

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 759 099**

51 Int. Cl.:

**C07C 67/08** (2006.01)

**C07C 69/80** (2006.01)

**C07C 69/82** (2006.01)

**C08K 5/12** (2006.01)

12

## TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **30.10.2014 PCT/EP2014/073272**

87 Fecha y número de publicación internacional: **07.05.2015 WO15063189**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **30.10.2014 E 14793073 (9)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **28.08.2019 EP 3063122**

54 Título: **Procedimiento para la preparación de ésteres de ácidos carboxílicos y su uso como plastificante**

30 Prioridad:

**31.10.2013 EP 13191071**

**11.08.2014 EP 14180491**

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

**07.05.2020**

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**KALLER, MARTIN;  
KOCH, MICHAEL y  
BREITSCHIEDL, BORIS**

74 Agente/Representante:

**CARPINTERO LÓPEZ, Mario**

ES 2 759 099 T3

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

## DESCRIPCIÓN

Procedimiento para la preparación de ésteres de ácidos carboxílicos y su uso como plastificante

**Antecedente de la invención**

5 La presente invención se refiere a un procedimiento para la preparación de ésteres de ácidos carboxílicos mediante reacción de ácidos carboxílicos y/o anhídridos de ácidos carboxílicos con al menos un alcohol, elegido de entre alcanos con por lo menos 5 átomos de carbono, cicloalcanos y alcoxialcanos, en presencia de ácido metanosulfónico, en el que el ácido metanosulfónico exhibe un contenido de sulfato de máximo 50 ppm. Los ésteres de ácido carboxílico así obtenidos pueden ser usados como plastificante o en una composición plastificante para polímeros y elastómeros termoplásticos.

**10 Estado de la técnica**

Los ésteres de ácidos carboxílicos alifáticos y aromáticos con alcanos, cicloalcanos o alcoxialcanos han encontrado múltiple aplicación en la técnica. Por ejemplo encuentran amplia aplicación en resinas de laca y como componentes de agentes de recubrimiento, en los que se usan en especial los ésteres del ácido acético, ácido ftálico, ácido trimelítico, ácido tereftálico, ácido adípico, ácido sebácico o ácido maleico. Además son adecuados en especial como plastificantes o componentes de una composición plastificante para polímeros y elastómeros termoplásticos.

15 Los plastificantes son añadidos a múltiples plásticos, para alcanzar las propiedades deseadas de procesamiento o de aplicación, para hacer a estos más blandos, más flexibles y/o más maleables. En general, el uso de plastificantes sirve para desplazar la región termoplástica de plásticos hacia menores temperaturas, para obtener las propiedades elásticas deseadas en el intervalo de menores temperaturas de procesamiento y de uso. Aparte del cloruro de polivinilo (PVC), son polímeros termoplásticos importantes en los cuales encuentran aplicación usualmente los plastificantes, por ejemplo polivinilbutiral (PVB), homo- y copolímeros de estireno, poliácridatos, polisulfuros o poliuretanos termoplásticos (PU). Debido a su buena compatibilidad con PVC y otros polímeros, y sus ventajosas propiedades técnicas de aplicación, en el pasado se usaron como plastificantes frecuentemente diésteres de ácido ftálico con alcoholes de diferente estructura química, como por ejemplo dietilhexilftalato (DEHP). Puesto que sin embargo estos no están libres de duda desde el punto de vista toxicológico, en el último tiempo fueron reemplazados, en especial para ámbitos sensibles de aplicación como juguetes para niños, empaques para alimentos o artículos médicos, por otros plastificantes. Aquí son importantes en particular los ésteres de otros ácidos carboxílicos aromáticos, como del ácido tereftálico, ácido trimelítico y ácido benzoico.

20 Es conocida la preparación de ésteres de ácidos carboxílicos mediante reacción de ácidos carboxílicos con alcoholes. Esta reacción puede ser ejecutada por vía autocatalítica o catalítica, por ejemplo mediante ácidos Brønsted o ácidos Lewis. Tales procedimientos son descritos en Lorz et al., Phthalic Acid and Derivatives, Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 2007, páginas 131 - 180 (DOI: 10.1002/14356007.a20\_181.pub2). Para la esterificación autocatalítica, usualmente las temperaturas de reacción están en > 200 °C. Sin embargo, por regla general se alcanzan conversiones sólo parciales, de modo que es obligatoriamente necesario reciclar el ácido carboxílico remanente.

35 Independientemente del tipo de catálisis, siempre surge un equilibrio dependiente de la temperatura entre los materiales de carga (ácido carboxílico y alcohol) y los productos (éster y agua). La reacción de anhídridos internos de ácidos carboxílicos con alcoholes transcurre en dos etapas: la alcoholólisis del anhídrido hasta el monoéster transcurre por regla general de modo rápido y completo. La otra reacción del monoéster hasta el diéster con formación de agua de reacción es reversible y transcurre lentamente. Esta segunda etapa es la etapa determinante de la velocidad de la reacción. Para desplazar el equilibrio a favor del éster (o del éster completo para ácidos polibásicos), por regla general se usa un agente de arrastre, con cuya ayuda se elimina de la carga el agua de reacción. Cuando uno de los materiales de carga (alcohol o ácido carboxílico) tiene un punto de ebullición más bajo que el del éster formado y con el agua forma una brecha de miscibilidad, puede usarse un reactivo como agente de arrastre y después de la separación del agua, retornarlo nuevamente a la carga. Para la esterificación de ácidos carboxílicos alifáticos superiores, ácidos carboxílicos aromáticos o de ácidos carboxílicos di- o polibásicos, por regla general el agente de arrastre es el alcohol usado.

Los catalizadores típicos de esterificación para la preparación de ésteres de ácidos carboxílicos adecuados como plastificantes, son tetraalquiltitanatos.

50 El documento US 7.799.942 divulga por ejemplo un procedimiento para la preparación de diésteres del ácido tereftálico, como por ejemplo bis(2-etilhexil)tereftalato (DOTP), en el cual el ácido tereftálico y un alcohol C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub> son sometidos a una esterificación en presencia de un tetraalquiltitanato como catalizador, en el que el agua que surge durante la esterificación y una parte del alcohol son eliminados mediante conducción de un gas inerte a través de la zona de reacción, o con ayuda de una columna de destilación.

55 El uso de tetraalquiltitanatos como catalizadores está asociado con varias desventajas. Así, para la eliminación del catalizador, a la mezcla de reacción se añade una base, por ejemplo NaOH acuoso, y los productos resultantes de la hidrólisis son separados por filtración. Esta separación consume tiempo, de modo que se alcanzan sólo bajos rendimientos espacio-tiempo. Por regla general, es necesario un procesamiento adicional de la mezcla de reacción,

por ejemplo una destilación, para la eliminación del exceso de alcohol y/o un tratamiento con carbón activado para alcanzar números de color aceptables.

Además, en el estado de la técnica se describió también el uso de ácidos minerales y ácidos orgánicos fuertes, como ácido metanosulfónico y ácido p-toluenosulfónico, como catalizadores para la preparación de ésteres de ácidos carboxílicos. En Lorz et al., *Phthalic Acid and Derivatives*, Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 2007, páginas 131 - 180 (DOI: 10.1002/14356007.a20\_181.pub2) se enseña sin embargo que los catalizadores de ácidos Brönsted pueden ser usados sólo hasta una temperatura de 165 °C, puesto que de otro modo ocurren reacciones secundarias interferentes, que entre otras pueden conducir a la formación de olefinas por eliminación de agua de los alcoholes usados, y a la formación de productos secundarios fuertemente coloreados.

El documento WO 2010/076192 describe un procedimiento para la preparación de ésteres de ácidos carboxílicos, mediante reacción de un ácido carboxílico o un anhídrido de ácido carboxílico o una mezcla de ellos, con un alcohol en presencia de un catalizador de esterificación, en la cual el agua de reacción que surge en la esterificación es separada mediante destilación como azeótropo de alcohol-agua, con el vapor de escape. El vapor de escape es condensado por lo menos parcialmente, sometido a una separación de fases y la fase orgánica es retornada a sistema de reacción por lo menos parcialmente, en lo cual los componentes que tienen menor punto de ebullición al del alcohol usado en la esterificación son separados de la fase que retorna. Como catalizadores adecuados de esterificación se mencionan los más diversos catalizadores metálicos, así como ácidos minerales y ácidos orgánicos. Concretamente se describe la preparación continua de diisonnifalato y dipropilheptilftalato, en la cual como catalizador de esterificación se usa una mezcla de isopropil- y n-butiltitanato.

El documento JP 62267341 divulga un procedimiento para la preparación de ésteres de ácidos carboxílicos para el uso plastificantes, obtenibles mediante reacción de un ácido carboxílico con un alcohol en presencia de un ácido sulfónico como catalizador de esterificación. Al respecto, el producto crudo de esterificación es sometido a una purificación mediante adición de una base, por ejemplo CaO o MgO, y un adsorbente sólido, como por ejemplo carbón activado, tierra de infusorios o tierras activadas de blanqueo, para la reducción del número de ácido o el número de color.

El documento JP 1994157407 divulga un procedimiento para la preparación de ésteres de ácidos carboxílicos, mediante reacción de un ácido carboxílico con un alcohol en presencia de ácido metanosulfónico como catalizador de esterificación a una menor temperatura de reacción de 80 a 120 °C, en la que el agua de reacción es separada de la mezcla de reacción, de manera selectiva mediante uso de una membrana permeable al agua. Como ejemplo completo de realización se describe la preparación de bis(2-etilhexil)-ftalato.

El documento JP 1994122652 describe un procedimiento para la preparación de ésteres de ácidos carboxílicos mediante reacción de un ácido carboxílico o un anhídrido de ácido carboxílico con un alcohol en presencia de un ácido sulfónico como catalizador de esterificación, y una zeolita para la unión del agua de reacción formada durante la esterificación. Concretamente se describe la preparación de bis(2-etilhexil)-ftalato a partir de anhídrido ftálico y 2-etilhexanol a una temperatura de reacción de 100 °C en presencia de ácido metanosulfónico como catalizador, en la cual como agentes que ligan el agua se usan zeolita de sodio-A o zeolita HY.

El documento WO 2008/123928 describe un procedimiento para la preparación de di-(n-butil)-tereftalato a partir de ácido tereftálico y n-butanol, en el que la esterificación es ejecutada con un exceso molar de n-butanol de 1,25 a 4 veces, a presión normal y una temperatura de reacción entre 110 y 220 °C, usando un catalizador de esterificación. Concretamente, debido a la temperatura de ebullición del n-butanol, de 117 °C, este procedimiento es ejecutado preferiblemente a una temperatura de reacción de 115 a 150 °C (es decir esencialmente bajo reflujo), en lo cual como catalizador de esterificación se usa preferiblemente un ácido sulfónico o ácido sulfúrico. Durante la reacción se alimenta continuamente n-butanol a la zona de reacción. El agua que surge durante la reacción es descargada mediante destilación, como mezcla azeotrópica. En algunos de los ejemplos de realización se conduce nitrógeno a través de la mezcla de reacción, en lo cual sin embargo esta medida no tiene influencia positiva reconocible sobre el rendimiento, pureza o número de color del producto de esterificación obtenido.

El documento JP 2003160535 A describe un procedimiento para la preparación de ésteres insaturados dibásicos, en el cual reacciona un alcohol con un ácido carboxílico insaturado dibásico o un anhídrido de ácido carboxílico insaturado dibásico, en presencia y ausencia de un solvente orgánico y en presencia de ácido para-toluenosulfónico como catalizador de esterificación, a una temperatura de reacción en el intervalo de 40°C a 160°C y con alimentación de una corriente de nitrógeno al sistema de reacción, en lo cual se separa por destilación el agua de reacción como mezcla azeotrópica, junto con el alcohol y/o dado el caso junto con el solvente orgánico. Una vez terminada la reacción, se neutraliza la mezcla de reacción mediante adición de una solución acuosa de hidróxido de sodio.

La presente invención basó el objetivo en suministrar un procedimiento mejorado para la preparación de ésteres de ácidos carboxílicos, que sean adecuados para un uso como plastificantes. Al respecto, debería alcanzarse preferiblemente una transformación tan completa como sea posible, después de tiempo más corto de reacción y con ello alcanzarse un elevado rendimiento espacio-tiempo. Además, el procedimiento debería ser ejecutado de manera conveniente en costes y técnicamente simple, por ejemplo mediante el uso de un catalizador barato y evitando laboriosas etapas de procesamiento, con lo cual puedan evitarse ampliamente las desventajas descritas

anteriormente, que surgen entre otras por el uso de tetraalquiltitanatos como catalizadores de esterificación. A pesar de ello, los ésteres de ácidos carboxílicos obtenidos deberían distinguirse por buenas propiedades de producto, en especial para una aplicación como plastificante. Entre ellas se cuentan para aplicaciones en los ámbitos en los cuales son importantes las propiedades ópticas del plástico plastificado, una coloración tan baja como sea posible del éster de ácido carboxílico, que se muestra por ejemplo en un número de color más bajo.

De modo sorprendente se ha encontrado ahora que este objetivo se logra cuando la esterificación para la preparación de los ésteres de ácidos carboxílicos adecuados como plastificantes, es ejecutada a elevadas temperaturas en presencia de un ácido sulfónico orgánico, en especial ácido metanosulfónico con un contenido de sulfato de máximo 50 ppm, como catalizador y en presencia un gas inerte, en lo cual el alcohol usado para la esterificación sirve como agentes de arrastre para el agua de reacción formada, y es retornado a la reacción después de la separación del agua. En una forma de realización especial, se usa como catalizador ácido metanosulfónico con un contenido de sulfato de máximo 50 ppm y un bajo contenido de cloro total.

### Sumario de la invención

Es objetivo de la invención un procedimiento para la preparación de ésteres de ácidos carboxílicos, en el cual reacciona una mezcla de reacción en un sistema de reacción consistente en uno o varios reactores, la cual comprende al menos un ácido carboxílico y/o al menos anhídrido de ácido carboxílico y al menos un alcohol R<sup>1</sup>-OH y/o al menos un alcohol R<sup>2</sup>-[O-X]<sub>n</sub>-OH, en las que

R<sup>1</sup> es elegido de entre radicales alquilo C<sub>5</sub>-C<sub>13</sub> no ramificados y ramificados y radicales cicloalquilo C<sub>5</sub>-C<sub>6</sub>, en los que los radicales cicloalquilo son no sustituidos o pueden estar sustituidos por al menos un radical alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>,

R<sup>2</sup> es elegido de entre radicales alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>13</sub> no ramificados y radicales alquilo C<sub>3</sub>-C<sub>13</sub> ramificados,

X representa un grupo alquileno C<sub>2</sub>-C<sub>5</sub> no ramificado o grupo alquileno C<sub>3</sub>-C<sub>5</sub> ramificado y

n exhibe los valores 1, 2 o 3,

teniendo como condición que la reacción ocurre

- en presencia de al menos un catalizador que es elegido de entre ácido metanosulfónico, en el que el ácido metanosulfónico exhibe un contenido de sulfato de máximo 50 ppm,

- con alimentación al sistema de reacción de un gas inerte bajo las condiciones de reacción,

- a una temperatura de la mezcla de reacción de 125 °C a 240 °C y

- con separación por destilación de al menos una parte del agua formada durante la reacción, en forma de una mezcla azeotrópica con el alcohol R<sup>1</sup>-OH y/o R<sup>2</sup>-[O-X]<sub>n</sub>-OH usado,

en la que el alcohol R<sup>1</sup>-OH y/o R<sup>2</sup>-[O-X]<sub>n</sub>-OH separado por destilación es retornado por lo menos parcialmente al sistema de reacción.

Una forma preferida de realización de la invención se refiere a un procedimiento para la preparación de ésteres de ácidos carboxílicos, en el cual en un sistema de reacción consistente en uno o varios reactores reacciona una mezcla de reacción, que comprende al menos un ácido carboxílico y/o al menos un anhídrido de ácido carboxílico y al menos un alcohol R<sup>1</sup>-OH, en la que R<sup>1</sup> es elegido de entre radicales alquilo C<sub>5</sub>-C<sub>13</sub> no ramificados y ramificados y radicales cicloalquilo C<sub>5</sub>-C<sub>6</sub>, en los que los radicales cicloalquilo son no sustituidos o pueden estar sustituidos por al menos un radical alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>, con teniendo como condición que la reacción ocurre

- en presencia de al menos un catalizador que es elegido de entre ácido metanosulfónico, en el que el ácido metanosulfónico exhibe un contenido de sulfato de máximo 50 ppm,

- con alimentación al sistema de reacción, de un gas inerte bajo las condiciones de reacción,

- a una temperatura de la mezcla de reacción de 125 a 240 °C y

- bajo separación por destilación de al menos una parte del agua formada durante la reacción, en forma de una mezcla azeotrópica con el alcohol R<sup>1</sup>-OH usado,

en la que el alcohol R<sup>1</sup>-OH separado por destilación es retornado por lo menos parcialmente al sistema de reacción.

En una forma especial de realización, el procedimiento de acuerdo con la invención sirve para la preparación de ésteres del ácido tereftálico, de modo muy especial para la preparación de bis(2-etilhexil)tereftalato (DOTP) mediante reacción de ácido tereftálico con 2-etilhexanol.

En otra forma especial de realización, el procedimiento de acuerdo con la invención sirve para la preparación de ésteres del ácido acético con alcoxialcanoles, de modo muy especial para la preparación de 2-butoxiacetato, 2-(2-

butoxi-etoxi)-etilacetato, 1-metoxi-2-propilacetato y 3-metoxipropilacetato mediante reacción de 2-butoxi-etanol, 2-(2-butoxi-etoxi)-etanol, 1-metoxi-2-propanol o 3-metoxipropanol con ácido acético o anhídrido acético.

Los ésteres de ácido carboxílico así obtenidos pueden ser usados como plastificante o componente en una composición plastificante para polímeros y elastómeros termoplásticos.

## 5 Descripción de la invención

El procedimiento de acuerdo con la invención tiene las siguientes ventajas:

- Hace posible la preparación de ésteres de ácidos carboxílicos adecuados como plastificantes, en cortos tiempos de reacción, es decir con un elevado rendimiento espacio-tiempo.
- A pesar de las condiciones de reacción relativamente drásticas, los ésteres de ácidos carboxílicos son obtenidos en elevados rendimientos y buenas selectividades.
- Aunque como catalizador se usa un ácido Brønsted, se observa sólo en muy baja extensión la formación de productos secundarios indeseados, en especial de éteres del alcohol usado para la esterificación y de olefinas de la eliminación de agua del alcohol.
- Por regla general puede renunciarse al uso de medidas costosas para la purificación de los ésteres de ácidos carboxílicos obtenidos según el procedimiento de acuerdo con la invención. Esto es válido en especial en el uso de adsorbentes para lograr productos con menos color.
- Por regla general puede renunciarse al uso de solventes orgánicos externos, es decir de componentes eficaces como solventes, que se diferencian de los reactivos usados para la preparación de los ésteres de ácidos carboxílicos y de los productos formados.
- El procedimiento de acuerdo con la invención es adecuado en especial para la preparación de ésteres de ácido tereftálico, ácido trimelítico, ácido benzoico y ésteres de ácidos carboxílicos alicíclicos y alifáticos que, debido a sus propiedades toxicológicas convenientes, son de gran importancia para el uso como plastificantes.

- Los ésteres de ácidos carboxílicos obtenidos no son coloreados o son sólo poco coloreados y se distinguen por un bajo número de color Hazen (determinable de acuerdo con DIN/EN/ISO 6271-2). Este es por regla general al menos tan bueno o mejor que para productos que son obtenidos de acuerdo con el procedimiento esencialmente más costoso, mediante catálisis por tetraalquil titanatos.

En el marco de la presente invención, la expresión "alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>" comprende grupos alquilo no ramificados con 1 a 10 átomos de carbono así como grupos alquilo ramificados con 3 a 10 átomos de carbono. Entre ellos se cuentan metilo, etilo, propilo, isopropilo, n-butilo, isobutilo, sec.-butilo, tert.-butilo, n-pentilo, 2-pentilo, 2-metilbutilo, 3-metilbutilo, 1,2-dimetilpropilo, 1,1-dimetilpropilo, 2,2-dimetilpropilo, 1-etilpropilo, n-hexilo, 2-hexilo, 2-metilpentilo, 3-metilpentilo, 4-metilpentilo, 1,2-dimetilbutilo, 1,3-dimetilbutilo, 2,3-dimetilbutilo, 1,1-dimetilbutilo, 2,2-dimetilbutilo, 3,3-dimetilbutilo, 1,1,2-trimetilpropilo, 1,2,2-trimetilpropilo, 1-etilbutilo, 2-etilbutilo, 1-etil-2-metilpropilo, n-heptilo, 2-heptilo, 3-heptilo, 2-etilpentilo, 1-propilbutilo, n-octilo, isooctilo, 2-etilhexilo, n-nonilo, isononilo, 2-propilhexilo, n-decilo, isodecilo, 2-propilheptilo y similares. Al respecto, se prefieren grupos alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub> no ramificados o grupos alquilo C<sub>3</sub>-C<sub>8</sub> ramificados. Al respecto, de modo particular se prefieren grupos alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub> no ramificados o grupos alquilo C<sub>3</sub>-C<sub>5</sub> ramificados.

La expresión "alquilo C<sub>5</sub>-C<sub>13</sub>" comprende grupos alquilo C<sub>5</sub>-C<sub>13</sub> no ramificados y ramificados. Preferiblemente alquilo C<sub>5</sub>-C<sub>13</sub> es elegido de entre n-pentilo, 2-pentilo, 2-metilbutilo, 3-metilbutilo, 1,2-dimetilpropilo, 1,1-dimetilpropilo, 2,2-dimetilpropilo, 1-etilpropilo, n-hexilo, 2-hexilo, 2-metilpentilo, 3-metilpentilo, 4-metilpentilo, 1,2-dimetilbutilo, 1,3-dimetilbutilo, 2,3-dimetilbutilo, 1,1-dimetilbutilo, 2,2-dimetilbutilo, 3,3-dimetilbutilo, 1,1,2-trimetilpropilo, 1,2,2-trimetilpropilo, 1-etilbutilo, 2-etilbutilo, 1-etil-2-metilpropilo, n-heptilo, 1-metilhexilo, 2-metilhexilo, 1-etilpentilo, 2-etilpentilo, 1-propilbutilo, 1-etil-2-metilpropilo, n-octilo, isooctilo, 2-etilhexilo, n-nonilo, isononilo, 2-propilhexilo, n-decilo, isodecilo, 2-propilheptilo, n-undecilo, isoundecilo, n-dodecilo, isododecilo, n-tridecilo o isotridecilo y similares. De modo particular preferiblemente alquilo C<sub>5</sub>-C<sub>13</sub> representa n-octilo, n-nonilo, isononilo, 2-etilhexilo, isodecilo, 2-propilheptilo, n-undecilo, isoundecilo, n-tridecilo o isotridecilo.

La expresión "alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>13</sub>" comprende grupos alquilo no ramificados con 1 a 13 átomos de carbono así como grupos alquilo ramificados con 3 a 13 átomos de carbono. Preferiblemente alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>13</sub> es elegido de entre metilo, etilo, propilo, isopropilo,

n-butilo, isobutilo, sec.-butilo, tert.-butilo, n-pentilo, 2-pentilo, 2-metilbutilo, 3-metilbutilo, 1,2-dimetilpropilo, 1,1-dimetilpropilo, 2,2-dimetilpropilo, 1-etilpropilo, n-hexilo, 2-hexilo, 2-metilpentilo, 3-metilpentilo, 4-metilpentilo, 1,2-dimetilbutilo, 1,3-dimetilbutilo, 2,3-dimetilbutilo, 1,1-dimetilbutilo, 2,2-dimetilbutilo, 3,3-dimetilbutilo, 1,1,2-trimetilpropilo, 1,2,2-trimetilpropilo, 1-etilbutilo, 2-etilbutilo, 1-etil-2-metilpropilo, n-heptilo, 1-metilhexilo, 2-metilhexilo, 1-etilpentilo, 2-etilpentilo, 1-propilbutilo, 1-etil-2-metilpropilo, n-octilo, isooctilo, 2-etilhexilo, n-nonilo, isononilo, 2-propilhexilo, n-decilo, isodecilo, 2-propilheptilo, n-undecilo, isoundecilo, n-dodecilo, isododecilo, n-tridecilo o isotridecilo

y similares. De modo particular preferiblemente alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>13</sub> representa grupos alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>9</sub> no ramificados o grupos alquilo C<sub>3</sub>-C<sub>9</sub> ramificados, en particular representa metilo, etilo, propilo, n-butilo, n-pentilo, n-hexilo, n-heptilo, n-octilo, 2-etilhexilo, n-nonilo o isononilo.

5 La expresión "alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>13</sub>" incluye en su definición también las expresiones "alquilo C<sub>3</sub>-C<sub>13</sub>", "alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>9</sub>" y "alquilo C<sub>3</sub>-C<sub>9</sub>".

En el sentido de la presente invención, la expresión "cicloalquilo C<sub>5</sub>-C<sub>6</sub>" comprende hidrocarburos cíclicos con 5 a 6, en particular con 6 átomos de carbono. Entre ellos se cuentan ciclopentilo o ciclohexilo.

10 Los grupos cicloalquilo C<sub>5</sub>-C<sub>6</sub> sustituidos pueden exhibir, en función del tamaño de su anillo, uno o varios (por ejemplo 1, 2, 3, 4 o 5) sustituyentes alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>. Son ejemplos de grupos cicloalquilo C<sub>5</sub>-C<sub>6</sub>, 2- y 3-metilciclopentilo, 2- y 3-etilciclopentilo, 2-, 3- y 4-metilciclohexilo, 2-, 3- y 4-etilciclohexilo, 2-, 3- y 4-propilciclohexilo, 2-, 3- y 4-isopropilciclohexilo, 2-, 3- y 4-butilciclohexilo, 2-, 3- y 4-sec.-butilciclohexilo, 2-, 3- y 4-tert.-butilciclohexilo y similares.

15 En el marco de la presente invención, la expresión "alquilenos C<sub>2</sub>-C<sub>5</sub>" comprende radicales hidrocarburo no ramificados divalentes con 2 a 5 átomos de carbono, así como radicales hidrocarburo ramificados divalentes con 3 a 5 átomos de carbono. Entre ellos se cuentan por ejemplo 1,2-etileno, 1,3-propileno, 1,2-propileno, 1-metil-1,2-etileno, 1,4-butileno, 1-metil-1,3-propileno, 2-metil-1,3-propileno, 1,5-pentileno, 1-metil-1,4-butileno, 2-metil-1,4-butileno y similares. Preferiblemente "alquilenos C<sub>2</sub>-C<sub>5</sub>" son grupos alquilenos C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub> no ramificados o grupos alquilenos C<sub>3</sub>-C<sub>4</sub> ramificados, de modo particular se prefieren 1,2-etileno y 1,3-propileno.

La expresión "alquilenos C<sub>2</sub>-C<sub>5</sub>" comprende en su definición también las expresiones "alquilenos C<sub>3</sub>-C<sub>5</sub>", "alquilenos C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>", "alquilenos C<sub>3</sub>-C<sub>4</sub>" y "alquilenos C<sub>2</sub>-C<sub>3</sub>".

20 En el sentido de la presente invención, se entiende por "sistema de reacción" un reactor o un arreglo de varios reactores. Preferiblemente varios reactores están conectados de modo consecutivo. El procedimiento de acuerdo con la invención puede ser ejecutado de modo continuo o discontinuo, pero es ejecutado preferiblemente de modo continuo.

25 Los reactores pueden ser cualesquier reactores, que son adecuados para la ejecución de las transformaciones químicas en fase líquida.

30 Como reactores son adecuados reactores que no son de retromezcla, como reactores de tubos o recipientes de tiempo de residencia dotados con elementos incorporados, sin embargo se prefieren reactores de retromezcla, como recipientes con agitación, reactores con bucles, reactores de bucle de chorro o reactores de boquilla de chorro. Sin embargo, pueden usarse también combinaciones de reactores sucesivos de retromezcla y reactores que no son de retromezcla.

Dado el caso, pueden agruparse también varios reactores en un aparato de varias etapas. Tales reactores son por ejemplo reactores de bucle con pisos de tamiz incorporados, contenedores en cascada, reactores de tubos con alimentación intermedia o columnas con agitación.

35 Preferiblemente se usan reactores de recipiente con agitación. Los reactores de recipiente con agitación consisten usualmente en materiales metálicos, en los que se prefiere acero inoxidable. Preferiblemente la carga de reacción es mezclada intensamente con ayuda de un agitador o una bomba de circulación.

40 En una forma preferida de realización, el procedimiento de acuerdo con la invención es ejecutado en un recipiente individual con agitación. En otra forma preferida de realización, el procedimiento de acuerdo con la invención es ejecutado en al menos dos recipientes con agitación, que están unidos uno a otro en forma de una cascada. En especial, para la conducción continua del procedimiento puede ser apropiado, para una reacción tan completa como sea posible, conectar varios reactores en forma de una cascada. Los reactores individuales son atravesados sucesivamente por la mezcla de reacción, en lo cual el efluente del primer reactor alimenta al segundo reactor, el efluente de segundo reactor alimenta al tercer reactor, etc. La cascada puede comprender por ejemplo 2 a 10 reactores, en lo cual se prefieren 2, 3, 4 o 5 reactores.

45 Para la ejecución discontinua del procedimiento pueden empacarse ácido carboxílico y/o anhídrido de ácido carboxílico y alcohol R<sup>1</sup>-OH y/o R<sup>2</sup>-[O-X]<sub>n</sub>-OH y el catalizador simultánea o sucesivamente en el reactor. El catalizador puede ser incorporado en forma pura o como solución, preferiblemente disuelto en uno de los materiales de carga, al inicio o justo después de alcanzar la temperatura de reacción. Los anhídridos de ácido carboxílico reaccionan frecuentemente con alcoholes ya de modo autocatalítico, es decir no catalizado, hasta los correspondientes ésteres de ácidos carboxílicos (semiésteres), por ejemplo anhídrido ftálico hasta el monoéster de ácido ftálico. Por ello, frecuentemente es necesario un catalizador justo después de la primera etapa de reacción.

55 Para la ejecución continua del procedimiento, se incorporan en el reactor corrientes de los reactivos y del catalizador o, en el uso de una cascada de reactor, preferiblemente en el primer reactor de la cascada. Al respecto, el tiempo de residencia en el reactor o en los reactores individuales es determinado por el volumen de los reactores y la cantidad de corriente de los reactivos.

- El procedimiento de acuerdo con la invención ocurre por alimentación al sistema de reacción de un gas inerte bajo las condiciones de reacción. Para ello puede conducirse el gas inerte al espacio de gas del sistema de reacción o a la mezcla líquida de reacción. Preferiblemente la alimentación del gas inerte al sistema de reacción ocurre modo que se crea una gran superficie de intercambio entre la mezcla líquida de reacción y el gas inerte. El tratamiento con el gas inerte durante la reacción tiene un efecto de arrastre y completa la eliminación del agua de reacción. Además, es posible introducir energía al sistema de reacción, mediante la eliminación de un gas inerte calentado. En esta realización, la incorporación de energía puede ser moderada de modo correspondiente mediante la manta del reactor. Mediante ello puede disminuirse de manera ventajosa un sobrecalentamiento de la mezcla de reacción en la cercanía de la manta del reactor, y la formación de productos secundarios.
- En formas preferidas de realización se incorpora el gas inerte bajo la superficie del líquido en el líquido que está en ebullición, de modo que burbujea a través de él. La presión del gas inerte tiene que ser suficientemente alta, para superar la presión hidrostática de la mezcla de reacción, por encima de la alimentación de gas inerte. Por ejemplo puede introducirse el gas inerte 20 a 50 cm por debajo de la superficie del líquido de la mezcla de reacción.
- El gas inerte puede ser alimentado mediante cualquier dispositivo adecuado. Entre ellos se cuentan por ejemplo lanzas de gasificación o boquillas. Las boquillas pueden ser suministradas en o en la cercanía del piso del reactor. Para ello las boquillas pueden estar formadas como orificios de una cámara hueca que rodea al reactor. De modo alternativo pueden usarse boquillas de inmersión con conducciones adecuadas. Por ejemplo pueden disponerse varias boquillas en forma de una corona. Las boquillas pueden estar orientadas hacia arriba o hacia abajo. Preferiblemente las boquillas están orientadas de manera oblicua hacia abajo.
- Preferiblemente se mezcla muy bien la mezcla de reacción, para causar un intercambio de la mezcla de reacción en la zona del reactor por debajo de la alimentación del gas inerte, con la mezcla de reacción en la zona del reactor por encima de la alimentación del gas inerte. Para la mezcla son adecuados por ejemplo agitadores o bombas de circulación. En una variante especial se usa un denominado agitador de gasificación, para la introducción del gas inerte y para mezclar de la mezcla de reacción.
- Si el procedimiento de acuerdo con la invención es ejecutado en al menos dos recipientes con agitación, que están unidos mutuamente en forma de una cascada, entonces preferiblemente todos los reactores de la cascada son atravesados por el gas inerte. Cuando más de un reactor es tratado con el gas inerte, éste puede ser conducido de modo paralelo a los reactores individuales o el gas inerte puede pasar varios reactores sucesivamente. Son imaginables también combinaciones, en las cuales burbujea gas inerte fresco en dos o varios reactores y se conduce el vapor que contiene al gas inerte desde al menos uno de los reactores a través de al menos otro reactor.
- Por ejemplo, en una cascada de  $n$  reactores puede introducirse gas inerte fresco en el último reactor en dirección de la corriente, coleccionar los vapores que contienen el gas inerte del  $n$ -ésimo reactor e introducir en forma de vapor en la mezcla de reacción en el reactor (primero de  $n$ ), etc.
- La esterificación ocurre de acuerdo con la invención en presencia de un gas inerte. Se entiende por un gas inerte, aquél que bajo las condiciones dadas del procedimiento no llega a ninguna reacción con los reactivos, materias primas, solventes que participan en la reacción o los productos que surgen. Por ejemplo son gases inertes adecuados, nitrógeno, helio, argón, etc. Preferiblemente, como gas inerte se usa nitrógeno.
- De acuerdo con la invención, el procedimiento ocurre mediante separación por destilación de al menos una parte del agua formada durante la reacción, en forma de una mezcla azeotrópica, con el alcohol  $R^1-OH$  y/o  $R^2-[O-X]_n-OH$  usado, el cual a continuación es retornado por lo menos parcialmente al sistema de reacción. Para ello, se retira del sistema de reacción un vapor, se le condensa, se separa el condensado en una fase acuosa y una fase alcohólica y se conduce la fase alcohólica por lo menos parcialmente de vuelta al sistema de reacción. "Retorno al sistema de reacción" significa que la fase alcohólica es conducida hacia al menos un reactor cualquiera del sistema de reacción.
- Para la condensación o condensación parcial del vapor, pueden usarse todos los condensadores adecuados. Estos pueden ser enfriados con cualquier medio de enfriamiento. Se prefieren los condensadores con enfriamiento por aire y/o enfriamiento por agua, en los cuales se prefiere de modo particular el enfriamiento con aire.
- El condensado obtenido es sometido a una separación de fases, en una fase acuosa y una fase orgánica. Para ello, usualmente el condensado es conducido a un separador de fases (decantador), donde mediante deposición mecánica es descompuesto en dos fases, que pueden ser retiradas por separado. La fase acuosa es separada y puede ser descartada, dado el caso después del reprocesamiento, o usada como agua de arrastre en el tratamiento posterior del éster.
- Los vapores de los reactores individuales de una cascada pueden ser combinados y ser condensados conjuntamente. Dado el caso, pueden consolidarse en cada caso varios reactores de la cascada hasta una subunidad, en lo cual entonces en cada caso las subunidades pueden ser acopladas con un condensador. Además, existe la posibilidad de acoplar cada reactor de la cascada, con un condensador.
- La fase de alcohol que retorna puede ser conducida a cualquier reactor de una cascada o dividida en varios reactores de la cascada. Sin embargo, se prefiere no conducir la fase de alcohol que retorna al último reactor. Preferiblemente,

la fase de alcohol que retorna es conducida exclusivamente o predominantemente al primer reactor de la cascada.

Para el retorno de la fase de alcohol al sistema de reacción existen diferentes posibilidades. Una posibilidad es bombear la fase orgánica, dado el caso después del calentamiento, a la mezcla líquida de reacción.

5 Para la optimización térmica del procedimiento puede retornarse la fase de alcohol a una columna (denominada columna de alcohol de retorno) en el sistema de reacción. En esta columna de alcohol de retorno se conduce por lo menos una parte del vapor hacia la fase de alcohol retornada. De modo conveniente, se introduce fase de alcohol en la cabeza o en la zona superior en la columna de alcohol de retorno. El condensado que sale de la columna de alcohol de retorno llega de retorno al sistema de reacción. Mediante uso de una cascada de reactores se introduce el condensado que sale de la columna de alcohol de retorno, preferiblemente al primer reactor. El retorno de la fase de alcohol a la columna de alcohol de retorno exhibe como ventaja que se calienta previamente la fase de alcohol retornada y se libera de trazas de agua que permanecen en la fase orgánica después de la separación de fases o, de acuerdo con su solubilidad termodinámica, están disueltas en la fase orgánica. La columna de alcohol de retorno puede ser por ejemplo una columna de piso, columna empacada o columna con cuerpos de relleno. En general es suficiente un bajo número de pasos de separación. Por ejemplo es adecuada una columna con 2 a 10 platos teóricos de separación. Mediante el uso de una cascada de reactores, preferiblemente los vapores abandonan por lo menos el primer reactor, mediante la columna de alcohol de retorno. Uno o varios de todos los otros reactores pueden así mismo exhibir una salida de vapores para la columna de alcohol de retorno.

20 El al menos un alcohol  $R^1-OH$  y/o el al menos un alcohol  $R^2-[O-X]_n-OH$  son usados preferiblemente en exceso estequiométrico respecto a los grupos carboxilo. Al respecto, se asume que un anhídrido de ácido carboxílico exhibe dos grupos carboxilo que pueden ser esterificados. El al menos un alcohol  $R^1-OH$  y/o  $R^2-[O-X]_n-OH$  es usado de modo particular preferiblemente en un exceso molar de 1 a 100%, en particular en un exceso molar de 5 a 50%, en especial en un exceso molar de 7 a 15%.

El catalizador es usado preferiblemente en una cantidad de 0,5 a 5 % molar, de modo particular preferiblemente de 1 a 2 % molar, referida a la cantidad molar de grupos carboxilo.

25 Son catalizadores adecuados de esterificación ácido metanosulfónico y ácido toluenosulfónico. De acuerdo con la invención, como catalizador de esterificación se usa ácido metanosulfónico, en lo cual el ácido metanosulfónico exhibe un contenido de sulfato de máximo 50 ppm. El catalizador puede ser usado como sustancia pura o en forma de una solución acuosa.

30 En el marco de la presente invención, la expresión "contenido total de cloro" denomina la suma del contenido de cloro libre así como cloro unido de modo orgánico o inorgánico.

Preferiblemente, el ácido metanosulfónico usado exhibe un contenido total de cloro de máximo 20 ppm, preferiblemente de máximo 5 ppm, en particular de máximo 1 ppm.

Preferiblemente ácido metanosulfónico usado exhibe un contenido de sulfato de máximo 20 ppm.

35 Un ácido metanosulfónico puro particularmente adecuado es obtenible de acuerdo con el procedimiento descrito en el documento WO 0050351. Un MSA puro así es obtenible comercialmente bajo la denominación Lutropur® de la compañía, como solución acuosa al 70% (Lutropur® MSA), o como MSA anhidro (Lutropur® MSA100).

La esterificación es ejecutada preferiblemente en un intervalo de temperatura de 130 a 235 °C, en particular de 135 a 230 °C. De acuerdo con el procedimiento de acuerdo con la invención, la esterificación puede ser ejecutada también a temperaturas aún más altas, en especial de al menos 150 °C, en especial de al menos 170 °C.

40 Las temperaturas óptimas dependen de los materiales de carga, el progreso de la reacción y la concentración de catalizador. Para cada caso individual pueden determinarse fácilmente, mediante ensayo. Para la eliminación del agua de reacción, es necesario que el alcohol pueda ser separado de la mezcla de reacción, mediante destilación. La temperatura deseada o el intervalo deseado de temperatura pueden ser ajustados mediante la presión en el reactor. Por ello, para alcoholes que tienen bajo punto de ebullición, la reacción puede ser ejecutada en sobrepresión o presión ambiente y para alcoholes que tienen alto punto de ebullición, a presión reducida.

45 Si para la esterificación se usa una cascada de varios reactores, entonces todos los reactores de una cascada pueden ser operados a la misma temperatura. Sin embargo, se prefiere aumentar continuamente la temperatura desde el primer hasta el último reactor de una cascada, en lo cual un reactor es operado a la misma o más alta temperatura que el reactor ubicado corriente arriba en dirección del flujo de la mezcla de reacción. De modo conveniente, todos los reactores pueden ser operados esencialmente a la misma presión.

La esterificación ocurre preferiblemente a presión ambiente o bajo presión reducida. Preferiblemente la esterificación es ejecutada a una presión de 100 Pa a 200 kPa, de modo particular preferiblemente 1 kPa a 110 kPa.

La esterificación puede ser ejecutada en ausencia de un solvente externo o en presencia de un solvente orgánico. Preferiblemente la esterificación es ejecutada en ausencia de un solvente externo.

En caso que la esterificación sea realizada en presencia de un solvente externo, se trata preferiblemente de un solvente orgánico inerte bajo las condiciones de reacción. Entre ellos se cuentan por ejemplo hidrocarburos alifáticos, hidrocarburos alifáticos halogenados, hidrocarburos aromáticos y aromáticos sustituidos o éteres. Preferiblemente el solvente es elegido de entre pentano, hexano, heptano, ligroina, éter de petróleo, ciclohexano, diclorometano, trichlorometano, tetrachlorometano, benceno, tolueno, xileno, clorobenceno, diclorobencenos, dibutiléter, THF, dioxano y mezclas de ellos.

Una vez terminada la reacción, la mezcla de reacción que consiste esencialmente en el éster deseado y exceso de alcohol, contiene, aparte del catalizador y/o sus productos de reacción, bajas cantidades de ésteres de ácido(s) carboxílico(s) y/o ácido carboxílico que no reaccionó.

Para el procesamiento de esta mezcla cruda de ésteres, se elimina el exceso de alcohol, se neutralizan los compuestos ácidos y se separan los productos secundarios sólidos que surgen al respecto. El orden de las etapas de proceso puede variar al respecto. Al respecto, la mayor parte del alcohol que no reaccionó, es separada mediante destilación a presión normal o al vacío. Las últimas trazas de alcohol pueden ser eliminadas por ejemplo mediante destilación con vapor de agua, en particular en el intervalo de temperatura de 120 a 225 °C bajo vacío. La separación del alcohol puede ocurrir como primera o última etapa de procesamiento.

La neutralización de las sustancias ácidas, como ácidos carboxílicos, ésteres de ácidos carboxílicos o dado el caso los catalizadores ácidos, ocurre mediante adición de bases, por ejemplo de carbonatos, hidrogenocarbonatos o hidróxidos de metales alcalinos y/o alcalinotérreos. El agente de neutralización puede ser usado de forma sólida o preferiblemente como solución, en particular como solución acuosa. Frecuentemente se usa soda cáustica de una concentración de 1 a 30 % en peso, preferiblemente de 20 a 30 % en peso. El agente neutralizante es añadido en una cantidad que corresponde a una a cuatro veces, en particular una a dos veces, la cantidad estequiométrica necesaria, que es determinada por titulación.

En la destilación se eliminan también, en tanto estén presentes, los éteres del alcohol R<sup>1</sup>-OH usado y/o del alcohol R<sup>2</sup>-[O-X]<sub>n</sub>-OH usado. Este está presente en las mezclas de reacción obtenidas de acuerdo con el procedimiento de acuerdo con la invención, en general en una cantidad de < 2 % en peso, preferiblemente < 1 % en peso (determinada mediante mediciones GC sobre muestras transformadas en derivado). En caso de desearse, el éter obtenido puede ser transformado mediante escisión ácida, nuevamente en el alcohol R<sup>1</sup>-OH o en el alcohol R<sup>2</sup>-[O-X]<sub>n</sub>-OH.

El alcohol R<sup>1</sup>-OH y/o R<sup>2</sup>-[O-X]<sub>n</sub>-OH en exceso puede ser usado directamente de nuevo o ser purificado adicionalmente, por ejemplo mediante destilación.

El éster de ácido carboxílico obtenido es esencialmente libre de contaminantes sólidos. Sin embargo, puede ser sometido a una filtración, para eliminar materia suspendida eventualmente presente en el reactor.

Los alcoholes R<sup>1</sup>-OH preferidos son alcanoles C<sub>5</sub>-C<sub>13</sub>. Los alcanoles C<sub>5</sub>-C<sub>13</sub> pueden ser de cadena recta o ramificada o consistir en mezclas de alcanoles C<sub>5</sub>-C<sub>13</sub> de cadena recta y ramificada. Entre los alcanoles C<sub>5</sub>-C<sub>13</sub> preferidos se cuentan por ejemplo n-pentanol, 2-metilbutanol, n-hexanol, n-heptanol, isoheptanol, n-octanol, isooctanol, 2-etilhexanol, n-nonanol, isononanol, isodecanol, 2-propilheptanol, n-undecanol, isoundecanol, n-dodecanol, isododecanol, n-tridecanol o isotridecanol así como mezclas de ellos. De modo particular se prefieren alcanoles C<sub>7</sub>-C<sub>12</sub>.

Como alcoholes R<sup>1</sup>-OH preferidos de modo particular, los alcanoles C<sub>7</sub>-C<sub>12</sub> pueden ser de cadena recta o ramificada o consistir en mezclas de alcanoles C<sub>7</sub>-C<sub>12</sub> de cadena recta y ramificada. Entre los alcanoles C<sub>7</sub>-C<sub>12</sub> preferidos de modo particular se cuentan por ejemplo n-octanol, 2-etilhexanol, n-nonanol, isononanol, isodecanol, 2-propilheptanol, n-undecanol, isoundecanol o n-dodecanol así como mezclas de ellos. En particular, en el procedimiento de acuerdo con la invención, como alcohol se usa 2-etilhexanol.

Preferiblemente, como alcoholes R<sup>1</sup>-OH se usan además cicloalcanoles C<sub>5</sub>-C<sub>6</sub> así como alcanoles C<sub>5</sub>-C<sub>13</sub>. Los cicloalcanoles C<sub>5</sub>-C<sub>6</sub> son elegidos de entre ciclopentanol o ciclohexanol así como mezclas de ellos. Se prefiere ciclohexanol. Los cicloalcanoles C<sub>5</sub>-C<sub>6</sub> sustituidos pueden, en función del tamaño de su anillo, exhibir uno o varios (por ejemplo 1, 2, 3, 4 o 5) sustituyentes alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>. son ejemplos de cicloalcanoles C<sub>5</sub> a C<sub>6</sub> 2- y 3-metilciclopentanol, 2- y 3-etilciclopentanol, 2-, 3- y 4-metilciclohexanol, 2-, 3- y 4-etilciclohexanol, 2-, 3- y 4-propilciclohexanol, 2-, 3- y 4-isopropilciclohexanol, 2-, 3- y 4-butilciclohexanol, 2-, 3- y 4-sec.-butilciclohexanol y 2-, 3- y 4-tert.-butilciclohexanol.

Los alcanoles C<sub>7</sub>-C<sub>12</sub> preferidos de modo particular, son definidos de modo más exacto a continuación.

#### Heptanol

Los heptanoles usados en el procedimiento de acuerdo con la invención pueden ser de cadena recta o ramificada o consistir en mezclas de heptanoles de cadena recta y ramificada. Preferiblemente se usan mezclas de heptanoles ramificados, denominados también como isoheptanol, que son preparadas mediante la hidroformilación catalizada con rodio o preferiblemente cobalto de dímero de propeno, obtenible por ejemplo de acuerdo con el procedimiento de Dimersol®, y subsiguiente hidrogenación de los isoheptanoles obtenidos hasta una mezcla de isoheptanol. De modo correspondiente a su preparación, la mezcla así obtenida de isoheptanol consiste en varios isómeros. Los heptanoles

esencialmente de cadena recta pueden ser obtenidos mediante la hidroformilación catalizada por rodio o preferiblemente cobalto, de 1-hexeno y subsiguiente hidrogenación del n-heptanal obtenido hasta n-heptanol. La hidroformilación de 1-hexeno o dímero de propeno puede ocurrir de acuerdo con procedimientos de por sí conocidos: en la hidroformilación con catalizadores de rodio disueltos de manera homogénea en el medio de reacción, pueden usarse como catalizador carbonilos no complejados de rodio que se forman in situ bajo las condiciones de la reacción de hidroformilación en la mezcla de reacción de hidroformilación, por exposición de gas de síntesis por ejemplo de sales de rodio, y también compuestos complejos de carbonilo de rodio, en particular complejos con fosfinas orgánicas, como trifenilfosfina u organofosfitos, preferiblemente bifosfitos que forman quelatos, como se describen por ejemplo en el documento US-A 5288918. Para la hidroformilación catalizada por cobalto de estas olefinas, en general se usan compuestos de carbonilo de cobalto solubles de manera homogénea en la mezcla de reacción, que se forman bajo las condiciones de la reacción de hidroformilación por exposición de gas de síntesis in situ a sales de cobalto. Si la hidroformilación catalizada por cobalto es conducida en presencia de trialkil- o triarilfosfinas, como producto de hidroformilación se forman directamente los heptanoles deseados, de modo que no es necesaria otra hidrogenación de la función aldehído.

Para la hidroformilación del 1-hexeno o las mezclas de isómeros de hexeno, catalizada con cobalto son adecuados por ejemplo los procedimientos establecidos a nivel industrial, ilustrados en Falbe, *New Syntheses with Carbon Monoxide*, Springer, Berlín, 1980 en las páginas 162 - 168, el procedimiento de BASF, el procedimiento de Kuhlmann o el procedimiento de Shell. Mientras los procedimientos de química de Ruhr, de BASF y de Kuhlmann trabajan con compuestos de carbonilo y cobalto con ligandos no modificados como catalizador y al respecto contienen mezclas de hexanal, el procedimiento de Shell (DE-A 1593368) usa como catalizador compuestos de carbonilo y cobalto modificados con ligando de fosfina o fosfito que, debido a su elevada actividad adicional de hidrogenación, conducen directamente a las mezclas de hexanol. En los documentos DE-A 2139630, DE-A 2244373, DE-A 2404855 y WO 01014297 se describen detalladamente acondicionamientos ventajosos para la ejecución de la hidroformilación con complejos de carbonilo y cobalto no modificados con ligando.

Para la hidroformilación de 1-hexeno o las mezclas de isómeros de hexeno catalizada con rodio puede aplicarse el procedimiento establecido a nivel industrial de hidroformilación a baja presión con rodio, con compuestos de carbonilo y rodio modificados con ligando de trifenilfosfina, como es objetivo del documento US-A 4148830. De manera ventajosa, para la hidroformilación de olefinas de cadena larga catalizada con rodio, como las mezclas de isómeros de hexeno obtenidas de acuerdo con el procedimiento mencionado anteriormente, pueden servir como catalizador compuestos de carbonilo y rodio no modificados con ligando, en el que a diferencia del procedimiento a baja presión, se ajusta una presión elevada de 8 Mpa a 40 MPa. La ejecución de tal procedimiento de hidroformilación a alta presión con rodio, es descrita por ejemplo en los documentos EP-A 695734, EP-B 880494 y EP-B 1047655.

Las mezclas de isoheptanal obtenidas después de la hidroformilación de la mezcla de isómeros de hexeno, son hidrogenadas de modo catalítico de manera de por sí convencional hasta mezclas de isoheptanol. Preferiblemente para ello se usan catalizadores heterogéneos que, como componente catalíticamente activo contienen metales y/u óxidos metálicos de los grupos VI a VIII, así como del grupo I secundario del sistema periódico de elementos, en particular cromo, molibdeno, manganeso, renio, hierro, cobalto, níquel y/o cobre, dado el caso depositados sobre un material de soporte como  $Al_2O_3$ ,  $SiO_2$  y/o  $TiO_2$ . Tales catalizadores son descritos por ejemplo en los documentos DE-A 3228881, DE-A 2628987 y DE-A 2445303. De modo particularmente ventajoso, la hidrogenación de los isoheptanales es ejecutada con un exceso de hidrógeno de 1,5 a 20 % sobre la cantidad estequiométrica de hidrógeno necesaria para la hidrogenación de los isoheptanales, a temperaturas de 50 a 200 °C y a una presión de hidrógeno de 250 kPa a 35 MPa, y para evitar reacciones secundarias se añade al afluente de hidrogenación de acuerdo con el documento DE-A 2628987 una pequeña cantidad de agua, de manera ventajosa en forma de una solución acuosa de un hidróxido o carbonato de metal alcalino, de modo correspondiente a la enseñanza del documento WO 01087809.

#### Octanol

El 2-etilhexanol, que por muchos años fue el alcohol plastificante producido en más grandes cantidades, puede ser obtenido mediante la condensación aldólica de n-butiraldehído hasta 2-etilhexenal y su subsiguiente hidrogenación hasta 2-etilhexanol (véase Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry; 5ª edición, volumen A 10, pp. 137 - 140, VCH Verlagsgesellschaft GmbH, Weinheim 1987).

Los octanoles que son esencialmente de cadena recta pueden ser obtenidos mediante la hidroformilación de 1-hepteno, catalizada con rodio o preferiblemente cobalto y subsiguiente hidrogenación del n-octanal obtenido hasta n-octanol. El 1-hepteno requerido para ello puede ser obtenido a partir de la síntesis de Fischer-Tropsch de hidrocarburos.

El alcohol isooctanol no es, a diferencia de 2-etilhexanol o n-octanol, condicionado por su modo de preparación, un compuesto químico puro sino una mezcla de isómeros de alcoholes  $C_8$  con diferente ramificación, por ejemplo de 2,3-dimetil-1-hexanol, 3,5-dimetil-1-hexanol, 4,5-dimetil-1-hexanol, 3-metil-1-heptanol y 5-metil-1-heptanol que, dependiendo de las condiciones y procedimientos aplicados de preparación, pueden estar presentes en diferentes relaciones de cantidades en el isooctanol. El isooctanol es preparado usualmente mediante la codimerización de propeno con butenos, preferiblemente n-butenos, y subsiguiente hidroformilación de la mezcla obtenida al respecto de isómeros de hepteno. La mezcla de isómeros de octanal obtenida en la hidroformilación puede a continuación ser

hidrogenada de manera de por sí convencional, hasta isooctanol.

La codimerización de propeno con butenos hasta isómeros de heptenos puede ocurrir de manera ventajosa con ayuda del procedimiento de Dimersol® con catálisis homogénea (Chauvin et al; Chem. Ind.; mayo de 1974, pp. 375 - 378), en el cual sirve como catalizador un complejo soluble de níquel-fosfina en presencia de un compuesto de etilaluminio-cloro, por ejemplo cloruro de etilaluminio. Como ligandos de fosfina para el catalizador de complejo de níquel pueden usarse por ejemplo tributilfosfina, triisopropilfosfina, triciclohexilfosfina y/o tribencilfosfina. La reacción tiene lugar a temperaturas de 0 a 80 °C, en la que ventajosamente se ajusta una presión para la cual las olefinas están presentes disueltas en la mezcla líquida de reacción (Cornils; Hermann: Applied Homogeneous Catalysis with Organometallic Compounds; 2ª edición; volumen 1; pp. 254 - 259, Wiley-VCH, Weinheim 2002).

- 5
- 10 De modo alternativo al procedimiento de Dimersol® operado con catalizadores de níquel disueltos de modo homogéneo en el medio de reacción, la codimerización de propeno con butenos puede ser ejecutada también con catalizadores heterogéneos de NiO depositados sobre un soporte, en los que se obtienen distribuciones similares de isómeros de hepteno, a las del procedimiento de catálisis homogénea. Tales catalizadores son usados por ejemplo en el denominado procedimiento de Octol® (Hydrocarbon Processing, febrero de 1986, pp. 31 - 33), por ejemplo en el
- 15 documento WO 9514647 se divulga un catalizador heterogéneo de níquel específico bien adecuado, para la dimerización o codimerización de olefina.

En lugar de catalizadores a base de níquel, pueden usarse también catalizadores heterogéneos de ácidos Brønsted para la codimerización de propeno con butenos, en los que por regla general se obtienen heptenos con ramificación más elevada que en el procedimiento catalizado con níquel. Son ejemplos de catalizadores adecuados para ello los

20 catalizadores sólidos de ácido fosfórico, por ejemplo tierra de infusorios impregnada con ácido fosfórico o tierra de diatomeas, como se usan en el procedimiento de PolyGas® para la di- u oligomerización de olefinas (Chitnis et al; Hydrocarbon Engineering 10, Nr. 6 -junio de 2005). Para la codimerización de propeno y butenos hasta heptenos, son catalizadores de ácidos Brønsted muy bien adecuados las zeolitas, que usan el procedimiento EMOGAS® perfeccionado a base del procedimiento PolyGas®.

- 25 El 1-hepteno y la mezcla de isómeros de hepteno son transformados de acuerdo con el procedimiento conocido ilustrado previamente en relación con la preparación de n-heptanal y mezclas de isómeros de heptanal, mediante hidroformilación catalizada con rodio o con cobalto, preferiblemente hidroformilación catalizada con cobalto, en n-octanal o mezclas de isómeros de octanal. Estos son a continuación hidrogenados por ejemplo por medio de uno de los catalizadores mencionados previamente, en relación con la preparación de n-heptanol e isoheptanol.

### 30 Nonanol

El nonanol que es esencialmente de cadena recta puede ser obtenido mediante la hidroformilación de 1-octeno catalizada con rodio o preferiblemente con cobalto y subsiguiente hidrogenación del n-nonanal obtenido al respecto. La olefina 1-octeno de partida puede ser obtenida por ejemplo mediante una oligomerización de etileno, por medio de un catalizador complejo de níquel soluble de modo homogéneo en el medio de reacción 1,4-butanodiol, con por

35 ejemplo ácido difenilfosfinoacético o ácido 2-difenilfosfinaobenzoico como ligandos. Este procedimiento es conocido también bajo la denominación de procedimiento Shell Higher Olefins Process o SHOP (véase Weisermel, Arpe: Industrielle Organische Chemie; 5ª edición; p. 96; Wiley-VCH, Weinheim 1998).

El componente de alcohol isononanol usado en el procedimiento de acuerdo con la invención no es un compuesto químico único, sino que es una mezcla de isómeros de alcoholes C<sub>9</sub> con diferente ramificación que, dependiendo del modo de su producción, en particular también de los materiales de partida usados, pueden tener diferentes grados de ramificación. En general, los isononanoles son preparados mediante dimerización de butenos hasta mezclas de isoocteno, subsiguiente hidroformilación de la mezcla de isoocteno e hidrogenación de la mezcla de isononanal obtenida al respecto, hasta mezclas de isononanol, como se ilustra en Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 5ª edición, volumen A1, S. 291 - 292, VCH Verlagsgesellschaft GmbH, Weinheim 1995.

- 45 Como materiales de partida para la preparación de los isononanoles pueden usarse tanto isobuteno, cis- y trans-2-buteno como también 1-buteno o mezclas de estos isómeros de buteno. En la dimerización de isobuteno puro catalizada de modo predominante por medio de catalizador líquido, por ejemplo ácido sulfúrico o ácido fosfórico, o sólido por ejemplo ácido fosfórico aplicado sobre tierra de infusorios, SiO<sub>2</sub> o Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> como material de soporte, o zeolitas, o de ácidos Brønsted, se obtiene predominantemente el 2,4,4-trimetilpenteno fuertemente ramificado, el cual después de hidroformilación e hidrogenación del aldehído suministra isononanoles altamente ramificados.
- 50

Se prefieren isononanoles con un bajo grado de ramificación. Tales mezclas de isononanol con baja ramificación son preparadas a partir de los butenos lineales, 1-buteno, cis- y/o trans-2-buteno, que dado el caso pueden contener aun bajas cantidades de isobuteno, mediante la ruta descrita previamente de la dimerización de buteno, hidroformilación de isoocteno e hidrogenación de la mezcla obtenida de isononanal. Una materia prima preferida es el denominado refinado II, que es obtenido a partir del corte C<sub>4</sub> de un equipo de craqueo, por ejemplo un equipo de craqueo a vapor, después de la eliminación alenos, acetilenos y dienos, en particular 1,3-butadieno, mediante su hidrogenación parcial hasta butenos lineales o su separación mediante destilación con extracción, por ejemplo mediante N-metilpirrolidona, y subsiguiente eliminación, catalizada por ácidos Brønsted del isobuteno allí presente, mediante su reacción con

55

metanol o isobutanol, de acuerdo con procedimientos establecidos a escala industrial, con formación del aditivo para combustibles metil-tert.-butiléter (MTBE) o del isobutil-tert.-butiléter que sirve para la obtención del isobuteno puro.

El refinado II contiene, aparte de 1-buteno y cis- y trans-2-buteno, aun n- e iso-butano y cantidades residuales de hasta 5 % en peso de isobuteno.

- 5 La dimerización de los butenos lineales o de la mezcla de buteno contenida en el refinado II puede ser ejecutada por medio del procedimiento práctico usual a escala industrial, como se ilustró previamente en relación con la generación de mezclas de isohepteno, por ejemplo mediante catalizadores ácidos Brønsted heterogéneos como se usan en los procedimientos PolyGas® o EMOGASO, mediante el procedimiento Dimersol® usando catalizadores complejos de níquel disueltos de manera homogénea en el medio de reacción o mediante catalizadores heterogéneos que contienen óxido de níquel (II) de acuerdo con el procedimiento Octol® o el procedimiento de acuerdo con el documento WO 10 9514647. Las mezclas de isoocteno obtenidas al respecto son transformadas de acuerdo con el procedimiento conocido ilustrado previamente en relación con la preparación de mezclas de isómeros de heptanal, mediante hidroformilación catalizada con rodio o cobalto, preferiblemente hidroformilación catalizada con cobalto, en mezclas de isononanal. Estas son hidrogenadas a continuación por ejemplo por medio de uno de los catalizadores 15 mencionados previamente en relación con la preparación del isoheptanol, en las mezclas adecuadas de isononanol.

Las mezclas de isómeros de isononanol así preparadas pueden ser caracterizadas mediante su índice Iso, el cual puede ser calculado a partir del grado de ramificación de los componentes isoméricos individuales de isononanol en la mezcla de isononanol, multiplicado por su fracción porcentual en la mezcla de isononanol. De este modo, por ejemplo n-nonanol contribuye con el valor 0, los metiloctanoles (una ramificación) contribuyen con el valor 1 y los 20 dimetilheptanoles (dos ramificaciones) contribuyen con el valor 2 al índice Iso de una mezcla de isononanol. Cuanto más alta sea la linealidad, tanto menor es el índice Iso de la mezcla en cuestión de isononanol. De modo correspondiente, el índice Iso de una mezcla de isononanol es determinado mediante separación por cromatografía de gases de la mezcla de isononanol, en sus isómeros individuales y con ello mediante cuantificación acompañante de las fracciones porcentuales de cantidades en la mezcla de isononanol, determinadas mediante procedimientos 25 estándar de análisis de cromatografía de gases. Con el propósito de elevar la volatilidad y mejoramiento de la separación cromatográfica de los isómeros de nonanol, antes del análisis por cromatografía de gases se prepara el derivado de trimetilsililo de modo conveniente mediante procedimientos estándar, por ejemplo mediante reacción con N-metil-n-trimetilsililtrifluoroacetamida. Con objeto de alcanzar una separación tan buena como sea posible de los componentes individuales en el análisis por cromatografía de gases, preferiblemente se usan columnas capilares con polidimetilsiloxano como fase estacionaria. Tales columnas capilares son obtenibles en el mercado y se necesitan solamente unos pocos ensayos de rutina por parte del experto, para elegir de entre la múltiple oferta del mercado, un 30 óptimo para esta tarea de separación de un manufactura adecuada.

Los isononanoles usados en el procedimiento de acuerdo con la invención son en general isononanoles con un índice Iso de 0,8 a 2, preferiblemente de 1,0 a 1,8 y de modo particular preferiblemente de 1,1 a 1,5 esterificados o 35 eterificados, que pueden ser preparados de acuerdo con el procedimiento mencionado anteriormente.

Solamente a modo de ejemplo se indican a continuación posibles composiciones de mezclas de isononanol, como pueden usarse en el procedimiento de acuerdo con la invención, en el que se resalta que las fracciones de los isómeros citados en detalle en la mezcla de isononanol, pueden variar en función de la composición del material de partida, por 40 ejemplo refinado II, cuya composición en butenos puede variar dependiendo de la producción, y de fluctuaciones en las condiciones aplicadas de producción, por ejemplo la edad de los catalizadores usados y las condiciones de temperatura y presión que allí se van a ajustar.

Por ejemplo una mezcla de isononanol, que fue preparada mediante hidroformilación catalizada por cobalto y subsiguiente hidrogenación de una mezcla de isoocteno generada por uso de refinado II como materia prima, por medio del catalizador y procedimiento de acuerdo con el documento WO 9514647, puede tener la siguiente 45 composición:

–1,73 a 3,73 % en peso, preferiblemente 1,93 a 3,53 % en peso, de modo particular preferiblemente 2,23 a 3,23 % en peso de 3-etil-6-metil-hexanol;

–0,38 a 1,38 % en peso, preferiblemente 0,48 a 1,28 % en peso, de modo particular preferiblemente 0,58 a 1,18 % en peso de 2,6-dimetilheptanol;

50 –2,78 a 4,78 % en peso, preferiblemente 2,98 a 4,58 % en peso, de modo particular preferiblemente 3,28 a 4,28 % en peso de 3,5-dimetilheptanol;

–6,30 a 16,30 % en peso, preferiblemente 7,30 a 15,30 % en peso, de modo particular preferiblemente 8,30 a 14,30 % en peso de 3,6-dimetilheptanol;

–5,74 a 11,74 % en peso, preferiblemente 6,24 a 11,24 % en peso, de modo particular preferiblemente 6,74 a 10,74 55 % en peso de 4,6-dimetilheptanol;

–1,64 a 3,64 % en peso, preferiblemente 1,84 a 3,44 % en peso, de modo particular preferiblemente 2,14 a 3,14 % en

- peso de 3,4,5-trimetilhexanol;
- 1,47 a 5,47 % en peso, preferiblemente 1,97 a 4,97 % en peso, de modo particular preferiblemente 2,47 a 4,47 % en peso de 3,4,5-trimetilhexanol, 3-metil-4-etilhexanol y 3-etil-4-metilhexanol;
- 5 –4,00 a 10,00 % en peso, preferiblemente 4,50 a 9,50 % en peso, de modo particular preferiblemente 5,00 a 9,00 % en peso de 3,4-dimetilheptanol;
- 0,99 a 2,99 % en peso, preferiblemente 1,19 a 2,79 % en peso, de modo particular preferiblemente 1,49 a 2,49 % en peso de 4-etil-5-metilhexanol y 3-etilheptanol;
- 2,45 a 8,45 % en peso, preferiblemente 2,95 a 7,95 % en peso, de modo particular preferiblemente 3,45 a 7,45 % en peso de 4,5-dimetilheptanol y 3-metiloctanol;
- 10 –1,21 a 5,21 % en peso, preferiblemente 1,71 a 4,71 % en peso, de modo particular preferiblemente 2,21 a 4,21 % en peso de 4,5-dimetilheptanol;
- 1,55 a 5,55 % en peso, preferiblemente 2,05 a 5,05 % en peso, de modo particular preferiblemente 2,55 a 4,55 % en peso de 5,6-dimetilheptanol;
- 15 –1,63 a 3,63 % en peso, preferiblemente 1,83 a 3,43 % en peso, de modo particular preferiblemente 2,13 a 3,13 % en peso de 4-metiloctanol;
- 0,98 a 2,98 % en peso, preferiblemente 1,18 a 2,78 % en peso, de modo particular preferiblemente 1,48 a 2,48 % en peso de 5-metiloctanol;
- 0,70 a 2,70 % en peso, preferiblemente 0,90 a 2,50 % en peso, de modo particular preferiblemente 1,20 a 2,20 % en peso de 3,6,6-trimetilhexanol;
- 20 –1,96 a 3,96 % en peso, preferiblemente 2,16 a 3,76 % en peso, de modo particular preferiblemente 2,46 a 3,46 % en peso de 7-metiloctanol;
- 1,24 a 3,24 % en peso, preferiblemente 1,44 a 3,04 % en peso, de modo particular preferiblemente 1,74 a 2,74 % en peso de 6-metiloctanol;
- 25 –0,1 a 3 % en peso, preferiblemente 0,2 a 2 % en peso, de modo particular preferiblemente 0,3 a 1 % en peso de n-nonanol;
- 25 a 35 % en peso, preferiblemente 28 a 33 % en peso, de modo particular preferiblemente 29 a 32 % en peso de otros alcoholes con 9 y 10 átomos de carbono; teniendo como condición que la totalidad de la suma de los componentes mencionados, sea 100 % en peso.
- 30 De modo correspondiente a las realizaciones anteriores, una mezcla de isononanol, que fue preparada mediante hidroformilación catalizada con cobalto y subsiguiente hidrogenación de una mezcla de isoooteno, generada mediante el procedimiento de PolyGas® o EMOGASO, usando como materia prima una mezcla de buteno que tiene etileno, puede variar en el intervalo de las siguientes composiciones, dependiendo de la composición de la materia prima y fluctuaciones de las condiciones de reacción aplicadas:
- 35 –6,0 a 16,0 % en peso, preferiblemente 7,0 a 15,0 % en peso, de modo particular preferiblemente 8,0 a 14,0 % en peso de n-nonanol;
- 12,8 a 28,8 % en peso, preferiblemente 14,8 a 26,8 % en peso, de modo particular preferiblemente 15,8 a 25,8 % en peso de 6-metiloctanol;
- 12,5 a 28,8 % en peso, preferiblemente 14,5 a 26,5 % en peso, de modo particular preferiblemente 15,5 a 25,5 % en peso de 4-metiloctanol;
- 40 –3,3 a 7,3 % en peso, preferiblemente 3,8 a 6,8 % en peso, de modo particular preferiblemente 4,3 a 6,3 % en peso de 2-metiloctanol;
- 5,7 a 11,7 % en peso, preferiblemente 6,3 a 11,3 % en peso, de modo particular preferiblemente 6,7 a 10,7 % en peso de 3-etilheptanol;
- 45 –1,9 a 3,9 % en peso, preferiblemente 2,1 a 3,7 % en peso, de modo particular preferiblemente 2,4 a 3,4 % en peso de 2-etilheptanol;
- 1,7 a 3,7 % en peso, preferiblemente 1,9 a 3,5 % en peso, de modo particular preferiblemente 2,2 a 3,2 % en peso de 2-propilhexanol;

-3,2 a 9,2 % en peso, preferiblemente 3,7 a 8,7 % en peso, de modo particular preferiblemente 4,2 a 8,2 % en peso de 3,5-dimetilheptanol;

-6,0 a 16,0 % en peso, preferiblemente 7,0 a 15,0 % en peso, de modo particular preferiblemente 8,0 a 14,0 % en peso de 2,5-dimetilheptanol;

5 -1,8 a 3,8 % en peso, preferiblemente 2,0 a 3,6 % en peso, de modo particular preferiblemente 2,3 a 3,3 % en peso de 2,3-dimetilheptanol;

-0,6 a 2,6 % en peso, preferiblemente 0,8 a 2,4 % en peso, de modo particular preferiblemente 1,1 a 2,1 % en peso de 3-etil-4-metilhexanol;

10 -2,0 a 4,0 % en peso, preferiblemente 2,2 a 3,8 % en peso, de modo particular preferiblemente 2,5 a 3,5 % en peso de 2-etil-4-metilhexanol;

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

teniendo como condición que la totalidad de la suma de los componentes mencionados sea 100 % en peso.

#### Decanol

15 El componente de alcohol isodecanol usado en el procedimiento de acuerdo con la invención no es un compuesto químico único, sino una mezcla compleja de diferentes isómeros ramificados de decanoles.

20 Estos son preparados en general mediante la trimerización de propileno catalizada con níquel o ácidos Brønsted, por ejemplo de acuerdo con el procedimiento PolyGas®- o el procedimiento EMOGASO ilustrado previamente, subsiguiente hidroformilación de la mezcla de isómeros de isonenos obtenida al respecto, mediante catalizadores homogéneos de rodio o carbonilo y cobalto, preferiblemente mediante catalizadores de carbonilo y cobalto, e hidrogenación de la mezcla de isómeros de isodecanal que surge, por ejemplo mediante los catalizadores y procedimientos mencionados previamente en relación con la preparación de alcoholes C<sub>7</sub> a C<sub>9</sub> (Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry; 5ª edición, volumen A1, p. 293, VCH Verlagsgesellschaft GmbH, Weinheim 1985). El isodecanol así preparado es en general fuertemente ramificado.

25 El 2-propilheptanol usado en el procedimiento de acuerdo con la invención puede ser 2-propilheptanol o mezclas de isómeros de propilheptanol, como se forman en general en la fabricación industrial de 2-propilheptanol y son denominadas comúnmente así mismo como 2-propilheptanol.

30 El 2-propilheptanol puro puede ser obtenido mediante condensación aldólica de n-valeraldehído y subsiguiente hidrogenación del 2-propilheptenal formado al respecto, por ejemplo de acuerdo con el documento US-A 2921089. En general el 2-propilheptanol obtenible comercialmente contiene, aparte del componente principal 2-propilheptanol, dependiendo de la preparación uno o varios de los isómeros de 2-propilheptanol, 2-propil-4-metilhexanol, 2-propil-5-metilhexanol, 2-isopropil-heptanol, 2-isopropil-4-metilhexanol, 2-isopropil-5-metilhexanol y/o 2-propil-4,4-dimetilpentanol. Es posible la presencia en el 2-propilheptanol de otros isómeros de 2-propilheptanol, por ejemplo 2-etil-2,4-dimetilhexanol, 2-etil-2-metil-heptanol y/o 2-etil-2,5-dimetilhexanol, debido a las bajas tasas de formación del precursor aldehídico de estos isómeros. En el curso de la condensación aldólica estos están presentes en el 2-propilheptanol, si acaso, sólo en cantidades traza y prácticamente no juegan ningún papel para las propiedades plastificantes de los compuestos preparados a partir de tales mezclas de isómeros de 2-propilheptanol.

40 Como material de partida para la preparación de 2-propilheptanol pueden usarse diferentes fuentes de hidrocarburo, por ejemplo 1-buteno, 2-buteno, refinado I - una mezcla de alcano/alqueno obtenida a partir del corte C<sub>4</sub> de un craqueo después de separación de alenos, acetilenos y dienos que, aparte de 1- y 2-buteno, contiene aún cantidades notables de isobuteno - o refinado II, que es obtenido partir de refinado I mediante separación de isobuteno y como componentes de olefina contiene, aparte de 1- y 2-buteno, sólo pequeñas cantidades de isobuteno. Evidentemente, como materia prima para la preparación de 2-propilheptanol pueden usarse también mezclas de refinado I y refinado II. Estas olefinas o mezclas de olefinas pueden ser hidroformiladas de acuerdo con procedimientos de por sí convencionales con catalizadores de cobalto o rodio, en los que a partir de 1-buteno se forma una mezcla de n- e iso-valeraldehído, la denominación iso-valeraldehído se refiere al compuesto 2-metilbutanal, cuya relación n/iso puede variar en límites relativamente amplios, dependiendo del catalizador usado y condiciones de hidroformilación. Por ejemplo por uso de un catalizador de rodio modificado de modo homogéneo con trifenilfosfina (Rh/TPP) a partir de 1-buteno, se forman n- e iso-valeraldehído en una relación n/iso de en general 10:1 a 20:1, mientras por uso de catalizadores de hidroformilación de rodio, modificados con ligandos de fosfito, por ejemplo de acuerdo con los documentos US-A 5288918 o WO 05028407, o modificados con ligandos de fosfoamidita, por ejemplo de acuerdo con el documento WO 0283695, se forma casi exclusivamente n-valeraldehído. Mientras con el sistema de catalizador Rh/TPP, el 2-buteno en la hidroformilación reacciona sólo muy lentamente, de modo que la mayor parte del 2-buteno puede ser recuperada nuevamente a partir de la mezcla de hidroformilación, es exitosa la hidroformilación del 2-buteno con los catalizadores de rodio mencionados, modificados con ligando de fosfito o modificados con ligando de fosforamidita, en lo cual se forma predominantemente n-valeraldehído. Por el contrario, el isobuteno presente en la

materia prima olefínica, aunque con diferente velocidad, de prácticamente todos los sistemas de catalizador hidroformila hasta 3-metilbutanal y, dependiendo del catalizador, en pequeña extensión hasta pivalaldehído.

Los aldehídos C<sub>5</sub> obtenidos dependiendo de los materiales de partida y catalizadores usados, es decir n-valeraldehído dado el caso en mezcla con iso-valeraldehído, 3-metilbutanal y/o pivalaldehído, pueden ser separados en sus componentes individuales, antes de la condensación aldólica, en caso de desearse completamente o parcialmente mediante destilación, de modo que aquí también existe una posibilidad de influir y modular la composición de isómeros de los componentes de alcohol C<sub>10</sub> usados en el procedimiento de preparación de acuerdo con la invención. De modo similar es posible, alimentar la mezcla de aldehídos C<sub>5</sub>, como se forma en la hidroformilación, sin la separación previa de los isómeros individuales de la condensación aldólica. En la condensación aldólica, que puede ser ejecutada mediante un catalizador básico, como una solución acuosa de hidróxido de sodio o de potasio, por ejemplo de acuerdo con el procedimiento descrito en los documentos EP-A 366089, US-A 4426524 o US-A 5434313, por uso de n-valeraldehído surge como único producto de condensación 2-propilheptenal, mientras por uso de una mezcla de isómeros de aldehídos C<sub>5</sub> se forma una mezcla de isómeros de los productos de la condensación homoaldólica de la misma molécula de aldehído y de la condensación aldólica cruzada de diferentes isómeros de valeraldehído. Evidentemente, la condensación aldólica puede ser modulada mediante la reacción focalizada de isómeros individuales, de modo que de manera predominante o total se forma un isómero individual de condensación aldólica. Los productos en cuestión de la condensación aldólica pueden a continuación, usualmente después de separación previa, preferiblemente por destilación de la mezcla de reacción y en caso de desearse purificación por destilación, ser hidrogenados con catalizadores convencionales de hidrogenación, por ejemplo los mencionados previamente para la hidrogenación de aldehídos, hasta los correspondientes alcoholes o mezclas de alcoholes.

En general en el procedimiento de acuerdo con la invención se usan mezclas de 2-propilheptanol con los isómeros mencionados de propilheptanol, en los cuales el contenido de 2-propilheptanol es por lo menos 50 % en peso, preferiblemente 60 a 98 % en peso y de modo particular preferiblemente 80 a 95 % en peso, en particular 85 a 95 % en peso.

Las mezclas adecuadas de 2-propilheptanol con los isómeros de propilheptanol comprenden por ejemplo aquellas de 60 a 98 % en peso de 2-propilheptanol, 1 a 15 % en peso de 2-propil-4-metil-hexanol y 0,01 a 20 % en peso de 2-propil-5-metil-hexanol y 0,01 a 24 % en peso de 2-isopropilheptanol, en las que la suma de las fracciones de los componentes individuales no supera 100 % en peso. Preferiblemente las fracciones de los componentes individuales totalizan 100 % en peso.

Otras mezclas adecuadas de 2-propilheptanol con los isómeros de propilheptanol comprenden por ejemplo aquellas de 75 a 95 % en peso de 2-propilheptanol, 2 a 15 % en peso de 2-propil-4-metil-hexanol, 1 a 20 % en peso de 2-propil-5-metil-hexanol, 0,1 a 4 % en peso de 2-isopropilheptanol, 0,1 a 2 % en peso de 2-isopropil-4-metilhexanol y 0,1 a 2 % en peso de 2-isopropil-5-metil-hexanol, en las que la suma de las fracciones de los componentes individuales no supera 100 % en peso. Preferiblemente las fracciones de los componentes individuales totalizan 100 % en peso.

Las mezclas preferidas de 2-propilheptanol con los isómeros de propilheptanol comprenden aquellas con 85 a 95 % en peso de 2-propilheptanol, 5 a 12 % en peso de 2-propil-4-metilhexanol y 0,1 a 2 % en peso de 2-propil-5-metilhexanol y 0,01 a 1 % en peso de 2-isopropilheptanol, en las que la suma de las fracciones de los componentes individuales no supera 100 % en peso. Preferiblemente las fracciones de los componentes individuales totalizan 100 % en peso.

En el uso de las mezclas mencionadas de isómeros de 2-propilheptanol, en lugar de 2-propilheptanol puro, la composición de isómeros de los grupos éster de alquilo de los productos corresponde prácticamente a la composición de las mezclas de isómeros de propilheptanol usados para la esterificación.

#### Undecanol

Los undecanoles usados en el procedimiento de acuerdo con la invención pueden ser de cadena recta o ramificada o estar compuestos por mezclas de undecanoles de cadena recta y ramificada. Preferiblemente como componentes de alcohol se usan mezclas de undecanoles ramificados, también denominados como isoundecanol.

El undecanol que es esencialmente de cadena recta puede ser obtenido mediante la hidroformilación de 1-deceno, catalizada por rodio o preferiblemente cobalto, y subsiguiente hidrogenación del n-undecanal que se forma al respecto. La olefina de partida 1-deceno es preparada mediante el procedimiento SHOP mencionado previamente para la preparación de 1-octeno.

Para la preparación de isoundecanol ramificado puede someterse el 1-deceno obtenido en el procedimiento SHOP, a una isomerización de la estructura por ejemplo por medio de tamices moleculares de zeolita ácida, como se describe en el documento WO 9823566, en la que se forman mezclas de isómeros de deceno, cuya hidroformilación catalizada por rodio o preferiblemente por cobalto, y subsiguiente hidrogenación de las mezclas obtenidas de isoundecanal conduce al isoundecanol usado para la preparación de los compuestos de acuerdo con la invención. La hidroformilación de 1-deceno o mezclas de isodeceno mediante catálisis por rodio o cobalto puede ocurrir como se describió anteriormente en relación con la síntesis de alcoholes C<sub>7</sub> a C<sub>10</sub>. Lo correspondiente es válido para la hidrogenación de n-undecanal o mezclas de isoundecanal hasta n-undecanol o isoundecanol.

Después de la purificación por destilación de la descarga de la hidrogenación, pueden usarse los alquilalcoholes C<sub>7</sub> a C<sub>11</sub> así obtenidos o sus mezclas, en el procedimiento de acuerdo con la invención.

#### Dodecanol

5 El dodecanol que es esencialmente de cadena recta puede ser obtenido de manera ventajosa mediante los procedimientos Alfol® o Epal®. Estos procedimientos comprenden la oxidación e hidrólisis de compuestos de trialquilaluminio de cadena recta que, partiendo de trietilaluminio son construidos en etapas mediante varias reacciones de etilación, usando catalizadores Ziegler-Natta. A partir de las mezclas resultantes de alquilalcoholes que son ampliamente de cadena recta, de diferente longitud de cadena, después de descarga por destilación de la fracción de alquilalcohol C<sub>12</sub>, puede obtenerse el n-dodecanol deseado.

10 De modo alternativo, puede prepararse n-dodecanol también mediante la hidrogenación de metilésteres de ácidos grasos naturales, por ejemplo de aceite de coco.

15 El isododecanol ramificado puede ser obtenido de manera análoga al procedimiento descrito anteriormente para la codimerización y/u oligomerización de olefinas con subsiguiente hidroformilación e hidrogenación de las mezclas de isoundeceno. Después de purificación por destilación de la descarga de hidrogenación, pueden usarse los isododecanoles así obtenidos o sus mezclas, como se describió anteriormente, en el procedimiento de acuerdo con la invención.

En una forma preferida de realización del procedimiento de acuerdo con la invención, los alcoxilalcoholes son elegidos de entre compuestos de la fórmula general R<sup>2</sup>-[O-X]<sub>n</sub>-OH en la que

R<sup>2</sup> es elegido de entre radicales alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>9</sub> no ramificados y radicales alquilo C<sub>3</sub>-C<sub>9</sub> ramificados,

20 X representa un grupo alquileo C<sub>2</sub>-C<sub>3</sub> no ramificado o un grupo alquileo C<sub>3</sub>-C<sub>4</sub> ramificado y

n exhibe los valores 1 o 2.

De modo particular preferiblemente el alcohol R<sup>2</sup>-[O-X]<sub>n</sub>-OH es elegido de entre 2-butoxietanol, 2-(2-butoxi)etanol, 1-metoxi-2-propanol, 3-metoxipropanol o mezclas de ellos.

25 Los ácidos carboxílicos y/o anhídridos de ácido carboxílico usados en el procedimiento de acuerdo con la invención son elegidos de entre ácidos mono-, di-, tri- o tetracarboxílicos aromáticos, ácidos mono- y dicarboxílicos alifáticos, ácidos hidroxicarboxílicos, ácidos mono-, di-, tri- y tetracarboxílicos alicíclicos, ácidos dicarboxílicos heterocíclicos, los anhídridos de los ácidos carboxílicos mencionados anteriormente y mezclas de ellos.

30 Los ácidos mono-, di-, tri- o tetracarboxílicos aromáticos y sus anhídridos usados en el procedimiento de acuerdo con la invención son por ejemplo ácido benzoico, anhídrido benzoico, ácido ftálico, anhídrido ftálico, ácido isoftálico, ácido tereftálico, ácido trimelítico, anhídrido trimelítico, ácido piromelítico y dianhídrido piromelítico.

Los ácidos mono- y dicarboxílicos alifáticos usados en el procedimiento de acuerdo con la invención son por ejemplo ácidos mono- y dicarboxílicos saturados como ácido acético, ácido butírico, ácido valérico, ácido succínico, ácido adípico o ácido sebácico, son ácidos mono- y dicarboxílicos insaturados como ácido acrílico, ácido maleico o ácido fumárico, así como dado el caso los anhídridos de los ácidos carboxílicos mencionados anteriormente.

35 Los ácidos hidroxicarboxílicos usados en el procedimiento de acuerdo con la invención son por ejemplo ácido glicólico, ácido láctico, ácido málico, ácido tartárico o ácido cítrico, así como dado el caso sus anhídridos.

40 Los ácidos mono-, di-, tri- y tetracarboxílicos alicíclicos usados en el procedimiento de acuerdo con la invención, son por ejemplo los derivados de núcleo hidrogenado de los ácidos mono-, di-, tri- o tetracarboxílicos aromáticos mencionados anteriormente, como ácido ciclohexanocarboxílico, ácido 1,2-ciclohexanodicarboxílico, ácido 1,3-ciclohexanodicarboxílico, ácido 1,4-ciclohexanodicarboxílico, ácido 1,2,4-ciclohexanotricarboxílico o ácido 1,2,4,5-ciclohexanotetracarboxílico, así como dado el caso sus anhídridos.

Los ácidos dicarboxílicos heterocíclicos usados en el procedimiento de acuerdo con la invención son por ejemplo ácido 2,5-furanodicarboxílico o ácido 2,5-tetrahidrofuranodicarboxílico.

45 En una forma preferida de realización del procedimiento de acuerdo con la invención, el ácido carboxílico y/o el anhídrido de ácido carboxílico es elegido de entre ácido acético, anhídrido acético, ácido benzoico, anhídrido benzoico, ácido ftálico, anhídrido ftálico, ácido isoftálico, ácido tereftálico, ácido trimelítico, anhídrido trimelítico, ácido piromelítico y dianhídrido piromelítico. De modo particular preferiblemente el ácido carboxílico y/o el anhídrido de ácido carboxílico son elegidos de entre ácido acético, anhídrido acético, ácido benzoico, anhídrido benzoico, ácido tereftálico, ácido trimelítico, anhídrido trimelítico. En particular en el procedimiento de acuerdo con la invención, como ácido carboxílico  
50 o anhídrido de ácido carboxílico se usa ácido acético, anhídrido acético o ácido tereftálico.

**Uso de plastificante**

En plásticos, en los cuales las propiedades ópticas están en primer plano, por regla general es deseable que el plastificante usado para su fabricación exhiba un bajo color propio, es decir un bajo número de color.

- 5 Los ésteres de ácidos carboxílicos preparados con el procedimiento de acuerdo con la invención se distinguen en particular por un bajo número de color. Con ello, son adecuados de manera ventajosa para el uso como plastificantes o en plastificantes para polímeros y elastómeros termoplásticos.

Además, los ésteres de ácidos carboxílicos preparados con el procedimiento de acuerdo con la invención exhiben, condicionado por el uso de ácido metanosulfónico altamente puro (Lutropur® MSA o Lutropur® MSA 100) como catalizador, un bajo contenido total de cloro como también un bajo contenido de sulfato.

- 10 Los ésteres de ácidos carboxílicos preparados con el procedimiento de acuerdo con la invención son usados por regla general en todos los polímeros que pueden ser procesados en modo termoplástico, en cuya fabricación se usan plastificantes. Preferiblemente estos polímeros termoplásticos son elegidos de entre cloruro de polivinilo (PVC), polivinilbutiral (PVB), homo- y copolímeros de vinilacetato, homo- y copolímeros de estireno, poliácrilatos, poliuretanos termoplásticos (TPU) o polisulfuros y mezclas de ellos.

- 15 Los ésteres de ácidos carboxílicos preparados con el procedimiento de acuerdo con la invención pueden ser usados además para la fabricación de elastómeros. Preferiblemente, al respecto son caucho natural (NR) o cauchos fabricados por vía de síntesis, como por ejemplo caucho de poliisopreno (IR), caucho de estireno-butadieno (SBR), caucho de butadieno (BR), caucho de nitrilo-butadieno (NBR) o caucho de cloropreno (CR).

- 20 Mediante las figuras y los ejemplos descritos a continuación se ilustra la invención en más detalle. Al respecto, las figuras y ejemplos no deberían ser entendidos como limitantes de la invención.

En los siguientes ejemplos o figuras se usan las siguientes abreviaturas:

MSA representa ácido metanosulfónico,

PTSA representa ácido para-toluenosulfónico,

MSTFA representa N-metil-n-(trimetilsilil)trifluoroacetamida,

- 25 DOTP representa bis(2-etilhexil)tereftalato (dioctiltereftalato),

DINP representa diisonoilftalato,

TOTM representa tris(2-etilhexil)trimelitato,

APHA representa American Public Health Association,

OiPr representa isopropanolato.

- 30 **Descripción de las figuras**

Figura 1:

La figura 1 muestra el curso de la reacción de esterificación catalizada por MSA, de ácido tereftálico y 2-etilhexanol (Ejemplo 1) mediante la fracción porcentual determinada por cromatografía de gases, del producto de reacción DOTP, del material de carga 2-etilhexanol así como el producto secundario di(2-etilhexil)éter en la mezcla de reacción.

- 35 Adicionalmente, se indica la cantidad de agua separada.

**Ejemplos**1) Investigaciones analíticas:

I.a investigación por cromatografía de gases:

- 40 Para las investigaciones por cromatografía de gases, se añadió a las muestras un exceso de MSTFA (N-metil-n-(trimetilsilil)trifluoroacetamida) y se calentó por 30 min a 100 °C, de modo que todos los protones ácidos fueron transformados en los correspondientes grupos trimetilsililo. Después del enfriamiento, se diluyeron las muestras con N,N-dimetilformamida (DMF).

Datos para el sistema de separación y el procedimiento de separación por cromatografía de gases:

Aparato de medida: Agilent serie 6890

- 45 Inyector: con división/sin división con Split Liner siltec-deactivated (Restec # 20713-214.5)

Columna: Optima 1 (longitud = 25 m, diámetro interno = 0,25 mm, diámetro exterior = 0,40 mm, espesor de película

## ES 2 759 099 T3

0,25 µm) de la compañía Macherey & Nagel

Detector: FID con 300 ml/min de aire, 30 ml/min de hidrógeno y 30 ml/min de gas de reposición (nitrógeno)

Gas vehículo: nitrógeno

Flujo: 0,7 ml/min a 572,2 kPa (para una temperatura de horno de 80 °C)

5 División: 1:36, flujo de división: 28 ml/min, purga de septum 2,0 ml/min (para una temperatura de horno de 80° C)

Temperatura del inyector: 340 °C

Volumen de inyección: 1 µl

Temperatura del detector: 320 °C

Programa de temperatura:

10

Inicio:	120 °C
Duración 1 de residencia:	0 min
Rampa 1 de temperatura:	20 °C/min
Temperatura 1 final:	350 °C
Duración 2 de residencia:	5 min
Duración total:	16,5 min

Cuando las muestras contienen sustancias de alto punto de ebullición, puede ajustarse la duración 2 de residencia de modo alternativo a 30 min. Entonces se eleva la duración total a 41,5 min.

Evaluación: Software Empower-3 de acuerdo al % de superficie

15

### Tiempos de retención:

DOTP (pico 1)	10,456 min (pico principal)
DOTP (pico 2)	10,202 min (isómero de pico 1)
2-etil-1-hexanol-MSTFA	2,87 min
2-etil-1-hexilmesilato	4,44 min
Ácido tereftálico-MSTFA	6,39 min
Monoéster-MSTFA	8,52 min
Etilhexanol-di-éter	4,89 min

### I.b Determinación del número de ácido:

20 La determinación del número de ácido, indicada en mg de KOH/g de muestra, ocurre en propanol mediante titulación potenciométrica con solución de medición de hidróxido de tetrabutilamonio 0,1 mol/l. La determinación es ejecutada en aparato y electrodos de la compañía Metrohm.

### I.c Determinación del número de color Hazen de acuerdo con APHA:

25 La medición del número de color Hazen ocurre siguiendo al DIN/EN/ISO 6271-2 (marzo de 2005) en ausencia de solvente, contra agua como referencia. Para la medición se usan cubetas redondas con un diámetro de 11 mm. Como aparato de medición puede usarse por ejemplo un fotómetro Dr. Lange LICO 400.

II) Ejemplos de preparación:

## Ejemplo 1:

Síntesis de DOTP a partir de ácido tereftálico y 2-etilhexanol con MSA como catalizador.

5 En un reactor de recipiente con agitación de 1,6 litros de manta doble, que puede ser calentado mediante un termostato programable y está equipado con agitador de ancla, separador de agua en construcción de Jennewein, condensador, acceso de nitrógeno y conexión para una bomba de vacío, se colocaron ácido tereftálico (249 g, 1,50 mol), 2-etilhexanol (469 g, 3,60 mol) y ácido metanosulfónico (Lutropur MSA, BASF, 6,13 g de una solución acuosa de aproximadamente 70 % en peso, 0,045 mol) y se transformó el reactor en inerte con nitrógeno. Se ajustó la corriente de nitrógeno a través del equipo a 2 - 4 l h<sup>-1</sup> y se calentó la mezcla de reacción a 180 °C, en lo cual se formó una  
10 mezcla azeotrópica de agua y 2-etilhexanol, que en el condensador se tornó líquida y se transfirió al separador de agua. Después de la separación de fases se retornó la fase orgánica al reactor, mientras la fase acuosa fue descartada. Se pesó la cantidad de agua descartada y se usó para el seguimiento de la reacción. Para garantizar una corriente constante de destilado y conducir la reacción a transformación completa, se elevó la temperatura en un periodo de 4 h por pasos hasta 200 °C y finalmente en un periodo de 2 h hasta 215 °C. Se mantuvo allí la temperatura por el tiempo  
15 necesario para que la mezcla de reacción estuviera presente como solución clara y se recolectara la cantidad calculada de agua de la reacción y del ácido metanosulfónico usado (56 g). El tiempo de reacción fue de 7,25 h. Adicionalmente, se investigó por cromatografía de gases la mezcla de reacción. Después de enfriar a temperatura ambiente se determinó el número de ácido de la carga, de acuerdo con procedimientos conocidos y se alcalinizó la carga con 150 ml de NaOH 1,2 % (exceso de 50 % respecto al número de ácido determinado). Después de la separación de las  
20 fases, se lavó con agua la carga hasta reacción neutra y se retiró mediante vacío el exceso de 2-etilhexanol, así como todos los otros compuestos con un punto de ebullición inferior al punto de ebullición de DOTP (205 °C, 800 Pa). Mediante un filtro de embudo al vacío se filtró el producto así obtenido. Tiempo de reacción: 7,25 h. Rendimiento: 91 %. Contenido según CG: 98,73 % de DOTP (% de superficie). Número de color (APHA, Hazen): 12.

## Ejemplo 2:

25 Síntesis de DOTP a partir de ácido tereftálico y 2-etilhexanol con MSA como catalizador, bajo presión reducida.

Se ejecutó la reacción como se describe en el Ejemplo 1. No obstante, durante la reacción, se redujo la presión de 75 kPa a 40 kPa y se mantuvo la temperatura en 140 - 180 °C. Tiempo de reacción: 8 h. Rendimiento: 96 %. Contenido según CG: 97,27 % de DOTP (% de superficie).

## Ejemplo 3:

30 Síntesis de diisononilftalato (DINP) a partir de anhídrido ftálico e isononanol con MSA como catalizador.

En un reactor de recipiente con agitación de 1,6 litros de manta doble, que puede ser calentado mediante un termostato programable y está equipado con agitador de ancla, separador de agua en construcción de Jennewein, condensador, acceso de nitrógeno y conexión para una bomba de vacío, se colocaron anhídrido ftálico (224 g, 1,50 mol), isononanol (Nonanol N, BASF SE) (519 g, 3,60 mol) y ácido metanosulfónico (Lutropur MSA, BASF, 3,07 g de una solución acuosa  
35 aproximadamente al 70 % en peso, 0,023 mol) y se transformó el reactor en inerte con nitrógeno. Se ajustó la corriente de nitrógeno a través del equipo a 2 - 4 l h<sup>-1</sup> y se calentó la mezcla de reacción a 170 °C, en lo cual se formó una mezcla azeotrópica de agua e isononanol, que en el condensador se tornó líquida y se transfirió al separador de agua. Después de la separación de fases se retornó la fase orgánica al reactor, mientras la fase acuosa fue descartada. Se pesó la cantidad de agua descartada y se usó para el seguimiento de la reacción. Para garantizar una corriente constante de destilado y conducir la reacción a transformación completa, se elevó la temperatura en un periodo de 2 h por pasos hasta 217 °C. Después de 2,5 horas se separó la cantidad calculada de agua y se enfrió la mezcla de  
40 reacción a temperatura ambiente. Se determinó el número de ácido de la carga, de acuerdo con los procedimientos conocidos y se alcalinizó la carga con 150 ml de NaOH 1,2 % (exceso de 50 % respecto al número de ácido determinado). Después de la separación de las fases, se lavó con agua la carga hasta reacción neutra y se retiró mediante vacío el exceso de isononanol, así como todos los otros compuestos con un punto de ebullición inferior al punto de ebullición de DOTP (231 °C, 800 Pa). Mediante un filtro de embudo al vacío se filtró el producto así obtenido. Tiempo de reacción: 2,5 h. Rendimiento: 92,8 %. Contenido según CG: 99,65 % de DINP (% de superficie). Número de color (APHA, Hazen): 22. Número de ácido: 0,1 mg de KOH/g.

## Ejemplo 4:

50 Síntesis de tris(2-etilhexil)trimelitato (TOTM) a partir de anhídrido trimelítico y 2-etilhexanol con MSA como catalizador.

En un reactor de recipiente con agitación de 1,6 litros de manta doble, que puede ser calentado mediante un termostato programable y está equipado con agitador de ancla, separador de agua en construcción de Jennewein, condensador, acceso de nitrógeno y conexión para una bomba de vacío, se colocaron anhídrido trimelítico (252,2 g, 1,31 mol), 2-etilhexanol (564 g, 4,33 mol) y ácido metanosulfónico (Lutropur MSA, BASF, 2,68 g de una solución acuosa al 70 %  
55 en peso aproximadamente, 0,020 mol) y se transformó el reactor en inerte con nitrógeno. Se ajustó la corriente de nitrógeno a través del equipo a 2 - 4 l h<sup>-1</sup> y se calentó la mezcla de reacción a 180 °C, en lo cual se formó una mezcla

azeotrópica de agua y 2-etilhexanol, que en el condensador se tornó líquida y se transfirió al separador de agua. Después de la separación de fases se retornó la fase orgánica al reactor, mientras la fase acuosa fue descartada. Se pesó la cantidad de agua descartada y se usó para el seguimiento de la reacción. Para garantizar una corriente constante de destilado y conducir la reacción a transformación completa, se elevó la temperatura en un periodo de 3 h por pasos hasta 208 °C. A continuación se mantuvo la temperatura por el tiempo necesario hasta que la cantidad calculada de agua de la reacción y el ácido metanosulfónico usado fueron recolectados (49 g). El tiempo de reacción fue de 3 h. Después de enfriar a temperatura ambiente, se determinó el número de ácido de la carga, de acuerdo con los procedimientos conocidos y se alcalinizó la carga con 1,80 g de hidrogenocarbonato de sodio (exceso de 50 % respecto al número de ácido determinado). Mediante vacío se retiró el exceso de 2-etilhexanol, así como todos los otros compuestos con un punto de ebullición inferior al punto de ebullición de TOTM (197 °C, 600 Pa). Mediante un filtro de embudo al vacío se filtró el producto así obtenido. Tiempo de reacción: 3 h. Rendimiento: 93 %. Contenido según CG: 97,40 % TOTM (% de superficie). Número de color (APHA, Hazen): 38.

Ejemplo 5 (no de acuerdo con la invención):

Síntesis de DOTP a partir de ácido tereftálico y 2-etilhexanol con PTSA como catalizador.

15 Se preparó DOTP de acuerdo con el procedimiento descrito en el ejemplo 1. Sin embargo, en lugar de ácido metanosulfónico PTSA (8,56 g, 0,045 mol) como catalizador se usó (monohidrato de ácido p-toluenosulfónico de la compañía Sigma-Aldrich, grado reactivo ACS,  $\geq 98,5\%$ ,  $< 0,3\%$   $\text{SO}_4^{2-}$ ). Tiempo de reacción: 8 h. Rendimiento: 91 %. Contenido según CG: 98,09 % DOTP (% de superficie). Número de color (APHA, Hazen): 24.

Ejemplo V1 comparativo:

20 Síntesis de DOTP a partir de ácido tereftálico y 2-etilhexanol con MSA como catalizador, sin nitrógeno.

Se preparó DOTP de acuerdo con el procedimiento descrito en el ejemplo 1. Sin embargo, se renunció al paso de nitrógeno. Tiempo de reacción: 14 h. Rendimiento: 91 %. Contenido según CG: 99 % DOTP (% de superficie). Número de color (APHA, Hazen): 578.

Ejemplo V2 comparativo:

25 Síntesis de DOTP a partir de ácido tereftálico y 2-etilhexanol con ácido sulfúrico como catalizador.

Se preparó DOTP de acuerdo con el procedimiento descrito en el ejemplo 1. Sin embargo, en lugar de ácido metanosulfónico se usó ácido sulfúrico (2,22 g, 0,023 mol) como catalizador. Al final de la reacción la temperatura fue de 236 °C. Tiempo de reacción: 8 h. Rendimiento: 88 %. Contenido según CG: 99,37 % DOTP (% de superficie). El número de color fue muy alto, para ser comprendido por la escala Hazen. Número de color de yodo: 8,6.

30 Ejemplo V3 comparativo:

Síntesis de DOTP a partir de ácido tereftálico y 2-etilhexanol con  $\text{Ti}(\text{O}i\text{Pr})_4$  como catalizador.

35 Se preparó DOTP de acuerdo con el procedimiento descrito en el ejemplo 1. Sin embargo, en lugar de ácido metanosulfónico se usó  $\text{Ti}(\text{O}i\text{Pr})_4$  (2,22 g, 0,023 mol) como catalizador. Al final de la reacción la temperatura fue de 233 °C. Tiempo de reacción: 18 h. Rendimiento: 82 %. Contenido según CG: 97,70 % DOTP (% de superficie). Número de color (APHA, Hazen): 25.

Ejemplo 6 (no de acuerdo con la invención):

Síntesis de TOTM a partir de anhídrido trimelítico y 2-etilhexanol con PTSA como catalizador.

40 Se preparó TOTM de acuerdo con el procedimiento descrito en el Ejemplo 4. Sin embargo, en lugar de ácido metanosulfónico se usó PTSA (3,88 g, 0,02 mol) como catalizador (monohidrato de ácido p-toluenosulfónico de la compañía Sigma-Aldrich, grado reactivo ACS,  $\geq 98,5\%$ ,  $< 0,3\%$   $\text{SO}_4^{2-}$ ). Al final de la reacción la temperatura fue de 207 °C. Tiempo de reacción: 4 h. Rendimiento: 91 %. Contenido según CG: 96,99 % TOTM (% de superficie). Número de color (APHA, Hazen): 104.

Ejemplo V4 comparativo:

Síntesis de TOTM a partir de anhídrido trimelítico y 2-etilhexanol con  $\text{Ti}(\text{O}i\text{Pr})_4$  como catalizador.

45 Se preparó TOTM de acuerdo con el procedimiento descrito en el Ejemplo 4. Sin embargo, en lugar de ácido metanosulfónico se usó  $\text{Ti}(\text{O}i\text{Pr})_4$  (1,11 g, 0,004 mol) como catalizador. Al final de la reacción la temperatura fue de 217 °C. Tiempo de reacción: 6 h. Rendimiento: 90 %. Contenido según CG: 96,93 % TOTM (% de superficie). Número de color (APHA, Hazen): 187.

Ejemplo 7 (no de acuerdo con la invención):

50 Síntesis de DINP a partir de anhídrido ftálico e isononanol (Nonanol N, BASF SE) con PTSA como catalizador

(monohidrato de ácido p-toluenosulfónico de la compañía Sigma-Aldrich, grado reactivo ACS,  $\geq 98,5\%$ ,  $< 0,3\%$   $\text{SO}_4^{2-}$ ).

5 El DINP fue preparado de acuerdo con el procedimiento descrito en el Ejemplo 3, a partir de 224 g (1,50 mol) de anhídrido ftálico y 476 g de nonanol N (3,30 mol). Sin embargo, en lugar de ácido metanosulfónico se usó PTSA (4,37 g, 0,023 mol) como catalizador. Al final de la reacción la temperatura fue de 217 °C.

Tiempo de reacción: 4 h. Rendimiento: 94 %. Contenido según CG: 99,32 % DINP (% de superficie). Número de color (APHA, Hazen): 38.

Ejemplo V5 comparativo:

10 Síntesis de DOTP a partir de ácido tereftálico y 2-etilhexanol usando MSA con un elevado contenido total de cloro y de sulfato.

El DOTP fue preparado como en el Ejemplo 1. Sin embargo, se usó MSA con un elevado contenido total de cloro y de sulfato, como catalizador. Después del procesamiento el número de color fue 57 (APHA, Hazen) y la carga no fue caracterizada adicionalmente.

Ejemplo V6 comparativo:

15 Síntesis de DOTP a partir de ácido tereftálico y 2-etilhexanol usando PTSA con un elevado contenido de sulfato.

Se preparó el DOTP como en el Ejemplo 5. Sin embargo se usó PTSA con un elevado contenido de sulfato. Después del procesamiento, el número de color fue de 44 (APHA, Hazen) y la carga no fue caracterizada adicionalmente.

III) Ejemplos comparativos para la coloración de productos de esterificación, en función de la calidad del catalizador de esterificación usado, en un sistema modelo basado en ácido oleico y sin alimentación de un gas inerte:

20 En matraces de vidrio de laboratorio de 100 ml se pesaron 80 g de una mezcla equimolar de ácido oleico y 2-etilhexanol y se les añadió 1 % en peso de ácidos (MSA y ácido sulfúrico) o 2 % en peso de PTSA (debido a la masa molar que es aproximadamente el doble, de 190 g/mol versus 96 g/mol para MSA). Se colocaron los diferentes matraces en un bloque de agitación con calentamiento de 15 posiciones y se agitaron a 150°C en un periodo de 24 h. A continuación se tomó una muestra de cada mezcla y se determinó el número de color Hazen:

25

Ejemplo	Catalizador	Contenido de sulfato [%]	Número de color Hazen [APHA]
1	MSA (A), Lutropur® MSA100	< 0,005 % (< 50 ppm)	344
2	MSA (B)	0,02 % (200 ppm)	528
3	PTSA (A), sólido	0,19 %	542
4	PTSA (B), solución al 65%	0,32 %	866
5	PTSA ©, sólido	10 %	> 1.000
6	Ácido sulfúrico	96 %	> 1.000

Se mostró que con los catalizadores ácidos con elevado contenido de sulfato usados, se alcanzaron peores números de color.

## REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para la preparación de ésteres de ácidos carboxílicos, en el cual en un sistema de reacción que consiste en uno o varios reactores se hace reaccionar una mezcla de reacción, que comprende al menos un ácido carboxílico y/o al menos un anhídrido de ácido carboxílico y al menos un alcohol R<sup>1</sup>-OH y/o al menos un alcohol R<sup>2</sup>-[O-X]<sub>n</sub>-OH, en el que
- 5 R<sup>1</sup> es elegido de entre radicales alquilo C<sub>5</sub>-C<sub>13</sub> ramificados y no ramificados y radicales cicloalquilo C<sub>5</sub>-C<sub>6</sub>, en donde los radicales cicloalquilo están sin sustituir o pueden estar sustituidos por al menos un radical alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>,
- R<sup>2</sup> es elegido de entre radicales alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>13</sub> no ramificados y radicales alquilo C<sub>3</sub>-C<sub>13</sub> ramificados,
- X representa un grupo alquileo C<sub>2</sub>-C<sub>5</sub> no ramificado o grupos alquileo C<sub>3</sub>-C<sub>5</sub> ramificados y
- 10 n exhibe los valores 1, 2 o 3,
- teniendo como condición que la reacción ocurre
- en presencia de al menos un catalizador que es elegido de entre ácido metanosulfónico, en donde el ácido metanosulfónico exhibe un contenido de sulfato de como máximo 50 ppm,
  - con alimentación al sistema de reacción, de un gas inerte bajo las condiciones de reacción,
  - 15 - a una temperatura de la mezcla de reacción de 125 °C a 240 °C y
  - bajo separación por destilación de al menos una parte del agua formada durante la reacción, en forma de una mezcla azeotrópica con el alcohol R<sup>1</sup>-OH y/o R<sup>2</sup>-[O-X]<sub>n</sub>-OH usado,
- en donde el alcohol R<sup>1</sup>-OH y/o R<sup>2</sup>-[O-X]<sub>n</sub>-OH separado por destilación es retornado por lo menos parcialmente al sistema de reacción.
- 20 2. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, en el que se introduce el gas inerte en al menos uno de los reactores, por debajo de la superficie del líquido de la mezcla de reacción y se hace burbujear el gas inerte en la mezcla de reacción.
3. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, en el que el sistema de reacción comprende una cascada de al menos dos reactores y se alimenta el gas inerte a por lo menos el primer reactor de la cascada.
- 25 4. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, en el que la reacción es ejecutada en forma continua de operación.
5. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, en el que el radical R<sup>1</sup> es elegido de entre n-octilo, 2-etilhexilo, n-nonilo, isononilo, isodecilo, 2-propilheptilo, n-undecilo, isoundecilo.
- 30 6. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, en el que como alcohol R<sup>1</sup>-OH se usa 2-etilhexanol.
7. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, en el que en la fórmula
- $$R^2-[O-X]_n-OH$$
- R<sup>2</sup> es elegido de entre radicales alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>9</sub> no ramificados y radicales alquilo C<sub>3</sub>-C<sub>9</sub> ramificados,
- 35 X representa un grupo alquileo C<sub>2</sub>-C<sub>3</sub> no ramificado o un grupo alquileo C<sub>3</sub>-C<sub>4</sub> ramificado y
- n exhibe los valores 1 o 2.
8. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, en el que como alcohol R<sup>2</sup>-[O-X]<sub>n</sub>-OH se usan 2-butoxietanol, 2-(2-butoxi)etanol, 1-metoxi-2-propanol, 3-metoxipropanol o mezclas de los alcoholes mencionados.
- 40 9. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, en el que el ácido carboxílico y/o el anhídrido de ácido carboxílico es elegido de entre ácidos mono-, di-, tri- y tetracarboxílicos aromáticos, ácidos mono- y dicarboxílicos alifáticos, ácidos hidroxicarboxílicos, ácidos mono-, di-, tri- y tetracarboxílicos alicíclicos, ácidos dicarboxílicos heterocíclicos, los anhídridos de los ácidos carboxílicos mencionados anteriormente y mezclas de ellos.
- 45 10. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, en el que el ácido carboxílico y/o el anhídrido de ácido carboxílico es elegido de entre ácido acético, anhídrido acético, ácido benzoico, anhídrido benzoico, ácido ftálico, anhídrido ftálico, ácido isoftálico, ácido tereftálico, ácido trimelítico, anhídrido trimelítico, ácido piromelítico y dianhídrido piromelítico.

11. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 10 para la preparación de bis(2-etilhexil)tereftalato mediante reacción de ácido tereftálico con 2-etilhexanol.
12. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 10 para la preparación de 2-butoxiacetato, 2-(2-butoxi-etoxi)-etilacetato, 1-metoxi-2-propilacetato y 3-metoxipropilacetato mediante reacción de 2-butoxi-etoxi-etanol, 1-metoxi-2-propanol o 3-metoxipropanol con ácido acético o anhídrido acético.
- 5
13. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, en el que el al menos un alcohol  $R^1-OH$  y/o el al menos un alcohol  $R^2-[O-X]_n-OH$  están presentes en un exceso molar de 1,01 a 2,0 veces, referido al equivalente de ácido carboxílico del material usado de ácido carboxílico.
- 10
14. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, en el que el ácido metanosulfónico usado exhibe un contenido total de cloro de como máximo 20 ppm, preferiblemente de como máximo 5 ppm, en particular de como máximo 1 ppm.
15. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 14, en el que el ácido metanosulfónico usado exhibe un contenido de sulfato de como máximo 20 ppm.
- 15
16. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, en el que el catalizador es usado en una cantidad del 0,5 al 5 % molar, referida al número de los grupos ácido carboxílico que van a reaccionar.

Fig. 1:

