadieno, en cuyo caso la corriente de hidrocarburos se hace reaccionar con anhídrido de ácido maleico y el anhídrido de ácido ciclohexenodicarboxílico formado en este caso se separa de la corriente de hidrocarburo restante.

La mezcla de butadieno-anhídrido de ácido maleico para la conversión según el paso (1) se obtiene mediante un procedimiento que comprende la oxidación de corrientes que contienen n-buteno o butadieno o una mezcla de los mismos.

35 En el contexto de la presente invención, en calidad de butadieno se emplea preferiblemente 1,3-butadieno. Sin embargo, según la invención, la mezcla de butadieno-anhídrido de ácido maleico para la conversión según el paso (1) también puede obtenerse mediante un procedimiento que comprende la oxidación de corrientes que contienen n-butano.

40 En el contexto de la presente invención, por corrientes que contienen n-buteno o butadieno o una mezcla de los mismos se entiende preferiblemente una fracción de C₄ de una corriente de refinado. Estas son, por ejemplo, mezclas con la siguiente composición: butano 10 a 90 % en peso, buteno 10 a 90 % en peso, y la fracción de buteno puede tener la siguiente composición: 0 a 100 % en peso, principalmente 0 a 80 % en peso, de modo particularmente preferido 0 a 50% en peso de buteno-1, 0 a 100 % en peso, principalmente 0 a 80 % en peso, de modo particularmente preferido 0 a 50 % en peso de cis-buteno-2, 0 a 100 % en peso, principalmente 0 a 80 % en peso, de modo particularmente preferido 0 a 50 % en peso de trans-buteno-2, 0 a 10 % en peso de iso-buteno, en cuyo caso es posible que otros hidrocarburos, principalmente hidrocarburos de C₅, se encuentren presentes en la corriente en pequeñas cantidades, por ejemplo de 0 a 20 % en peso, principalmente 0 a 10 % en peso. Además, también pueden emplearse los n-butenos puros o una mezcla de un n-buteno puro y butadieno.

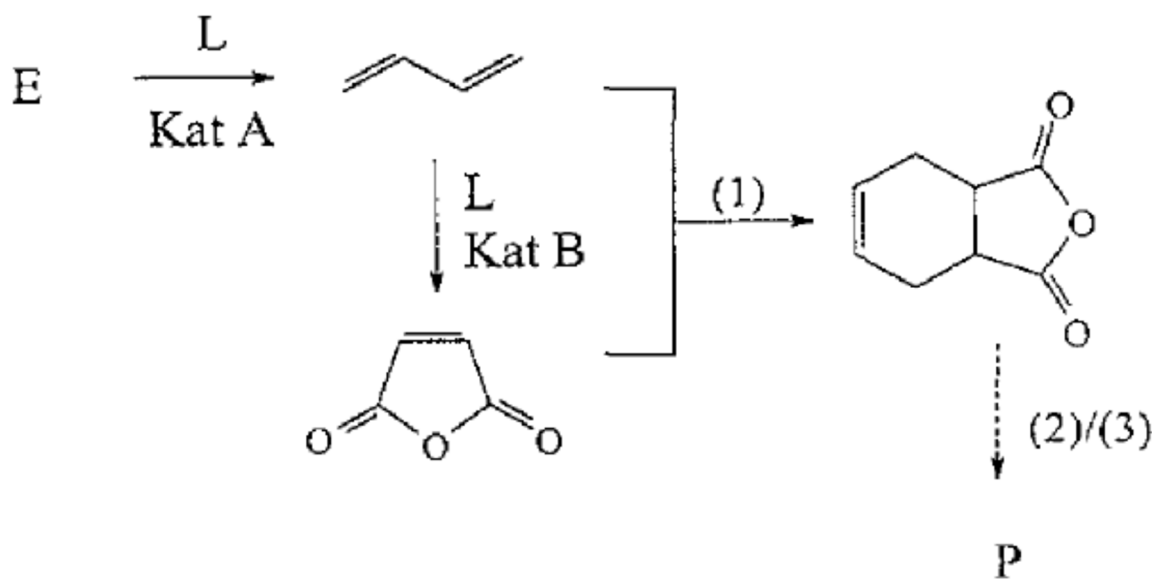
50 Como materia prima particularmente preferida se usa el llamado refinado II, es decir una mezcla de hidrocarburos de C₄ que contiene n-buteno, tal como se obtiene del corte de C₄ de las plantas de craqueo después de la separación de la cantidad principal de iso-buteno. Para el procedimiento según la invención, no obstante, no es obligatoriamente necesario que se retire el butadieno también contenido allí. De esta manera se suprime otro paso de purificación.

En el contexto de la presente invención se emplean principalmente corrientes ricas en n-buteno que contienen al menos 60 % en peso, principalmente al menos 80 % en peso de n-buteno y, en cantidades más pequeñas, n- e iso-butano, así como otros hidrocarburos.

La oxidación de las corrientes que contienen n-buteno o butadieno o una mezcla de los mismos puede controlarse en gran medida usando diferentes catalizadores y seleccionando las condiciones de reacción.

Según la invención, la mezcla de butadieno-anhídrido de ácido maleico para la conversión según el paso (1) puede haberse obtenido, por ejemplo, mediante un procedimiento que comprende la oxidación de n-buteno a butadieno. Según la invención es posible que a continuación de esta oxidación se adicione anhídrido de ácido maleico (MSA) al butadieno crudo para obtener una mezcla de butadieno-anhídrido de ácido maleico para la conversión según el paso (1).

En una forma preferida de realización, la presente invención se refiere a un procedimiento para la preparación de un ácido ciclohexanodicarboxílico, sus monoésteres o diésteres, el cual transcurre según el siguiente esquema (I):



10

Esquema (I),

en el esquema (I) E representa n-butenos (refinado), L representa aire, Kat A representa el sistema catalizador A, Kat B representa el sistema catalizador B y P representa éster de ácido ciclohexano-1,2-dicarboxílico.

15

En tal caso, los pasos (1) a (3) del procedimiento según la invención se caracterizan en el esquema, como también en los siguientes esquemas.

20

La conversión de butenos en un sistema catalizador A (Kat A), por ejemplo, un catalizador de la composición (Fe, Co)-Mo-O + Bi-W-O, en butadieno puede realizarse con altos rendimientos de butadieno de 85 a 90 %. En la publicación US 4,595,788 y la publicación US 4,547,615 se describen procedimientos para la preparación de butadieno y diolefinas conjugadas. Mediante la conversión de mezclas de C₄ que contienen n-buteno, se obtiene butadieno con rendimientos por encima de 80% con catalizadores a base de molibdeno, bismuto o níquel. Tal como han mostrado los experimentos comparativos, en conversiones de este tipo además de butadieno también se genera anhídrido de ácido maleico en pequeñas cantidades (1 a 10%).

25

Puesto que se emplea el butadieno para la conversión según el paso (1), una fracción de MSA en el butadieno no es una molestia. Por tanto, la deshidrogenación puede ser operada para la recuperación de butadieno como materia prima para la subsiguiente conversión de manera particularmente económica, con una alta conversión de buteno, tomando en cuenta un rendimiento adicional de MSA, por ejemplo, según un procedimiento de acuerdo con el esquema (III).

30

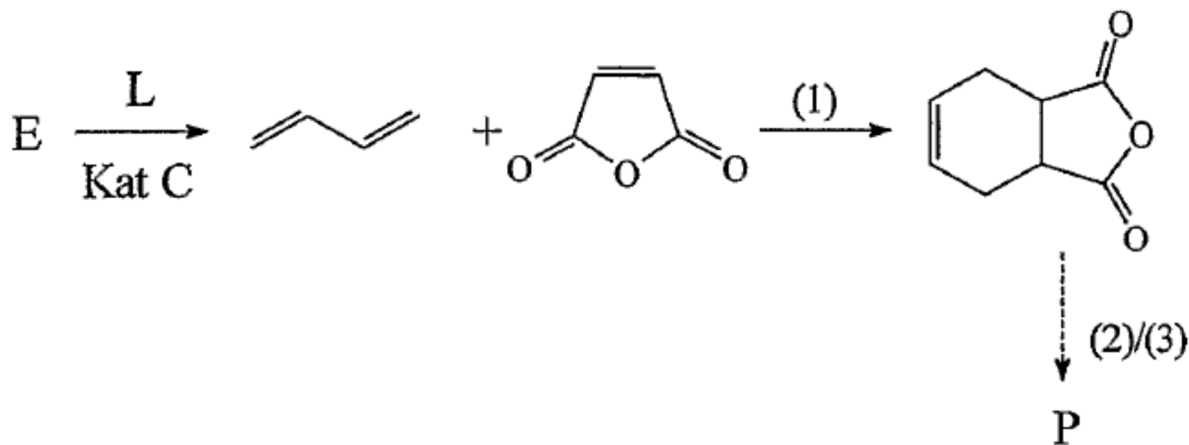
En una forma preferida de realización de la invención, el n-buteno para la preparación de la mezcla de butadieno-anhídrido de ácido maleico se obtiene mediante un procedimiento que comprende la oxidación de corrientes que contienen n-butano.

A partir de los butenos lineales y las materias primas que contienen buteno también es posible obtener mezclas de butadieno y MSA en proporciones de mezcla adecuadas.

Por lo tanto, la invención también se refiere a un procedimiento para la preparación de un ácido ciclohexanodicarboxílico, sus monoésteres o diésteres, en el cual la mezcla de butadieno-anhídrido de ácido maleico

para la conversión según el paso (1) se obtiene mediante un procedimiento que comprende la oxidación de n-buteno para obtener una mezcla de butadieno-anhídrido de ácido maleico.

En otra forma preferida de realización, la invención se refiere a un procedimiento para la preparación de un ácido ciclohexanodicarboxílico, sus monoésteres o diésteres, el cual transcurre según el siguiente esquema (II):



5

Esquema (II)

en el esquema (II) E representa n-butenos (refinado), L representa aire, Kat C representa el sistema catalizador C y P representa éster de ácido ciclohexano-1,2-dicarboxílico.

En este caso el sistema catalizador C (Kat C) es un sistema catalizador que es adecuado para catalizar la conversión de n-buteno en una mezcla de butadieno-anhídrido de ácido maleico.

La mezcla cruda de MSA y butadieno puede hacerse reaccionar a continuación en un disolvente inerte, de alto punto de ebullición, usado como medio de absorción para el MSA, según el paso (1).

En condiciones moderadas de reacción, mediante la oxidación de hidrocarburos insaturados de n-C₄, pueden obtenerse mezclas de anhídrido de ácido maleico (MSA) y el producto intermedio butadieno en diferentes catalizadores. Balanceando de manera adecuada las condiciones de reacción y el catalizador, pueden obtenerse tanto butadieno como también MSA. Condiciones y catalizadores adecuados son descritos, por ejemplo, en K. Weissermel, H.-J. Arpe, "Industrielle Organische Chemie", 4ª edición, 1994, VCH Weinheim.

La conversión adicional de butadieno en anhídrido de ácido maleico se logra en un segundo sistema catalizador B (Kat B), por ejemplo, SbMo_{3,06}Ti_{0,6}Nb_{0,1}Sn_{0,8}O_x/TiO₂. El anhídrido de ácido maleico contenido en la alimentación no es una molestia y permanece contenido en la corriente del producto sin descomponerse. En el caso de una conversión por etapas de los butenos en un primer sistema catalizador A en butadieno y en el caso de una conversión adicional subsiguiente en un segundo sistema catalizador B, pueden obtenerse altos rendimientos totales de manera correspondiente de modo tal que la proporción de butadieno y MSA en la corriente del producto es ajustable.

Por ejemplo, en la publicación DE 28 13 424 se describe en condiciones adecuadas para la oxidación de butadieno en anhídrido de ácido maleico con catalizadores que contienen óxidos de antimonio y molibdeno.

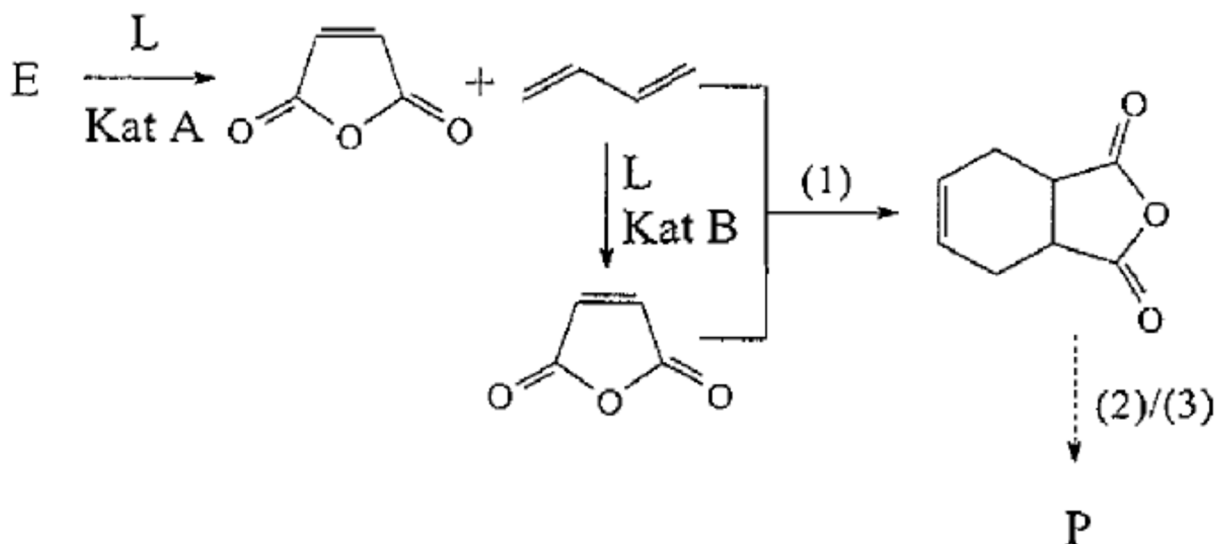
Del efluente del reactor se recupera MSA mediante absorción en un disolvente inerte con alto punto de ebullición en forma de solución cruda. La temperatura de absorción se encuentra preferiblemente por encima de 55 °C para impedir la cristalización de MSA (punto de fusión 55 °C). Los componentes con un punto de ebullición más bajo (butadieno, subproductos, agua de combustión, dióxido de carbono) casi no se absorben y pueden recuperarse fácilmente del gas de escape, por ejemplo mediante absorción por oscilación de presión (Pressure-Swing-Absorption)/absorción por oscilación de temperatura (Temperature Swing-Absorption) (PSA/TSA).

No obstante, a diferencia de los procedimientos técnicos para la preparación de MSA a partir de hidrocarburos de C₄, esta corriente no se usa a continuación como alimentación de la oxidación en fase gaseosa para incrementar el rendimiento de MSA. Más bien, en el contexto de la presente invención, la mezcla cruda de la fracción con bajo punto de ebullición que contiene principalmente butadieno, así como otras olefinas y butano, es una materia prima adecuada para la conversión según el paso (1) en el sentido de una reacción de Diels-Alder con la solución cruda de MSA. Esta puede hacerse reaccionar con MSA en el disolvente inerte que se usa para la absorción de MSA. Como producto de Diels-Alder, se obtiene anhídrido de ácido ciclohexenodicarboxílico. Las condiciones adecuadas para realizar la

conversión según el paso (1) se describen, por ejemplo, en "Organic Syntheses", Coll. Vol. IV, 1963, J. Wiley&Sons, Nueva York.

Otra forma de realización del procedimiento de la invención incluye la deshidrogenación oxidativa de una mezcla que contiene n-buteno para obtener una corriente que se compone esencialmente de butadieno y un rendimiento secundario de MSA. En una segunda oxidación, una corriente parcial de la mezcla que contiene butadieno y poco MSA, en la proporción correspondientemente deseada para la conversión según el paso (1), se convierte en MSA. La corriente parcial proveniente de la primera conversión, la cual no sigue reaccionando, y corriente de producto proveniente de la segunda oxidación son convertidas en fase condensada según el paso (1) en anhídrido de ácido ciclohexenodicarboxílico. La descarga de la primera oxidación puede emplearse en forma gaseosa en la segunda oxidación y oxidarse adicionalmente allí. A continuación de la segunda oxidación, se obtiene luego MSA como una solución cruda a partir del efluente de reacción mediante absorción en un disolvente inerte con alto punto de ebullición. A la solución cruda de MSA en el disolvente con alto punto de ebullición puede introducirse la corriente parcial que contiene el butadieno gaseoso que proviene de la primera oxidación y que no ha sido convertido adicionalmente. La conversión según el paso (1) puede realizarse directamente con la mezcla de los productos crudos, que ha sido obtenida de esta manera.

En otra forma de realización, la invención se refiere principalmente a un procedimiento para la preparación de un ácido ciclohexanodicarboxílico o de un derivado del mismo, el cual transcurre según el siguiente esquema (III):



Esquema (III)

en el esquema (III) E representa n-butenos (refinado), L representa aire, Kat A representa el sistema catalizador A, Kat B representa el sistema catalizador B y P representa el éster de ácido ciclohexano-1,2-dicarboxílico.

En otra forma de realización de la presente invención, la mezcla de butadieno-anhídrido de ácido maleico se somete a tratamiento antes de la conversión de acuerdo con el paso (1). En el sentido de la invención, el tratamiento puede ser, por ejemplo, la separación de un subproducto o puede ser principalmente el enriquecimiento con un componente para obtener una proporción estequiométricamente adecuada de los componentes para la conversión según el paso (1).

Sin embargo, según la invención también es posible que la mezcla de butadieno-anhídrido de ácido maleico no se someta a un tratamiento antes de la conversión de acuerdo con el paso (1).

De acuerdo con la invención además es posible que la mezcla de butadieno-anhídrido de ácido maleico se obtiene para la conversión de acuerdo con el paso (1) a partir de butadieno crudo y anhídrido de ácido maleico crudo. Por butadieno crudo y anhídrido de ácido maleico crudo se entienden en este caso, en el contexto de la presente invención, preferiblemente corrientes que contienen al menos 60 % en peso, principalmente al menos 80 % en peso de butadieno y anhídrido de ácido maleico.

Mediante la preparación de butadieno in situ según la invención y conversión directa según el paso (1), puede impedirse el uso complicado de compuestos de depósito los cuales liberan los dienos en el medio homogéneo de la reacción como se describen, por ejemplo, en la publicación DE 1 082 908. El uso de los compuestos de depósito es necesario en el caso aquí descrito para impedir el uso de dienos que son fáciles de polimerizarse en forma pura.

- En el contexto de la presente invención, además de butadienos, como dienos también se emplean preferiblemente dienos de C₅, es decir dienos con 5 átomos de C. Además de los dienos de C₅ puros de manera particularmente ventajosa también pueden emplearse mezclas de diferentes dienos. De acuerdo con la invención, a manera de ejemplo se emplea un corte de C₅ de acuerdo con el paso (1). El corte de C₅ es una mezcla de diferentes hidrocarburos de C₅ que se produce, por ejemplo, durante el craqueo de hidrocarburos de cadena más larga. La ventaja al usar el corte de C₅ consiste en que se impide una purificación complicada y costosa de los dienos individuales de C₅. Por lo tanto, en una forma preferida de realización, la presente invención se refiere a un procedimiento para la preparación de un ácido ciclohexanodicarboxílico sustituido con alquilo o de un derivado del mismo, en cuyo caso en calidad de dienos de C₅ se emplean cortes de C₅ provenientes de un procedimiento de craqueo.
- De los hidrocarburos de C₅ del corte de C₅, en la reacción de Diels-Alder, sólo los dienos ciclopentadieno, isopreno y piperileno, es decir, los dienos conjugados reaccionan con el anhídrido de ácido maleico (MSA) según el paso (1). A manera de ejemplo, en el corte de C₅ proveniente de plantas de craqueo se encuentran contenidos 5 a 30 % en peso, preferiblemente 10 a 25 % en peso, principalmente 15 a 20 % en peso de ciclopentadieno, que puede estar presente parcialmente en forma de dicitopentadieno, preferentemente 17 % en peso; 5 a 25 % en peso, preferiblemente 10 a 20 % en peso, principalmente 12 a 18 % en peso de isopreno, preferentemente 15 % en peso; y aproximadamente 5 a 25 % en peso, preferiblemente 10 a 20 % en peso, principalmente 8 a 12 % en peso de piperileno, preferentemente 10 % en peso. Además, el corte de C₅ puede contener además otros compuestos que son inertes en las condiciones de reacción según la invención. El corte de C₅ también puede contener, por ejemplo, n-pentano, i-pentano, i-penteno, 2-penteno o metilbutenos, en cuyo caso la suma de todos los componentes da como resultado 100 % en peso.
- La reacción de Diels-Alder entre el corte de C₅ y MSA en el contexto de la presente invención se realiza térmicamente a temperaturas de 40°C a 250°C sin aplicar presión o bajo la propia presión del sistema de reacción en presencia de inhibidores de polimerización por radicales libres. Si el corte de C₅, además de ciclopentadieno también contiene dicitopentadieno y este también tiene que hacerse reaccionar, en la reacción de Diels-Alder de acuerdo con la invención puede emplearse un procedimiento de dos etapas. En tal caso primero se convierten los dienos monoméricos a temperatura baja, por ejemplo, a 40 a 140°C, con MSA. A continuación, se incrementa la temperatura a 150°C a 250°C para hacer reaccionar el dicitopentadieno. De acuerdo con la invención es posible realizar la conversión de manera discontinua en un reactor incrementando la temperatura por niveles. Sin embargo, asimismo también es posible realizar la convención de manera continua en varios reactores, o segmentos de reactores, conectados sucesivamente, los cuales son operados a diferente temperatura. Reactores adecuados para la reacción de Diels-Alder son, por ejemplo, reactores con agitación o reactores tubulares.
- De acuerdo con la invención también es posible realizar la conversión del corte de C₅ con MSA de acuerdo con el paso (1) de manera tal que no reaccionen el ciclopentadieno que se encuentra presente en forma de dicitopentadieno. Para esto, durante la reacción de Diels-Adler la temperatura se mantiene por debajo de 140°C. Realizar la reacción de esta manera conduce a que se reduzca la fracción de anhídrido de ácido 5-norboneno-2,3-dicarboxílico en la mezcla de producto.
- Los hidrocarburos de C₅ del corte de C₅ que no reaccionan con el anhídrido de ácido maleico pueden separarse fácilmente después de la conversión según el paso (1), por ejemplo, mediante destilación.
- Durante la conversión del corte de C₅ según el paso (1) se obtiene una mezcla de diferentes anhídridos. Se obtienen mezclas de anhídrido de ácido 5-norboneno-2,3-dicarboxílico (mezcla de un endo- y exo-compuesto), anhídrido de ácido 4-metil-4-ciclohexeno-1,2-dicarboxílico y anhídrido de ácido 3-metil-4-ciclohexeno-1,2-dicarboxílico. En tal caso, en la mezcla se encuentran presentes de 0 a 30 % en peso, preferiblemente 10 a 25 % en peso, principalmente 15 a 20 % en peso de anhídrido de ácido 5-norboneno-2,3-dicarboxílico, preferentemente 17 % en peso, (mezcla de endo- y exo-compuesto); de 0 a 25 % en peso, preferiblemente 10 a 20 % en peso, principalmente 12 a 18 % en peso de anhídrido de ácido 4-metil-4-ciclohexeno-1,2-dicarboxílico, preferentemente 15 % en peso; y de 0 a 25 % en peso, preferiblemente 10 a 20 % en peso, principalmente 8 a 12 % en peso de anhídrido de ácido 3-metil-4-ciclohexeno-1,2-dicarboxílico, preferentemente 10 % en peso.
- De acuerdo con la invención es posible someter a un tratamiento una mezcla de diferentes anhídridos de ácidos ciclohexenodicarboxílicos que ha sido obtenida de acuerdo con el paso (1) mediante conversión de MSA y al menos un dieno de C₅. Sin embargo, también es posible convertir esta mezcla directamente sin más tratamiento. En el contexto de la presente invención, la mezcla obtenida según el paso (1) mediante conversión de MSA y al menos un dieno de C₅ también puede seguir reaccionando o separarse en los compuestos puros, por ejemplo, mediante un procedimiento de destilación. De acuerdo con la invención es posible realizar las reacciones subsiguientes con los compuestos puros. Sin embargo, asimismo es posible seguir la reacción de la mezcla obtenida según el paso (1) durante la conversión.
- Si en lo sucesivo se habla de derivados de ácidos ciclohexeno- o ciclohexanodicarboxílicos, las explicaciones se refieren tanto a los derivados de ácido dicarboxílico que han sido sustituidos con alquilo, como también a los que no han sido sustituidos, y a las mezclas obtenidas en el paso (1).

De acuerdo con la invención, el anhídrido de ácido ciclohexenodicarboxílico obtenido en el paso (1) puede purificarse a continuación o hacerse reaccionar directamente como una solución cruda.

5 La solución cruda de anhídrido de ácido ciclohexenodicarboxílico, que ha sido obtenida de esta manera, en el contexto de la presente invención puede convertirse en el paso (2) mediante la formación de ésteres en el éster de ácido ciclohexenodicarboxílico. En tal caso, la formación de ésteres puede efectuarse mediante esterificación con un alcohol
10 que tiene un residuo de alquilo, cicloalquilo o alcoxilquilo o una mezcla de dos o más de los mismos, en cuyo caso los grupos de alquilo, cicloalquilo y alcoxilquilo por lo regular comprenden 1 a 30, preferentemente 2 a 20 y de modo particularmente preferido 3 a 18 átomos de carbono y pueden ser ramificados o lineales. La formación de ésteres preferiblemente se realiza con alcoholes saturados, lineales o ramificados, que tienen 1 a 20 átomos de carbono, o con una mezcla de dos alcoholes de este tipo. La reacción se realiza de una manera conocida por el experto en la materia, tal como se describe en Organikum, 18ª edición, 1990, Deutscher Verlag der Wissenschaften [Editorial alemana de las ciencias], Berlín.

15 De acuerdo con la invención, para la esterificación son adecuados principalmente los alcoholes lineales y ramificados que tienen 1 a 18 átomos de C, preferiblemente 4 a 13 átomos de C, de modo particularmente preferido 8 a 10 átomos de C. como alcoholes son adecuados, por ejemplo, metanol, etanol, propanoles lineales o ramificados, butanoles lineales o ramificados, pentanoles lineales o ramificados, hexanoles lineales o ramificados, heptanoles lineales o ramificados, octanoles lineales o ramificados, nonanoles lineales o ramificados, decanoles lineales o ramificados, undecanoles lineales o ramificados, dodecanoles lineales o ramificados, tridecanoles lineales o ramificados,
20 tetradecanoles lineales o ramificados, pentadecanoles lineales o ramificados, hexadecanoles lineales o ramificados, heptadecanoles lineales o ramificados, octadecanoles lineales o ramificados así como mezclas de estos alcoholes.

Los alcoholes pueden ser, por ejemplo, oxoalcoholes, productos de hidroformilación de alquenos de C5 a C12 y productos de hidroformilación de eteno dimérico, trimérico y oligomérico, de propeno dimérico, trimérico y oligomérico, de n- e i-buteno dimérico, trimérico y oligomérico, de n- e i-penteno dimérico, trimérico y oligomérico y de n- e i-hexeno dimérico, trimérico y oligomérico.

25 Particularmente adecuadas son, por ejemplo, las mezclas de hexanol con el número de Chemical Abstracts (en lo sucesivo CAS-No.) 68526-79-4, mezclas de heptanol con el CAS-No. 51774-11-9, mezclas de octanol con el CAS-No. 68526-83-0, mezclas de octanol con el CAS-No. 91994-92-2, 2-etilhexanol, mezclas de nonanol con el CAS-No. 68526-84-1, mezclas de nonanol con el CAS-No. 3452-97-9, mezclas de nonanol con el CAS-No. 27458-94-2, mezclas de decanol con el CAS-No. 93821-11-5, mezclas de decanol con el CAS-No. 25339-17-7, 2-propilheptanol, mezclas de undecanol con el CAS-No. 90604-37-8, mezclas de dodecanol con el CAS-No. 90604-37-8, mezclas de tridecanol con el CAS-No. 27458-92-0 y mezclas de tridecanol con el CAS-No. 68526-86-3.

30 En una forma de realización alternativa de la invención, la formación de ésteres según el paso (2) puede efectuarse mediante dimerización de dienos en el mismo anhídrido de ácido ciclohexenodicarboxílico. En tal caso se obtienen ésteres de cadenas laterales de C₈. De esta manera puede utilizarse de manera práctica butadieno proveniente de la oxidación precedente del refinado incluso para esta parte del procedimiento. Las condiciones adecuadas de reacción para la creación de la cadena lateral de éster mediante la dimerización de butadieno se describen en las publicaciones FR 15 79 244 y JP 50-005737.

35 En el contexto de la invención igualmente es posible que la formación de ésteres según el paso (2) se efectúe mediante adición de dienos en el mismo anhídrido de ácido ciclohexenodicarboxílico o en el ácido carboxílico correspondiente. Este procedimiento hace posible principalmente la preparación de ésteres con cadenas laterales de C₄.

La hidrogenación según el paso (3) del anillo de ciclohexeno puede efectuarse aquí ventajosamente conjuntamente en un paso de reacción con la hidrogenación de la cadena lateral insaturada. Como producto de la conversión se obtiene el correspondiente éster dialquílico de ciclohexano.

45 La hidrogenación de acuerdo con el paso (3) se efectúa preferiblemente en presencia de un catalizador con un gas que contiene hidrógeno. Catalizadores adecuados son, por ejemplo, aquellos de paladio o platino, los cuales se unen a materiales porosos de soporte. Otras condiciones de reacción para la hidrogenación de acuerdo con el paso (3) se describen, por ejemplo, en Organikum, 18ª edición, 1990, Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlín. Para la hidrogenación de acuerdo con la invención pueden emplearse catalizadores de lecho fijo, catalizadores en suspensión y también catalizadores homogéneos de hidrogenación tales como se describen, por ejemplo, en Houben-Weil,
50 "Methoden der organischen Chemie" [Métodos de la química orgánica], volumen 4/1c. La hidrogenación puede efectuarse dependiendo del catalizador usado a presión normal o a presión elevada, a temperaturas de 20°C a 250°C.

En el contexto de la invención, para la hidrogenación principalmente también son adecuados aquellos catalizadores que se mencionan en la publicación WO 99/32427 y la publicación DE-A 199 27 978.0.

55 En el contexto de la invención, después del paso (1), de acuerdo con otra forma preferida de realización, también puede efectuarse primero una hidrogenación del anhídrido de ácido ciclohexenodicarboxílico para obtener anhídrido

de ácido ciclohexanodicarboxílico según el paso (3). La formación de ésteres de acuerdo con el paso (2), tal como se ha descrito antes, de acuerdo con la invención da lugar luego al éster de ácido ciclohexanodicarboxílico.

5 Por una parte, es posible preparar compuestos puros con el procedimiento de acuerdo con la invención; por otra parte, también pueden prepararse mezclas de diferentes ácidos ciclohexanodicarboxílicos sustituidos con alquilo o derivados de los mismos. Principalmente, al usar una mezcla de varios dienos de C₅ para la conversión según el paso (1), es posible preparar los compuestos puros por medio de un paso de separación, por ejemplo, mediante destilación en cualquier lugar en el procedimiento de preparación. Sin embargo, igualmente también es posible realizar el procedimiento sin un paso de separación y obtener de esta manera mezclas de varios ácidos ciclohexanodicarboxílicos sustituidos con alquilo o derivados de los mismos.

10 Principalmente, con el procedimiento de acuerdo con la invención es posible preparar ácido norbornano-2,3-dicarboxílico, ácido 4-metilciclohexano-1,2-dicarboxílico y ácido 3-metilciclohexano-1,2-dicarboxílico o derivados de los mismos como compuestos puros, es decir con un contenido >90 % en peso. Sin embargo, con el procedimiento de acuerdo con la invención igualmente pueden prepararse mezclas que contienen 0 a 70 % en peso, preferiblemente 10 a 65 % en peso, principalmente 15 a 60 % en peso, de modo particularmente preferible 20 a 55 % en peso de ácido norbornano-2,3-dicarboxílico o un derivado del mismo; 0 a 70 % en peso, preferiblemente 10 a 65 % en peso, principalmente 15 a 60 % en peso, de modo particularmente preferible 20 a 55 % en peso de ácido 4-metilciclohexano-1,2-dicarboxílico o un derivado del mismo y 0 a 70 % en peso, preferiblemente 10 a 65 % en peso, principalmente 15 a 60 % en peso, de modo particularmente preferido 20 a 55 % en peso de 3-metilciclohexano-1,2-dicarboxílico o derivados de los mismos, en cuyo caso la suma de los componentes individuales de la mezcla da como resultado 100% en peso.

15 Además, la presente invención también se refiere a una mezcla que contiene al menos un ácido ciclohexanodicarboxílico, sustituido con alquilo o no sustituido, o sus monoésteres o diésteres, que pueden obtenerse según el procedimiento de la invención, en cuyo caso la mezcla contiene al menos ácido norbornano-2,3-dicarboxílico, ácido 4-metilciclohexano-1,2-dicarboxílico y ácido 3-metilciclohexano-1,2-dicarboxílico o un monoéster o diéster de estos ácidos carboxílicos. Las mezclas de este tipo tienen, por ejemplo, propiedades particularmente ventajosas para el uso como plastificantes.

20 En este caso son particularmente adecuados los ésteres de isononilo o los ésteres de 2-etilhexilo de los respectivos ácidos ciclohexanodicarboxílicos, en cuyo caso el isononanol usado para la preparación del éster tiene el número CAS 27458-94-2. Por lo tanto, la presente invención se refiere, en otra forma de realización, a mezclas que contienen 0 a 70 % en peso de éster bis-(2-etilhexílico) de ácido norbornano-2,3-dicarboxílico, 2 a 70 % en peso de éster bis-(2-etilhexílico) de ácido 4-metilciclohexano-1,2-dicarboxílico y 2 a 70 % en peso de éster bis-(2-etilhexílico) de ácido 3-metilciclohexano-1,2-dicarboxílico, así como mezclas que contienen 0 a 70 % en peso de éster bis-(isononílico) de ácido norbornano-2,3-dicarboxílico, 2 a 70 % en peso de éster 4-metilciclohexano-1,2-dicarboxílico y 2 a 70 % en peso de éster bis-(isononílico) de ácido 3-metilciclohexano-1,2-dicarboxílico.

30 La invención se refiere además al uso de una mezcla según la invención como plastificantes para plásticos, en cuyo caso el plástico es poli(cloruro de vinilo) (PVC) o poli(butirato de vinilo) (PVB).

La mezcla preparada de acuerdo con la invención se adiciona a los plásticos en fracciones de 1 a 80 % en peso, preferiblemente de 5 a 55 % en peso, de modo particularmente preferido de 10 a 50 % en peso y principalmente de 15 a 45 % en peso.

40 En el contexto de la presente invención, por un plastificante se entiende una sustancia que al adicionar se disminuye la dureza del plástico.

45 Los ésteres de acuerdo con la invención poseen una baja densidad y viscosidad. La baja densidad conduce a costes favorables de volumen de los plásticos preparados con los plastificantes de la invención. La baja viscosidad mejora el comportamiento durante el tratamiento al preparar las mezclas secas (dry-blends) y conduce a viscosidades de plastisol iniciales reducidas durante la preparación de pastas.

50 Además, los plastificantes preparados de acuerdo con la invención, frente a los plastificantes convencionales, presentan un mejoramiento de las propiedades elásticas en frío de los plásticos preparados con estos plastificantes y una termo estabilidad elevada. La caracterización de las propiedades elásticas en frío se efectúa preferentemente con ayuda de la llamada temperatura de rotura en frío. Por esta se entiende la temperatura a la cual un plástico presenta en el frío los primeros daños, visibles a simple vista, por carga mecánica. La determinación de la temperatura de rotura en frío se efectúa según DIN 53372. La caracterización de la estabilidad térmica se efectúa, por ejemplo, en el caso de PVC con la ayuda de la llamada estabilidad residual de HCl. Por esta se entiende el lapso durante el cual el PVC plastificado todavía no presenta descomposición a una temperatura de 200 °C, con la disociación de HCl. La determinación de la estabilidad residual del HCl se efectúa según la norma VDE 0472, §614.

55 Las mezclas preparadas de acuerdo con la invención también pueden emplearse como plastificantes para mezclas de diferentes plásticos, por ejemplo de poli(cloruro de vinilo) o poli(butirato de vinilo), con otros plásticos seleccionados del

grupo compuesto por homo- y copolímeros a base de etileno, propileno, butadieno, acetato de vinilo, acrilato de glicidilo, metacrilato de glicidilo, acrilatos metacrilatos con componentes de alcohol de alcoholes ramificados o no ramificados de C₁ a C₁₀, estireno o acrilonitrilo.

- 5 Los plásticos plastificados con la mezcla preparada de acuerdo con la invención pueden emplearse, por ejemplo, en carcasas de aparatos eléctricos tales como, por ejemplo, aparatos de cocina u ordenadores, en tuberías, equipos, cables, revestimientos de alambre, perfiles de ventanas, en construcción interna, en construcción de vehículos y de muebles, en revestimientos de suelos, para la preparación de juntas, láminas, láminas estratificadas, láminas para vidrios estratificados de seguridad, principalmente láminas de PVB del tipo TROSIFOL de la compañía HT-Troplast, discos, cueros artificiales, juguetes, recipientes para embalaje, películas para cintas adhesivas, revestimientos, recubrimientos, como fibras para tejidos.
- 10

A continuación, la presente invención se explicará más detalladamente por medio de ejemplos.

Ejemplos

Ejemplo 1: Reacción de Diels-Alder de un corte de C₅ con anhídrido de ácido maleico

- 15 Una mezcla de 98 g de anhídrido de ácido maleico (1,0 mol) y 180 g de corte de C₅ con un contenido de 17 % en peso de ciclopentadieno (presente como mezcla de aproximadamente 2 % en peso de ciclopentadieno y aproximadamente 15 % en peso de dicitopentadieno), aproximadamente 15 % en peso de isopreno y aproximadamente 10 % en peso de piperileno fue calentada con 1000 ppm de fenotiazina como inhibidor de radicales en una autoclave, primero por 3 h a 70°C y luego además por 5h a 180°C. A continuación, se destilaron los hidrocarburos no convertidos primero a presión normal, luego al vacío. Fue obtenida una mezcla de los siguientes anhídridos de ácido dicarboxílico:
- 20 aproximadamente 35 % de anhídrido de ácido 5-norboneno-2,3-dicarboxílico (mezcla de endo- y exo-compuesto), aproximadamente 39% de anhídrido de ácido 4-metil-4-ciclohexeno-1,2-dicarboxílico y aproximadamente 26% de anhídrido de ácido 3-metil-4-ciclohexen-1,2-dicarboxílico.

Ejemplo 2: Hidrogenación

- 25 110 g de la mezcla de reacción del ejemplo 1 fueron disueltos en 400 ml de THF. A continuación, se adicionaron 300 mg de paladio sobre carbón activado (10% de Pd) y se hidrogenaron a temperatura ambiente a 100 bares de presión de hidrógeno. El catalizador fue filtrado y el disolvente destilado en el evaporador por rotación. Se obtuvieron 112 g de una mezcla de aproximadamente 35% de anhídrido de ácido 5-norbonano-2,3-dicarboxílico, aproximadamente 39% de anhídrido de ácido 4-metil-4-ciclohexan-1,2-dicarboxílico y aproximadamente 26% de anhídrido de ácido 3-metil-4-ciclohexan-1,2-dicarboxílico.

30 Ejemplo 3: Esterificación

- 106 g de la mezcla de reacción del ejemplo 2 fueron cocinados con 250 g de 2-etilhexanol y 0,16 g de tetrabutylato de titanio como catalizador en el colector de agua hasta que ya no se formó agua. Luego el catalizador fue hidrolizado con solución de soda al 0,5 %, la fase de agua fue separada y la fase orgánica fue lavada nuevamente con agua. Finalmente, el etilhexanol excesivo fue destilado, en cuyo caso los últimos residuos de alcohol fueron retirados mediante arrastre con vapor. Se obtuvieron 166 g de una mezcla de aproximadamente 35% de éster bis-(2-etilhexílico) de ácido 5-norbonan-2,3-dicarboxílico, aproximadamente 39% de éster bis-(2-etilhexílico) de ácido 4-metil-4-ciclohexan-1,2-dicarboxílico y aproximadamente 26% de éster bis-(2-etilhexílico) de ácido 3-metil-4-ciclohexan-1,2-dicarboxílico.
- 35

Ejemplo 4 y 5:

- 40 De manera análoga al ejemplo 3, fue realizada la esterificación con isononanol y 2-propilheptanol. Se obtuvieron mezclas correspondientes de éster.

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para la preparación de un ácido ciclohexanodicarboxílico, sus monoésteres o diésteres, el cual comprende las siguientes secuencias de los pasos (1) a (3):
- 5 (1) Conversión de una mezcla de butadieno-anhídrido de ácido maleico en anhídrido de ácido ciclohexenodicarboxílico en fase condensada;
- (2) Formación de ésteres a partir de un anhídrido de ácido ciclohexenodicarboxílico;
- (3) Hidrogenación del derivado de ciclohexeno del paso (2) para obtener el derivado correspondiente de ciclohexano;
- o
- 10 (1) Conversión de una mezcla de butadieno-anhídrido de ácido maleico en anhídrido de ácido ciclohexenodicarboxílico en fase condensada;
- (3) Hidrogenación del anhídrido de ácido ciclohexenodicarboxílico en anhídrido de ácido ciclohexanodicarboxílico;
- (2) Formación de ésteres del anhídrido de ácido ciclohexanodicarboxílico,
- 15 caracterizado porque la mezcla de butadieno-anhídrido de ácido maleico para la conversión según el paso (1) se obtiene mediante un procedimiento que comprende la oxidación de corrientes que contienen n-buteno o butadieno o una mezcla de los mismos o mediante un procedimiento que comprende la oxidación de n-buteno en una mezcla de butadieno-anhídrido de ácido maleico.
2. Procedimiento para la preparación de un ácido ciclohexanodicarboxílico, sus monoésteres o diésteres según la reivindicación 1, caracterizado porque el n-buteno para la preparación de la mezcla de butadieno-anhídrido de ácido maleico para la conversión según el paso (1) se obtiene mediante un procedimiento que comprende la oxidación de corrientes que contienen n-butano.
- 20 3. Procedimiento para la preparación de un ácido ciclohexanodicarboxílico sustituido con alquilo, sus monoésteres o diésteres, el cual comprende las siguientes secuencias de los pasos (1) a (3):
- (1) Conversión de una mezcla de anhídrido de ácido maleico y al menos un dieno de C₅ en un anhídrido de ácido ciclohexendicarboxílico sustituido con alquilo en fase condensada;
- 25 (2) Formación de ésteres de un anhídrido de ácido ciclohexenodicarboxílico sustituido con alquilo;
- (3) Hidrogenación del derivado de ciclohexeno sustituido con alquilo del paso (2) para obtener el derivado correspondiente de ciclohexano;
- o
- 30 (1) Conversión de una mezcla de anhídrido de ácido maleico y al menos un dieno de C₅ en un anhídrido de ácido ciclohexenodicarboxílico sustituido con alquilo en fase condensada;
- (3) Hidrogenación del anhídrido de ácido ciclohexenodicarboxílico sustituido con alquilo para obtener anhídrido de ácido ciclohexanodicarboxílico;
- (2) Formación de ésteres del anhídrido de ácido ciclohexanodicarboxílico sustituido con alquilo.
- 35 4. Procedimiento según la reivindicación 3, caracterizado porque como dieno de C₅ se emplean cortes de C₅ que provienen de un procedimiento de craqueo.
5. Mezcla que contiene al menos un ácido ciclohexanodicarboxílico, sustituido con alquilo o no sustituido, o sus monoésteres o diésteres, que puede obtenerse según un procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 4, en cuyo caso la mezcla contiene al menos ácido norbonano-2,3-dicarboxílico, ácido 4-metilciclohexano-1,2-dicarboxílico y ácido 3-metilciclohexano-1,2-dicarboxílico o un monoéster o diéster de estos ácidos carboxílicos.
- 40 6. Uso de una mezcla según la reivindicación 5 como plastificantes para plásticos, en cuyo caso el plástico es poli(cloruro de vinilo) o poli(butiral de vinilo).