



República Federativa do Brasil
Ministério da Indústria, Comércio Exterior
e Serviços
Instituto Nacional da Propriedade Industrial

(21) PI 1105140-0 A2



(22) Data do Depósito: 21/12/2011

(43) Data da Publicação Nacional: 27/11/2018

(54) Título: PROCESSO PARA OBTENÇÃO DE ÉSTERES DE ÁCIDO BENZENO CARBOXÍLICO, COMPOSIÇÃO CONTENDO-OS E SEUS USOS.

(51) Int. Cl.: C07C 67/03; C07C 67/48; C07C 69/82; B01J 31/12; C08J 11/24.

(71) Depositante(es): ELEKEIROZ S.A..

(72) Inventor(es): ADEMIR DONIZETE LIBA; ANA MARIA DE LIMA TERRA; SANDRA CECÍLIA BANNWART; RAFAEL AUGUSTO CALDATO.

(57) Resumo: PROCESSO PARA OBTENÇÃO DE ÉSTERES DE ÁCIDO BENZENO CARBOXÍLICO, COMPOSIÇÃO CONTENDO-OS E SEUS USOS. A presente invenção trata de processos para obtenção de ésteres de ácido benzeno carboxílico, empregáveis como plastificantes, entre outras possibilidades de aplicação. O processo segundo a invenção parte da reação de esterificação entre álcool, que pode ser um glicol ou um monoálcool, e ácido benzeno carboxílico na presença de catalisador ácido, na faixa de temperatura de 150 a 250 198>C, em relações de massa estequiométricas ou com excesso de álcool ou ácido, na presença de agente azeotrópico e auxiliar de destilação, compreendendo ainda etapa de neutralização a temperatura abaixo de 80 198>C, com soluções alcalinas com baixas concentrações e adição dessas soluções ao sistema com fluxo constante ou não, apresentando ainda etapa de lavagem com solução salina ou água e etapas de secagem e filtração, além de, quando necessário, uma etapa de stripping para retirada de reagentes em excesso.

PROCESSO PARA OBTENÇÃO DE ÉSTERES DE ÁCIDO BENZENO CARBOXÍLICO, COMPOSIÇÃO CONTENDO-OS E SEUS USOS.

Campo de Aplicação:

5 A presente invenção trata de processo para obtenção de ésteres de ácido benzeno carboxílico, empregáveis como plastificantes, entre outras possibilidades de aplicação.

Estado da Técnica:

10 Já se conhece o emprego de ésteres de ácido benzeno carboxílico como plastificantes para resinas de PVC (cloreto de polivinila), que pode ser encontrada na forma de um homopolímero ou copolímero contendo 50% ou mais de PVC e é utilizada para a fabricação de diversos produtos através de técnicas como moldagem por extrusão, moldagem por injeção e calandragem. A resina de PVC é utilizada como matéria-prima de diversos produtos como tubos, fios elétricos, aparelhos elétricos, brinquedos, filmes, folhas, couro sintético, lonas, fitas, 15 embalagens para alimentos, suprimentos médicos e outros. Muitas propriedades físicas podem ser proporcionadas a resina de PVC através do uso de aditivos como plastificantes, estabilizantes, pigmentos etc.

Entre os aditivos utilizados, o plastificante é um aditivo essencial para que a resina de PVC tenha propriedades e funções específicas melhoradas, como 20 maleabilidade, flexibilidade, isolamento elétrico e adesividade. Ter baixa volatilidade é uma importante propriedade para os plastificantes, quando o plastificante é misturado numa composição plástica, ou quando ele é usado em um produto moldado.

Plastificantes utilizados nas áreas alimentícia e médica devem ser 25 inofensivos para o corpo humano e para a saúde. O uso de plastificantes ftalatos, como o DOP (dioctil ftalato) que foi largamente difundido na produção industrial, está sendo notavelmente reduzido devido às pesquisas que indicam a toxicidade do uso dos ftalatos. Portanto, existe a necessidade do desenvolvimento de novos plastificantes com uma estrutura básica que não contenha ftalatos e que tenha uma 30 eficiência de plastificação tão boa ou superior aos ftalatos. Neste desenvolvimento estão incluídos os plastificantes que incluem ácido benzeno carboxílico na sua estrutura.

O documento WO 2009/070398A1 trata de ésteres de ácidos ciclohexanóicos de álcoois secundários C7-C12. Estes ésteres são úteis para 35 plastificação de resinas de PVC, pois tornam as composições de PVC mais

facilmente processáveis, melhoram a flexibilidade a baixas temperaturas e sua resistência.

O documento US 2004/0138358 A1 trata de ésteres de ácido benzeno carboxílico de álcoois isodecílicos. O documento cita que estes ésteres, como 2-propilheptanol benzeno carboxilato, 2-propil 5-metil hexanol benzeno carboxilato e 2-isopropil 5-metilhexanol benzeno carboxilato, tem a performance de plastificação desejada atingida. As boas características de performance podem ser atribuídas ao menor número de ramificações nos grupos quando comparado com outros plastificantes que geralmente apresentam duas ou mais ramificações metil, por grupo alquil.

O documento US 3160599 trata do plastificante 2,2,4-trimetilpentanodiol 1,3-monobenzeno carboxilato monoisobutirato, o qual apresenta excelente resistência. Resinas plastificadas com este produto podem ser usadas para diversas finalidades. É comumente citada para aplicações com pigmentos brancos como dióxido de titânio e para aplicações de recobrimento de superfícies.

O documento WO 02/083621 A1 trata de composições de ésteres contendo alcanatoatos/benzeno carboxilatos. Principalmente ésteres de glicóis com ácidos aromáticos e alifáticos, são ditos mais fáceis e baratos de se preparar do que os mesmos puros e apresentam níveis baixos de viscosidade e volatilidade. Além disso, o dietilenoglicol dibenzeno carboxilato e o trietilenoglicol dibenzeno carboxilato são mencionados como especialmente bons em resistência ao rasgo (Sears, J e Darby, J em The technology of Plasticizers, pag 18, 1982). Ésteres de glicol dibenzeno carboxilato apresentam desempenho igual ou superior a outros plastificantes tradicionais em sistemas de adesivamento, onde usando ésteres de glicol dibenzeno carboxilatos é possível ter a flexibilidade do filme aumentada, reduzir as temperaturas de selagem à quente e melhorar a resistência do filme seco.

O documento US 6583207 revela que enquanto o dietilenoglicol dibenzeno carboxilato puro é um sólido a 25°C, misturas desse éster com no mínimo 30% de um monobenzeno carboxilato de um glicol ou álcool di-hídrico contendo de 2 a 8 átomos de carbono, são líquidos à essa temperatura e tem ação plastificante. Porém, nos experimentos feitos para este trabalho, foi sintetizado o éster dietilenoglicol dibenzeno carboxilato com um teor de 86% do produto di-benzeno carboxilato, o qual é líquido a temperatura ambiente e tem ação plastificante.

O documento US 5676742 ensina que a presença de dietilenoglicol monobenzeno carboxilato ou dipropilenoglicol monobenzeno carboxilato confere resistência ao crescimento microbiano, tendo, portanto, ação preservante quando os correspondentes dibenzeno carboxilatos são usados como plastificantes em composições aquosas.

De um modo geral, o plastificante benzeno carboxilato de maior importância comercial, hoje, é o dipropilenoglicol benzeno carboxilato, que é um plastificante de alta solvatação. Ele também é comercializado em blendas com di e trietilenoglicol benzeno carboxilatos, sendo frequentemente utilizados como plastificante resistente à manchas em pisos.

Objetivos da invenção (vantagens):

O processo segundo a invenção visa:

- obter um plastificante isento de ftalato, com performance equivalente aos similares disponíveis no mercado, além de não haver necessidade do emprego de equipamentos novos;
- desenvolver plastificante obtido através da reação, preferencialmente, entre álcoois e ácido benzeno carboxílico, empregando catalisador ácido e um agente azeotrópico como auxiliar na destilação da água reacional, quando necessário;
- otimizar o rendimento através de um processo de neutralização do produto da reação mais eficiente, utilizando soluções de hidróxido de sódio com baixas concentrações e adição dessas soluções ao sistema, com fluxo constante ou não.

Descrição Resumida:

O processo segundo a invenção parte da reação de esterificação entre álcool, que pode ser um glicol ou um monoálcool, e ácido benzeno carboxílico na presença de catalisador ácido, na faixa de temperatura de 150 a 250 °C, em relações de massa estequiométricas ou com excesso de álcool ou ácido, na presença de agente azeotrópico atuando como auxiliar de destilação, compreendendo ainda etapa de neutralização a temperatura abaixo de 80 °C, com soluções alcalinas com baixas concentrações e adição dessas soluções ao sistema com fluxo constante ou não, apresentando ainda etapa de lavagem com solução salina ou água e etapas de secagem e filtração, além de, quando necessário, uma etapa de stripping para retirada de reagentes em excesso.

Descrição Detalhada:

O processo segundo a invenção compreende as seguintes etapas:

ESTERIFICAÇÃO

O processo segundo a invenção parte da reação de esterificação entre um álcool que pode ser um glicol ou um monoálcool e ácido benzeno carboxílico, na presença de catalisador ácido. Pode-se usar um auxiliar de destilação para promover a saída mais eficiente de água reacional. A reação acontece na faixa de temperatura de 150 a 250 °C. O processo apresenta ainda etapa de neutralização a temperatura abaixo de 80 °C, com soluções alcalinas em baixas concentrações e adição dessas soluções ao sistema com fluxo, constante ou não, apresentando ainda etapa de lavagem com solução salina ou água e etapas de secagem e filtração, além de, quando necessário, uma etapa de stripping para retirada de reagentes em excesso.

Entre os álcoois empregáveis podemos citar: 2-etil-hexanol, n-butanol, isobutanol, 2-heptanol, 2-octanol, 2-nonanol, 2-decanol, 1,3-butanodiol, 1,4-butanodiol, 2,2,4-Trimetil-1,3-pentanodiol, dietilenoglicol, propilenoglicol, etilenoglicol, 2-metil 1,3-propanodiol, dipropilenoglicol, trietilenoglicol, ou ainda suas misturas. Preferencialmente emprega-se: 2-etil-hexanol, álcool dietilenoglicol, álcool propilenoglicol, álcool n-butanol e isobutanol.

Em termos de relações molares entre os ácidos e o álcool, pode-se empregar relação molar estequiométrica ou excesso em relação à massa de ácidos, quando o álcool utilizado é um diol, para que a ocorrência de produto monoesterificado seja a menor possível. Quando o álcool tem apenas uma hidroxila disponível para a reação, pode-se optar por excesso de ácido ou de álcool, porém será necessário fazer o stripping do ácido/álcool não reagido após o fim da esterificação. Sendo assim, pode-se optar por usar excesso daquele que tenha ponto de ebulição mais baixo, normalmente os álcoois, facilitando a retirada desse reagente na etapa de stripping.

Emprega-se catalisador ácido escolhido dentre o grupo compreendendo: oxalato de estanho; tetra n-butiltitanato; ácido butilestanóico; dilaurato de dibutilestanho; acetato de zinco; acetato de zircônio; ácido benzeno sulfônico; ácido p-tolueno sulfônico e ácido metileno sulfônico.

O excesso de reagentes, na maioria dos casos de álcool, pode ser adicionado no carregamento das matérias-primas, ou ao longo da reação. A adição ao longo da reação ajuda a manter a temperatura do meio reacional de esterificação mais alta, tornando a reação de esterificação mais rápida e eficiente. Visto que o ponto de ebulição dos álcoois são baixos e derrubam a temperatura do meio reacional, se adicionados em grandes quantidade no início da esterificação.

Sendo assim torna-se mais vantajoso adicionar parte do álcool ao longo da reação, conforme o mesmo for sendo consumido no meio reacional. Também é importante considerar que os catalisadores têm restrições de temperatura, como o tetra n-butiltitanato, que deve ser adicionado à reação, em temperatura maior ou igual a 180°C e o oxalato de estanho que tem plena atividade em temperatura maior que 160°C. É possível trabalhar a temperaturas mais baixas usando-se os catalisadores ácido p-tolueno sulfônico e ácido metileno sulfônico.

Como agentes azeotrópicos pode-se empregar composto escolhido entre o grupo consistindo de hidrocarbonetos cíclicos de baixo peso molecular como: xileno, tolueno, etil-benzeno, ciclohexano ou metil-ciclohexano. Preferencialmente emprega-se xileno. Também pode ser considerado um auxiliar de destilação da água reacional o uso de uma alimentação de nitrogênio no reator. O nitrogênio auxilia no arraste físico da água reacional e pode ser utilizado com a função de facilitar a saída de água reacional a temperaturas mais baixas, sendo um dos responsáveis pelo resultado de boa coloração do produto final. Após a reação de esterificação, o agente azeotrópico pode ser retirado do meio reacional na etapa de stripping, preferencialmente, ou na etapa de secagem, quando não for necessária etapa de stripping no processo.

Segundo uma forma mais preferencial de realização da invenção pode-se empregar álcool 2-etil-hexanol e ácido benzeno carboxílico, obtendo-se ao final o éster 2-etilhexil benzeno carboxilato. Pode-se empregar também o álcool dietilenoglicol e ácido benzeno carboxílico obtendo-se o éster dietilenoglicol dibenzeno carboxilato. Empregando-se o álcool propilenoglicol e ácido benzeno carboxílico obtém-se o éster propilenoglicol dibenzeno carboxilato. Através do uso de álcool n-butanol e o ácido benzeno carboxílico, obtém-se o éster butil benzeno carboxilato e ainda usando o álcool isobutanol e o ácido benzeno carboxílico obtém-se o éster isobutil benzeno carboxilato.

Em uma forma de realização da invenção, os reagentes são carregados, juntamente com o agente azeotrópico, quando necessário, e o catalisador ácido, a temperatura ambiente. Em seguida inicia-se a esterificação com alimentação de nitrogênio no reator. Aquece-se a uma temperatura entre 160 e 230°C e controla-se a reação com a destilação da água reacional até o consumo do reagente limitante da reação, pode ser feita análise de Índice de Acidez ou análise Cromatográfica para monitorar a esterificação.

NEUTRALIZAÇÃO:

A etapa de neutralização é realizada a temperatura menor que 80 °C, através da adição de soluções neutralizantes de hidróxido de sódio, hidróxido de potássio, carbonato de sódio, ou ainda suas misturas, ao produto obtido da reação de esterificação.

5 Segundo uma forma preferencial de realização da neutralização, emprega-se pelo menos duas soluções em separado, sendo a primeira de concentração menor e a segunda de concentração maior de hidróxido de sódio.

Outra forma de realização é através do emprego de duas soluções do agente neutralizante, sendo a primeira de concentração maior e a segunda de
10 concentração menor de hidróxido de sódio em um fluxo constante de adição.

O produto é neutralizado preferencialmente com NaOH em solução, em intervalo de tempo de 2 a 6 horas. A quantidade de NaOH adicionada ao sistema é de 20 a 100% acima da quantidade estequiométrica de ácidos presentes no reator.

Ainda com relação à neutralização empregando-se NaOH, pode-se utilizar
15 soluções de concentrações diferentes, iniciando-se com 1 a 10% em massa e finalizando-se com 2 a 20% em massa, sob pena de degradação do produto e perda de rendimento.

Pode-se também utilizar carbonato de sódio em substituição ao hidróxido de sódio, sendo que neste caso devemos utilizar excesso de 50 a 100% em massa,
20 acima da quantidade estequiométrica necessária para a neutralização dos ácidos.

Há a possibilidade de se realizar a etapa de neutralização juntamente com tratamento de cor, adicionando-se peróxido de hidrogênio após a adição das soluções de hidróxido de sódio.

A etapa de neutralização segundo a invenção obtém bons resultados finais
25 de acidez, abaixo de 0,1 mg KOH/g e bom rendimento.

O tratamento de cor do produto pode ocorrer na própria etapa de neutralização, ou em etapa posterior. Como agente alvejante pode-se empregar preferencialmente peróxido de hidrogênio.

Segundo outra forma preferencial de realização da invenção: mantém-se a
30 temperatura do reator menor que 80°C com agitação leve e constante. Adiciona-se a primeira solução de NaOH (até 40% em massa sobre a carga total) com fluxo constante, por um período de 0,5 a 3h. A solução de NaOH deve ter concentração em massa de NaOH entre 1% e 10% e 75% de capacidade de neutralização, considerando-se de 20% a 100% de excesso sobre a massa necessária para a

neutralização dos ácidos. Adiciona-se então a segunda solução de NaOH (até 10% em massa sobre a carga total) com fluxo constante, por um período de 0,5 a 2h.

Esta solução deve ter concentração de NaOH entre 2% e 15% e 25% de capacidade de neutralização, considerando-se de 20% a 100% de excesso sobre a massa necessária para a neutralização dos ácidos. Adiciona-se então, se necessário, para o tratamento de cor, de 0,10 a 0,50 % sobre a carga total de peróxido de hidrogênio e mantém-se sob agitação por um tempo de 5 a 20 minutos.

TRATAMENTO DE COR:

Segundo uma forma preferencial de realização da etapa de tratamento de cor, em separado da etapa de neutralização: mantém-se o reator a temperatura entre 60° e 90°C, com agitação constante. Adiciona-se de 1% a 5% sobre a carga total de solução de NaOH 50%, dividindo a quantidade de NaOH em 6 partes, adicionando-se uma parte a cada intervalo de 3 a 10 minutos. Adiciona-se 0,10 a 0,50 % sobre a carga total de peróxido de hidrogênio, cuidadosamente, em seguida adiciona-se 0,10 a 0,50% sobre a carga total de ácido fosfórico. Ainda mantendo-se a temperatura entre 60° e 90°C, adiciona-se de 10% a 30% sobre carga total de solução de NaCl com concentração variando de 5% a 20% em massa e após um tempo de decantação de fases, realiza-se a separação da fase de interesse.

LAVAGEM:

A lavagem pode ser efetuada com o emprego de solução de cloreto de sódio, sulfato de sódio, acetato de sódio, nitrato de sódio, sulfito de sódio ou suas misturas ou ainda apenas água.

Segundo uma forma preferencial de realização da etapa de lavagem: mantém-se a temperatura do reator menor que 90°C e adiciona-se de 10 a 30% sobre a carga total do reator de solução de NaCl com concentração de 5 a 20% em massa e após um tempo de decantação de fases, realiza-se a separação da fase de interesse.

STRIPPING:

Sempre que utilizado excesso de reagentes na esterificação e for importante recuperar esse excesso, é necessário realizar a etapa de stripping para a recuperação do ácido/álcool não reagido e para a purificação do produto. Esta etapa pode ser feita imediatamente após a reação de esterificação ou após a lavagem. Se feita após a lavagem, durante o stripping também ocorre a secagem do plastificante, podendo-se, portanto, passar da etapa de stripping direto para a etapa de filtração.

O stripping deve ser realizado em uma faixa de temperatura de 150 a 250°C, sob vácuo e com alimentação de nitrogênio. O tempo de stripping pode variar de 0,5 a 4h, dependendo do reagente a ser destilado. Deve-se fazer análise cromatográfica para verificação do teor de ácido/álcool. Quando esse teor for menor que 0,2%, deve-se finalizar o stripping. Durante a etapa de stripping ocorre também a destilação do agente azeotrópico, retirando-se o mesmo do meio reacional.

SECAGEM:

Em uma das formas de realização da invenção, realiza-se a seguinte etapa de secagem: aplica-se vácuo ao reator e, em seguida, eleva-se a temperatura para no máximo 130°C. Aguarda-se a saída da água de secagem e analisa-se o teor de umidade do plastificante, que deve ser abaixo de 0,1%.

Pode ser feita juntamente com a secagem a destilação do agente azeotrópico, quando o mesmo for utilizado na reação e não for necessária a etapa de stripping de ácido/álcool não reagido. Para tal, pode ser necessário elevar a temperatura de secagem até 150°C. Para verificar a destilação eficiente do agente azeotrópico, deve-se fazer uma análise cromatográfica.

FILTRAÇÃO:

Após a secagem, submete-se o produto à filtração. Se em laboratório emprega-se vácuo e papel de filtro e se na fábrica, utiliza-se pressão e auxiliares filtrantes.

Para auxiliar a filtração pode ser utilizado silicato de alumínio ou óxido de silício como auxiliar de filtração para o catalisador oxalato de estanho. Ele é adicionado após a etapa de esterificação na quantidade de até 5g para cada 100g de plastificante a ser filtrado.

A seguir, exemplos para melhor elucidar a invenção, não devendo os mesmos serem empregados para efeitos limitativos da invenção.

EXEMPLO 1

O processo envolveu as seguintes etapas:

ETAPA DE ESTERIFICAÇÃO PARA OBTENÇÃO DO 2-ETILHEXIL BENZENO CARBOXILATO

Os reagentes foram carregados no reator, correspondendo a 1742,3g de álcool 2-etil hexanol (com 30% de excesso) e 1257,8g de ácido benzeno carboxílico, a temperatura ambiente. Empregou-se alimentação de nitrogênio no reator. Manteve-se o set point de temperatura do reator em 220°C. Quando a temperatura atingiu 190°C, adicionou-se 1,5g do catalisador tetra n-butiltitanato e

observou-se a destilação da água reacional. A reação foi mantida com a destilação da água reacional até Índice de Acidez menor que 1 mgKOH/g, com um tempo de reação total em torno de 3 horas.

STRIPPING

5 Após o fim da reação de esterificação fez-se uma destilação sob vácuo com alimentação de nitrogênio, mantendo-se a temperatura do reator em torno de 165°C, para retirada do excesso de álcool 2-etil hexanol até o teor de álcool atingir um valor menor que 0,2%. Essa etapa de stripping levou 2,5 horas para atingir o teor de álcool esperado.

10 NEUTRALIZAÇÃO:

 A temperatura do reator foi mantida em 70°C. Com agitação leve e constante foi adicionada ao reator duas soluções de hidróxido de sódio. A primeira solução com concentração de NaOH de 1% em massa e um volume de 15% sobre a carga total da reação e a segunda solução com concentração de NaOH de 3% em massa e um volume de 5% sobre a carga total da reação. As soluções foram adicionadas em intervalos de 30 minutos. Após a decantação das fases fez-se a separação das mesmas.

LAVAGEM:

20 A temperatura do reator foi mantida em 80°C. Com agitação leve e constante foi adicionada ao reator solução de cloreto de sódio com concentração de 12,5% em massa, com um volume de 15% sobre a carga total do reator e após um tempo de decantação, em torno de 30 minutos, fez-se a separação da fase de interesse

SECAGEM:

25 Aplicou-se vácuo ao reator e, em seguida, elevou-se à temperatura para 110°C. Aguardou-se a saída da água de secagem.

FILTRAÇÃO

 Após a secagem, submeteu-se o produto à filtração. Utilizou-se para isso vácuo e papel de filtro simples e de fibra de vidro.

30 EXEMPLO 2

O processo envolveu as seguintes etapas:

ETAPA DE ESTERIFICAÇÃO PARA OBTENÇÃO DIETILENOGLICOL DIBENZENO CARBOXILATO

35 Os reagentes foram carregados no reator, correspondendo a 283,1g de dietilenoglicol e 651,7g de ácido benzeno carboxílico (sem excesso de matérias-

primas), juntamente com 100g de orto-xileno, que atuará como o agente azeotrópico auxiliar de destilação e 4,2g do catalisador ácido p-tolueno sulfônico, a temperatura ambiente. Manteve-se o set point de temperatura do reator em 220°C e observou-se a destilação da água reacional. A reação foi mantida com a destilação da água reacional até Índice de Acidez menor que 15 mgKOH/g .

NEUTRALIZAÇÃO:

A temperatura do reator foi mantida em 70°C. Com agitação leve e constante foi adicionada ao reator duas soluções de hidróxido de sódio. A primeira solução com concentração de NaOH de 5% em massa e um volume de 15% sobre a carga total da reação e a segunda solução com concentração de NaOH de 15% em massa e um volume de 5% sobre a carga total da reação. As soluções foram adicionadas em intervalos de 30 minutos. Após a decantação das fases, realizou-se a separação das mesmas.

LAVAGEM:

A temperatura do reator foi mantida em 80°C. Com agitação leve e constante foi adicionada ao reator solução de cloreto de sódio com concentração de 15% em massa e com um volume de 15% sobre a carga total do reator e após um tempo de decantação, em torno de 30 minutos, fez-se a separação da fase de interesse.

SECAGEM:

Aplicou-se vácuo ao reator e, em seguida, elevou-se a temperatura para 110°C. Aguardou-se a saída da água de secagem . Nesta etapa também ocorreu a destilação do agente azeotrópico utilizado. Para tal foi necessário elevar a temperatura de secagem até 130°C.

FILTRAÇÃO

Após a secagem, submeteu-se o produto à filtração. Utilizou-se para isso vácuo e papel de filtro simples e de fibra de vidro.

EXEMPLO 3

O processo envolveu as seguintes etapas:

ETAPA DE ESTERIFICAÇÃO PARA OBTENÇÃO DO PROPILENOGLICOL DIBENZENO CARBOXILATO

Os reagentes foram carregados no reator, correspondendo a 203,7g de propilenoglicol e 654,0g de ácido benzeno carboxílico (em quantidade estequiométrica inicialmente), juntamente com 86g de orto-xileno, que atuará como o agente azeotrópico auxiliar de destilação e 4,1g do catalisador ácido p-tolueno

sulfônico, a temperatura ambiente. Manteve-se o set point de temperatura do reator em 220°C e observou-se a destilação da água reacional. Após 2 horas de destilação de água reacional, adicionou-se 41g de propilenoglicol e após 3 horas de destilação de água reacional, adicionou-se mais 76g de propilenoglicol (essas
5 adições extras de propilenoglicol foram feitas para compensar a perda deste glicol na água reacional). A reação foi mantida com a destilação da água reacional até Índice de Acidez menor que 30 mgKOH/g .

NEUTRALIZAÇÃO:

A temperatura do reator foi mantida em 70°C. Com agitação leve e constante foi adicionada ao reator duas soluções de hidróxido de sódio. A primeira
10 solução com concentração de NaOH de 7% em massa e um volume de 15% sobre a carga total da reação e a segunda solução com concentração de NaOH de 15% em massa e um volume de 5% sobre a carga total da reação. As soluções foram adicionadas em intervalos de 30 minutos. Após a decantação das fases fez-se a
15 separação das mesmas.

LAVAGEM:

A temperatura do reator foi mantida em 80°C. Com agitação leve e constante foi adicionada ao reator solução de cloreto de sódio com concentração de 15% em massa e com um volume de 15% sobre a carga do reator e após um
20 tempo de decantação, em torno de 30 minutos, fez-se a separação da fase de interesse.

SECAGEM:

Aplicou-se vácuo ao reator e, em seguida, elevou-se a temperatura para 110°C. Aguardou-se a saída da água de secagem. Nesta etapa também ocorreu a
25 destilação do agente azeotrópico utilizado. Para tal, foi necessário elevar a temperatura de secagem até 130°C.

FILTRAÇÃO

Após a secagem, submeteu-se o produto à filtração. Utilizou-se para isso vácuo e papel de filtro simples e de fibra de vidro.

30 EXEMPLO 4

O processo envolveu as seguintes etapas:

ETAPA DE ESTERIFICAÇÃO PARA OBTENÇÃO DO PROPILENOGLICOL DIBENZENO CARBOXILATO

Os reagentes foram carregados no reator, correspondentes a 237,5g de
35 propilenoglicol e 681,6g de ácido Benzeno carboxílico (em quantidade

estequiométrica inicialmente), juntamente com 50g de orto-xileno, que atuou como o agente azeotrópico auxiliar de destilação e 0,5g do catalisador oxalato de estanho, a temperatura ambiente. Manteve-se o set point de temperatura do reator em 220°C e observou-se a destilação da água reacional. Após a saída de 30% do volume de água reacional esperado, adicionou-se 40,5g de propilenoglicol e 0,5g do catalisador oxalato de estanho. Após a saída de 60% do volume de água reacional esperado, adicionou-se mais 0,5g de catalisador oxalato de estanho e 40,5g de propilenoglicol (essas adições extras de propilenoglicol foram feitas para compensar a perda deste glicol na água reacional). A reação foi mantida com a destilação da água reacional até Índice de Acidez menor que 15 mgKOH/g .

NEUTRALIZAÇÃO:

A temperatura do reator foi mantida em 70°C. Com agitação leve e constante foi adicionada ao reator duas soluções de hidróxido de sódio. A primeira solução com concentração de NaOH de 6% em massa e um volume de 20% sobre a carga total da reação e a segunda solução com concentração de NaOH de 13% em massa e um volume de 10% sobre a carga total da reação. As soluções foram adicionadas com fluxo constante, a uma velocidade de 0,5 L/min. Após a adição, aguardou-se 30 minutos para decantação das fases e fez-se a separação das mesmas.

LAVAGEM:

A temperatura do reator foi mantida em 80°C. Com agitação leve e constante foi adicionada ao reator solução de cloreto de sódio com concentração de 18% em massa e com um volume de 15% sobre a carga total do reator e após um tempo de decantação, em torno de 30 minutos, fez-se a separação da fase de interesse.

SECAGEM:

Aplicou-se vácuo ao reator e, em seguida, elevou-se a temperatura para 110°C. Aguardou-se a saída da água de secagem. Nesta etapa também ocorreu a destilação do agente azeotrópico utilizado. Para tal, foi necessário elevar a temperatura de secagem até 130°C.

FILTRAÇÃO

Após a secagem, submeteu-se o produto à filtração. Utilizou-se para isso vácuo e papel de filtro simples e de fibra de vidro.

EXEMPLO 5

O processo envolveu as seguintes etapas:

ETAPA DE ESTERIFICAÇÃO PARA OBTENÇÃO DO BUTIL BENZENO CARBOXILATO

Os reagentes foram carregados no reator, correspondendo a 216g de n-butanol e 592,6g de ácido benzeno carboxílico, juntamente com 4,1g do catalisador ácido p-tolueno sulfônico, a temperatura ambiente. Manteve-se o set point de temperatura do reator em 160°C e observou-se a destilação da água reacional. Após a saída de 30% do volume de água reacional esperado, adicionou-se 108g de n-butanol e após a saída de 60% do volume de água reacional esperado, adicionou-se mais 108g de n-butanol (o n-butanol não foi adicionado todo no início da esterificação, para que a temperatura alcançada pela reação fosse mais alta, e portanto, a reação mais eficiente; também é utilizado excesso de 20% de n-butanol sobre a quantidade estequiométrica). A reação foi mantida com a destilação da água reacional até Índice de Acidez menor que 10 mgKOH/g .

NEUTRALIZAÇÃO:

A temperatura do reator foi mantida em 70°C. Com agitação leve e constante foi adicionada ao reator duas soluções de hidróxido de sódio. A primeira solução com concentração de NaOH de 5% em massa e um volume de 15% sobre a carga total da reação e a segunda solução com concentração de NaOH de 10% em massa e um volume de 5% sobre a carga total da reação. As soluções foram adicionadas em intervalos de 30 minutos. Após a decantação das fases fez-se a separação das mesmas.

LAVAGEM:

A temperatura do reator foi mantida em 80°C. Com agitação leve e constante foi adicionada água ao reator com um volume de 15% sobre a carga total e após um tempo de decantação, em torno de 30 minutos, fez-se a separação da fase de interesse.

SECAGEM:

Aplicou-se vácuo ao reator e, em seguida, elevou-se à temperatura para 110°C. Aguardou-se a saída da água de secagem.

FILTRAÇÃO

Após a secagem, submeteu-se o produto à filtração, utilizando-se para isso vácuo e papel de filtro simples e de fibra de vidro.

EXEMPLO 6

O processo envolveu as seguintes etapas:

ETAPA DE ESTERIFICAÇÃO PARA OBTENÇÃO DO ISOBUTIL BENZENO CARBOXILATO

Os reagentes foram carregados no reator, correspondendo a 364,3g de isobutanol e 578,7g de ácido benzeno carboxílico, juntamente com 4,0g do catalisador ácido p-tolueno sulfônico, a temperatura ambiente. Manteve-se o set point de temperatura do reator em 180°C e observou-se a destilação da água reacional. Após a saída de 60% do volume de água reacional esperado, adicionou-se 56,9g de isobutanol (o isobutanol não é foi adicionado todo no início da esterificação para que a temperatura alcançada pela reação fosse mais alta, e portanto, a reação mais eficiente; também foi utilizado excesso de 20% de isobutanol sobre a quantidade estequiométrica). A reação foi mantida com a destilação da água reacional até Índice de Acidez menor que 15 mgKOH/g .

NEUTRALIZAÇÃO:

A temperatura do reator foi mantida em 70°C. Com agitação leve e constante foi adicionada ao reator duas soluções de hidróxido de sódio. A primeira solução com concentração de NaOH de 6% em massa e um volume de 15% sobre a carga total da reação e a segunda solução com concentração de NaOH de 15% em massa e um volume de 5% sobre a carga total da reação. As soluções foram adicionadas com fluxo constante a uma velocidade de 0,5 L/min. Após a adição, aguardou-se 30 minutos para decantação das fases e fez-se a separação das mesmas.

LAVAGEM:

A temperatura do reator foi mantida em 80°C. Com agitação leve e constante foi adicionada água ao reator com um volume de 15% sobre a carga total e após um tempo de decantação, em torno de 30 minutos, fez-se a separação da fase de interesse.

SECAGEM:

Aplicou-se vácuo ao reator e, em seguida, elevou-se a temperatura para 110°C. Aguardou-se a saída da água de secagem .

FILTRAÇÃO

Após a secagem, submeteu-se o produto à filtração, utilizando-se para isso vácuo e papel de filtro simples e de fibra de vidro.

REIVINDICAÇÕES:

5 1. **PROCESSO PARA OBTENÇÃO DE ÉSTERES DE ÁCIDO BENZENO CARBOXÍLICO** caracterizado pelo fato de compreender a reação de esterificação entre álcool, que pode ser um glicol ou um monoálcool, e ácido benzeno carboxílico na presença de catalisador ácido, na faixa de temperatura de 150 a 250 °C, em relações de massa estequiométricas ou com excesso de álcool ou ácido, na presença de agente azeotrópico e auxiliar de destilação, compreendendo ainda etapa de neutralização a temperatura abaixo de 80 °C, com soluções alcalinas com baixas concentrações e adição dessas soluções ao sistema com fluxo constante ou não, apresentando ainda etapa de lavagem com solução salina ou água e etapas de secagem e filtração, além de, quando necessário, uma etapa de stripping para retirada de reagentes em excesso.

15 2. **PROCESSO PARA OBTENÇÃO DE ÉSTERES DE ÁCIDO BENZENO CARBOXÍLICO** segundo reivindicação 1 caracterizado pelo fato de poder-se empregar relações estequiométricas entre os reagentes, ou excesso em relação à massa de ácidos ou optar por excesso em relação à massa de álcool, quando possível.

20 3. **PROCESSO PARA OBTENÇÃO DE ÉSTERES DE ÁCIDO BENZENO CARBOXÍLICO** segundo reivindicação 1 caracterizado pelo fato de empregar-se catalisador ácido escolhido dentre o grupo compreendendo: oxalato de estanho; tetra n-butiltitanato; ácido butilestanóico; dilaurato de dibutilestanho; acetato de zinco; acetato de zircônio; ácido benzeno sulfônico; ácido p-tolueno sulfônico e ácido metileno sulfônico.

25 4. **PROCESSO PARA OBTENÇÃO DE ÉSTERES DE ÁCIDO BENZENO CARBOXÍLICO** segundo reivindicação 3 caracterizado pelo fato de empregar-se, preferencialmente tetra n-butiltitanato, oxalato de estanho e ácido p-tolueno sulfônico.

30 5. **PROCESSO PARA OBTENÇÃO DE ÉSTERES DE ÁCIDO BENZENO CARBOXÍLICO** segundo reivindicação 1 caracterizado pelo fato de empregar-se como agente azeotrópico composto escolhido entre o grupo consistindo de: hidrocarbonetos cíclicos de baixo peso molecular como orto-xileno, tolueno, etil-benzeno, ciclohexano ou metil -ciclo-hexano.

6. **PROCESSO PARA OBTENÇÃO DE ÉSTERES DE ÁCIDO BENZENO CARBOXÍLICO** segundo reivindicação 5 caracterizado pelo fato de empregar-se orto-xileno.

5 7. **PROCESSO PARA OBTENÇÃO DE ÉSTERES DE ÁCIDO BENZENO CARBOXÍLICO** segundo reivindicações 5 ou 6 caracterizado pelo fato de que o agente azeotrópico pode ser retirado do meio reacional durante a etapa de Stripping de ácido/álcool não reagido ou durante a etapa de secagem, quando não é necessário realizar etapa de stripping para recuperação de reagentes.

10 8. **PROCESSO PARA OBTENÇÃO DE ÉSTERES DE ÁCIDO BENZENO CARBOXÍLICO** segundo reivindicação 1 caracterizado pelo fato de poder-se empregar os seguintes álcoois: 2-etil-hexanol, n-butanol, isobutanol, 2-heptanol, 2-octanol, 2-nonanol, 2-decanol, 1,3-butanodiol, 1,4-butanodiol, 2,2,4-Trimetil-1,3-pentanodiol, dietilenoglicol, propilenoglicol, etilenoglicol, 2-metil 1,3-propanodiol, dipropilenoglicol e trietilenoglicol.

15 9. **PROCESSO PARA OBTENÇÃO DE ÉSTERES DE ÁCIDO BENZENO CARBOXÍLICO** segundo reivindicação 1 caracterizado pelo fato de poder-se empregar álcool 2-etil-hexanol e ácido benzeno carboxílico, obtendo-se ao final o éster 2-etilhexil benzeno carboxilato, poder-se empregar também o álcool dietilenoglicol e ácido benzeno carboxílico obtendo-se o éster dietilenoglicol dibenzeno carboxilato, usando-se o álcool propilenoglicol e ácido benzeno carbixílico obtém-se o éster propilenoglicol dibenzeno carboxilato, com o álcool n-butanol e o ácido benzeno carboxílico obtém-se o éster butil benzeno carboxilato e ainda usando o álcool isobutanol e o ácido benzeno carboxílico obtém-se o éster isobutil benzeno carboxilato.

20 10. **PROCESSO PARA OBTENÇÃO DE ÉSTERES DE ÁCIDO BENZENO CARBOXÍLICO** segundo reivindicação 1 caracterizado pelo fato da adição de parte do reagente álcool da reação de esterificação poder ser feita ao longo da reação, evitando que a temperatura do meio reacional fique muito baixa e a a velocidade da reação de esterificação seja prejudicada.

30 11. **PROCESSO PARA OBTENÇÃO DE ÉSTERES DE ÁCIDO BENZENO CARBOXÍLICO** segundo reivindicações 1 caracterizado pelo fato de os reagentes serem carregados, juntamente com o agente azeotrópico, quando necessário, e o catalisador ácido, a temperatura ambiente, iniciando-se a esterificação com alimentação de nitrogênio no reator, seguida de elevação da

35

temperatura entre 160 e 230°C e controlando-se a reação com a destilação da água reacional, até o consumo do reagente limitante da reação, que pode ser feito por análise de Índice de Acidez ou Análise Cromatográfica.

5 **12. PROCESSO PARA OBTENÇÃO DE ÉSTERES DE ÁCIDO BENZENO CARBOXÍLICO** segundo reivindicação 1 caracterizado pelo fato do produto resfriado seguir para etapa de neutralização podendo-se empregar soluções neutralizantes alcalinas de hidróxido de sódio, hidróxido de potássio, carbonato de sódio, ou ainda suas misturas.

10 **13. PROCESSO PARA OBTENÇÃO DE ÉSTERES DE ÁCIDO BENZENO CARBOXÍLICO** segundo reivindicação 12 caracterizado pelo fato de empregar-se pelo menos duas soluções neutralizantes em separado, sendo a primeira de concentração maior e a segunda de concentração menor.

15 **14. PROCESSO PARA OBTENÇÃO DE ÉSTERES DE ÁCIDO BENZENO CARBOXÍLICO** segundo reivindicação 12 caracterizado pelo fato de empregar-se duas soluções do agente neutralizante adicionadas a massa reacional com fluxo constante ou não.

20 **15. PROCESSO PARA OBTENÇÃO DE ÉSTERES DE ÁCIDO BENZENO CARBOXÍLICO** segundo reivindicações 12 caracterizado pelo fato de manter-se a temperatura do reator menor que 80°C com agitação leve e constante e adiciona-se a primeira solução de NaOH em uma quantidade de até 40% em massa sobre a carga total, com fluxo constante por um período de 0,5 a 3h, adiciona-se então a segunda solução de NaOH em uma quantidade de até 10% em massa sobre a carga total, com fluxo constante por um período de 0,5 a 2h, podendo ainda adicionar-se para o tratamento de cor, de 0,10 a 0,50 %
25 sobre a carga total de peróxido de hidrogênio e manter-se sob agitação por um tempo de 5 a 20 minutos.

30 **16. PROCESSO PARA OBTENÇÃO DE ÉSTERES DE ÁCIDO BENZENO CARBOXÍLICO** segundo reivindicações 1 caracterizado pelo fato do tratamento de cor do produto poder ocorrer na própria etapa de neutralização, ou em etapa posterior.

35 **17. PROCESSO PARA OBTENÇÃO DE ÉSTERES DE ÁCIDO BENZENO CARBOXÍLICO** segundo reivindicações 1 caracterizado pelo fato de manter-se o reator a temperatura entre 60° e 90°C, com agitação constante e adicionar-se de 1% a 5% em massa sobre a carga total de solução de NaOH com concentração de 50% em massa, dividindo a quantidade de NaOH em 6

partes, sendo adicionada uma parte a cada intervalo de 3 a 10 minutos, seguida da adição de 0,50 % sobre a carga total de peróxido de hidrogênio, cuidadosamente para em seguida adicionar-se de 0,10 a 0,50% sobre a carga total de ácido fosfórico, ainda mantendo-se a temperatura entre 60° e 90°C, adiciona-se de 10% a 30% sobre carga total de solução de NaCl com concentração variando de 5% a 20% em massa e após um tempo de decantação de fases, realiza-se a separação da fase de interesse.

18. PROCESSO PARA OBTENÇÃO DE ÉSTERES DE ÁCIDO BENZENO CARBOXÍLICO segundo reivindicações 1 ou 17 caracterizado pelo fato de poder-se empregar na etapa de lavagem solução de cloreto de sódio, sulfato de sódio, acetato de sódio, nitrato de sódio, sulfito de sódio, suas misturas ou ainda apenas água.

19. COMPOSIÇÃO segundo reivindicação 1 a 18 caracterizado pelo fato de conter os ditos ésteres.

20. USO DE ESTERES segundo reivindicações anteriores caracterizado pelo fato dos mesmos poderem ser empregados como plastificantes.

RESUMO**PROCESSO PARA OBTENÇÃO DE ÉSTERES DE ÁCIDO BENZENO CARBOXÍLICO, COMPOSIÇÃO CONTENDO-OS E SEUS USOS.**

5

A presente invenção trata de processos para obtenção de ésteres de ácido benzeno carboxílico, empregáveis como plastificantes, entre outras possibilidades de aplicação.

10

O processo segundo a invenção parte da reação de esterificação entre álcool, que pode ser um glicol ou um monoálcool, e ácido benzeno carboxílico na presença de catalisador ácido, na faixa de temperatura de 150 a 250 °C, em relações de massa estequiométricas ou com excesso de álcool ou ácido, na presença de agente azeotrópico e auxiliar de destilação, compreendendo ainda etapa de neutralização a temperatura abaixo de 80 °C, com soluções alcalinas com

15

baixas concentrações e adição dessas soluções ao sistema com fluxo constante ou não, apresentando ainda etapa de lavagem com solução salina ou água e etapas de secagem e filtração, além de, quando necessário, uma etapa de stripping para retirada de reagentes em excesso.

20