

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 681 678**

51 Int. Cl.:

C07C 67/08 (2006.01)

C07C 69/75 (2006.01)

C08K 5/12 (2006.01)

C07C 67/303 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **27.04.2006 PCT/EP2006/061889**

87 Fecha y número de publicación internacional: **28.12.2006 WO06136471**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **27.04.2006 E 06754898 (2)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **06.06.2018 EP 1893558**

54 Título: **Mezclas de ésteres diisononílicos del ácido 1,2-ciclohexanocarboxílico, procedimiento para su preparación y uso de estas mezclas**

30 Prioridad:

22.06.2005 DE 102005028752

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

14.09.2018

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**GRASS, MICHAEL y
LANG, ARNE**

74 Agente/Representante:

LEHMANN NOVO, María Isabel

ES 2 681 678 T3

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

DESCRIPCIÓN

Mezclas de ésteres diisoonílicos del ácido 1,2-ciclohexanocarboxílico, procedimiento para su preparación y uso de estas mezclas

La presente invención se refiere a un procedimiento para la preparación de mezclas de ésteres diisoonílicos del ácido 1,2-ciclohexanodicarboxílico.

Los ésteres de ácidos policarboxílicos alicíclicos, tales como, por ejemplo, los ésteres del ácido ciclohexano-1,2-dicarboxílico se utilizan como componentes de aceites lubricantes y como coadyuvantes en el procesamiento de metales. También se emplean como plastificantes para plásticos tales como poli(cloruro de vinilo) (PVC), polivinilbutiral (PVB) y poliolefinas.

Para la plastificación de PVC actualmente se utilizan predominantemente ésteres del ácido ftálico, tales como, por ejemplo, ésteres dibutílicos, dioctílicos, dinonílicos o didecílicos. Dado que estos ftalatos en tiempos recientes se han considerado perjudiciales para la salud, debe considerarse que su utilización en plásticos pueda verse limitada. En el documento WO 03/029339 se describe que los ftalatos de di-2-etilhexilo (DEHP, a menudo también denominados DOP) y los ftalatos de diisoonilo (DINP) pueden reemplazarse en la mayor parte de aplicaciones por el éster di-2-etilhexílico del ácido 1,2-ciclohexildicarboxílico (DEHCH) y el éster diisoonílico del ácido 1,2-ciclohexanodicarboxílico (DINCH), dado que los ésteres hidrogenados en el núcleo correspondientes presentan propiedades similares en relación con su acción plastificante expresada por la dureza Shore que los ésteres no hidrogenados en el núcleo con el mismo componente alcohol. Por lo tanto, los ésteres de ácidos policarboxílicos alicíclicos podrían emplearse como material de sustitución para reemplazar los ftalatos, aunque con un perfil de aplicaciones técnicas en general algo diferente.

El documento WO 2003/029180 A1 divulga la preparación de ftalatos mediante la esterificación de alcoholes de diferentes longitudes de cadena con ácido ftálico o anhídrido de ácido ftálico.

En la mayor parte de los casos, el modo más económico para la preparación de ésteres de ácidos policarboxílicos alicíclicos es la hidrogenación en el núcleo de los ésteres de ácidos policarboxílicos aromáticos correspondientes, por ejemplo de los ftalatos indicados anteriormente. Para ello se conocen ya algunos procedimientos:

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

En el documento DE 28 23 165 se hidrogenan ésteres de ácidos carboxílicos aromáticos sobre catalizadores de Ni, Ru, Rh y/o Pd soportados para dar los ésteres de ácidos carboxílicos alicíclicos correspondientes a de 70 a 250 °C y de 30 a 200 bar. El documento US 3.027.398 divulga la hidrogenación de tereftalato de dimetilo sobre catalizadores de Ru soportados a de 110 a 140 °C y de 3,5 a 10,5 MPa.

En el documento WO 00/78704 se divulga un procedimiento para la hidrogenación de ésteres de ácidos bencenopolicarboxílicos para dar los compuestos alicíclicos correspondientes. A este respecto, se utilizan preferentemente catalizadores soportados que contienen Ru únicamente o junto con por lo menos un metal del grupo secundario I, VII u VIII del sistema periódico y que presentan del 5 al 50% de macroporos.

En el documento DE 101 61 010 se describe la preparación de ésteres del ácido ciclohexano-1,2-dicarboxílico partiendo de una mezcla de dieno/anhídrido de ácido maleico mediante una secuencia de reacciones que comprende una reacción de Diels-Alder.

En el documento US 2003/0069135 A1 se preparan ésteres del ácido ciclohexano-1,2-dicarboxílico tanto mediante hidrogenación en el núcleo como también mediante dimerización de buteno.

El documento WO 2004/009526 A1 describe detalladamente catalizadores de poro fino que se utilizan en la hidrogenación en el núcleo de ácido policarboxílico aromático.

Además, los ésteres del ácido ciclohexanodicarboxílico pueden obtenerse mediante esterificación de ácido ciclohexanodicarboxílico o derivados adecuados con los alcoholes correspondientes.

A menudo se utilizan en la técnica mezclas de ésteres isoméricos. En base a los documentos EP 1 042 273 o DE 101 16 812, no obstante, se sugiere que los diversos ésteres diisoonílicos del ácido ciclohexanodicarboxílico reivindicados en dichos documentos, que se pueden obtener, por ejemplo, a partir de distintos ftalatos de diisoonilo (DINP) mediante hidrogenación en el núcleo, no se diferencian básicamente en sus propiedades. En particular, se consideraron adecuados los productos de hidrogenación de los tipos de DINP cuyas cadenas de alcohol pueden obtenerse a base de n-buteno o iso-buteno.

Uno de los ftalatos más importantes es el ftalato de di-2-etilhexilo (DEHP). Debido a un posible riesgo para la salud que puede producir eventualmente el uso de este plastificante, se buscan en aplicaciones sensibles tales como, por ejemplo, artículos médicos, juguetes o en sectores en contacto con alimentos, plastificantes que puedan sustituir los ftalatos, en particular el DEHP.

El objetivo de la presente invención consiste, por lo tanto, en proporcionar un procedimiento para la preparación de un plastificante que presente propiedades de aplicación técnica que posibiliten reemplazar el DEHP en algunas aplicaciones, preferentemente en la mayor cantidad de aplicaciones posible.

Se ha descubierto que las propiedades de aplicación técnica de ésteres diisononílicos del ácido ciclohexanodicarboxílico pueden ajustarse mediante la elección de la composición del componente alcohol de forma que sean adecuadas para reemplazar DEHP con un gasto lo más reducido posible. Se ha descubierto que son adecuadas mezclas de ésteres diisononílicos del ácido 1,2-ciclohexanodicarboxílico cuyos restos isononilo presenten un grado de ramificación de 1,2 a 2,0, de forma particularmente satisfactoria como sustituto del DEHP como plastificante para PVC.

Un objeto de la presente invención es un procedimiento para la preparación de mezclas de ésteres diisononílicos del ácido 1,2-ciclohexanodicarboxílico según la reivindicación 1.

Las mezclas producidas tienen la ventaja de que presentan una viscosidad reducida en plastisoles. Además, la pérdida de masa después de un envejecimiento térmico es reducida.

Además, las mezclas de ésteres diisononílicos del ácido ciclohexanodicarboxílico (DINCH) producidas tienen la ventaja de que con respecto a la capacidad de flexibilización en frío presentan valores similares o mejorados que el DEHP y que con respecto a la mayor parte de las propiedades de procesamiento, por ejemplo en mezclas en seco (mezclas en polvo), presentan un perfil que solo se desvía del DEHP de forma insignificante. En el caso de la sustitución de DEHP por el DINCH producido pueden mantenerse por lo tanto restringidas las adaptaciones requeridas a un mínimo.

A continuación se describirá la invención a modo de ejemplo, sin que la invención, cuyo ámbito de protección se evidencia a partir de las reivindicaciones y de la totalidad de la descripción, se pueda ver restringida por dicha descripción. También las reivindicaciones propiamente dichas pertenecen al contenido de la divulgación de la presente invención. Si en el texto siguiente se indican intervalos o intervalos de preferencia, todos los valores individuales y los intervalos parciales teóricamente posibles que se encuentran dentro de estos intervalos pertenecen al contenido de la divulgación de la presente invención, aunque estos no hayan sido mencionados explícitamente por motivos de mayor claridad.

En el marco de la presente invención, a menos de que se indique expresamente lo contrario, por ácido 1,2-ciclohexanodicarboxílico o sus ésteres se entiende compuestos isoméricamente puros *cis* o *trans* o también mezclas de isómeros *cis* y *trans* de estos compuestos.

La mezcla de ésteres diisononílicos del ácido 1,2-ciclohexanodicarboxílico (DINCH), se caracteriza por que los restos isononilo de los ésteres diisononílicos contenidos en la mezcla presentan un grado de ramificación de 1,2 a 2,0, preferentemente de 1,2 a 1,9, de forma preferida de 1,3 a 1,8 y de forma particularmente preferida de 1,3 a 1,7. A este respecto, los restos isononílicos son aquellos que se basan en isononanoles primarios.

La determinación del grado de ramificación puede realizarse cuando, como en la presente invención, están presentes en el anillo exclusivamente restos de ácido 1,2-ciclohexanodicarboxílicos no sustituidos, mediante procedimientos de RMN de ^1H o de RMN ^{13}C . Según la presente invención la determinación del grado de ramificación se realiza de forma preferida utilizando espectroscopia de RMN de ^1H en una solución del éster diisononílico en deuterocloroformo (CDCl_3). Para el registro de los espectros se disuelven, por ejemplo, 20 mg de sustancia en 0,6 ml de CDCl_3 (que contiene el 1% en masa de TMS) y se rellenan tubos de RMN con un diámetro de 5 mm. Tanto la sustancia que se va a analizar como también el CDCl_3 utilizado pueden secarse en primer lugar a través de un tamiz molecular, para excluir distorsiones de los valores de medición debidas al agua eventualmente presente. El procedimiento de determinación del grado de ramificación es, con respecto a otros procedimientos para la caracterización de restos alcohol, tal como se describen, por ejemplo, en el documento WO 03/029339, ventajoso, dado que las impurezas con agua no tienen esencialmente ninguna influencia sobre los resultados de medición y su valoración. En principio, pueden determinarse con la espectroscopia de RMN de ^1H el grado de ramificación de los restos isononilo primarios independientemente de si el resto ácido está basado en un ácido ftálico o en un ácido 1,2-ciclohexanodicarboxílico, siempre que los ácidos no presenten ningún sustituyente que contenga un grupo $-\text{O}-\text{CH}_2$ o un grupo metilo. Los análisis por espectroscopia de RMN pueden llevarse a cabo en principio con cualquier aparato de RMN habitual en el comercio. Para los presentes análisis por espectroscopia de RMN se utilizó un aparato del tipo Avance 500 de la empresa Bruker. Los espectros se registraron a una temperatura de 300 K con un retraso (*delay*) de $d_1 = 5$ segundos, 32 barridos (*scans*), una longitud de pulso de 9,7 μs y una anchura espectral (*sweep width*) de 10000 Hz con una cabeza de sonda BBO (*broad band observer*, observador de banda ancha) de 5 mm.

Las señales de resonancia se registran frente a los desplazamientos químicos de tetrametilsilano (TMS = 0 ppm) como patrón interno. Con otros dispositivos de RMN habituales en el comercio se obtienen resultados comparables con los mismos parámetros de operación.

Los espectros de RMN de ^1H de las mezclas de ésteres diisononílicos del ácido 1,2-ciclohexanodicarboxílico presentan en el intervalo de 0,5 ppm hasta el mínimo del valle más bajo en el intervalo de 0,9 a 1,1 ppm señales de resonancia que (esencialmente) se forman mediante las señales de los átomos de hidrógeno del grupo o de los grupos metilo de los grupos isononilo. Las señales en el intervalo de los desplazamientos químicos de 3,6 a 4,4 ppm pueden asociarse (esencialmente) a los átomos de hidrógeno del grupo metileno que está contiguo al oxígeno del alcohol o del resto alcohol. La cuantificación se realiza mediante una determinación del área bajo las señales de resonancia correspondientes, es decir del área superficial encerrada por la señal de la línea base. Los aparatos de RMN habituales en el comercio disponen de dispositivos para la integración del área superficial de la señal. En los análisis por espectroscopia de RMN presentes se llevó a cabo la integración utilizando el programa informático "xwinnmr", versión 3.5. A continuación se divide el valor de la integral de las señales en el intervalo de 0,5 hasta el mínimo del valle más bajo en el intervalo de 0,9 a 1,1 ppm por el valor de la integral de la señal en el intervalo de 3,6 a 4,4 ppm y se obtiene una relación de intensidades que indica la relación del número de átomos de hidrógeno que están presentes en un grupo metilo con respecto al número de átomos de hidrógeno que están presentes en un grupo metileno contiguo a un oxígeno. Dado que por cada grupo metilo están presentes tres átomos de hidrógeno y en cada grupo metileno contiguo a un oxígeno están presentes dos átomos de hidrógeno, las intensidades deben dividirse en cada caso por 3 o por 2 para obtener la relación del número de grupos metilo en el resto isononilo con respecto al número de los grupos metileno contiguos a un oxígeno en el resto isononilo. Dado que un nonanol primario lineal que solo presente un grupo metilo y un grupo metileno contiguo a un oxígeno no contiene ninguna ramificación y, por lo tanto, debe presentar un grado de ramificación de 0, debe restarse aún de la relación la cantidad 1.

El grado de ramificación V puede calcularse, por lo tanto, según la fórmula I siguiente a partir de la relación de intensidad medida:

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

Con V = grado de ramificación, $I(\text{CH}_3)$ = integral de superficie, que esencialmente está asociada a los átomos de hidrógeno de metilo, e $I(\text{OCH}_2)$ = integral de superficie de los átomos de hidrógeno de metileno contiguos al oxígeno.

Preferentemente, los alcoholes nonílicos, que se han obtenido mediante saponificación del éster diisononílico presentan menos del 10% en moles, preferentemente menos del 5% en moles, de forma particularmente preferida menos del 1% en moles y de forma muy particularmente preferida del 0,5 al 0,0001% en moles de 3,5,5-trimetilhexanol. La saponificación de los ésteres diisononílicos puede realizarse según procedimientos habituales mediante reacción con medios alcalinos (véase, por ejemplo, Ullmann's Enzyklopädie der Technischen Chemie, 5 Ed. A 10, p. 254-260, 1986). La determinación de la proporción de 3,5,5-trimetilhexanol puede realizarse de forma habitual mediante procedimientos de análisis de cromatografía de gases (CG).

La mezcla de ésteres diisononílicos del ácido 1,2-ciclohexanodicarboxílico se obtiene mediante hidrogenación de ftalatos de diisononilo. La hidrogenación de ftalatos de diisononilo puede llevarse a cabo, por ejemplo, sobre un catalizador que contiene por lo menos un metal del grupo secundario VIII, en particular de la triada hierro, cobalto, níquel, opcionalmente junto con por lo menos un metal de los grupos secundarios II, III, IV, V y/o VI del sistema periódico. Es igualmente posible llevar a cabo la hidrogenación de los ftalatos de diisononilo sobre catalizadores que contienen rutenio. Dichos procedimientos se describen, por ejemplo, en los documentos EP 1 042 273, EP 1 314 714 y EP 0 814 098. Como catalizadores pueden utilizarse en particular aquellos que están basados en un soporte que presenta una proporción de macroporos inferior al 5%, tales como, por ejemplo, Aerolyst 7711, Degussa AG. Dichos catalizadores y los procedimientos de hidrogenación correspondientes se describen en los documentos DE 102 25 565 y DE 102 32 868, a cuyos contenidos se hace referencia expresamente.

El procedimiento para la preparación de mezclas de ésteres diisononílicos del ácido 1,2-ciclohexanodicarboxílico se caracteriza por que en la preparación de los ésteres isononílicos se emplea una mezcla de nonanoles isoméricos que presenta un grado de ramificación de 1,2 a 2,0. Preferentemente, en el procedimiento según la invención se emplean mezclas de nonanoles isoméricos que presentan una ramificación relativamente pequeña, preferentemente con un grado de ramificación de 1,2 a 1,9, de forma preferida un grado de ramificación de 1,3 a 1,8 y de forma particularmente preferida de 1,3 a 1,7. El grado de ramificación indica, a este respecto, el número de ramificaciones presentes en la molécula. El 1-nonanol presenta por ejemplo un grado de ramificación de 0, el 3,5,5-trimetilhexanol presenta un grado de ramificación de 3. El grado de ramificación de la mezcla se deduce de la suma de los grados de ramificación de los componentes individuales multiplicado por la proporción correspondiente del componente individual dividido por la suma de las proporciones de todos los componentes individuales. El grado de ramificación de las mezclas puede determinarse en el caso más sencillo determinando directamente las proporciones de los componentes individuales. Si una determinación de este tipo no es posible, puede determinarse el grado de ramificación para mezclas de nonanoles isoméricos primarios, por ejemplo, mediante RMN de ^1H de forma análoga al procedimiento descrito anteriormente. Dado que en un espectro de RMN de ^1H de una mezcla de alcoholes C_9

primarios las señales, que esencialmente están asociadas a los átomos de hidrógeno del grupo metileno que está contiguo al oxígeno del alcohol o del resto alcohol, aparecen en el intervalo de 3,0 a 3,9 ppm, los valores de las integrales de las señales se determinan en el intervalo de 0,5 al mínimo del valle más bajo en el intervalo de 0,9 a 1,1 ppm y las señales en el intervalo de 3,0 a 3,9 ppm. El grado de ramificación V puede calcularse para una mezcla de isómeros a su vez según la fórmula I mencionada anteriormente.

De forma particularmente preferida las mezclas utilizadas en el procedimiento según la invención contienen nonanoles isoméricos en una cantidad inferior al 10% en moles, preferentemente inferior al 5% en moles, de forma preferida inferior al 1% en moles y en particular del 0 al 0,5% en moles, de forma preferida menos del 0,1% en moles, en particular del 0,0001 al 0,1% en moles y de forma particularmente preferida una cantidad inferior al 0,05% en moles, en particular del 0,01 al 0,05% en moles de 3,5,5-trimetilhexanol. Las distribuciones de isómeros en las mezclas de los nonanoles isoméricos pueden determinarse con los procedimientos de medición habituales para el experto tales como espectroscopia de RMN, espectroscopia de CG o de CG-EM.

Las mezclas de nonanoles isoméricos utilizadas en el procedimiento según la invención pueden prepararse, en general, mediante la hidroformilación de octenos, que a su vez pueden producirse de formas diferentes. Como materia prima para la preparación de los octenos sirven en general corrientes C_4 técnicas que contienen en principio todas las olefinas C_4 isoméricas junto con los butanos saturados y, dado el caso, impurezas tales como olefinas C_3 y C_5 y compuestos acetilénicos. Mediante la oligomerización de esta mezcla de olefinas se obtienen principalmente mezclas de octenos isoméricos junto con oligómeros superiores tales como mezclas de olefinas C_{12} y C_{16} . Estas mezclas de octenos se hidroformilan para dar los aldehídos correspondientes y a continuación se hidrogenan para dar el alcohol. La composición, es decir, la distribución de isómeros de las mezclas de nonanoles técnicas depende del material de partida y de los procedimientos de oligomerización y de hidroformilación.

Como mezclas de octeno pueden utilizarse también, por ejemplo, aquellas que se obtienen mediante el denominado procedimiento Polygas, en el que se lleva a cabo una oligomerización de mezclas C_3/C_4 sobre un catalizador ácido sólido, preferentemente sobre un catalizador sólido de ácido fosfórico (procedimiento SPA). Este procedimiento se describe, entre otros, en los documentos US 6.284.938, US 6.080.903, US 6.072.093, US 6.025.533, US 5.990.367, US 5.895.830, US 5.856.604, US 5.847.252 y US 5.081.086. Los nonanoles obtenidos según estos procedimientos también contienen generalmente aún proporciones de octanoles y decanoles, de forma que, en este caso, la longitud de cadena media puede desviarse de 9 átomos de carbono. Esto no tiene ningún efecto sobre la determinación del grado de ramificación V según el procedimiento mencionado anteriormente.

Mezclas de nonanoles isoméricos particularmente preferidas y que pueden utilizarse en el procedimiento según la invención son aquellas que pueden obtenerse mediante la hidroformilación y, a continuación o simultáneamente, la hidrogenación de una mezcla de octenos isoméricos, obteniéndose la mezcla de octenos isoméricos mediante la puesta en contacto de una mezcla de hidrocarburos que contiene butenos, que presenta una proporción de isobuteno preferentemente inferior al 20% en peso, de forma preferida inferior al 10% en peso, de forma particularmente preferida inferior al 5% en peso, de forma muy particularmente preferida inferior al 3% en peso, de forma especialmente preferida inferior al 1% en peso, preferentemente de entre el 0,01 y el 1% en peso y de forma particularmente preferida de entre el 0,05 y el 0,5% en peso con respecto a los butenos, con un catalizador de oligomerización, en particular con un catalizador que contiene óxido de níquel. La preparación de octenos isoméricos mediante la oligomerización de butenos esencialmente lineales sobre catalizadores soportados de níquel se conoce, por ejemplo, como proceso OCTOL, que se describe, por ejemplo, en los documentos EP 0 395 857 o EP 1 029 839. En variantes al proceso OCTOL se utilizan, por ejemplo, catalizadores que presentan Ti o Zr. Dichas variantes alternativas y en particular los catalizadores se describen, por ejemplo, en el documento EP 1 171 413.

Las mezclas de octenos isoméricos se conducen a continuación a una hidroformilación. La hidroformilación puede realizarse en presencia de catalizadores de cobalto o de rodio modificados o sin modificar. Preferentemente, la hidroformilación se realiza en presencia de compuestos de cobalto sin modificar. A la hidroformilación le sigue a continuación habitualmente una hidrogenación. Dichos procedimientos de hidroformilación/hidrogenación se conocen, por ejemplo, por los documentos EP 0 850 905 y EP 1 172 349, a los que se hace referencia expresamente en el presente documento. La hidroformilación también puede realizarse en presencia de catalizadores de rodio. Dichos procedimientos de hidroformilación son, en general, conocidos. En el documento WO 2004/020380 o en el documento DE 103 27 435, por ejemplo, a los que se hace referencia expresamente en el presente documento, se describen procedimientos especiales para la hidroformilación que son particularmente muy adecuados para la preparación de mezclas de nonanoles isoméricos que pueden utilizarse en el procedimiento según la invención. Los procedimientos descritos en dichos documentos se llevan a cabo en presencia de ésteres de ácido carbónico cíclicos.

También puede ser ventajoso fraccionar en primer lugar la mezcla de octenos isoméricos antes de conducirla a la hidroformilación tal como se describe en el documento EP 1 172 349. De esta forma es posible obtener fracciones de octenos que son particularmente muy adecuadas para la preparación de mezclas de nonanoles isoméricos que pueden utilizarse en el procedimiento según la invención. A partir de las fracciones puede obtenerse después de una forma relativamente sencilla mediante el mezclado de fracciones adecuadas una mezcla de octenos isoméricos que es adecuada para la preparación de mezclas de nonanoles isoméricos para su utilización en el procedimiento según

la invención.

No obstante, en el procedimiento según la invención también puede utilizarse como mezcla de nananoles isoméricos una mezcla que se obtiene mediante mezclado de nananoles isoméricamente puros y/o fracciones de varios nananoles isoméricos. Numerosos nananoles isoméricamente puros se pueden obtener comercialmente. También se pueden obtener mezclas o fracciones de nananoles comercialmente, las cuales no presentan las propiedades preferidas para el procedimiento según la invención. Mediante el mezclado sencillo de dichos nananoles isoméricamente puros con mezclas de nananoles pueden prepararse mezclas de nananoles que conducen en la esterificación con ácido ciclohexanodioico o sus anhídridos a ésteres con las propiedades deseadas. En particular es posible mediante un mezclado sencillo de este tipo obtener mezclas de nananoles que presentan la proporción deseada de 3,5,5-trimetilhexanol y de otros componentes.

En el procedimiento según la invención para la preparación de mezclas de ésteres diisononílicos del ácido 1,2-ciclohexanodicarboxílicos se hace reaccionar en primer lugar la mezcla de nananoles isoméricos, que presenta un grado de ramificación de 1,2 a 2,0, preferentemente un grado de ramificación de 1,2 a 1,9, de forma preferida de 1,3 a 1,8 y de forma particularmente preferida de 1,3 a 1,7, con anhídrido de ácido ftálico en una etapa de esterificación para dar ftalatos de diisononilo (DINP) y a continuación se hidrogenan estos ftalatos de diisononilo (según la reivindicación 1).

La esterificación puede realizarse de una forma conocida, por ejemplo mediante la reacción de anhídrido de ácido ftálico con una mezcla adecuada de nananoles isoméricos. En principio se pueden utilizar todos los procedimientos de esterificación conocidos en el procedimiento según la invención como etapa de esterificación. Preferentemente, la etapa de esterificación se realiza, de todas las maneras, según un procedimiento en el que el agua de reacción se elimina mediante destilación azeotrópica con el alcohol y se rellena de nuevo del 100 al 110% de la cantidad de líquido eliminada en la reacción mediante destilación azeotrópica con el alcohol. Como cantidad de líquido se denomina en adelante el volumen de líquido eliminado de la reacción mediante destilación azeotrópica, principalmente constituido por agua de reacción y alcohol.

Puede ser necesario, también, reconducir más de la cantidad de líquido eliminada por destilación al reactor, es decir, junto con la cantidad de alcohol eliminada se reemplaza el agua de reacción y además se añade más alcohol. En procedimientos según la invención para la esterificación se reemplaza del 110 al 100%, de forma preferida del 105 al 100% de la cantidad de líquido eliminada por alcohol.

Esta forma de realización de la esterificación tiene la ventaja de que en comparación con procedimientos discontinuos conocidos se aumenta la velocidad de reacción. De esta forma puede acortarse el tiempo de ciclo, lográndose un rendimiento espacio-tiempo más elevado.

La esterificación puede llevarse a cabo de forma autocatalizada o catalizada. Como catalizadores de esterificación pueden utilizarse ácidos de Lewis o de Bröndstedt o sustancias organometálicas que no tienen que actuar como ácidos necesariamente. Algunos catalizadores de esterificación preferidos son alcoholatos, sales de ácido carboxílico o compuestos quelatos de titanio o circonio, pudiendo contener la molécula de catalizador uno o varios átomos metálicos. En particular, se utilizan ortotitanato de tetra(isopropilo) y ortotitanato de tetra(butilo).

La esterificación se lleva a cabo preferentemente en un recipiente de reacción, en el que la preparación de reacción puede mezclarse intensivamente utilizando un agitador o una bomba de circulación. Los eductos y el catalizador pueden introducirse simultáneamente o uno tras otro en el reactor. Si un material de partida es sólido en la temperatura de introducción, es apropiado disponer previamente el componente de partida líquido. Los materiales de partida sólidos pueden alimentarse en forma de polvo, granulado, material cristalizado o material fundido. Para acortar el periodo de tratamiento del lote, se aconseja comenzar con el calentamiento durante la introducción del mismo. El catalizador puede introducirse en forma pura o como solución, de forma preferida disuelto en uno de los materiales de partida, al comienzo o justo después de lograr la temperatura de reacción. Los anhídridos de ácido carboxílico reaccionan ya frecuentemente con alcoholes autocatalíticamente, es decir, de forma no catalizada, para dar los ácidos estercarboxílicos (semiésteres), por ejemplo anhídrido de ácido ftálico para dar el monoéster del ácido ftálico. Por lo tanto, se necesita a menudo un catalizador justo después de la primera etapa de reacción.

El alcohol que se va a convertir, que sirve como agente de arrastre, puede utilizarse en exceso estequiométrico. Preferentemente se utiliza un exceso del 5 al 50%, de forma particularmente preferida del 10 al 30%.

La concentración del catalizador depende del tipo de catalizador. En el caso de los compuestos de titanio utilizados de forma preferida esta es del 0,005 al 1,0% en masa con respecto a la mezcla de reacción, en particular del 0,01 al 0,3% en masa.

Las temperaturas de reacción se encuentran, en caso de emplear catalizadores de titanio, entre 160 °C y 270 °C. Las temperaturas óptimas dependen de los materiales de partida, del progreso de la reacción y de la concentración de catalizador. Pueden determinarse fácilmente para cada caso individual mediante ensayos. Con temperaturas más elevadas se aumentan las velocidades de reacción y se favorecen reacciones secundarias tales como, por ejemplo,

la separación de agua a partir de alcoholes o la formación de productos secundarios coloreados. Es necesario para la eliminación del agua de reacción que el alcohol puede retirarse por destilación de la mezcla de reacción. La temperatura deseada o el intervalo de temperatura deseado puede ajustarse mediante la presión en el recipiente de reacción. En el caso de alcoholes de bajo punto de ebullición la reacción se lleva a cabo, por lo tanto, a sobrepresión y en el caso de alcoholes de alto punto de ebullición a presión más reducida. Por ejemplo, en la reacción de anhídrido de ácido ftálico con una mezcla de nonanoles isoméricos se opera en un intervalo de temperatura de 170 °C a 250 °C en el intervalo de presión de 0,1 MPa a 1,0 kPa.

La cantidad de líquido que se va a reconducir a la reacción puede estar constituida parcialmente o totalmente por alcohol, que se obtiene mediante procesamiento del material destilado azeotrópico. También es posible llevar a cabo el procesamiento en un punto temporal posterior y la cantidad de líquido eliminada reemplazarla totalmente o parcialmente por alcohol nuevo, es decir, un alcohol que se encuentra a disposición en un recipiente de almacenamiento. En otras formas de realización de la esterificación se procesa el líquido separado para dar alcohol, preferentemente para dar alcohol puro.

Después de finalizar la reacción, la mezcla de reacción, que está constituida esencialmente por un éster completo (producto diana) y alcohol en exceso, contiene además del catalizador y/o sus productos derivados pequeñas cantidades de ácido(s) estercarboxílico(s) y/o ácido carboxílico sin reaccionar. Para el procesamiento de estas mezclas brutas de ésteres, el alcohol en exceso se elimina, los compuestos ácidos se neutralizan, el catalizador se destruye y los productos secundarios sólidos producidos en este caso se separan. A este respecto, la mayor parte del alcohol se elimina por destilación a presión normal o al vacío. Las últimas trazas de alcohol pueden eliminarse, por ejemplo, mediante destilación con vapor de agua, en particular en el intervalo de temperatura de 120 a 225 °C. La separación del alcohol puede realizarse por ejemplo como la primera o como la última etapa de procesamiento.

La neutralización de las sustancias ácidas, tales como ácidos carboxílicos, ácidos estercarboxílicos o, dado el caso, de los catalizadores más ácidos, puede realizarse mediante la adición de compuestos que actúan de forma básica de metales alcalinos y alcalinotérreos. Estos pueden utilizarse en forma de sus carbonatos, bicarbonatos o hidróxidos. El agente de neutralización puede emplearse en forma sólida o preferentemente como solución, en particular como solución acuosa. La neutralización puede llevarse a cabo inmediatamente después de finalizar la reacción de esterificación o después de retirar por destilación la cantidad principal del alcohol en exceso. Preferentemente la neutralización se realiza con lejía de sodio inmediatamente después de finalizar la reacción de esterificación a temperaturas superiores a 150 °C. El agua incorporada con la lejía puede eliminarse por destilación conjuntamente con alcohol.

Otros detalles con respecto a procedimientos de esterificación adecuados que pueden utilizarse en el procedimiento según la invención como etapa de esterificación, pueden extraerse, por ejemplo, de los documentos EP 1 186 593 y EP 1 300 388, a los que se hace referencia expresamente.

Puede ser particularmente ventajoso llevar a cabo la esterificación tal como se describe en el documento DE 10 2005 021 075.9, al que se hace referencia expresamente. El procedimiento descrito en dicho documento para la preparación de ésteres de ácido carboxílico mediante reacción catalizada con metales de ácidos mono-, di- o policarboxílicos o sus anhídridos con alcohol en presencia de un exceso de alcohol, en el que se elimina el alcohol en exceso después de la esterificación, el éster bruto obtenido de esta forma se neutraliza mediante la adición de base y a continuación se filtra, y en el que por lo menos una parte del alcohol en exceso se elimina mediante por lo menos una destilación con vapor de agua, se caracteriza por que

a) en una primera etapa, preferentemente después de finalizar la reacción de esterificación, la cantidad de alcohol presente en la mezcla de esterificación se reduce mediante destilación a una proporción inferior o igual al 5% en masa,

b) al éster bruto obtenido en la etapa a) se añade una primera cantidad de base, de forma que la base, calculada en equivalentes de base, se encuentre con el átomo metálico del catalizador de esterificación utilizado en una relación molar de 10 a 1 hasta 1 a 1,

c) la mezcla obtenida en la etapa b) se somete a una destilación con vapor de agua y

por que al comienzo y/o en el transcurso de la destilación con vapor de agua se añade una segunda cantidad de base a la mezcla, que correspondiente por lo menos a la cantidad que es necesaria para la neutralización del ácido restante.

La hidrogenación de los ftalatos de diisononilo puede llevarse a cabo en esta forma de realización del procedimiento según la invención, por ejemplo, sobre un catalizador que contiene por lo menos un metal del grupo secundario VIII, en particular por lo menos un metal de la triada hierro, cobalto, níquel, opcionalmente junto con por lo menos un metal de los grupos secundarios II, III, IV, V y/o VI del sistema periódico. Los metales preferidos de los grupos secundarios II, III, IV, V y/o VI son cinc y/o cromo. De forma muy particularmente preferida es posible llevar a cabo la hidrogenación de los ftalatos de diisononilo sobre catalizadores que contienen rutenio. Dichos catalizadores se

describen, por ejemplo, en los documentos EP 1 042 273, EP 1 314 714 y EP 0 814 098, a los que se hace referencia expresamente. Como catalizadores se utilizan, no obstante, preferentemente aquellos que presentan un soporte que presenta un porcentaje de macroporos inferior al 5%. Dichos catalizadores se describen, por ejemplo, en los documentos DE 102 25 565 y DE 102 32 868, a los que se hace referencia expresamente.

Como catalizadores para la hidrogenación pueden utilizarse también los catalizadores descritos en el documento WO 2004/046078, al que se hace referencia expresamente. Estos catalizadores presentan un metal con actividad de hidrogenación, preferentemente un metal de transición del grupo VIII, en particular seleccionado del grupo que comprende platino, rodio, paladio, cobalto, níquel o rutenio o de los grupos de transición I o VII del sistema periódico de los elementos, sobre un material de soporte, que presenta un material que posee mesoporos ordenados. Como material que presenta mesoporos ordenados puede utilizarse, por ejemplo, ácido silícico.

Además, todos los catalizadores utilizados en el procedimiento según la invención pueden presentar adicionalmente un componente inerte (soporte) que contiene por lo menos un metal del grupo de Al, Mg, Ti, Zr y/o Si, como óxido o como óxido mixto. Opcionalmente los catalizadores pueden contener también sales de los metales mencionados anteriormente, tales como, por ejemplo sulfatos y/o fosfatos. Además los catalizadores utilizados según la invención pueden incluir coadyuvantes del procesamiento y de la conformación, tales como, por ejemplo, grafito.

A continuación se indican composiciones preferidas. Las composiciones se refieren en cada caso a los catalizadores reducidos.

El contenido en los catalizadores de los metales mencionados del grupo secundario VIII (calculado como metal) se encuentra preferentemente en el intervalo del 1 al 60% en masa, en particular en el intervalo del 25 al 45% en masa, de forma muy particularmente preferida en el intervalo del 30 al 40% en masa.

El contenido en los catalizadores de metales de los grupos secundarios II, III, IV, V y/o VI (calculado como óxido) es del 10 al 90% en masa, en particular del 20 al 60% en masa, de forma muy particular del 20 al 40% en masa.

En la hidrogenación se utilizan catalizadores particularmente preferidos que en forma activa, reducida, contienen níquel por lo menos parcialmente en el estado de oxidación 0 y cinc preferentemente en el estado de oxidación +2.

Los catalizadores se preparan según un procedimiento conocido de por sí. Preferentemente se preparan los catalizadores mediante precipitación de sales metálicas solubles. Para preparar un catalizador que contenga, por ejemplo, los componentes principales níquel, óxido de cinc y como soporte dióxido de silicio, pueden precipitarse por ejemplo carbonato de níquel y de cinc en una suspensión de ácido silícico y, dado el caso, grafito en agua. Otras etapas conocidas por el experto para la preparación del catalizador son: separación y lavado del precipitado, secado, calcinación, conformación y reducción.

Los catalizadores se llevan de modo adecuado a una forma que ofrezca una resistencia a la corriente reducida en la hidrogenación, tal como, por ejemplo, comprimidos, cilindros, extrudados en forma de tira o anillos.

En esta forma de realización del procedimiento según la invención puede utilizarse en la etapa de la hidrogenación, por ejemplo, el catalizador disponible comercialmente H10126 de Degussa AG, Düsseldorf. Este catalizador se ha utilizado hasta la fecha solo para la hidrogenación de hidrocarburos aromáticos y olefínicos en materias primas que contiene halógeno y azufre. Su utilización para la hidrogenación en el núcleo de ésteres aromáticos se ha descrito solo raramente hasta la fecha. Estos catalizadores contienen el 32% en masa de níquel, el 29% en masa de óxido de cinc, el 24% en masa de dióxido de silicio.

Además de catalizadores que presentan níquel, pueden utilizarse, en particular, también catalizadores que presentan rutenio como metal activo. Además del rutenio puede estar presente en los catalizadores adicionalmente por lo menos un metal del primer y/o el séptimo secundario del sistema periódico de los elementos como metal activo. Preferentemente como metal activo adicional se utiliza renio y/o cobre.

Preferentemente, los catalizadores que presentan rutenio empleados son catalizadores soportados. Como soporte pueden utilizarse los materiales siguientes: carbón activo, carburo de silicio, óxido de aluminio, óxido de silicio, silicato de aluminio, dióxido de titanio, dióxido de circonio, óxido de magnesio y/u óxido de cinc o sus mezclas. De forma particularmente preferida se utiliza un catalizador que presenta un soporte de dióxido de titanio. Adicionalmente, estos materiales de soporte pueden contener metales alcalinos, metales alcalinotérreos y/o azufre.

El contenido de los metales activos, es decir, de los metales del primer y/o el séptimo y/o el octavo grupo secundario del sistema periódico de los elementos en el catalizador es, en general, del 0,1 al 30% en masa. El contenido de rutenio, calculado como metal, se encuentra preferentemente en el intervalo del 0,1 al 10% en masa, en particular en el intervalo del 0,8 al 5% en masa, de forma muy particular en el intervalo de entre el 1 y el 3% en masa.

La preparación de dichos catalizadores que contienen rutenio puede extraerse de los documentos DE 102 25 565 y DE 102 32 868, a los que se hace referencia expresamente.

La hidrogenación en esta forma de realización del procedimiento según la invención se lleva a cabo preferentemente en fase líquida. La hidrogenación puede llevarse a cabo en catalizadores dispuestos sobre un lecho fijo, suspendidos o en trozos, de forma continua o discontinua. En el procedimiento según la invención se prefiere una hidrogenación continua sobre un catalizador dispuesto en lecho fijo, en el que se encuentra la fase producto/educto principalmente en estado líquido en las condiciones de reacción.

Quando la hidrogenación se lleva a cabo en continuo sobre un catalizador dispuesto en el lecho fijo, es conveniente transformar el catalizador antes de la hidrogenación en su forma activa. Esto puede realizarse mediante la reducción del catalizador con gases que contienen hidrógeno según un programa de temperaturas. A este respecto, la reducción se lleva a cabo, dado el caso, en presencia de una fase líquida, que discurre a través del catalizador. Como fase líquida puede utilizarse, a este respecto, un disolvente o el producto de hidrogenación.

Para la hidrogenación pueden elegirse diferentes variantes de procedimiento. Esta puede llevarse a cabo de forma adiabática, politrópica o prácticamente isotérmica, es decir, con un aumento de temperatura normalmente inferior a 10 °C, en una o varias etapas. En este último caso, pueden operarse todos los reactores, de forma conveniente reactores tubulares, adiabáticamente o de forma prácticamente isotérmica, y uno o varios adiabáticamente y los otros de forma prácticamente isotérmica. Además, es posible hidrogenar los ésteres de ácido policarboxílico aromáticos en paso directo o con recirculación del producto.

La hidrogenación puede llevarse a cabo en la fase mixta líquida/gaseosa o en la fase líquida en reactores trifásicos en flujo en paralelo, distribuyéndose el gas de hidrogenación de una forma conocida de por sí en la corriente líquida de educto/producto. En aras de una distribución de líquido uniforme, una disipación del calor de reacción mejorada y un rendimiento espacio-tiempo más elevado, los reactores se operan preferentemente con cargas de líquido altas de 15 a 120, en particular de 25 a 80 m³ por m² de sección transversal del reactor vacío y hora. Si se opera un reactor en paso directo, la carga específica de catalizador (LHSV) puede aceptar valores de entre 0,1 y 10 h⁻¹.

La hidrogenación puede llevarse a cabo en ausencia o preferentemente en presencia de un disolvente. Como disolventes pueden utilizarse todos los líquidos que formen una solución homogénea con el educto y el producto, que se comporten de forma inerte en las condiciones de hidrogenación y que puedan separarse fácilmente del producto. El disolvente puede ser también una mezcla de varias sustancias y contener, dado el caso, agua.

Por ejemplo, pueden utilizarse las sustancias siguientes como disolvente:

éteres de cadena lineal o cíclicos, tales como, por ejemplo, tetrahidrofurano o dioxano, así como alcoholes alifáticos en los que el resto alquilo presenta de 1 a 13 átomos de carbono. Algunos alcoholes que se pueden utilizar de forma preferida son, por ejemplo, isopropanol, n-butanol, isobutanol, n-pentanol, 2-etilhexanol, nonanoles, mezclas técnicas de nonanoles, decanol, mezclas técnicas de decanoles, tridecanoles.

En caso de utilizar alcoholes como disolvente puede ser adecuado utilizar el alcohol o la mezcla de alcoholes que se haya producido en la saponificación del producto, es decir, en este caso, la mezcla de nonanoles isoméricos. De esta forma se excluye la formación de productos secundarios por transesterificación. Otro disolvente preferido es el producto de hidrogenación propiamente dicho.

Mediante la utilización de un disolvente puede limitarse la concentración de compuestos aromáticos en la entrada del reactor, con lo que se puede lograr un mejor control de la temperatura en el reactor. Esto puede tener como consecuencia una minimización de las reacciones secundarias y, por lo tanto, un aumento del rendimiento del producto. Preferentemente, el contenido de compuestos aromáticos en la entrada del reactor se encuentra entre el 1 y el 35%, en particular entre el 5 y el 25%. El intervalo de concentración deseado puede ajustarse en reactores que operan en bucles, mediante la tasa de circulación (relación en cantidad del producto de descarga de la hidrogenación recirculado con respecto al educto).

La hidrogenación puede llevarse a cabo en un intervalo de presión de 3 a 25 MPa, en particular de 5 a 10 MPa. Las temperaturas de hidrogenación se encuentran preferentemente en el intervalo de 60 a 200 °C, en particular en el intervalo de 80 a 140 °C.

Como gases de hidrogenación pueden utilizarse cualesquiera mezclas de gases que contengan hidrógeno, que no contengan cantidades perjudiciales de venenos de catalizadores tales como, por ejemplo, monóxido de carbono o sulfuro de hidrógeno. Los componentes gaseosos inertes pueden ser, por ejemplo, nitrógeno o metano. Preferentemente se utiliza hidrógeno con una pureza superior al 95%, en particular superior al 98%.

Las mezclas producidas de ésteres diisononílicos del ácido 1,2-ciclohexanodicarboxílico pueden utilizarse en pinturas, tintas o barnices, en plastisoles, adhesivos o componentes de adhesivos, en masas de sellado o como plastificantes en plásticos o componentes de plásticos o como disolventes. Los plastisoles preferidos son, en particular, plastisoles de PVC. Los plásticos preferidos son PVC, homo- y copolímeros a base de etileno, propileno, butadieno, acetato de vinilo, acrilato de glicidilo, metacrilato de glicidilo, metacrilatos, acrilatos, acrilatos con restos

alquilo unidos al átomo de oxígeno del grupo éster de alcoholes ramificados o sin ramificar con uno a seis átomos de carbono, estireno, acrilonitrilo, homo- o copolímeros de olefinas cíclicas.

Como representantes de los grupos anteriores se pueden mencionar, por ejemplo, los plásticos siguientes:

poliacrilatos con los mismos o diferentes restos alquilo con 4 a 8 átomos de C, unidos al átomo de oxígeno del grupo éster, en particular con el resto n-butilo, n-hexilo, n-octilo y 2-etilhexilo, polimetacrilato, poli(metacrilato de metilo), copolímeros de acrilato de metilo-acrilato de butilo, copolímeros de metacrilato de metilo-metacrilato de butilo, copolímeros de etileno-acetato de vinilo, polietilenos clorados, caucho de nitrilo, copolímeros de acrilonitrilo-butadieno-estireno, copolímeros de etileno-propileno, copolímeros de etileno-propileno-dieno, copolímeros de estireno-acrilonitrilo, caucho de acrilonitrilo-butadieno, elastómeros de estireno-butadieno, copolímeros de metacrilato de metilo-estireno-butadieno, PVB y PVC.

Además pueden utilizarse las mezclas preparadas para la modificación de mezclas de plásticos, por ejemplo la mezcla de una poliolefina con una poliamida.

Las mezclas de plásticos, en particular PVC, que contienen mezclas producidas de ésteres diisononílicos del ácido 1,2-ciclohexanodicarboxílico, pueden estar presentes por ejemplo en los productos siguientes:

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

Además, las mezclas de plásticos, en particular PVC, que contienen mezclas preparadas de ésteres diisononílicos del ácido 1,2-ciclohexanodicarboxílico, pueden utilizarse, por ejemplo, para la fabricación de los artículos siguientes:

carcasas para aparatos eléctricos, tuberías, mangueras, cables, revestimientos de alambres, cintas aislantes, en la construcción de vehículos y muebles, plastisoles, perfiles de ventanas, revestimientos de suelos, artículos médicos (como por ejemplo bolsas para sangre), juguetes, envases de alimentos, empaquetaduras, láminas, láminas compuestas, discos, discos fonográficos, cuero artificial, papeles para el recubrimiento de paredes, recipientes de envasado, láminas de cinta adhesiva, ropa, revestimientos o fibras para tejidos, calzado, protección de bajos en coches, sellados de costuras, masas para modelar o pelotas.

Dichas mezclas de plásticos, en particular PVC blando o plastisoles, que contienen PVC y mezclas preparadas de ésteres diisononílicos del ácido 1,2-ciclohexanodicarboxílico, contienen preferentemente de 5 a 120 partes en masa, preferentemente de 10 a 100 partes en masa y de forma particularmente preferida de 20 a 80 partes en masa de las mezclas producidas de ésteres diisononílicos del ácido 1,2-ciclohexanodicarboxílico por 100 partes en masa de PVC.

Además de las aplicaciones mencionadas anteriormente, las mezclas producidas de ésteres diisononílicos del ácido 1,2-ciclohexanodicarboxílico pueden utilizarse como componente de aceites lubricantes, como componente de líquidos de refrigeración y líquidos para el procesamiento de metales.

Los ejemplos siguientes explicarán la invención sin limitar el ámbito de protección definido por las reivindicaciones.

EJEMPLOS (no según la invención)

Ejemplo 1: Preparación de 3,5,5-trimetilhexanol

En un autoclave de 2 l se hidroformilaron 1000 g de 2,4,4-trimetil-1-penteno (diisobuteno, fabricante: OXENO Olefinchemie GmbH) a 135 °C a 270 bar de presión de gas de síntesis durante 3 horas en presencia de un catalizador de rodio sin modificar. El catalizador activo se generó in situ a partir de nonanoato de rodio (con el 24,8% en peso de Rh). La concentración de rodio con respecto al diisobuteno se ajustó a 20 ppm. Después de 3 horas, la reacción se interrumpió y el autoclave se enfrió a 20 °C. El producto de reacción descargado contenía el 93,5% en peso de 3,5,5-trimetilhexanal, el 2,5% en peso de 3,5,5-trimetilhexanol, el 3,4% en peso de hidrocarburos residuales C₈ y el 0,6% en peso de compuestos de alto punto de ebullición (determinado mediante CG). En una columna de destilación de laboratorio se liberó el producto de reacción descargado mediante destilación del catalizador de rodio.

El producto de hidroformilación descargado exento de Rh se hidrogenó a continuación en la fase líquida en un reactor de lecho fijo en presencia de un catalizador de Cu/Cr/Ni (H14279; Degussa AG, Düsseldorf) a 180 °C y 25 bar. Después de la hidrogenación de 3,5,5-trimetilhexanal para dar el producto diana 3,5,5-trimetilhexanol, el producto de hidrogenación descargado se liberó mediante destilación dirigida de los compuestos de bajo punto de ebullición (hidrocarburos C₈). Después de la destilación se obtuvo un 3,5,5-trimetilhexanol con una pureza superior al

99,5% en peso.

Ejemplo 2: Preparación de distintos ésteres diisononílicos del ácido ciclohexano-1,2-dicarboxílico (DINCH)

- 5 Los alcoholes C₉ indicados en la tabla 1, que pueden obtenerse comercialmente aparte de A, se convirtieron en los ésteres del ácido ciclohexano-1,2-dicarboxílico correspondientes según las especificaciones siguientes:

10 En un matraz de destilación de 2 l se dispusieron 462 g (3 mol) de anhídrido del ácido cis-hexahidroftálico (Fluka), 1296 g de alcohol nonílico (9 mol) que corresponde a la tabla 1, 200 ml de tolueno y 1,94 g de titanato de tetra-iso-nonilo y se esterificaron durante 7,5 horas a 180 °C, con reflujo, a presión normal. La temperatura se mantuvo constante mediante la adición de tolueno. Después de 7,5 horas el índice de acidez era ≤ 0,1 mg de KOH/g (en este caso y en los ejemplos indicados a continuación se determinó según la norma DIN EN ISO 2114, siguiendo el procedimiento de valoración colorimétrica según el procedimiento A, utilizándose como disolvente una mezcla de tolueno/isopropanol/agua con una relación en volumen de 1 a 1,5 a 0,2), lo que corresponde a una conversión superior al 99,9% del anhídrido de ácido ciclohexanoico.

20 Al final se retiró por destilación en primer lugar el tolueno, hasta 120 °C a 50 hPa y después el exceso de alcohol, hasta 180 °C a 5 hPa mediante una cabeza de Claisen. Mediante otra determinación del índice de acidez se determinó la cantidad de lejía de sodio necesaria para la neutralización. A continuación se neutralizó la preparación en un matraz de reacción de 2 l a 80 °C a presión normal por medio de una agitación de 30 minutos con lejía de sodio.

25 Al finalizar la neutralización se evacuó el aparato y se calentó a 180 °C. Mediante un tubo de inmersión con un embudo de goteo dispuesto sobre el mismo se añadió gota a gota lentamente a 180 °C y 5-20 hPa agua para purificar el éster. Después de finalizar la purificación se desconectó el calentamiento y el producto se enfrió al vacío. A 100 °C se filtró el éster a través de un filtro con papel de filtro (clase 389, Filtrak) y coadyuvante del filtro (perlita).

Tabla 1:

Denominación	Fabricante / Denominación comercial	30
A	3,5,5-trimetilhexanol según el ejemplo 1 (ejemplo comparativo)	
B	EXXAL 9 (Exxon-Mobil))	
C	EXXAL 9-S (Exxon-Mobil))	
D	Isononanol (OXENO)	
E	Nonanol N (BASF)	

Ejemplo 3: Análisis por espectroscopia de RMN de los distintos tipos de DINCH

Aparato de medición:	Espectrómetro de RMN Avance 500 de la empresa Bruker
Frecuencia de medición:	500 MHz
Cabeza de sonda:	Cabeza de sonda BBO, 5 mm
Disolvente:	CDCl ₃ (grado de deuteración: 99,8%)
Patrón:	Tetrametilsilano (TMS)
Temperatura de medición:	300 K
Número de barridos (<i>scans</i>):	32
Retraso (<i>delay</i>):	5 s
Tiempo de adquisición:	3,3 s
Anchura espectral:	10000 Hz
Ángulo del pulso:	30°
Longitud del pulso (90°):	9,7 μs

- 35 Para el registro de los espectros de RMN de ¹H se disolvieron aproximadamente 20 mg de la muestra en aproximadamente 0,6 ml de CDCl₃ (con el 1% en peso de TMS) y se cargaron en un tubo de RMN con un diámetro de 5 mm. Los espectros se registraron en las condiciones indicadas anteriormente y se referenciaron a TMS = 0 ppm. El área bajo las señales en el intervalo de 0,5 ppm hasta el mínimo del valle más bajo se integró en el intervalo de 0,9 a 1,1 ppm. El área superficial en este intervalo se determina esencialmente mediante las señales de los átomos de hidrógeno, que pertenecen a un grupo metilo. El área bajo las señales se integró también en el intervalo de 3,6 ppm a 4,4 ppm. El área superficial en este intervalo se determina esencialmente mediante las señales de los

átomos de hidrógeno de metileno del grupo metileno que está contiguo al oxígeno del alcohol o del resto alcohol. La integración se realizó con el programa informático xwinmr 3.5 (empresa Bruker). El grado de ramificación V puede determinarse después a partir de la relación de la integral de superficie, que esencialmente está asociada a los átomos de hidrógeno de metilo I(CH₃), dividida por tres (para los tres átomos de hidrógeno del metilo), con respecto a la integral de superficie de los átomos de hidrógeno del metileno contiguos al oxígeno I(OCH₂), dividida por 2 (para los dos átomos del metileno) menos uno según la fórmula siguiente:

$$V = 2/3 * I(CH_3)/I(OCH_2) - 1$$

El grado de ramificación de los tipos de DINCH A a E se indica en la tabla 2, columna 3.

Ejemplo 4: Determinación de la temperatura de transición vítrea (T_G)

Por medio de medición DSC según la norma DIN 51 007 (edición de junio de 1994) se determinó ahora la temperatura de transición vítrea de los plastificantes preparados según el ejemplo 2 y del DEHP. Para ello se midieron de 10 a 15 mg de muestra en un crisol de aluminio cerrado herméticamente (40 µl) con un aparato de DSC de la empresa Mettler, tipo DSC820. Las velocidades de calentamiento de -150 °C a +50 °C fueron de 5 K/min. La refrigeración se realizó sin regulación (lo más rápido posible). Dado que el crisol estaba cerrado herméticamente, puede operarse a atmósfera ambiente sin una atmósfera particular o un flujo de gas particular. La calibración se realizó con indio. La valoración se realizó con el programa informático STARe 8.10. Los resultados se indican en la tabla 2 siguiente.

Tabla 2

Denominación	Alcohol utilizado	Grado de ramificación según el ejemplo 3	Temperatura de transición vítrea T _G en °C según el ejemplo 4
DINCH-A	3,5,5-trimetilhexanol (según el ejemplo 1, (ejemplo comparativo))	3,1	-69,7
DINCH-B	EXXAL 9 (ExxonMobil)	1,91	-83,2
DINCH-C	EXXAL 9-S (ExxonMobil)	1,72	-85,4
DINCH-D	Isononanol (OXENO)	1,31	-90,4
DINCH-E	Nonanol N (BASF)	1,24	-91,0

Para DEHP se obtiene según este procedimiento una temperatura de transición vítrea T_G de -85,5 °C. Teniendo en cuenta el efecto plastificante algo más reducido de DINCH frente a DEHP y una, por lo tanto, dosificación más elevada dado el caso necesaria de DINCH, se puede deducir, no obstante, que también el DINCH-B era en principio adecuado, dado que su T_G solo se desvía un poco de la de DEHP.

El grado de ramificación y la temperatura de transición vítrea se correlacionan en estos ejemplos claramente. Con la función "KORREL" de MS Excel puede obtenerse en este caso un coeficiente de correlación de > 0,99.

Por lo tanto, se muestra que en caso de grados de ramificación superiores a 2 no se puede lograr ya la flexibilidad en frío necesaria, lo que es necesario, por ejemplo, en el almacenamiento de productos médicos en recipientes de PVC plastificado.

Ejemplo 5: Fabricación de especímenes de ensayo de PVC blando

Se mezclaron 600 g de PVC en suspensión del tipo Solvic 271 PC con 400 g de plastificante según la tabla 2 y 24 g del estabilizante BP MC 8823 (empresa Baerlocher) con un mezclador manual a temperatura ambiente. La mezcla se plastificó a continuación en un tren de laminado de rodillos mezcladores de laboratorio (empresa Collin, tipo "150") y se procesó dando una hoja laminada. La temperatura de ambos rodillos fue en el caso del éster de ácido ciclohexanocarboxílico en cada caso de 170 °C, al utilizar el plastificante DEHP de 165 °C. El tiempo de laminado fue de 5 minutos. La hoja laminada enfriada se comprimió después en una prensa manual hidráulica (60 t) de la empresa Werner & Pfleiderer de la forma siguiente: La temperatura se ajustó a 175 °C (en el caso de la hoja laminada que contiene DEHP a 170 °C) y la hoja se comprimió en primer lugar dos minutos a 50 bar, después un minuto a 100 bar y finalmente de nuevo dos minutos a 180 bar. Después se aumentó la presión a 200 bar y, a este respecto, se enfrió a temperatura ambiente.

Ejemplo 6: Determinación de la temperatura de transición vítrea del espécimen de ensayo

Los especímenes de ensayo producidos según el ejemplo 5 se recortaron en trozos de 60 mm de longitud, 8 mm de anchura y 1 mm de espesor y de los mismos se determinaron en un péndulo de torsión del tipo MYRENNE ATM III según la norma DIN EN ISO 6721 (parte 2, procedimiento B, longitud libre entre mordazas de 50 mm) a

temperaturas de -100 °C a +100 °C y una frecuencia de 1 s^{-1} en cada caso la rigidez G' y el módulo de pérdida G'' . A partir del máximo de G'' se puede determinar la temperatura de transición vítrea T_G . Esta es una medida de la flexibilidad a temperaturas bajas. Las temperaturas de transición vítrea de los especímenes de ensayo se indican en la tabla 3:

Ejemplo 7: Determinación de la pérdida de masa de los especímenes de ensayo después de envejecimiento térmico

Siete días después de la fabricación de placas para prensar de 1 mm de espesor según el ejemplo 5 se recortaron a partir de las mismas barras para el ensayo de tracción según la norma ISO 527 Tipo 5 y se perforaron en el lado corto. Después se almacenaron los especímenes de ensayo por lo menos 24 h en condiciones climáticas normales (23 °C, 50% de humedad relativa del aire). Se pesaron de cada serie tres especímenes de ensayo a 0,1 mg con exactitud en una balanza analítica y después se almacenaron colgando en una cabina de secado Heraeus (actualmente Kendro) UT 6060 siete días a 100 °C con aporte de aire fresco (aproximadamente $2,6 \text{ m}^3$ por hora). La medición de la temperatura se realizó mediante un sensor de temperatura PT100 independiente del aparato (montada en el interior, distancia de la pared min. 100 mm). Para mantener una distancia suficiente entre las muestras (5 mm) se utilizaron anillos de Raschig. Se mantuvo una distancia mínima de las paredes interiores de 30 mm.

Después del envejecimiento las muestras se extrajeron de la cabina de secado y se templaron de nuevo por lo menos 24 h en condiciones climáticas normales (23 °C, 50% de humedad relativa del aire) y a continuación se pesaron de nuevo. A partir de la diferencia de pesos con respecto a las masas de partida se calcula la pérdida de masa porcentual. Esta se indica en la tabla 3.

Tabla 3

Plastificante utilizado	T_G en °C según el ejemplo 7	Pérdida de masa después de envejecimiento térmico (7 d/ 100 °C) según el ejemplo 8
DINCH-A	-27 °C	19%
DINCH-D	-44 °C	3%
DEHP	-35 °C	6%

Los resultados de la tabla 3 muestran claramente una dependencia de las propiedades de aplicación técnica de la estructura o del grado de ramificación del DINCH utilizado. Se reconoce claramente que con un DINCH a base de 3,5,5-trimetilhexanol se logran propiedades claramente más deficientes que con un DINCH que está basado en un alcohol que presenta un grado de ramificación en el intervalo reivindicado.

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para la preparación de mezclas de ésteres diisononílicos del ácido 1,2-ciclohexanodicarboxílico que comprende las etapas de procedimiento siguientes:
 - a) la reacción de una mezcla de nonanoles isoméricos que presenta un grado de ramificación de 1,2 a 2,0 con anhídrido de ácido ftálico en una etapa de esterificación para dar ftalatos de diisononilo, reemplazándose por alcohol del 110 al 100% de la cantidad de líquido retirado por destilación de la reacción,
 - b) la hidrogenación de estos ftalatos de diisononilo.
2. Procedimiento según la reivindicación 1, encontrándose el grado de ramificación en el intervalo de 1,2 a 1,9.
3. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 2, encontrándose el grado de ramificación en el intervalo de 1,3 a 1,8.
4. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 3, en el que la etapa de procedimiento a) se realiza a una temperatura que se encuentra en el intervalo de 170 °C a 250 °C y se realiza a una presión que se encuentra en el intervalo de 0,1 MPa a 1,0 kPa.