

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 686 726**

51 Int. Cl.:

C07C 67/03 (2006.01)

C07C 69/82 (2006.01)

C08K 5/12 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **18.02.2015 E 15155563 (8)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **27.06.2018 EP 3059222**

54 Título: **Procedimiento para la producción de mezclas de ésteres mediante transesterificación**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
19.10.2018

73 Titular/es:
EVONIK DEGUSSA GMBH (100.0%)
Rellinghauser Straße 1-11
45128 Essen , DE

72 Inventor/es:
BOECK, FLORIAN SEBASTIAN;
GRASS, MICHAEL y
WOLDT, BENJAMIN

74 Agente/Representante:
LEHMANN NOVO, María Isabel

ES 2 686 726 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 producción de mezclas de ésteres mediante transesterificación

La presente invención se refiere a un procedimiento para la producción de una mezcla de ésteres.

5 El empleo de ésteres de ácido tereftálico, de ácido ftálico, de ácidos ciclohexanodicarboxílicos, de ácido adípico, de ácido succínico, de ácido cítrico y de otros ácidos orgánicos como plastificantes para polímeros es conocido desde hace tiempo. Estos ésteres se producen principalmente mediante esterificación de ácidos o sus derivados con alcoholes.

10 Según el ácido empleado, o bien el derivado de ácido empleado, y el alcohol seleccionado, las propiedades de los ésteres resultantes (no mezclados) varían claramente. Resultan ésteres que son apropiados como plastificantes para las más diversas aplicaciones, que presentan frecuentemente, además de una o dos propiedades muy convenientes, también propiedades desfavorables que pueden limitar en gran medida el empleo del respectivo éster. A modo de ejemplo se podían emplear convenientemente ftalato de dioctilo, ftalato de diisododecilo, ftalato de diisononilo, trimelitato de trioctilo y trimelitato de triisononilo en las más diversas aplicaciones a alta temperatura, ya que presentan una estabilidad térmica elevada y una baja volatilidad. No obstante, el empleo en el sector de estas
15 aplicaciones está sujeto a limitaciones según el documento US 2014/0096703 A1, ya que estos ésteres presentan una baja compatibilidad con los polímeros empleados para estas aplicaciones. Los derivados de dibutilo de estos ésteres presentaban una alta compatibilidad con polímeros, a modo de ejemplo PVC, pero no entraban en consideración para aplicaciones a alta temperatura debido a su baja estabilidad térmica. Sin embargo, para poder poner a disposición sistemas plastificantes que presentan una buena estabilidad térmica con compatibilidad
20 simultáneamente buena, el documento US 2014/0096703 A1 propone emplear una mezcla de ésteres constituida por C₈- y C₁₀-ésteres de ácido tereftálico, que contiene, además de los ésteres no mezclados, también el éster mixto que presenta un resto C₈-alcohol y un resto C₁₀-alcohol.

25 El documento KR 2013/0035493 A expone el problema de que tereftalato de dibutilo presenta ciertamente una alta velocidad en la penetración en la resina y durante la fusión, pero muestra una pérdida por migración inoportunamente elevada, mientras que en el caso de tereftalato de dietilhexilo no se produce apenas pérdida de migración, aunque la penetración en la resina y la fusión presenta una duración inaceptable. Para la mejora, también este documento propone emplear mezclas de ésteres que comprenden el éster mixto, que contiene un resto C₄-alcohol y un resto C₈-alcohol.

30 El documento WO 2008/140177 A1 propone producir mezclas de ésteres a partir de C₈- y C₉-ésteres de ácido tereftálico, que también contienen a su vez los ésteres mixtos, y describe que se puede obtener una mejora de la elaborabilidad de los preparados plastificantes mediante la variación de las proporciones de los ésteres aislados en la mezcla de ésteres.

También son conocidas mezclas de ésteres que comprenden ésteres mixtos, producidas a partir de ácidos ciclohexanodicarboxílicos con diversos alcoholes (WO 2011/115757 A1).

35 También son conocidas mezclas de citratos que, además de los correspondientes ésteres no mezclados, contienen también ésteres mixtos con restos C₅- y C₉-alcohol (US 8,431,638 B2).

40 En el estado de la técnica – independientemente de su estructura básica - estas mezclas de ésteres se ponen a disposición mediante la esterificación de los correspondientes ácidos o derivados de ácido con una mezcla de alcoholes, que proporciona los restos alcohol de los ésteres no mezclados y del éster mixto, o bien de los ésteres mixtos. De este modo, el documento US 2014/0336320 A1 da a conocer numerosos ejemplos en los que se producen ésteres mixtos por medio de diferente control de procedimiento.

45 No obstante, como se muestra, a modo de ejemplo, en el documento WO 2008/140177 A1, no es posible ajustar la distribución de los ésteres resultantes por medio de la composición de la mezcla de alcoholes. De este modo, las mezclas de ésteres producidas en los ejemplos de este documento no contienen los restos C₈- y C₉-alcohol en aquella proporción molar en la que estos restos están contenidos en la mezcla de alcoholes empleada, y también se pueden introducir en el sistema convenientemente. Tampoco los C₈/C₈-ésteres, los C₈/C₉-ésteres ni los C₉/C₉-ésteres se forman en las proporciones molares esperadas en base a consideraciones estadísticas, sino en proporciones claramente diferentes a éstas. En el Ejemplo 1 del documento WO 2008/140177 A1, en el caso de un valor previsto estadístico de 25:50:25 (hipótesis: incorporación equimolar de restos alcohol) se obtiene una proporción molar de ésteres de 10:54:36, lo que corresponde a una desviación no controlable en (|25-10| + |50-54| + |25-36| =) 30 puntos (el cálculo de la desviación en puntos se explica más adelante en el texto). Mientras que ambos
50 alcoholes se emplean precisamente en una proporción molar de 1 : 1 en este ejemplo, la mezcla de ésteres

resultante contiene ambos restos alcohol en una proporción molar de 37 : 63. El documento atribuye estas desviaciones de valor previsto estadístico a las diferentes velocidades de reacción de las reacciones de esterificación individuales.

5 En el documento KR 2013/0035493 A, este problema de “falta de controlabilidad” de las composiciones de la mezcla de ésteres en la producción se soluciona mediante esterificación de ácido tereftálico produciéndose los ésteres de la mezcla por separado y mezclándose en la proporción deseada. No obstante, el documento no da a conocer cómo se puede producir un éster mixto por separado sin que se formen simultáneamente ambos diésteres no mezclados. Esto parece también totalmente imposible con gasto defendible comercialmente. La puesta a disposición del éster mixto puro se debía efectuar mediante su separación de los ésteres no mezclados durante un paso de separación.
10 Si estos ésteres mixtos purificados se deben mezclar con ambos ésteres no mezclados según la manifestación del documento KR 2013/0035493 A, para la producción de una mezcla de ésteres se deben llevar a cabo, a modo de ejemplo, al menos tres reacciones de esterificación y un mezclado posterior, lo que es costoso técnicamente y requiere mucho tiempo.

15 El documento US 8,431,638 B2 describe otra vía para la producción de citratos mixtos. Las mezclas que comprenden estos ésteres se pueden producir transesterificándose citrato de pentilo con citratos de nonilo. Sin embargo, este modo de proceder requiere tres pasos de procedimiento separados: dos esterificaciones y una transesterificación.

20 La presente invención tomaba ahora como base la tarea de superar algunos, preferentemente todos los inconvenientes del estado de la técnica citados anteriormente. De modo preferente se debía desarrollar un procedimiento en el que se pudieran obtener mezclas que comprenden ésteres mixtos y ésteres no mezclados con distribución cuantitativa de ésteres predeterminada, debiéndose mantener lo más reducido posible el gasto de instalaciones y tiempo.

Este problema se soluciona mediante un procedimiento para la producción de una mezcla de ésteres según la reivindicación 1.

25 Por lo tanto, es objeto de la presente invención un procedimiento para la producción de una mezcla de ésteres que comprende los ésteres $A(\text{COOR}^1)(\text{COOR}^1)_x$, $A(\text{COOR}^1)(\text{COOR}^2)_x$, $A(\text{COOR}^2)(\text{COOR}^1)_x$ y $A(\text{COOR}^2)(\text{COOR}^2)_x$, en el que el éster $A(\text{COOR}^1)(\text{COOR}^1)_x$ se hace reaccionar con menos de 1 equivalente molar, referido al número de sus funciones éster, de alcohol R^2OH en presencia de un catalizador, y en este caso se calienta a ebullición, presentando el alcohol R^1OH un punto de ebullición a una presión determinada más bajo que el alcohol R^2OH a la misma presión, y eliminándose del recipiente de reacción durante el procedimiento más de un 90 % en moles de R^1OH que se forma en el transcurso del procedimiento, antes de destruir el catalizador, y
30

A representa un resto aromático, alicíclico o alifático,

x es 1 o 2, y

35 R^1 y R^2 , independientemente entre sí, representan restos arilo sustituidos o no sustituidos o restos alquilo lineales o ramificados, sustituidos o no sustituidos, con 3 a 20 átomos de carbono.

Para $x = 1$, los ésteres $A(\text{COOR}^1)(\text{COOR}^2)_x$ y $A(\text{COOR}^2)(\text{COOR}^1)_x$ son un mismo compuesto.

40 En el procedimiento según la invención, el éster $A(\text{COOR}^1)(\text{COOR}^1)_x$ se hace reaccionar con menos alcohol R^2OH del necesario para el intercambio completo de todos los restos alcohol de las funciones éster dentro de la molécula $A(\text{COOR}^1)(\text{COOR}^1)_x$. Sorprendentemente se verificó que la composición de la mezcla de ésteres resultante que comprende los ésteres no mezclados $A(\text{COOR}^1)(\text{COOR}^1)_x$ y $A(\text{COOR}^2)(\text{COOR}^2)_x$, así como los ésteres mixtos $A(\text{COOR}^1)(\text{COOR}^2)_x$ y $A(\text{COOR}^2)(\text{COOR}^1)_x$ selectivamente – en el ámbito de la estadística que resulta para el caso de incorporación completa del resto alcohol OR^2 –, se puede ajustar si se dispone el éster $A(\text{COOR}^1)(\text{COOR}^1)_x$ con el resto alcohol del alcohol de menor punto de ebullición R^1OH , y añadiéndose el alcohol de punto de ebullición más elevado R^2OH . Por el contrario, no es posible un control de la composición de la mezcla de ésteres si en una esterificación o transesterificación se emplea una mezcla de alcoholes ($\text{R}^1\text{OH} + \text{R}^2\text{OH}$) de los restos alcohol a introducir, o si al éster $A(\text{COOR}^2)(\text{COOR}^2)_x$ con el resto alcohol del alcohol de menor volatilidad R^2OH se añade el alcohol de mayor volatilidad R^1OH .
45

50 De este modo, por medio del procedimiento según la invención es posible poner a disposición mezclas de ésteres en las que los diferentes restos alcohol están contenidos en una distribución cuantitativa predeterminada, y en los que se puede controlar además de manera selectiva la distribución cuantitativa de los ésteres contenidos – en el ámbito de la estadística citada anteriormente –. Por consiguiente, es posible poner a disposición mezclas de ésteres cuya

composición presenta desviaciones de la distribución de ésteres que resulta en base a la estadística menores que las mezclas de ésteres que se producen según el procedimiento no controlado descrito en el estado de la técnica.

Para $x = 1$ resultan los valores previstos estadísticos de composición de mezcla de ésteres representados en la tabla 1.

5 Tabla 1: valores previstos estadísticos de composición de mezcla de ésteres para $x = 1$

Empleo $A(\text{COOR}^1)_2$ [equivalentes de R^1]	Empleo $R^2\text{OH}$ [equivalentes de R^2]	Cantidad prevista $A(\text{COOR}^1)_2$ [% en moles]	Cantidad prevista $A(\text{COOR}^1)(\text{COOR}^2)$ $A(\text{COOR}^2)(\text{COOR}^1)$ [% en moles]	Cantidad prevista $A(\text{COOR}^2)_2$ [% en moles]
2	0,2	81	18	1
2	0,4	64	32	4
2	0,6	49	42	9
2	0,8	36	48	16
2	1,0	25	50	25
2	1,2	16	48	36
2	1,4	9	42	49
2	1,6	4	32	64
2	1,8	1	18	81

10 Una cuantificación de la desviación de la composición de mezcla de ésteres de la distribución cuantitativa de ésteres en la mezcla de ésteres resultante de las consideraciones estadísticas es posible mediante suma de todas las contribuciones de las diferencias entre el valor previsto estadístico, que resulta si se parte de una incorporación completa de los restos alcohol OR^2 y la verdadera proporción molar de cada éster individual en la mezcla de ésteres para el caso de que la suma de proporciones molares de ésteres citados anteriormente en la mezcla de ésteres se sume para dar 100.

15 Por medio del procedimiento según la invención, a modo de ejemplo a partir de 5,5 moles de tereftalato de diisopentilo y 7,1 moles de isononanol se consigue poner a disposición selectivamente una mezcla de ésteres en la que la distribución molar de los ésteres contenidos se desvíe únicamente en 4 puntos del valor previsto estadístico, y la proporción de restos isopentilo en la mezcla de ésteres corresponda en un 1 % a la proporción de isopentilo fijada.

20 En el procedimiento según la invención, el resto A puede representar restos aromáticos, alicíclicos o alifáticos. En una forma de realización, A representa un resto alifático con 4 a 12 átomos de carbono, que porta 2 o 3 funciones ácido y opcionalmente otros grupos funcionales. En otra forma de realización, A representa un resto alquilo insaturado que contiene 4 a 12 átomos de carbono, presentando éste 2 o 3 funciones ácido y opcionalmente otros grupos funcionales. En una forma de realización ulterior, A representa un resto alicíclico que presenta 4 a 8 átomos de carbono, al que están unidas 2 o 3 funciones ácido carboxílico y opcionalmente otros restos funcionales. En otra forma de realización, A representa un resto aromático con 2 o 3 funciones ácido carboxílico y opcionalmente otros grupos funcionales.

En el caso de la mezcla de ésteres producida por medio del procedimiento según la invención se trata preferentemente de una mezcla de ésteres de ácido ftálico, de ácido tereftálico, de ácido isoftálico, de ácido 1,2-, 1,3- o 1,4-ciclohexanodicarboxílico, de ácido adípico, de ácido sebáico, de ácido maleico, de ácido succínico, de ácido furanodicarboxílico o de ácido cítrico.

5 Los restos R^1 y R^2 se pueden seleccionar independientemente entre sí a partir de restos arilo sustituidos o no sustituidos, por ejemplo restos bencilo y restos alquilo lineales o ramificados, sustituidos o no sustituidos, con 3 a 20 átomos de carbono, mientras el alcohol R^1OH presenta a una presión determinada un punto de ebullición más bajo que el alcohol R^2OH a la misma presión. En una forma de realización, los restos R^1 y R^2 se seleccionan a partir de restos alquilo lineales o ramificados, sustituidos o no sustituidos, con 3 a 20 átomos de carbono, conteniendo
10 preferentemente uno de los restos R^1 o R^2 o ambos restos R^1 y R^2 otros grupos funcionales, a modo de ejemplo uno o varios enlaces múltiples, grupos éter, aldehído, cetona, hidroxilo y/o halógeno. En otra forma de realización, los restos R^1 y R^2 se seleccionan independientemente entre sí a partir de restos alquilo, que contienen 3 a 20, preferentemente 4 a 15, y en especial 5 a 11 átomos de carbono, no presentando los restos alquilo preferentemente otros grupos funcionales, incluyendo triples enlaces. De modo preferente, R^1 y R^2 se seleccionan independientemente entre sí a partir de restos propilo, butilo, terc-butilo, isobutilo, 2-metilbutilo, 3-metilbutilo, n-pentilo, isopentilo, hexilo, heptilo, isoheptilo, octilo, isooctilo, 2-etilhexilo, nonilo, n-nonilo, isononilo, decilo, isodecilo, 2-propilheptilo, undecilo y tridecilo.

En este caso, el resto R^1 selecciona preferentemente a partir de restos propilo, butilo, terc-butilo, isobutilo, 2-metilbutilo, 3-metilbutilo, n-pentilo, isopentilo, hexilo, heptilo e isoheptilo, y el resto R^2 se selecciona simultáneamente a partir de n-pentilo, isopentilo, hexilo, heptilo, isoheptilo, octilo, isooctilo, 2-etilhexilo, nonilo, n-nonilo, isononilo, decilo, isodecilo, 2-propilheptilo, undecilo y tridecilo, pero con la condición de que el alcohol R^1OH del resto R^1 presente un punto de ebullición a una presión determinada mas bajo que el alcohol R^2OH del resto R^2 a la misma presión.

Se ha comprobado que el procedimiento se puede llevar a cabo con desviaciones especialmente reducidas de la proporción molar de éteres no mezclados formados y ésteres mixtos, predeterminada estadísticamente en base a las cantidades de empleo estequiométricas, si los puntos de ebullición de los alcoholes R^1OH y R^2OH se diferencian en al menos 10°C, preferentemente en al menos 25°C, y en especial en al menos 40°C. El alcohol R^1OH a 1013 hPa presenta preferentemente un punto de ebullición al menos 10°C, de modo especialmente preferente al menos 20°C, preferentemente 30°C, preferentemente al menos 40°C, de modo especialmente preferente al menos 50°C y en especial al menos 60°C menor que el alcohol R^2OH a la misma presión.

Si en el caso del alcohol R^1OH y/o en el caso del alcohol R^2OH se trata de una mezcla de isómeros, en el ámbito de este texto – como es habitual en la química técnica – se caracteriza por el prefijo "iso". Las mezclas de isómeros no presentan un punto de ebullición nítido, sino que poseen un intervalo de ebullición. En el caso de mezclas de isómeros, la diferencia de puntos de ebullición en el ámbito de la presente invención se determina mediante
35 substracción entre el límite de intervalo de ebullición inferior del alcohol de punto de ebullición más elevado y el límite de intervalo de ebullición superior del alcohol de bajo punto de ebullición.

Según la invención, en el procedimiento se emplea menos de 1 equivalente molar referido al número de funciones éster contenidas en el éster $A(COOR^1)(COOR^1)_x$ (correspondiente a 1 equivalente molar de R^1 -equivalente) de R^2OH . El éster $A(COOR^1)(COOR^1)_x$ se hace reaccionar preferentemente con menos de 0,98 equivalentes molares, preferentemente con menos de 0,95 equivalentes molares, y en especial con menos de 0,90 equivalentes molares, referido al número de sus funciones éster, de alcohol R^2OH . También puede ser preferente hacer reaccionar el éster $A(COOR^1)(COOR^1)_x$ con menos de 0,85 equivalentes molares, preferentemente con menos de 0,80 equivalentes molares, y en especial con menos de 0,75 equivalentes molares, referido al número de sus funciones éster, de alcohol R^2OH . De este modo se obtienen mezclas de ésteres que presentan frente al éster $A(COOR^2)(COOR^2)_x$
45 temperaturas de gelificación claramente más convenientes, es decir, menores, y se distinguen simultáneamente por una volatilidad menor, y de este modo mejorada, frente a $A(COOR^1)(COOR^1)_x$. Las mezclas de ésteres que son elaborables de modo especialmente conveniente con polímeros, a modo de ejemplo PVC, se obtienen si el éster $A(COOR^1)(COOR^1)_x$ se hace reaccionar con menos de 0,85 equivalentes molares, preferentemente con menos de 0,80 equivalentes molares, y en especial con menos de 0,75 equivalentes molares, referido al número de sus funciones éster, de alcohol R^2OH .

De modo preferente, el éster $A(COOR^1)(COOR^1)_x$ se hace reaccionar con más de 0,05 equivalentes molares, preferentemente con más de 0,10 equivalentes molares, y en especial con más de 0,20 equivalentes molares, referido al número de sus funciones éster, de alcohol R^2OH . En muchos casos es ventajoso hacer reaccionar el éster $A(COOR^1)(COOR^1)_x$ con más de 0,25 equivalentes molares, preferentemente con más de 0,30 equivalentes molares, y en especial con más de 0,35 equivalentes molares, referido al número de sus funciones éster, de alcohol R^2OH . De este modo se pueden obtener mezclas de ésteres que son apropiadas para la producción de agentes que contienen mezclas de ésteres y polímero con estabilidad al almacenaje especialmente conveniente. Se posibilita una

mejora ulterior de las propiedades en el ámbito de la volatilidad si el éster $A(\text{COOR}^1)(\text{COOR}^1)_x$ se hace reaccionar con más de 0,70 equivalentes molares, preferentemente con más de 0,75 equivalentes molares, y en especial con más de 0,80 equivalentes molares, referido al número de sus funciones éster, de alcohol R^2OH .

5 Un objeto preferente de la presente invención es un procedimiento para la producción de una mezcla de ésteres que comprende los ésteres tereftalato de dipentilo, tereftalato de diisononilo y tereftalato de pentil(isononilo), en la que se hace reaccionar tereftalato de dipentilo con más de 0,05 equivalentes molares pero menos de 0,98 equivalentes molares, con menos de 0,95 equivalentes molares, con menos de 0,90 equivalentes molares, con menos de 0,85 equivalentes molares, con menos de 0,80 equivalentes molares, con menos de 0,75 equivalentes molares, con menos de 0,70 equivalentes molares o con menos de 0,65 equivalentes molares, referido al número de sus
10 funciones éster, de alcohol isononanol, y en este caso se calienta a ebullición.

15 Un objeto preferente de la presente invención es un procedimiento para la producción de una mezcla de ésteres que comprende los ésteres tereftalato de dipentilo, tereftalato de dipropilheptilo y tereftalato de pentil(propilheptilo), en el que se hace reaccionar tereftalato de dipentilo con más de 0,05 equivalentes molares pero menos de 0,98 equivalentes molares, con menos de 0,95 equivalentes molares, con menos de 0,90 equivalentes molares, con menos de 0,85 equivalentes molares, con menos de 0,80 equivalentes molares, con menos de 0,75 equivalentes molares, con menos de 0,70 equivalentes molares o con menos de 0,65 equivalentes molares, referido al número de sus funciones éster, de alcohol propilheptanol, y en este caso se calienta a ebullición.

20 Otro objeto preferente de la presente invención es un procedimiento para la producción de una mezcla de 1,2-, 1,3- o 1,4-éster de ácido ciclohexanodicarboxílico, que comprende ciclohexanodicarboxilato de dipentilo, ciclohexanodicarboxilato de diisononilo y ciclohexanodicarboxilato de pentil(isononilo), en el que se hace reaccionar tereftalato de dipentilo con más de 0,05 equivalentes molares pero menos de 0,98 equivalentes molares, con menos de 0,95 equivalentes molares, con menos de 0,90 equivalentes molares, con menos de 0,85 equivalentes molares, con menos de 0,80 equivalentes molares, con menos de 0,75 equivalentes molares, con menos de 0,70 equivalentes molares o con menos de 0,65 equivalentes molares, referido al número de sus funciones éster, de alcohol isononanol, y en este caso se calienta a ebullición.
25

Otro objeto preferente de la presente invención es un procedimiento para la producción de una mezcla de 1,2-, 1,3- o 1,4-éster de ácido ciclohexanodicarboxílico, que comprende ciclohexanodicarboxilato de dipentilo, ciclohexanodicarboxilato de dipropilheptilo y ciclohexanodicarboxilato de pentil(propilheptilo), en el que se hace reaccionar tereftalato de dipentilo con más de 0,05 equivalentes molares pero menos de 0,98 equivalentes molares, con menos de 0,95 equivalentes molares, con menos de 0,90 equivalentes molares, con menos de 0,85 equivalentes molares, con menos de 0,80 equivalentes molares, con menos de 0,75 equivalentes molares, con menos de 0,70 equivalentes molares o con menos de 0,65 equivalentes molares, referido al número de sus funciones éster, de alcohol propilheptanol, y en este caso se calienta a ebullición.
30

35 Un objeto preferente de la presente invención es un procedimiento para la producción de una mezcla de ésteres que comprende los ésteres succinato de dipentilo, succinato de diisononilo y succinato de pentil(isononilo), en el que se hace reaccionar succinato de dipentilo con más de 0,05 equivalentes molares pero menos de 0,98 equivalentes molares, con menos de 0,95 equivalentes molares, con menos de 0,90 equivalentes molares, con menos de 0,85 equivalentes molares, con menos de 0,80 equivalentes molares, con menos de 0,75 equivalentes molares, con menos de 0,70 equivalentes molares o con menos de 0,65 equivalentes molares, referido al número de sus
40 funciones éster, de alcohol isononanol, y en este caso se calienta a ebullición.

45 Un objeto preferente de la presente invención es un procedimiento para la producción de una mezcla de ésteres que comprende los ésteres succinato de dipentilo, succinato de dipropilheptilo y succinato de pentil(propilheptilo), en el que se hace reaccionar succinato de dipentilo con más de 0,05 equivalentes molares pero menos de 0,98 equivalentes molares, con menos de 0,95 equivalentes molares, con menos de 0,90 equivalentes molares, con menos de 0,85 equivalentes molares, con menos de 0,80 equivalentes molares, con menos de 0,75 equivalentes molares, con menos de 0,70 equivalentes molares o con menos de 0,65 equivalentes molares, referido al número de sus funciones éster, de alcohol propilheptanol, y en este caso se calienta a ebullición.

50 Un objeto preferente de la presente invención es un procedimiento para la producción de una mezcla de ésteres que comprende los ésteres citrato de tripentilo, citrato de diisononil(pentilo), citrato de dipentil(isononilo) y citrato de triisononilo, en el que se hace reaccionar citrato de tripentilo con más de 0,05 equivalentes molares pero menos de 0,98 equivalentes molares, con menos de 0,95 equivalentes molares, con menos de 0,90 equivalentes molares, con menos de 0,85 equivalentes molares, con menos de 0,80 equivalentes molares, con menos de 0,75 equivalentes molares, con menos de 0,70 equivalentes molares o con menos de 0,65 equivalentes molares, referido al número de sus funciones éster, de alcohol isononanol, y en este caso se calienta a ebullición.

Un objeto preferente de la presente invención es un procedimiento para la producción de una mezcla de ésteres que comprende los ésteres citrato de tripentilo, citrato de dipropilheptil(pentilo), citrato de dipentil(propilheptilo) y citrato de tripropilheptilo, en el que se hace reaccionar citrato de tripentilo con más de 0,05 equivalentes molares pero menos de 0,98 equivalentes molares, con menos de 0,95 equivalentes molares, con menos de 0,90 equivalentes molares, con menos de 0,85 equivalentes molares, con menos de 0,80 equivalentes molares, con menos de 0,75 equivalentes molares, con menos de 0,70 equivalentes molares o con menos de 0,65 equivalentes molares, referido al número de sus funciones éster, de alcohol propilheptanol, y en este caso se calienta a ebullición.

El isononanol empleado en el procedimiento según la invención, en especial en estas formas de realización, presenta preferentemente un grado de ramificación promedio de 1,0 a 2,2. En este caso, el grado de ramificación promedio se determina como se describe en el documento US 2010/305255 A1. En otra forma de realización, el isononanol empleado en el procedimiento según la invención, en especial en las anteriores formas de realización, contiene menos de un 25 % en moles, en especial menos de un 15 % en moles de alcoholes con un número de átomos de carbono que es mayor o igual a 9. De modo especialmente preferente, el isononanol empleado en el procedimiento según la invención, en especial en estas formas de realización, presenta un grado de ramificación promedio de 1,0 a 2,2, y contiene simultáneamente menos de un 25 % en moles, en especial menos de un 15 % en moles de alcoholes con un número de átomos de carbono que es menor o igual a 9.

Independientemente de ello, en el procedimiento según la invención, en especial en las formas de realización descritas anteriormente se emplean preferentemente ésteres, que contienen n-pentilo, 2-metilbutilo y/o 3-metilbutilo. Se presenta una forma de realización preferente si en las formas de realización descritas anteriormente los restos pentilo son mezclas de isómeros y, por consiguiente, restos isopentilo. De modo preferente, la proporción de restos n-pentilo basada en todos los restos pentilo contenidos se sitúa en al menos un 10 % en moles o un 20 % en moles, preferentemente en al menos un 30 % en moles, de modo especialmente preferente en al menos un 40 % en moles, de modo muy especialmente preferente en al menos un 50 % en moles, y en especial en al menos un 60 % en moles, lo que puede estar unido a la ventaja de una viscosidad menor y, por lo tanto, más conveniente para la elaboración de plastisoles. En una forma de realización preferente, la proporción de restos n-pentilo basados en todos los restos pentilo contenidos se sitúa entre un 10 y un 90 % en moles, preferentemente en un 20 a un 80 % en moles, y en especial en un 30 a un 70 % en moles.

En el caso de los restos propilheptilo se trata preferentemente de restos 2-propilheptilo.

Un objeto preferente de la presente invención es un procedimiento para la producción de una mezcla de ésteres que comprende los ésteres tereftalato de dibutilo, tereftalato de dioctilo y tereftalato de butil(octilo), en el que se hace reaccionar tereftalato de dibutilo con más de 0,05 equivalentes molares pero menos de 0,98 equivalentes molares, con menos de 0,95 equivalentes molares, con menos de 0,90 equivalentes molares, con menos de 0,85 equivalentes molares, con menos de 0,80 equivalentes molares, con menos de 0,75 equivalentes molares, con menos de 0,70 equivalentes molares o con menos de 0,65 equivalentes molares, referido al número de sus funciones éster, de alcohol Octanol, y en este caso se calienta a ebullición. En el caso de los restos octilo se trata preferentemente de restos etilhexilo, en especial de restos 2-etilhexilo, y/o en el caso de los restos butilo se trata de restos n-butilo.

Un objeto preferente de la presente invención es un procedimiento para la producción de una mezcla de ésteres que comprende los ésteres tereftalato de dinonilo, tereftalato de didecilo y tereftalato de nonil(decilo), en el que se hace reaccionar tereftalato de dinonilo con más de 0,05 equivalentes molares pero menos de 0,98 equivalentes molares, con menos de 0,95 equivalentes molares, con menos de 0,90 equivalentes molares, con menos de 0,85 equivalentes molares, con menos de 0,80 equivalentes molares, con menos de 0,75 equivalentes molares, con menos de 0,70 equivalentes molares o con menos de 0,65 equivalentes molares, referido al número de sus funciones éster, de alcohol decanol, y en este caso se calienta a ebullición. En el caso de los restos nonilo se trata preferentemente de restos isononilo y/o en el caso de los restos decilo se trata de restos propilheptilo, en especial de restos 2-propilheptilo.

Un objeto preferente de la presente invención es un procedimiento para la producción de una mezcla de ésteres que comprende los ésteres tereftalato de dioctilo, tereftalato de didecilo y tereftalato de octil(decilo), en el que se hace reaccionar tereftalato de dioctilo con más de 0,05 equivalentes molares pero menos de 0,98 equivalentes molares, con menos de 0,95 equivalentes molares, con menos de 0,90 equivalentes molares, con menos de 0,85 equivalentes molares, con menos de 0,80 equivalentes molares, con menos de 0,75 equivalentes molares, con menos de 0,70 equivalentes molares o con menos de 0,65 equivalentes molares, referido al número de sus funciones éster, de alcohol decanol, y en este caso se calienta a ebullición. En el caso de los restos octilo se trata preferentemente de restos etilhexilo, en especial de restos 2-etilhexilo, y/o en el caso de los restos decilo se trata de restos propilheptilo, en especial de restos 2-propilheptilo.

Un objeto preferente de la presente invención es un procedimiento para la producción de una mezcla de ésteres que comprende los ésteres tereftalato de diheptilo, tereftalato de dinonilo y tereftalato de heptil(nonilo), en el que se hace reaccionar tereftalato de diheptilo con más de 0,05 equivalentes molares pero menos de 0,98 equivalentes molares, con menos de 0,95 equivalentes molares, con menos de 0,90 equivalentes molares, con menos de 0,85 equivalentes molares, con menos de 0,80 equivalentes molares, con menos de 0,75 equivalentes molares, con menos de 0,70 equivalentes molares o con menos de 0,65 equivalentes molares, referido al número de sus funciones éster, de alcohol nonanol, y en este caso se calienta a ebullición. En el caso de los restos nonilo se trata preferentemente de restos isononilo y/o en el caso de los restos heptilo se trata de restos isoheptilo.

Otro objeto preferente de la presente invención es un procedimiento para la producción de una mezcla de 1,2-, 1,3- o 1,4-éster de ácido ciclohexanodicarboxílico que comprende ciclohexanodicarboxilato de dibutilo, ciclohexanodicarboxilato de dioctilo y ciclohexanodicarboxilato de butil(octilo), en el que se hace reaccionar ciclohexanodicarboxilato de dibutilo con más de 0,05 equivalentes molares pero menos de 0,98 equivalentes molares, con menos de 0,95 equivalentes molares, con menos de 0,90 equivalentes molares, con menos de 0,85 equivalentes molares, con menos de 0,80 equivalentes molares, con menos de 0,75 equivalentes molares, con menos de 0,70 equivalentes molares o con menos de 0,65 equivalentes molares, referido al número de sus funciones éster, de alcohol octanol, y en este caso se calienta a ebullición. En el caso de los restos octilo se trata preferentemente de restos etilhexilo, en especial de restos 2-etilhexilo, y/o en el caso de los restos butilo se trata de restos n-butilo.

Otro objeto preferente de la presente invención es un procedimiento para la producción de una mezcla de 1,2-, 1,3- o 1,4-éster de ácido ciclohexanodicarboxílico que comprende ciclohexanodicarboxilato de dinonilo, ciclohexanodicarboxilato de didecilo y ciclohexanodicarboxilato de nonil(decilo), en el que se hace reaccionar ciclohexanodicarboxilato de dinonilo con más de 0,05 equivalentes molares pero menos de 0,98 equivalentes molares, con menos de 0,95 equivalentes molares, con menos de 0,90 equivalentes molares, con menos de 0,85 equivalentes molares, con menos de 0,80 equivalentes molares, con menos de 0,75 equivalentes molares, con menos de 0,70 equivalentes molares o con menos de 0,65 equivalentes molares, referido al número de sus funciones éster, de alcohol decanol, y en este caso se calienta a ebullición. En el caso de los restos nonilo se trata preferentemente de restos isononilo y/o en el caso de los restos decilo se trata de restos propilheptilo, en especial de restos 2-propilheptilo.

Otro objeto preferente de la presente invención es un procedimiento para la producción de una mezcla de 1,2-, 1,3- o 1,4-éster de ácido ciclohexanodicarboxílico que comprende ciclohexanodicarboxilato de dioctilo, ciclohexanodicarboxilato de didecilo y ciclohexanodicarboxilato de octil(decilo), en el que se hace reaccionar ciclohexanodicarboxilato de dioctilo con más de 0,05 equivalentes molares pero menos de 0,98 equivalentes molares, con menos de 0,95 equivalentes molares, con menos de 0,90 equivalentes molares, con menos de 0,85 equivalentes molares, con menos de 0,80 equivalentes molares, con menos de 0,75 equivalentes molares, con menos de 0,70 equivalentes molares o con menos de 0,65 equivalentes molares, referido al número de sus funciones éster, de alcohol decanol, y en este caso se calienta a ebullición. En el caso de los restos octilo se trata preferentemente de restos etilhexilo, en especial de restos 2-etilhexilo, y/o en el caso de los restos decilo se trata de restos propilheptilo, en especial de restos 2-propilheptilo.

Otro objeto preferente de la presente invención es un procedimiento para la producción de una mezcla de 1,2-, 1,3- o 1,4-éster de ácido ciclohexanodicarboxílico que comprende ciclohexanodicarboxilato de diheptilo, ciclohexanodicarboxilato de dinonilo y ciclohexanodicarboxilato de heptil(nonilo), en el que se hace reaccionar ciclohexanodicarboxilato de diheptilo con más de 0,05 equivalentes molares pero menos de 0,98 equivalentes molares, con menos de 0,95 equivalentes molares, con menos de 0,90 equivalentes molares, con menos de 0,85 equivalentes molares, con menos de 0,80 equivalentes molares, con menos de 0,75 equivalentes molares, con menos de 0,70 equivalentes molares o con menos de 0,65 equivalentes molares, referido al número de sus funciones éster, de alcohol nonanol, y en este caso se calienta a ebullición. En el caso de los restos nonilo se trata preferentemente de restos isononilo y/o en el caso de los restos heptilo se trata de restos isoheptilo.

De modo especialmente preferente, también el isononanol empleado en las anteriores formas de realización del procedimiento según la invención presenta un grado de ramificación promedio de 1,0 a 2,2 y, de modo preferente, contiene además simultáneamente menos de un 25 % en moles, en especial menos de un 15 % en moles de alcoholes con un número de átomos de carbono que es menor o igual a 9.

Para la mejora de la controlabilidad de la composición de la mezcla de ésteres resultante de la reacción del procedimiento de producción II, durante la reacción la mezcla de reacción contiene preferentemente menos de 0,5 equivalentes molares, preferentemente menos de 0,1 equivalentes molares, de modo especialmente preferente menos de 0,05 equivalentes molares, y en especial menos de 0,01 equivalentes molares de alcoholes, que no corresponden a la definición de alcoholes R^1OH y R^2OH , refiriéndose los equivalentes molares a la totalidad de alcoholes contenidos en la mezcla de reacción (correspondientes a 1 equivalente molar).

La composición deseada de la mezcla de ésteres a producir se puede controlar de modo especialmente conveniente, y el producto del procedimiento se puede emplear directamente como plastificante o componente plastificante tras un menor gasto de elaboración si los componentes empleados en el procedimiento según la invención, que comprenden $A(\text{COOR}^1)(\text{COOR}^1)_x$ y R^2OH , contienen menos de un 50 % en volumen, preferentemente menos de un 35 % en volumen, y en especial menos de un 20 % en volumen, de modo más preferente menos de un 10 % en volumen de componentes que no son eductos, productos finales o intermedios de la reacción de $A(\text{COOR}^1)(\text{COOR}^1)_x$ con R^2OH . En especial, los componentes empleados, que comprenden $A(\text{COOR}^1)(\text{COOR}^1)_x$ und R^2OH , debían contener preferentemente en suma menos de un 15 % en peso, preferentemente menos de un 10 % en peso y en especial menos de un 5 % en peso de $A(\text{COOR}^1)(\text{COOH})_x$ y $A(\text{COOR}^2)(\text{COOH})_x$ para no poner en peligro la controlabilidad de la transesterificación.

Por medio del procedimiento según la invención se obtienen mezclas de ésteres que contienen preferentemente al menos un 5 % en moles, de modo especialmente preferente al menos un 10 % en moles, preferentemente al menos un 15 % en moles y en especial al menos un 20 % en moles de éster(es) mixto(s) (% en moles de ésteres $A(\text{COOR}^1)(\text{COOR}^2)_x$ y $A(\text{COOR}^2)(\text{COOR}^1)_x$ conjuntamente), basados en la totalidad de ésteres $A(\text{COOR}^1)(\text{COOR}^1)_x$, $A(\text{COOR}^1)(\text{COOR}^2)_x$, $A(\text{COOR}^2)(\text{COOR}^1)_x$ y $A(\text{COOR}^2)(\text{COOR}^2)_x$. Además puede ser preferente que la totalidad de ésteres $A(\text{COOR}^1)(\text{COOR}^1)_x$, $A(\text{COOR}^1)(\text{COOR}^2)_x$, $A(\text{COOR}^2)(\text{COOR}^1)_x$ y $A(\text{COOR}^2)(\text{COOR}^2)_x$ contengan el/los éster(es) mixto(s) en una cantidad de al menos un 25 % en moles, preferentemente al menos un 30 % en moles, de modo especialmente preferente al menos un 35 % en moles, además preferentemente un 40 % en moles, y en especial al menos un 45 % en moles.

Además son preferentes procedimientos cuyo producto contiene como máximo un 50 % en moles, preferentemente como máximo un 45 % en moles, y en especial como máximo un 40 % en moles de éster(es) mixto(s) (% en moles de ésteres $A(\text{COOR}^1)(\text{COOR}^2)_x$ y $A(\text{COOR}^2)(\text{COOR}^1)_x$ conjuntamente), basados en la totalidad de ésteres $A(\text{COOR}^1)(\text{COOR}^1)_x$, $A(\text{COOR}^1)(\text{COOR}^2)_x$, $A(\text{COOR}^2)(\text{COOR}^1)_x$ y $A(\text{COOR}^2)(\text{COOR}^2)_x$.

En formas preferentes de realización del procedimiento según la invención, éste posibilita la puesta a disposición de mezclas de ésteres, en la que la proporción molar de ésteres $A(\text{COOR}^1)(\text{COOR}^1)_x$, $A(\text{COOR}^1)(\text{COOR}^2)_x$, $A(\text{COOR}^2)(\text{COOR}^1)_x$ y $A(\text{COOR}^2)(\text{COOR}^2)_x$ para $x = 1$ se desvía en menos de 15 puntos, preferentemente en menos de 10 puntos del valor previsto determinado estadísticamente, que se produce al partir de una incorporación completa de restos alcohol OR^2 , correspondiendo este valor de puntos a la suma de todas los valores de diferencias entre valor previsto estadístico y proporción molar efectiva de cada éster aislado en la mezcla de ésteres, para el caso de que la suma de proporciones molares de los ésteres citados anteriormente en la mezcla de ésteres se sume para dar 100.

Para $x = 2$ son especialmente preferentes procedimientos según la invención, en los que se ponen a disposición mezclas de ésteres, en las que la proporción molar de ésteres $A(\text{COOR}^1)(\text{COOR}^1)_x$, $A(\text{COOR}^1)(\text{COOR}^2)_x$, $A(\text{COOR}^2)(\text{COOR}^1)_x$ y $A(\text{COOR}^2)(\text{COOR}^2)_x$ se desvía en menos de 25 puntos, preferentemente en menos de 15 puntos, en especial en menos de 10 puntos del valor previsto determinado estadísticamente, que se produce al partir de una incorporación completa de restos alcohol OR^2 , correspondiendo este valor de puntos a la suma de todas los valores de diferencias entre valor previsto estadístico y proporción molar efectiva de cada éster aislado en la mezcla de ésteres, para el caso de que la suma de proporciones molares de los ésteres citados anteriormente en la mezcla de ésteres se sume para dar 100.

El procedimiento según la invención se lleva a cabo preferentemente en presencia de un catalizador o varios catalizadores, a modo de ejemplo bajo empleo de ácidos o bases de Brönstedt o Lewis como catalizador. Se han probado como catalizadores especialmente apropiados ácido sulfúrico, ácido metanosulfónico, ácido p-toluenosulfónico, metales o sus compuestos. Son ejemplos de catalizadores metálicos especialmente preferentes polvo de estaño, óxido de estaño (II), oxalato de estaño (II), titanatos como ortotitanato de tetraisopropilo u ortotitanato de tetrabutilo, así como ésteres de circonio como circonato de tetrabutilo, así como metanolato sódico y metanolato potásico.

El procedimiento según la invención se puede llevar a cabo en instalaciones de esterificación típicas, conocidas por el especialista, bajo condiciones de procedimiento habituales. El procedimiento tiene lugar preferentemente a temperaturas en o por encima del punto de ebullición del alcohol R^1OH , de modo que el alcohol R^1OH formado en la reacción se puede separar por destilación de la mezcla de reacción a la presión predeterminada. Para garantizar una recirculación cuantitativa del alcohol R^2OH que se encuentra en la fase gaseosa, la instalación de esterificación debía estar equipada preferentemente con una columna. En este contexto, bajo el concepto "cuantitativo" se entiende en más de un 80 % en moles, preferentemente en más de un 90 % en moles, y en especial en más de un 95 % en moles, basado en la cantidad de alcohol R^2OH empleado.

En una forma especialmente preferente de realización del procedimiento, durante el procedimiento se elimina del recipiente de reacción – preferentemente mediante destilación – más de un 50 % en moles, preferentemente más de un 60 % en moles, de modo preferente más de un 70 % en moles, de modo especialmente preferente más de un 80 % en moles, con preferencia más de un 90 % en moles, y con especial preferencia más de un 95 %, y en especial más de un 99 % en moles de R^1OH que se forma en el transcurso del procedimiento.

Preferentemente, durante la reacción se preparan cromatogramas de GC a intervalos regulares para observar el progreso de la reacción. La reacción se interrumpe preferentemente mediante enfriamiento y/o descomposición del catalizador, a modo de ejemplo mediante adición de agua y/o base, después de determinar en los cromatogramas de GC un contenido residual en alcohol R^2OH empleado de menos de un 5,0 % en superficie, preferentemente de menos de un 2 % en superficie, de modo especialmente preferente menos de un 1,0 % en superficie, y en especial de menos de un 0,5 % en superficie, referido a la superficie total de todos los éteres en el cromatograma de GC.

Es especialmente preferente que el catalizador se destruya después de eliminar del recipiente de reacción más de un 95 % de R^1OH que se forma en el transcurso del procedimiento. En este caso, la destrucción del catalizador tiene lugar preferentemente después de determinar un progreso de reacción de al menos un 90 % por medio de control de reacción, a modo de ejemplo determinándose en el cromatograma de GC que controla el progreso de reacción un contenido residual en R^2OH empleado menor que un 5,0 % en superficie, preferentemente menor que un 2,0 % en superficie y en especial menor que un 1,0 % en superficie, referido a la superficie total de todos los éteres en el cromatograma de GC.

Una vez concluida la reacción, la mezcla de reacción se elabora de modo habitual.

Es objeto preferente de la presente invención un procedimiento para la producción de una mezcla de ésteres que comprende los ésteres $A(COOR^1)(COOR^1)_x$, $A(COOR^1)(COOR^2)_x$, $A(COOR^2)(COOR^1)_x$ y $A(COOR^2)(COOR^2)_x$, en el que se hace reaccionar el éster $A(COOR^1)(COOR^1)_x$ con menos de 1 equivalente molar, referido al número de sus funciones éster, de alcohol R^2OH en presencia de un catalizador, y en este caso se calienta a ebullición, presentando el alcohol R^1OH un punto de ebullición a una presión determinada más bajo que el alcohol R^2OH a la misma presión, y durante el procedimiento se elimina del recipiente de reacción – preferentemente mediante destilación – más de un 90% en moles y especialmente más de un 95 % en moles de R^1OH que se forma en el transcurso del procedimiento, y

A representa un resto aromático, alíciclico o aralifático,

x es 1 o 2, y

R^1 y R^2 representan, independientemente entre sí, restos arilo sustituidos o no sustituidos o restos arilo lineales o ramificados, sustituidos o no sustituidos, con 3 a 20 átomos de carbono.

En este caso, la proporción molar de los ésteres $A(COOR^1)(COOR^1)_x$, $A(COOR^1)(COOR^2)_x$, $A(COOR^2)(COOR^1)_x$ y $A(COOR^2)(COOR^2)_x$ para $x = 1$ se desvía en menos de 15 puntos, preferentemente en menos de 10 puntos del valor previsto determinado estadísticamente, que se produce al partir de una incorporación completa de restos alcohol OR^2 , correspondiendo este valor de puntos a la suma de todas los valores de diferencias entre valor previsto estadístico y proporción molar efectiva de cada éster aislado en la mezcla de ésteres, para el caso de que la suma de proporciones molares de los ésteres citados anteriormente en la mezcla de ésteres se sume para dar 100.

En este caso, la proporción molar de los ésteres $A(COOR^1)(COOR^1)_x$, $A(COOR^1)(COOR^2)_x$, $A(COOR^2)(COOR^1)_x$ y $A(COOR^2)(COOR^2)_x$ para $x = 2$ se desvía en menos de 25 puntos, preferentemente en menos de 15 puntos y en especial en menos de 10 puntos del valor previsto determinado estadísticamente, que se produce al partir de una incorporación completa de restos alcohol OR^2 , correspondiendo este valor de puntos a la suma de todas los valores de diferencias entre valor previsto estadístico y proporción molar efectiva de cada éster aislado en la mezcla de ésteres, para el caso de que la suma de proporciones molares de los ésteres citados anteriormente en la mezcla de ésteres se sume para dar 100.

En la forma preferente de realización de la presente invención citada anteriormente es especialmente preferente que el catalizador se destruya después de eliminar del recipiente de reacción más de un 95 % de R^1OH que se forma en el transcurso del procedimiento. En este caso, la destrucción del catalizador tiene lugar preferentemente después de determinar un progreso de reacción de al menos un 90 % por medio de control de reacción, a modo de ejemplo determinándose en el cromatograma de GC que controla el progreso de reacción un contenido residual en R^2OH empleado menor que un 5,0 % en superficie, preferentemente menor que un 2,0 % en superficie y en especial menor que un 1,0 % en superficie, referido a la superficie total de todos los éteres en el cromatograma de GC.

En algunas formas de realización del procedimiento según la invención se produce una mezcla de ésteres en la que los ésteres presentan funcionalidades hidrolizables, como por ejemplo dobles enlaces C=C o restos aromáticos. Éstos se pueden hidrogenar – opcionalmente tras uno o varios pasos de elaboración – en un paso de procedimiento subsiguiente, y los ésteres se pueden hacer reaccionar de este modo para dar compuestos saturados (es decir, exentos de enlaces múltiples C-C o compuestos aromáticos), que son apropiados preferentemente para ser empleados como plastificante o componente plastificante en polímeros, a modo de ejemplo PVC. En el procedimiento según la invención se trata preferentemente de una mezcla de ésteres de ácido ftálico, de ácido tereftálico o de ácido isoftálico, y la mezcla de ésteres se hidrogena en un paso de procedimiento subsiguiente.

Otro objeto preferente de la presente invención es un procedimiento para la producción de una mezcla de ésteres de 1,2-, 1,3- o 1,4-éster de ácido ciclohexanodicarboxílico que comprende ciclohexanodicarboxilato de dipentilo, ciclohexanodicarboxilato de diisononilo y ciclohexanodicarboxilato de pentil(isononilo), en el que se hace reaccionar tereftalato de dipentilo o isoftalato de dipentilo o ftalato de dipentilo con más de 0,05 equivalentes molares pero menos de 0,98 equivalentes molares, con menos de 0,95 equivalentes molares, con menos de 0,90 equivalentes molares, con menos de 0,85 equivalentes molares, con menos de 0,80 equivalentes molares, con menos de 0,75 equivalentes molares, con menos de 0,70 equivalentes molares o con menos de 0,65 equivalentes molares, referido al número de sus funciones éster, de alcohol isononanol, y en este caso se calienta a ebullición y la mezcla de ésteres se somete a una hidrogenación de núcleo en un paso de procedimiento subsiguiente. En el caso de los restos pentilo se trata preferentemente de restos isopentilo.

Otro objeto preferente de la presente invención es un procedimiento para la producción de una mezcla de ésteres de 1,2-, 1,3- o 1,4-éster de ácido ciclohexanodicarboxílico que comprende ciclohexanodicarboxilato de dipentilo, ciclohexanodicarboxilato de dipropilheptilo y ciclohexanodicarboxilato de pentil(propilheptilo), en el que se hace reaccionar tereftalato de dipentilo o isoftalato de dipentilo o ftalato de dipentilo con más de 0,05 equivalentes molares pero menos de 0,98 equivalentes molares, con menos de 0,95 equivalentes molares, con menos de 0,90 equivalentes molares, con menos de 0,85 equivalentes molares, con menos de 0,80 equivalentes molares, con menos de 0,75 equivalentes molares, con menos de 0,70 equivalentes molares o con menos de 0,65 equivalentes molares, referido al número de sus funciones éster, de alcohol propilheptanol, y en este caso se calienta a ebullición y la mezcla de ésteres se somete a una hidrogenación de núcleo en un paso de procedimiento subsiguiente. En el caso de los restos pentilo se trata de restos isopentilo y/o en el caso de los restos propilheptilo se trata de restos 2-propilheptilo.

En ambas formas de realización anteriores están contenidos de nuevo preferentemente tales restos pentilo e isononilo, como se define más arriba en el texto.

Otro objeto de la presente invención es un procedimiento para la producción de una mezcla de ésteres de 1,2-, 1,3- o 1,4-éster de ácido ciclohexanodicarboxílico, que comprende ciclohexanodicarboxilato de diisoheptilo, ciclohexanodicarboxilato de diisononilo y ciclohexanodicarboxilato de isoheptil(isononilo), en el que se hace reaccionar tereftalato de diisoheptilo o isoftalato de diisoheptilo o ftalato de diisoheptilo con más de 0,05 equivalentes molares pero menos de 0,98 equivalentes molares, con menos de 0,95 equivalentes molares, con menos de 0,90 equivalentes molares, con menos de 0,85 equivalentes molares, con menos de 0,80 equivalentes molares, con menos de 0,75 equivalentes molares, con menos de 0,70 equivalentes molares o con menos de 0,65 equivalentes molares, referido al número de sus funciones éster, de alcohol isononanol, y en este caso se calienta a ebullición, y la mezcla de ésteres se somete a una hidrogenación de núcleo tras una elaboración opcional en un paso de procedimiento subsiguiente.

También se da a conocer una mezcla de ésteres producida conforme al procedimiento descrito según la invención, en especial una mezcla de ésteres que se obtuvo según uno de los procedimientos descritos anteriormente según la invención, y en el que la proporción molar de ésteres $A(\text{COOR}^1)(\text{COOR}^1)_x$, $A(\text{COOR}^1)(\text{COOR}^2)_x$, $A(\text{COOR}^2)(\text{COOR}^1)_x$ y $A(\text{COOR}^2)(\text{COOR}^2)_x$ para $x = 1$ se desvía en menos de 15 puntos, preferentemente en menos de 10 puntos del valor previsto determinado estadísticamente, que se produce al partir de una incorporación completa de restos alcohol OR^2 , correspondiendo este valor de puntos a la suma de todas las diferencias entre valor previsto estadístico y proporción molar efectiva de cada éster individual en la mezcla de ésteres, para el caso de que la suma de proporciones molares de los ésteres citados anteriormente se sume para dar 100.

Además se da a conocer una mezcla de ésteres que se produjo conforme a uno de los procedimientos descritos según la invención, en el que la proporción molar de ésteres $A(\text{COOR}^1)(\text{COOR}^1)_x$, $A(\text{COOR}^1)(\text{COOR}^2)_x$, $A(\text{COOR}^2)(\text{COOR}^1)_x$ y $A(\text{COOR}^2)(\text{COOR}^2)_x$ para $x = 2$ se desvía en menos de 25 puntos, preferentemente en menos de 15 puntos, y en especial en menos de 10 puntos del valor previsto determinado estadísticamente, que se produce al partir de una incorporación completa de restos alcohol OR^2 , correspondiendo este valor de puntos a la suma de todas las diferencias entre valor previsto estadístico y proporción molar efectiva de cada éster individual en la mezcla de ésteres, para el caso de que la suma de proporciones molares de los ésteres citados anteriormente se sume para dar 100.

Además es objeto de la presente invención el empleo del procedimiento según la invención para el ajuste de propiedades relevantes para la elaboración y/o la aplicación de una mezcla de ésteres mediante control de la proporción cuantitativa de ésteres en la mezcla de ésteres. En el texto se enumeran anteriormente ejemplos para la influencia de algunas propiedades relevantes para la elaboración y la aplicación en el ámbito de plastificantes mediante la selección de las cantidades de R²OH empleadas.

Un objeto especialmente preferente de la presente invención es el empleo del procedimiento según la invención para el control de la temperatura de gelificación de un plastisol que contiene mezcla de ésteres y/o para el control de la volatilidad de un cuerpo de ensayo que contiene mezcla de ésteres mediante control de la distribución cuantitativa de ésteres en la mezcla de ésteres. En la Figura 1 se representa la temperatura de gelificación de plastisoles frente a la correspondiente volatilidad de láminas que contienen la misma mezcla de ésteres para mezclas de ésteres según la invención con diferente distribución cuantitativa de los ésteres contenidos. De esta figura se desprende que los productos (plastisoles, o bien láminas) de diferentes mezclas según la invención presentan temperaturas de gelificación y volatilidades que se desvían entre sí, y el especialista puede seleccionar la composición apropiada de una mezcla de ésteres según la temperatura de gelificación y la volatilidad requerida para la elaboración y/o la aplicación. Esto se considera para otras propiedades, como por ejemplo la compatibilidad, determinable, entre otros, por medio del ensayo descrito en la parte experimental, de mezclas de ésteres con polímeros, la dureza Shore que describe la eficiencia del plastificante, la modificación de la viscosidad de un correspondiente plastisol tras almacenaje o la modificación de masa de un correspondiente plastisol en el caso de almacenaje en agua. El procedimiento según la invención posibilita al especialista producir selectivamente mezclas de ésteres con las propiedades deseadas, ya que la distribución cuantitativa de ésteres en la mezcla de ésteres se puede ajustar selectivamente por medio del procedimiento según la invención.

La mezcla de ésteres producida por medio del procedimiento según la invención se emplea preferentemente como plastificante o como un componente de una mezcla de varios compuestos plastificantes de polímeros, que se debe denominar igualmente mezcla de plastificantes en este caso.

Además se da a conocer el empleo de una mezcla de ésteres que se produjo conforme al procedimiento según la invención como plastificante para polímeros.

Los polímeros apropiados se seleccionan preferentemente a partir del grupo que está formado por cloruro de polivinilo (PVC), homo- o copolímeros a base de etileno, propileno, butadieno, acetato de vinilo, acrilato de glicidilo, metacrilato de glicidilo, acrilato de etilo, acrilato de butilo o metacrilato con restos alcoxi de alcoholes ramificados o no ramificados con uno a diez átomo(s) de carbono, acrilonitrilo u olefinas cíclicas, cloruro de polivinilideno (PVDC), poliácridatos, en especial metacrilato de polimetilo (PMMA), metacrilato de polialquilo (PAMA), poliureas, polímeros sililados, polímeros fluorados, en especial fluoruro de polivinilideno (PVDF), politetrafluoretileno (PTFE), acetato de polivinilo (PVAc), alcohol polivinílico (PVA), polivinilacetales, en especial polivinilbutiral (PVB), polímeros de poliestireno, en especial poliestireno (PS), poliestireno expandible (EPS), acrilonitrilo-estireno-acrilato (ASA), estirenoacrilonitrilo (SAN), acrilonitrilo-butadieno-estireno (ABS), copolímero de estireno-anhídrido de ácido maleico (SMA), copolímero de estireno-ácido metacrílico, poliolefinas, en especial polietileno (PE) o polipropileno (PP), poliolefinas termoplásticas (TPO), polietileno-acetato de vinilo (EVA), policarbonatos, tereftalato de polietileno (PET), tereftalato de polibutileno (PBT), polioximetileno (POM), poliamida (PA), polietilenglicol (PEG), poliuretano (PU), poliuretano termoplástico (TPU), polisulfuros (PSu), biopolímeros, en especial ácido poliláctico (PLA), polihidroxibutiral (PHB), ácido polihidroxivalérico (PHV), poliéster, almidón, celulosa y derivados de celulosa, en especial nitrocelulosa (NC), etilcelulosa (EC), acetato de celulosa (CA), acetato/butirato de celulosa (CAB), goma y silicona.

Son polímeros preferentes cloruro de polivinilo, copolímeros de cloruro de vinilo con acetato de vinilo o con acrilato de butilo, metacrilato de polialquilo (PAMA), polivinilbutiral (PVB), poliuretano, polisulfuros, ácido poliláctico (PLA), polihidroxibutiral (PHB) y nitrocelulosa.

Es especialmente preferente el empleo de una mezcla de ésteres, que se produjo conforme al procedimiento según la invención, como plastificante para PVC.

La mezcla de ésteres se emplea preferentemente como plastificante en pegamentos, masas de sellado, masas de revestimiento, esmaltes, pinturas, plastisoles, espumas, cueros sintéticos, revestimientos para suelos (por ejemplo capa cubriente), membranas impermeabilizantes, protección de bajos, revestimientos de tejido, cables, aislamiento de cables, tubos flexibles, artículos de extrusión, láminas, en interiores de automóviles, en papeles pintados, tintas, juguetes, láminas de contacto, envases de productos alimenticios o artículos medicinales, a modo de ejemplo tubos flexibles o bolsas de sangre.

Además se da a conocer un agente que contiene una mezcla de ésteres que se produjo conforme al procedimiento según la invención, así como uno o varios polímeros del grupo que se forma por cloruro de polivinilo, copolímeros de cloruro de vinilo con acetato de vinilo o con acrilato de butilo, metacrilato de polialquilo (PAMA), polivinilbutiral (PVB), poliuretano, polisulfuros, ácido poliláctico (PLA), polihidroxitbutiral (PHB) y nitrocelulosa.

- 5 Respecto a 100 partes en masa de polímero, los agentes preferentes contienen de 5 a 200, preferentemente de 10 a 150 partes en masa de plastificante.

Es preferente el empleo de la mezcla de ésteres según la invención como plastificante para cloruro de polivinilo y, de modo correspondiente, son especialmente preferentes agentes que contienen la mezcla de ésteres según la invención y PVC.

- 10 El polímero es preferentemente un PVC en suspensión, masa, microsuspensión o emulsión.

Además de la mezcla de ésteres según la invención, los agentes preferentes según la invención pueden contener al menos otro compuesto plastificante de polímeros, es decir, un plastificante ulterior. Se presenta una forma especialmente preferente de realización del agente según la invención si este contiene menos de un 5 % en masa y en especial menos de un 0,5 % en masa de compuestos que contienen ftalato. Los demás plastificantes se seleccionan preferentemente a partir del grupo de adipatos, benzoatos, a modo de ejemplo monobenzoatos o dibenzoatos de glicol, hidrocarburos clorados, citratos, ciclohexanodicarboxilatos, ésteres de ácidos grasos epoxidados, aceites vegetales epoxidados, glicéridos epoxidados acilados, dicarboxilatos de furano, fosfatos, ftalatos (preferentemente en cantidades lo más reducidas posible), succinatos, sulfonamidas, sulfonatos, tereftalatos, trimelitatos o ésteres oligómeros o polímeros a base de ácido adípico, succínico o sebácico. Son especialmente preferentes benzoatos de alquilo, adipatos de dialquilo, ésteres de glicerina, citratos de trialquilo, citratos de trialquilo acilados, trimelitatos de trialquilo, dibenzoatos de glicol, tereftalatos de dialquilo, ésteres de ácido furanodicarboxílico, dialcanoilésteres de dianhidrohexitoles (por ejemplo isosorbita) y dialquilésteres de ácido 1,2-, 1,3- o 1,4-ciclohexanodicarboxílico.

- 25 En una forma de realización, además de la mezcla de ésteres según la invención, el agente según la invención contiene menos de un 20 % en masa, menos de un 10 % en masa, o no contiene plastificante adicional, basándose los % en masa en la masa total de agente.

Además del polímero o una mezcla de varios polímeros y la mezcla de ésteres según la invención, los agentes según la invención, los agentes según la invención contienen uno o varios aditivos del grupo de termoestabilizadores, cargas, pigmentos, agentes propulsores, biocidas, estabilizadores UV y solares, coestabilizadores, antioxidantes, reguladores de la viscosidad, agentes de ventilación, agentes adhesivos, agentes deslizantes y colorantes.

Los agentes según la invención se pueden emplear en pegamentos, masas de sellado, masas de revestimiento, esmaltes, pinturas, plastisoles, espumas, cueros sintéticos, revestimientos para suelos (por ejemplo capa cubriente), membranas impermeabilizantes, protección de bajos, revestimientos de tejido, cables, aislamiento de cables, tubos flexibles, artículos de extrusión, láminas, en interiores de automóviles, en papeles pintados, tintas, juguetes, láminas de contacto, envases de productos alimenticios o artículos medicinales, a modo de ejemplo tubos flexibles o bolsas de sangre.

Parte experimental:

Intervalo de ebullición de los alcoholes:

- 40 Los alcoholes empleados en los ejemplos, o bien para la síntesis de los ésteres empleados en los ejemplos presentaban los siguientes intervalos de ebullición: isononanol (Evonik Industries AG, pureza >99%): 205 a 215 °C a 1013 hPa; isopentanol (mezcla de n-pentanol (Sigma Aldrich, pureza >99 %) y 2-metilbutanol (Sigma Aldrich, pureza >99 %) en proporción molar 1:1): 129 a 138 °C a 1013 hPa.

Índice de ácido:

- 45 El índice de ácido se determinó en ajuste a la norma DIN EN ISO 2114.

Análisis por GC:

El análisis por GC se efectuó con los siguientes parámetros:

Columna capilar: 30 m DB5; 0,25 mm ID; película de 0,25 µm

Gas soporte: helio

Presión previa de columna: 80 kPa

Disociación: aprox. 23,8 ml/min

5 Programa de temperatura de horno (tiempo: 51 min): 50°C (durante 1 min), calentamiento con 7,5°C/min a 350 °C (se mantiene la temperatura durante 1 min)

Inyector: 350 °C

Detector (FID): 400 °C

Volumen de inyección: 1,0 µl

10 La identificación de los componentes en el cromatograma de la muestra se efectuó por medio de una disolución comparativa de ésteres relevantes. A continuación se efectuó una normalización de las señales en el cromatograma de la muestra a un 100 % en superficie. Las proporciones cuantitativas de sustancia se determinaron en aproximación suficiente a partir de las proporciones de superficie de las señales individuales.

15 La pureza se determinó a través de la proporción de señales de producto en las superficies totales en el cromatograma.

Producción de los tereftalatos DPT y DINT utilizados en los ejemplos 1-3

a) Producción de tereftalato de diisopentilo (DPT)

20 Se dispusieron 970 g (5 moles) de tereftalato de dimetilo (Sigma Aldrich, pureza >99%) en una instalación de transesterificación constituida por un matraz de agitación de 4 l con agitador, tubo de inmersión, termómetro y columna de anillos Raschig de 20 cm, con condensador superpuesto, y se suspendieron en 1102 g (12,5 moles) de isopentanol. La instalación se lavó al menos una hora con nitrógeno (6 l/h) a través del tubo de inmersión. A continuación se añadió un 0,25 % en peso de titanato de tetra-n-butilo (Sigma Aldrich, pureza >97 %), referido a la masa de tereftalato. La mezcla de reacción se calentó lentamente bajo agitación. El comienzo de reacción se daba a aproximadamente 125°C de temperatura de cola y aproximadamente 62°C de temperatura de cabeza. A partir de este momento se produjo metanol, que se eliminó continuamente de la reacción a través de la cabeza de destilación. El producto se calentó ulteriormente hasta una temperatura de cola de 180°C. Al aumentar la temperatura de cola por encima de 65°C no se recogió destilado. En el transcurso de la transesterificación se produjeron aproximadamente 320 g de metanol (10 moles). El tiempo de reacción ascendía aproximadamente a 4 h. A partir del comienzo de reacción a aproximadamente 125°C se tomaron muestras cada hora, y se analizaron las mismas mediante cromatografía de gases. Tan pronto en el análisis por GC se podía identificar menos de un 0,5 % en superficie de tereftalato de metil(pentilo) se separó destilado adicional por destilación evacuándose la carga con calefacción desconectada desde presión ambiental hasta vacío máximo (aprox. 1 mbar). La temperatura de cola se mantuvo a 160°C y el destilado producido se absorbió completamente. A continuación se incorporó el matraz de reacción a un puente Claisen con avance de vacío. El matraz se equipó también con tubo de inmersión y termómetro. Del contenido del matraz se determinó el índice de ácido. Correspondientemente al resultado, el medio de reacción se neutralizó mediante adición de la cantidad estequiométrica triple de base (disolución acuosa de NaOH al 10 %), y se agitó bajo introducción de nitrógeno (6 l/h) a 80 °C durante 15 min. A continuación se evacuó la carga lentamente a presión ambiental hasta aproximadamente 1 mbar, tras lo cual se calentó a 120°C y se separaron componentes volátiles residuales a temperatura constante con ayuda de un conducto de introducción de nitrógeno. La corriente de nitrógeno se ajustó de modo que la presión no sobrepasara 20 mbar. Tan pronto el contenido en alcohol residual era menor que un 0,025 % en superficie correspondientemente al análisis por GC, se desconectó la calefacción y se enfrió a 80°C bajo vacío e introducción de nitrógeno.

45 Tras enfriamiento se filtró el producto crudo a través de un embudo Büchner con papel filtrante y torta de filtración prensada previamente a partir del agente auxiliar filtrante (perlita tipo D14) por medio de vacío en una botella de succión.

Se obtuvieron 1440 g de tereftalato de diisopentilo (DPT) con una pureza de un 99,74 % en superficie (según análisis por GC). El DPT se empleó en el siguiente ejemplo 1.

b) Producción de tereftalato de diisononilo (DINT)

Se dispusieron 776 g (4 moles) de tereftalato de dimetilo (Sigma Aldrich, pureza >99%) en una instalación de transesterificación constituida por un matraz de agitación de 4 l con agitador, tubo de inmersión, termómetro y columna de anillos Raschig de 20 cm, con condensador superpuesto, y se suspendieron en 1440 g (10 moles) de isopentanol. La instalación se lavó al menos una hora con nitrógeno (6 l/h) a través del tubo de inmersión. A continuación se añadió un 0,06 % en peso de titanato de tetra-n-butilo (Sigma Aldrich, pureza >97 %), referido a la masa de tereftalato. La mezcla de reacción se calentó lentamente bajo agitación. El comienzo de reacción se daba a aproximadamente 155°C de temperatura de cola y aproximadamente 62°C de temperatura de cabeza. A partir de este momento se produjo metanol, que se eliminó continuamente de la reacción a través de la cabeza de destilación bajo ligero reflujo. Al aumentar la temperatura de cabeza por encima de 65°C no se recogió destilado. La mezcla de sustancias se calentó ulteriormente hasta una temperatura de 240°C. A partir de 240°C de temperatura de cola se aplicó vacío gradualmente bajo mantenimiento de reflujo. En este caso, la temperatura de cola descendió lentamente con reducción de presión. En el transcurso de la transesterificación se produjeron aproximadamente 256 g de metanol (8 moles). El tiempo de reacción ascendía aproximadamente a 4 horas. Una vez alcanzado el comienzo de la reacción a aproximadamente 125°C se tomaron muestras cada hora, y se analizaron las mismas mediante cromatografía de gases. Tan pronto en el análisis por GC se podía identificar menos de un 0,5 % de metil(isononil)éster, se enfrió el contenido del matraz de reacción a 80°C mediante introducción de nitrógeno, y se incorporó el mismo a un puente Claisen con distribuidor de vacío. El matraz se equipó además con tubo de inmersión con embudo de goteo superpuesto y termómetro. Para la destilación de alcohol excedente se evacuó la carga lentamente con calefacción desconectada desde presión ambiental hasta vacío máximo (aprox. 1 mbar). Después se desconectó la calefacción y se recogió completamente a 190°C el destilado producido. El producto crudo se enfrió a 80°C mediante introducción de nitrógeno y mediante desconexión de la calefacción. Del contenido del matraz se determinó el índice de ácido. Correspondientemente al resultado, el medio de reacción se neutralizó mediante adición gota a gota lenta de la cantidad estequiométrica triple de base (disolución acuosa de NaOH al 10 %), y se agitó bajo introducción de nitrógeno (6 l/h) a 80 °C durante 15 min. A continuación se aplicó vacío gradualmente y se evacuó a aproximadamente 1 mbar. Después se calentó la carga a 180°C y seguidamente se descargó el alcohol residual remanente mediante una destilación de vapor de agua a temperatura constante bajo vacío máximo. A tal efecto se añadió gota a gota un 5 % en peso de agua, referido a la cantidad de ésteres crudos, a través del tubo de inmersión. A continuación se desconectó la calefacción y se enfrió bajo vacío y adición gota a gota de agua. A 130°C se desconectó el agua. La carga se secó ahora hasta a < 100°C bajo vacío y se enfrió. El éster se filtró a través de un embudo Büchner con papel filtrante y torta de filtración prensada previamente a partir de agente auxiliar filtrante (perlita tipo D14) por medio de vacío en una botella de succión.

Se obtuvieron 1630 g de tereftalato de diisononilo (DINT) con una pureza mayor que un 99,5 % en superficie (según análisis por GC). El DINT se empleó en el siguiente ejemplo 2.

Ejemplo 1 (según la invención):

Transesterificación de tereftalato de diisopentilo con isononanol

Se dispusieron 1697 g (5,5 moles) de tereftalato de diisopentilo (DPT) en una instalación de transesterificación constituida por un matraz de agitación de 4 l con agitador, tubo de inmersión, termómetro y columna de anillos Raschig de 20 cm con condensador superpuesto, y se disolvieron en 1025 g (7,1 moles) de isononanol. La instalación se lavó al menos una hora con nitrógeno (6 l/h) a través del tubo de inmersión. A continuación se añadió un 0,25 % en peso de titanato de tetra-n-butilo (Sigma Aldrich, pureza >97 %), referido a la masa de tereftalato. La mezcla de reacción se calentó lentamente bajo agitación. El comienzo de reacción se daba a aproximadamente 125°C de temperatura de cola. La mezcla se calentó a ebullición durante 4 h. En el caso de aumento brusco de la temperatura de cola se interrumpió la destilación mediante cierre del grifo de descarga, y se dejó la reacción a reflujo hasta el ajuste de una temperatura de ebullición estable. Durante la reacción, la temperatura de cola aumento a 202°C. En el transcurso de la reacción se produjeron 620 g de C₅-alcoholes (7,0 moles) como destilado. Durante la reacción se prepararon cromatogramas de GC cada hora. Tan pronto en éstos se determinó un contenido residual en isononanol de menos de un 0,5 % en superficie, referido a la superficie total de todos los tereftalatos, se enfrió a aproximadamente 80°C mediante introducción de nitrógeno y desconexión de la calefacción. Del contenido del matraz se determinó el índice de ácido. Correspondientemente al resultado se neutralizó el medio de reacción mediante adición de la cantidad estequiométrica triple de base (disolución acuosa de NaOH al 10 %). Se añadió al producto crudo un 1 % en peso de carbón activo (Norit® CAP Super de la firma Norit (BET 1800 m²/g)), y se agitó bajo introducción de nitrógeno (6 l/h) a 80 °C 15 min. A continuación se evacuó la carga lentamente desde presión ambiental hasta aproximadamente 1 mbar, tras lo cual se calentó a aproximadamente 120°C y se separaron componentes volátiles residuales a temperatura ambiente con ayuda de un conducto de introducción de nitrógeno.

5 La corriente de nitrógeno se ajustó de modo que la presión no superara 20 mbar. Tan pronto el contenido en alcohol residual era menor que un 0,025 % en superficie correspondientemente al análisis por GC se desconectó la calefacción y se enfrió a 80°C bajo vacío e introducción de nitrógeno. A esta temperatura se filtró el producto crudo a través de un embudo Büchner con papel filtrante y torta de filtración prensada previamente a partir del agente auxiliar filtrante (perlita tipo D14) por medio de vacío en una botella de succión. En el filtrado se llevó a cabo un análisis por GC, por medio del cual se analizó la pureza (R) y la composición del producto (tereftalato de diisopentilo (C₅/C₅): tereftalato de isopentil(isononilo) (C₅/C₉): tereftalato de diisononilo (C₉/C₉)).

Se obtuvieron 2102 g de mezcla de ésteres 1 elaborada.

Tabla 2: valores medidos y calculados respecto al ejemplo 1

Cantidad de sustancia tereftalato de diisopentilo → Cantidad de sustancia equivalente R ¹ (C ₅)	5,5 moles 11,0 moles
Cantidad de sustancia isononanol → Cantidad de sustancia equivalente R ² (C ₉)	7,1 moles
Proporción cuantitativa empleada equivalente R ¹ - respecto a a equivalente R ² (C ₅ : C ₉)	11,0 : 7,1 correspondiente a 2,0 : 1,3
Valores previstos estadísticos para incorporación completa de C ₉ : (C ₅ /C ₅) : (C ₅ /C ₉) : (C ₉ /C ₉)	12 : 46 : 42 (proporción C ₅ prevista: 35 %)
Composición según GC (C ₅ /C ₅) : (C ₅ /C ₉) : (C ₉ /C ₉)	11 : 45 : 44 (proporción C ₅ : 34 %) desviación: 12-11 + 46-45 + 42-44 = 4
Pureza	> 99,9 %

10

Ejemplo 2 (según la invención):

Transesterificación de tereftalato de diisopentilo con isononanol (proporciones cuantitativas adicionales R¹:R²)

Mediante reacción de tereftalato de diisopentilo con isononanol según la prescripción explicada en el ejemplo 1 se pueden producir las mezclas de ésteres 2 a 4 según la invención.

15

Tabla 3: producción de otras mezclas de ésteres según la invención

Mezcla de ésteres	Proporción cuantitativa empleada equivalente R ¹ respecto a equivalente R ² (C ₅ : C ₉)	Composición según GC (C ₅ /C ₅) : (C ₅ /C ₉) : (C ₉ /C ₉)
2	2,0 : 1,7	3 : 27 : 70
3	2,0 : 1,0	24 : 51 : 25
4	2,0 : 0,7	44 : 45 : 11

Ejemplo 3 (ejemplo comparativo):

Transesterificación de tereftalato de diisononilo con isopentanol

- 5 Se cargó una instalación de transesterificación constituida por un matraz de agitación con agitador, tubo de inmersión, termómetro y columna de anillos Raschig de 20 cm, con condensador superpuesto, con 220 g (2,5 moles) de isopentanol y 836 g (2,0 moles) de tereftalato de diisononilo (DINT), antes de lavar la instalación al menos una hora con 6 l de N₂/h a través del tubo de inmersión. A continuación se añadió un 0,25 % en peso de titanato de tetra-
- 10 n-butilo (Sigma Aldrich, pureza >97 %), referida a la masa de tereftalato. A continuación se calentó la mezcla durante 6 a ebullición. La temperatura de cola aumentó de 170°C a 193°C durante la reacción. En el transcurso de la reacción se retiró el destilado. Después de 6 horas se aplicó vacío gradualmente (aprox. 1 mbar), y se calentó hasta una temperatura de cola de 200°C, destilándose 202 g de destilado antes de enfriar el contenido del matraz mediante introducción de nitrógeno hasta aproximadamente 80°C con calefacción desconectada. El matraz de
- 15 reacción se incorporó a continuación a un puente de Claisen con avance de vacío. Además se equipó el matraz de tubo de inmersión y termómetro. Del contenido del matraz se determinó el índice de ácido. Correspondientemente al resultado, el medio de reacción se neutralizó mediante adición de la cantidad estequiométrica triple de base (disolución acuosa de NaOH al 10 %) y se agitó bajo introducción de nitrógeno (6 l/h) a 80 °C durante 15 min. A continuación se evacuó la carga lentamente desde presión ambiental hasta aprox. 1 mbar, tras lo cual se calentó a
- 20 aprox. 120°C y se separaron componentes volátiles residuales a temperatura constante con ayuda de una introducción de nitrógeno. La corriente de nitrógeno se ajustó de modo que la presión no sobrepasara 20 mbar. Tan pronto el contenido en alcohol residual correspondientemente al análisis por GC era menor que un 0,025 % en superficie se desconectó la calefacción y se enfrió a 80°C bajo vacío e introducción de nitrógeno. A esta temperatura se filtró el producto a través de un embudo Büchner con papel filtrante y torta de filtración prensada previamente a partir del agente auxiliar filtrante (perlita tipo D14) por medio de vacío en una botella de succión. En el filtrato se lleva
- 25 a cabo un análisis por GC, por medio del cual se analizó la pureza (R) y la composición del producto (tereftalato de diisopentilo (C₅/C₅): tereftalato de isopentil(isononilo) (C₅/C₉): tereftalato de diisononilo (C₉/C₉)).

Se obtuvieron 846 g de mezcla de ésteres elaborada 5.

Tabla 4: valores medidos y calculados respecto al ejemplo 2

Cantidad de sustancia tereftalato de diisononilo	2,0 moles
→ Cantidad de sustancia equivalente R ² (C ₉)	4,0 moles
Cantidad de sustancia isopentanol	
→ Cantidad de sustancia equivalente R ¹ (C ₅)	2,5 moles
Proporción cuantitativa empleada equivalente R ² respecto a equivalente R ¹ (C ₉ : C ₅)	4,0 : 2,5 correspondiente a 2,0 : 1,25

ES 2 686 726 T3

Valores previstos estadísticos para incorporación completa de C ₅ : (C ₅ /C ₅) : (C ₅ /C ₉) : (C ₉ /C ₉)	42 : 46 : 12 (proporción C ₅ esperada: 65 %)
Valores previstos estadísticos para 0 % de incorporación de C ₅ : (C ₅ /C ₅) : (C ₅ /C ₉) : (C ₉ /C ₉)	0 : 0 : 100 (proporción C ₅ esperada: 0 %)
Composición según GC (C ₅ /C ₅) : (C ₅ /C ₉) : (C ₉ /C ₉)	1 : 21 : 78 (proporción C ₅ : 11 %) Desviación: 42-1 + 46-21 + 12-78 = 132, o bien 0-1 + 0-21 + 100-78 = 44
R (pureza)	> 99,9%

Ejemplo 4:

Producción de plastisoles de las mezclas de ésteres según la invención

- 5 Se produjeron plastisoles de PVC, como se emplean, a modo de ejemplo, para la fabricación de películas protectoras para revestimientos de suelos. Los datos en las recetas de plastisol se dan en proporciones máxicas respectivamente. Las recetas de las composiciones de polímero se enumeran en la tabla 5.

Tabla 5: receta de plastisol

	P1	P2	P3	P4
PVC (Vestolit B 7021 - Ultra; firma Vestolit)	100	100	100	100
Mezcla de ésteres 1 (11:45:44)	50			
Mezcla de ésteres 2 (3:27:70)		50		
Mezcla de ésteres 3 (24:51:25)			50	
Mezcla de ésteres 4 (44:45:11)				50
Aceite de hablas de soja epoxidado como coestabilizador (Drapex 39, firma Galata)	3	3	3	3
Termoestabilizador a base de Ca/Zn (Mark CZ 149, firma Galata)	2	2	2	2
Datos en phr (phr = parts per hundred parts resin); P: plastisol				

- 10 Las mezclas de ésteres se temperaron a 25°C antes de la adición. En primer lugar se pesaron los componentes líquidos y después los componentes pulverulentos en un vaso de PE. Manualmente se agitó la mezcla con una espátula de pomada, de modo que ya no estaba presente más polvo no humectado. El vaso de mezclado se fijó entonces en el dispositivo de sujeción de un agitador disolvedor. Antes de la inmersión del agitador en la mezcla se ajustó el índice de revoluciones a 1800 revoluciones por minuto. Tras la desconexión del agitador se agitó hasta que la temperatura en el indicador digital del termosensor alcanzó 30,0°C. De este modo se aseguró que la
- 15 homogeneización de plastisol se obtuvo con un aporte de energía definido. Después se temperó el plastisol inmediatamente a 25,0°C en una cámara climática para otras investigaciones.

Ejemplo 5:

Temperatura de gelificación de los plastisoles 1 a 4 (P1-P4)

5 La investigación del comportamiento de gelificación de los plastisoles se efectuó con un Physica MCR 101 en modo de oscilación con un sistema de medición placa-placa (PP25), que se accionó mediante control de tensión de cizallamiento. Se conectó al aparato una cubierta de temperado adicional para obtener una distribución de calor homogénea y una temperatura de muestra uniforme.

Se ajustaron los siguiente parámetros:

Modo:	Gradiente de temperatura	
	Temperatura inicial:	25 °C
	Temperatura final:	180 °C
	Tasa de calefacción/refrigeración:	5 °C / min
	Frecuencia de oscilación:	4 - 0,1 Hz rampa logarítmica
	Frecuencia angular omega:	10 1 / s
	Número de puntos de medición:	63
	Tiempo de puntos de medición:	0,5 min
	Ajuste de ranura automático F :	0 N
	Tiempo de punto de medida constante	
	Ancho de ranura	0,5 mm

Puesta en práctica de la medición:

10 En la placa del sistema de medición inferior se aplicaron con la espátula algunos gramos de plastisol a medir sin burbujas de aire. En este caso se aseguró que algo de plastisol pudiera sobresalir uniformemente del sistema de medición tras el ajuste del sistema de medición (no más de 6 mm de perímetro). A continuación se posicionó la cubierta de temperado sobre la muestra y se inició la medición. Se determinó la denominada viscosidad compleja de plastisol tras 24 h (almacenaje de plastisol a 25°C en una cámara de temperado de la firma Memmert) en
15 dependencia de la temperatura.

Se consideró como medida de la gelificación un claro aumento de la viscosidad compleja. Por lo tanto, como valor comparativo se empleó la temperatura al alcanzar una viscosidad de plastisol de 1000 Pa.s.

Tabla 6: gelificación de plastisoles 1 a 4 después de 24 h, temperatura en°C al alcanzar una viscosidad de plastisol de 10³ Pa·s (abreviado: temperatura de gelificación)

	Temperatura de gelificación [°C]
DINT (0:0:100)	109
P1 (11:45:44)	83
P2 (3:27:70)	92
P3 (24:51:25)	80
P4 (44:45:11)	76
DPT (100:0:0)	70
P: plastisol	

5 En la Figura 1 se representa la temperatura de gelificación de plastisol de la tabla 6 frente a la correspondiente volatilidad de la lámina que contiene la misma mezcla de ésteres (del ejemplo 7, tabla 7) para las mezclas de ésteres 1 a 4 según la invención.

Ejemplo 6:

Producción de láminas de las mezclas de ésteres según la invención

Los plastisoles producidos en el ejemplo 4 se elaboraron respectivamente para dar láminas de 1 mm de grosor.

10 A tal efecto se cortó en primer lugar papel antiadhesivo de brillo elevado (firma Sappi, Italia) en un tamaño de 30 x 44 cm, y se introdujo en el bastidor de sujeción de la instalación de extensión LTSV para el horno Mathis. Después se colocó el bastidor de sujeción en los marcos guía, se ajustó el horno Mathis (tipo LTF) a 200°C, y se calentó previamente el bastidor 15 segundos una vez alcanzada esta temperatura. Después se colocó la espátula en el dispositivo de sujeción y, a través de ensayos previos, se ajustó la ranura de espátula de modo que el grosor de lámina ascendía a 1 mm (+/- 0,05 mm) una vez concluida la gelificación. En el borde superior del papel se colocó una tira adhesiva para capturar pasta excedente. Después se aplicó la pasta en la espátula y se extendió la misma sobre el papel antiadhesivo sujeto mediante extensión de los marcos guía con la espátula (aprox. 3 m/min de velocidad). Después se extrajo la espátula y se retiró la cinta adhesiva con la pasta excedente. A continuación se bajó el cilindro de fusión y se introdujo el bastidor de sujeción en el horno. Tras la gelificación (2 minutos a 200°C) se extrajo de nuevo el bastidor del horno, y se retiró la lámina del papel tras la refrigeración.

20 De las láminas se troquelaron 3 círculos de 10 cm² por receta a analizar. Adicionalmente, los círculos se cortaron radialmente con las tijeras (2 cortes a 5 mm). Los círculos se climatizaron durante media hora en el desecador (relleno con perlas de secado KC naranja), y a continuación se pesó.

Ejemplo 7:

Pérdida de masa en el caso de almacenaje en carbón activo en las láminas 1 - 4 (F1 - F4)

25 Las latas (1 L, forma elevada) se dotaron de un orificio en la tapa para que pudiera tener lugar un intercambio de presión. El fondo de las latas se cubrió con 120 mL de carbón activo. El carbón activo empleado en este ensayo (Nº. 774408 de la firma Roth) se secó previamente en una cápsula de evaporación durante 6 horas en la cámara de secado a 100 +/-1 °C, y se empleó tras una breve refrigeración. Sobre el carbón activo se colocó de manera centrada el primer círculo de muestra. Se añadieron otros 120 mL de carbón activo al círculo de muestra. En total se

cargaron las latas por capas con 480 mL de carbón activo y 3 círculos de muestra. La tapa de las latas se colocó sobre las latas sin presión.

- 5 Las latas rellenas se almacenaron a 100 ± 1 °C durante 3 días en la cámara de temperado. Tras el almacenaje se eliminó el carbón activo de los círculos por medio de un pincel de análisis, se almacenaron los círculos 30 minutos en un desecador para la refrigeración, y a continuación se pesaron los mismos.

Tras la pesada, los círculos de muestra se apilaron de nuevo con carbón activo en las latas. A tal efecto se aseguró que los círculos de muestra se asignaron de nuevo al mismo carbón activo y a la misma lata. Las latas se colocaron de nuevo en la cámara de temperado. Después de un total de 7 días se pesaron de nuevo las latas como ya se ha descrito.

- 10 Se calculó la modificación de masa porcentual de cada círculo de muestras y se estimó el valor medio a través de 3 círculos por cada receta.

Tabla 7: pérdida de masa en el caso de almacenaje en carbón activo en % en masa (volatilidad)

	Volatilidad [% en masa]	
	3 días	7 días
DINT	4,0	5,4
F1 (11:45:44)	6,2	10,8
F2 (3:27:70)	4,9	8,2
F3 (24:51:25)	9,3	15,3
F4 (44:45:11)	13,9	20,8
DPT	20,5	26,2
F: lámina		

- 15 En la Figura 1 se representa la temperatura de gelificación de plastisol de la tabla 6 del ejemplo 5 frente a la correspondiente volatilidad de la lámina que contiene la misma mezcla de ésteres (de la tabla 7) para las mezclas de ésteres 1 a 4 según la invención.

REIVINDICACIONES

- 5 1.- Procedimiento para la producción de una mezcla de ésteres que comprende los ésteres $A(\text{COOR}^1)(\text{COOR}^1)_x$, $A(\text{COOR}^1)(\text{COOR}^2)_x$, $A(\text{COOR}^2)(\text{COOR}^1)_x$ y $A(\text{COOR}^2)(\text{COOR}^2)_x$, en el que el éster $A(\text{COOR}^1)(\text{COOR}^1)_x$ se hace reaccionar con menos de 1 equivalente molar, referido al número de sus funciones éster, de alcohol R^2OH en presencia de un catalizador, y en este caso se calienta a ebullición, presentando el alcohol R^1OH un punto de ebullición a una presión determinada más bajo que el alcohol R^2OH a la misma presión, y eliminándose del recipiente de reacción durante el procedimiento más de un 90 % en moles de R^1OH que se forma en el transcurso del procedimiento, antes de destruir el catalizador, y
- A representa un resto aromático, alicíclico o alifático,
- 10 x es 1 o 2, y
- R^1 y R^2 , independientemente entre sí, representan restos arilo sustituidos o no sustituidos o restos alquilo lineales o ramificados, sustituidos o no sustituidos, con 3 a 20 átomos de carbono.
- 15 2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por que se trata de una mezcla de ésteres de ácido ftálico, de ácido tereftálico, de ácido isoftálico, de ácido 1,2-, 1,3- o 1,4-ciclohexanodicarboxílico, de ácido adípico, de ácido sebáico, de ácido maleico, de ácido succínico, de ácido furanodicarboxílico o de ácido cítrico.
- 3.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 o 2, caracterizado por que R^1 y R^2 , independientemente entre sí, se seleccionan a partir de restos alquilo que contienen 3 a 20 átomos de carbono.
- 20 4.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado por que R^1 y R^2 , independientemente entre sí, se seleccionan a partir de restos propilo, butilo, terc-butilo, isobutilo, 2-metilbutilo, 3-metilbutilo, n-pentilo, isopentilo, hexilo, heptilo, isoheptilo, octilo, isoctilo, 2-etilhexilo, nonilo, n-nonilo, isononilo, decilo, isodecilo, 2-propilheptilo, undecilo y tridecilo.
- 5.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado por que los puntos de ebullición de los alcoholes R^1OH y R^2OH se diferencian al menos en 10°C .
- 25 6.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado por que se hace reaccionar $A(\text{COOR}^1)(\text{COOR}^1)_x$ con menos de 0,98 equivalentes molares, referido al número de sus funciones éster, de alcohol R^2OH .
- 7.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 6, caracterizado por que se hace reaccionar $A(\text{COOR}^1)(\text{COOR}^1)_x$ con más de 0,05 equivalentes molares, referido al número de sus funciones éster, de alcohol R^2OH .
- 30 8.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 7, caracterizado por que se pone a disposición una mezcla de ésteres en la que la proporción molar de ésteres $A(\text{COOR}^1)(\text{COOR}^1)_x$, $A(\text{COOR}^1)(\text{COOR}^2)_x$, $A(\text{COOR}^2)(\text{COOR}^1)_x$ y $A(\text{COOR}^2)(\text{COOR}^2)_x$ para $x = 1$ se desvía en menos de 15 puntos del valor previsto determinado estadísticamente, que se produce al partir de una incorporación completa de restos alcohol OR^2 , correspondiendo este valor de puntos a la suma de todos los valores de diferencias entre valor previsto estadístico y proporción molar efectiva de cada éster aislado en la mezcla de ésteres, para el caso de que la suma de proporciones molares de los ésteres citados anteriormente en la mezcla de ésteres se sume para dar 100.
- 35 9.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 7, caracterizado por que se pone a disposición una mezcla de ésteres en la que la proporción molar de ésteres $A(\text{COOR}^1)(\text{COOR}^1)_x$, $A(\text{COOR}^1)(\text{COOR}^2)_x$, $A(\text{COOR}^2)(\text{COOR}^1)_x$ y $A(\text{COOR}^2)(\text{COOR}^2)_x$ para $x = 2$ se desvía en menos de 25 puntos del valor previsto determinado estadísticamente, que se produce al partir de una incorporación completa de restos alcohol OR^2 , correspondiendo este valor de puntos a la suma de todos los valores de diferencias entre valor previsto estadístico y proporción molar efectiva de cada éster aislado en la mezcla de ésteres, para el caso de que la suma de proporciones molares de los ésteres citados anteriormente en la mezcla de ésteres se sume para dar 100.
- 40 10.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 9, caracterizado por que se trata de una mezcla de ésteres de ácido ftálico, de ácido tereftálico o de ácido isoftálico, y la mezcla de ésteres se hidrogena en un paso de procedimiento subsiguiente tras una elaboración opcional.
- 45

11.- Empleo de un procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 10 para el ajuste de propiedades relevantes para la elaboración y/o aplicación de una mezcla de ésteres mediante control de la distribución cuantitativa de los ésteres en la mezcla de ésteres.

Figura 1:

Representación de temperatura de gelificación frente a volatilidad para las mezclas de ésteres 1 a 4, tereftalato de diisopentilo y tereftalato de diisononilo (en los puntos de datos se indica la correspondientemente proporción molar de tereftalato de diisopentilo : tereftalato de isopentil(isononilo): tereftalato de diisononilo de la respectiva mezcla de ésteres)

