

Nº 90  
200



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA  
DE MEXICO

FACULTAD DE QUIMICA

EVALUACION DE LA SINTESIS  
DEL B B P

**T E S I S**

QUE PARA OBTENER EL TITULO DE:

INGENIERO QUIMICO

P R E S E N T A :

VIRGINIA ANGELICA NUREZ DE LOS COBOS



MEXICO, D. F.

1992

TESIS CON  
FALLA EN EL ORIGEN



Universidad Nacional  
Autónoma de México



## **UNAM – Dirección General de Bibliotecas Tesis Digitales Restricciones de uso**

### **DERECHOS RESERVADOS © PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL**

Todo el material contenido en esta tesis está protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

## I N D I C E

	No. Pagina
I) OBJETIVOS.....	5
II) INTRODUCCION.....	6
III) ANTECEDENTES.....	7-22
IV) REVISION BIBLIOGRAFICA DE PROPIEDADES..... Y SINTESIS	23-28
V) DISCUSION.....	29-36
VI) EVALUACION ECONOMICA PRELIMINAR.....	37-39
VII) PARTE EXPERIMENTAL.....	40-44
VIII) CONCLUSIONES.....	45
IX) BIBLIOGRAFIA.....	46-47

## **I) OBJETIVOS**

1) Realizar un análisis tanto bibliográfico como experimental de las diferentes rutas de obtención de butil bencil ftalato (BBP) reportadas en la literatura.

2) Encontrar una ruta sintética que resulte adecuada en cuanto a accesibilidad de materias primas, condiciones de reacción y de viabilidad de la misma.

3) Proponer una reacción que resulte conveniente, económicamente hablando, para la estructura y necesidades del país.

## II) INTRODUCCION

Con el Tratado de Libre Comercio nuestro país entra a partir de 1960 en una época de profundos cambios, en la cual se deben de crear productos que cubran nuestras diversas necesidades, que se fabriquen a partir de materias primas nacionales, y que además tengan un precio y calidad competitivo a nivel mundial, esto, buscando que México esté a un nivel de calidad y precio de los demás productores mundiales.

La Industria Química en México se ha desarrollado grandemente en los últimos años gracias a la formación de nuevos recursos humanos.

La Industria de los Plastificantes tiene una gran importancia en el país, y en especial los ftalato derivados, sin embargo sólo se cubren las necesidades de productos simétricos, en donde los grupos sustituyentes son iguales. Existen otros no simétricos, con gran interés para la industria automotriz, entre estos se encuentra el B B P ( Butil Bencil Ftalato).

En este estudio se presenta una evaluación de las Rutas Sintéticas para obtener el producto antes mencionado a partir de materias primas nacionales y que compita con el producto que se importa en la actualidad.

### III) ANTECEDENTES

Los plastificantes orgánicos usualmente son compuestos líquidos de peso molecular alto, y ocasionalmente sólidos de bajo punto de fusión.

Los mas comunes son ésteres de ácidos carboxílicos o de ácido fosfórico. Otros tipos de plastificantes incluyen hidrocarburos, hidrocarburos halogenados, éteres, poliglicoles y sulfonamidas.

Unos plastificantes reconocidos recientemente como tales incluyen el "Neat's Foot Oil" y el "Sperm Oil", los cuales se aplican en suavizamiento de pieles. Uno de los usos mas antiguos de los plastificantes es en recubrimientos de superficies. En 1870, el nitrato de celulosa, el cual no podía ser moldeado en la época, fue modificado adicionando un 50% de resina de alcanfor utilizando calor y presión, obteniéndose un sustituto de materiales como el hueso, el marfil y el cuerno.

Los celuloideos permanecieron como el principal material termoplástico hasta un poco antes de la Segunda Guerra Mundial, pero ciertas objeciones que presenta el material como son el olor, la volatilidad y el elevado costo del alcanfor japonés, motivaron a la búsqueda de otros plastificantes para el nitrato de celulosa. El trifenil fosfato apareció con gran éxito como plastificante, siendo este, mas tarde, reemplazado por otros fosfatos como el tricresil fosfato.

El uso de ftalatos como plastificantes empieza a principios de los años 20s ; siendo el DOP (2 etil hexil ftalato) uno de los mas representativos.

Un plastificante se incorpora a un material polimérico para incrementar su manejabilidad, flexibilidad, o su distensibilidad.

La adición de un plastificante puede disminuir la viscosidad que se tiene en el punto de fusión, la temperatura de transición de segundo orden, o el módulo elástico del plástico.

Cuanta mayor interacción exista entre el plastificante y la resina habrá una mayor efectividad de acción del mismo. La

interacción aumenta con resinas orgánicas durante el calentamiento, cuando la resina se disuelve en el plastificante o a la inversa. Al material mas tarde, se le da forma y se le enfría. Alternativamente una resina y un plastificante pueden ser mezclados por disolución en un disolvente común sin calentamiento, seguido de una evaporación del disolvente<sup>2</sup>.

Veamos los efectos de un plastificante tomando como ejemplo al PVC que es un polimero de peso molecular elevado, el cual introducimos a un extrusor sin añadir en un principio ningun tipo de estabilizador ni plastificante. A 150°C las partículas de la resina no presentan cambio alguno y pasan a través de los rodillos sin incorporarse. Si la temperatura se sigue incrementando, se llega a un momento en el que el polimero se suaviza y se va formando poco a poco la lámina. Conforme esta va saliendo, con el exceso de calor se va deformando y al sacarla y enfriarla quedan partes heterogeneas de diferentes colores.

Si por otra parte, al mismo polimero se le agrega un plastificante como por ejemplo el DOP, al momento en que la resina se introduce al extrusor a la misma temperatura ( 150°C ), la resina se suaviza y se funde, se forma una masa homogénea y se van formando las láminas alrededor de los molinillos del extrusor. Si la lámina se saca rápidamente y se enfría, se observa que no hay problemas de color y que hay homogeneidad, esto dependiendo de la cantidad de plastificante agregado y de la calidad del mismo<sup>2</sup>.

#### AD Mecanismo de Acción de los Plastificantes

Cuatro teorías generales han sido propuestas para explicar los efectos que los plastificantes tienen sobre ciertas resinas.

De acuerdo con la teoría de Lubricación<sup>3</sup>, la rigidez o resistencia de una resina a la deformación resulta de la fricción intermolecular.

El plastificante actúa como un lubricante para facilitar la movilidad de las macromoléculas de la resina sobre otras, y

proveer de una lubricación interna. Una graduación lenta entre los lubricantes internos y los externos evita la deposición de la resina en el equipo metálico y facilita que los procesos se lleven a cabo.

La teoría de La Gel<sup>2</sup>, la cual se aplica a polímeros amorfos, propone que su resistencia a la deformación resulta de una estructura interna tridimensional en forma de panal y hecha de gel. Esta gel se forma de adhesiones sueltas, lo cual ocurre en intervalos largos de cadenas de polímeros. Las dimensiones de las celdas en una resina rígida o quebradiza son mas pequeñas porque los puntos de adhesión se encuentran mas cercanos.

Su límite de elasticidad es bajo. Una resina termoplástica o aún una termorígida con puntos de adhesión muy separados entre macromoléculas, es flexible sin necesidad de estar plastificada.

La acción de un plastificante sobre una resina con muchos puntos de adhesión sobre las cadenas poliméricas, es romper la adhesión y los centros de fuerza, de donde las cadenas del polímero se detienen mediante selectividad solvatando el polímero a esos puntos. Esto produce casi el mismo efecto que si pocos puntos de adhesión fueran provistos de las macromoléculas en el primer lugar.

Se asume que los disolventes o plastificantes de diferentes clases son atraídos por la resina macromolecular mediante fuerzas de diferentes magnitudes. Sin embargo, hay un continuo intercambio, en donde una molécula de plastificante empieza a atacar a un grupo dado, o solo a un grupo de fuerza para ser dislocado y reemplazado por otro. Esto nos da como resultado un equilibrio dinámico entre solvatación y desolvatación, en el cual, una cierta fracción de centros de fuerza de las cadenas del polímero son enmascaradas por el disolvente o el plastificante, debajo de una serie de condiciones dadas referentes a la concentración del plastificante, a la temperatura y a la presión. Esta solvatación-desolvatación acompañada de una agregación - disgregación de moléculas de resina, es básicamente, la teoría mecanística<sup>3</sup>.



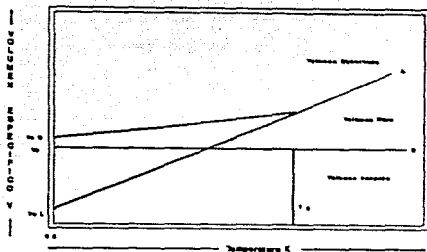


Figura 1

La Teoría del Volumen Libre<sup>3</sup> es descrita por la teoría molecular y asume que no hay nada entre moléculas mas que espacio libre. La curva A de la figura 1 nos muestra una expansión térmica típica de un material amorfo de un vidrio rígido a bajas temperaturas, pasada  $T_g$  a una segunda fase con un coeficiente termico de expansión mas alto, el cual se muestra con línea punteada. Para polímeros la segunda fase es caucho hule, para plastificantes y supercongelantes la segunda fase es un fluido. Una extrapolación a  $0K$ , da para el volumen ocupado un valor mucho mas pequeño, ya que, algo sucede en  $T_g$  que cambia la habilidad de las moléculas para moverse mas cerca cuando está juntas. Aun a causa de los efectos en la estructura molecular, y de la dificultad para acomodar todas las moléculas exactamente de la misma forma que se encuentran en materiales fríos, una extrapolación en la parte mas baja de la curva A nos refleja el volumen libre del material y el real ocupado, este se encuentra sobre la curva B. Entre las curvas A y B está el volumen libre, el cual aumenta conforme la temperatura y, por consecuencia, el movimiento molecular

## B) Los Plastificantes como auxiliares de Proceso o para Elaboración de Productos Finales

Con el incremento en el manejo de materiales plasticos moldeables a alta temperatura, se ha llevado a cabo un mayor esfuerzo en el uso de plastificantes como auxiliares de proceso. Un proceso cualquiera se puede simplificar mediante el uso de un plastificante; logrando con esto una serie de mejoras en el proceso tales como:

- 1) Disminución de los depositos de resina en el equipo metálico.
- 2) Disminución de la viscosidad en el proceso
- 3) Aumentando la estabilidad de la resina.
- 4) Aumentando la lubricación interna del proceso.

El uso de un plastificante nos puede ayudar en nuestro proceso en todas las formas antes mencionadas simultaneamente<sup>3</sup>.

Quando se utiliza un plastificante como auxiliar de un proceso, la ventaja que se va a tener es que necesitaremos una temperatura menor durante el mismo, con un cambio de la temperatura de ablandamiento y un aumento en el limite de vida útil del articulo final<sup>4</sup>.

## C) Plastificación

Quando se funde un material el efecto ocurre en varias etapas. Se proponen cuatro pasos principales dentro de la plastificación<sup>3</sup>:

1) La acción rápida e irreversible en la cual las moleculas del plastificante entran en las áreas porosas de la resina y se adhieren.

2) El siguiente se caracteriza por un crecimiento en la energia de activación, durante el cual ocurren varios cambios en el interior de la partícula, con un cambio pequeño o nulo en el

volumen. Hasta este punto, la mayor parte del plastificante ya ha sido incorporado a la resina y los cambios de volumen ya han tenido lugar, pero aún la plastificación no ha terminado.

3) Conforme se va aplicando energía al sistema un cambio marcado ocurre: El volumen permanece igual pero las constantes dieléctricas aumentan significativamente, indicando que las moléculas del polímero permanecen juntas y son rígidas, pero al mismo tiempo están libres para moverse.

4) Una vez que las moléculas del plastificante han penetrado totalmente las moléculas del polímero, la plastificación esencialmente se ha completado y la energía debida a la orientación de los dipolos, es mayor que la ocasionada por el movimiento de los segmentos del polímero para acomodar el plastificante difundido.

#### D) Antiplastificación

Algunas veces, cuando los plastificantes se añaden a los polímeros, estos incrementan su módulo y fuerza tensil disminuyendo su elongación. Esta antiplastificación ocurre frecuentemente cuando se usan cantidades menores, a las requeridas para cada proceso en particular, de plastificante. A pesar de la antiplastificación, el uso de plastificantes convencionales a bajas concentraciones, sirve también como un auxiliar de procesamiento efectivo<sup>3</sup>.

#### E) Compatibilidad

Compatibilidad es la habilidad de mezclarse de dos o mas sustancias para formar un compuesto homogéneo con propiedades plásticas útiles.

Un disolvente puede disolver a una resina dada, sólo dilatara o bien dejarla sin cambio alguno. Las propiedades termodinámicas de las disoluciones de polímeros son dependientes del peso

molecular del polímero y las variaciones con respecto a la disolución ideal son mucho mayores que las encontradas en sistemas de bajo peso molecular<sup>6</sup>.

### F) Parámetros de interacción

La teoría de Flory y Huggins se basa en un tratamiento estadístico-mecánico de un modelo de disoluciones poliméricas. De acuerdo con esta teoría, la energía libre de mezclado de la disolución polimérica está dada por:

$$\Delta G = RTK \left( n_1 \ln v_1 + n_2 \ln v_2 + \chi n_1 v_2 \right)$$

donde:  $\Delta G$  = energía libre de mezclado

R = constante del gas

T = temperatura absoluta

$n_1, n_2$  = número de moles de disolvente y soluto

$v_1, v_2$  = fracción de volumen del disolvente y soluto

$\chi$  = parámetro de interacción

Si  $\Delta G$  es negativo, el polímero y el disolvente forman una disolución...o podemos asegurar que el polímero y el plástico son compatibles. El parámetro de interacción es una constante semiempírica, la cual se ajusta a la no idealidad del calor y de la entropía de mezclado. En realidad no existe ninguna constante que nos muestre una variación significativa, sin embargo, el concepto ha sido lo suficientemente útil como para que muchas ecuaciones involucren a " $\chi$ " y sean desarrolladas. Varios tipos de medidas pueden ser correlacionadas con la compatibilidad polímero-disolvente o polímero-plastificante; esto nos incluye medidas de presión osmótica de disoluciones diluidas, presiones de vapor, viscosidades, elasticidad del polímero y depresión de los puntos de congelación y de ebullición<sup>7</sup>.

### G) Plastificantes primarios y secundarios

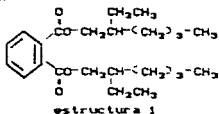
No resulta común a todos los plastificantes el tener una compatibilidad con cualquier resina. Los plastificantes que resultan ser mas compatibles con una resina dada, no exudan ni se subliman al encontrarse como recubrimientos de superficies, a estos los llamamos Plastificantes Primarios. Aquellos que exudan o se subliman son los Plastificantes Secundarios y se usan comunmente en combinación con plastificantes primarios. La diferencia entre plastificantes primarios y secundarios depende en gran parte de: la resina utilizada, del medio ambiente, de las concentraciones y de las condiciones de uso. La compatibilidad aparente de un plastificante con una resina, puede ser influenciada por factores como: la presión, la temperatura, la humedad y la luz solar<sup>2</sup>.

### HD Dependencia de la Temperatura

El efecto de la temperatura sobre el mecanismo de plastificación se ha explicado de acuerdo con la teoría mecanística. Con las fuerzas polímero-polímero ayudando a la agregación de las macromoléculas de polímero, y la sinérgica o exudación resultante del plastificante, esto junto con las fuerzas polímero-plastificante ayudando a la disgregación y solvatación, el sistema se encuentra en un equilibrio dinámico a una temperatura dada. Cuando la temperatura cambia, la magnitud de los efectos de estas fuerzas cambian también, pero no en el mismo grado. Utilizando mas energía y una temperatura mayor, es fácil separar los enlaces polímero-polímero, pero también lo es separar los enlaces polímero-plastificante, lo cual favorece la agregación. A bajas temperaturas, ambas operaciones se dificultan.<sup>3</sup>

## 1) Plastificantes Generalizados

Los ftalatos y particularmente los dialquil ftalatos, han dominado la tecnología de los plastificantes desde 1930. Por muchos años el 2-etil hexil ftalato (DOP) (estructura 1) fue aceptado por la Industry Standard como un plastificante muy eficiente para el PVC.



dioctil ftalato ( DOP )

Es en la práctica la compatibilidad con la resina, la flexibilidad y la resistencia a la extracción, cualidades que hacen que solamente este plastificante cubra una cuarta parte del consumo total de plastificantes en el país. Existen otros ejemplos de plastificantes derivados del ácido ftálico :

El diisodecil ftalato (DIDP) y el ditridecilo ftalato (DITDP), los cuales ayudan satisfactoriamente en las necesidades existentes de disminuir la volatilidad, aún cuando no son muy eficientes en otros aspectos<sup>4</sup>.

Varios diisodecil ftalatos son aprovechados por otra cuarta parte del mercado, los ftalatos lineales fueron desarrollados hasta lograr productos con un poder plastificante muy eficiente, pero sin embargo, su precio era muy elevado. Los D(n-octil,n-decil)ftalatos son de esta clase, son mezclas obtenidas por esterificación de anhídrido ftálico con mezclas de n-octil y n-decil alcoholes.

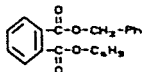
Los ftalatos lineales ocupan otra cuarta parte del total del mercado. Estos dialquil ftalatos tienen un uso muy amplio y en general son considerados plastificantes generalizados. Desde su aparición, el PVC consume el 80% de la producción de los plastificantes. En la actualidad cada vez más plastificantes se comparan con el DOP tanto en precio como en forma de acción<sup>4</sup>.

## D) Plastificantes Especializados

### a) Bencil Ftalatos

Tanto los bencil ftalatos como los mezclados con dialquil ftalatos, proveen de una rápida fusión y facilitan los procesos ayudando tanto a la lubricación interna como a la reducción de depósitos de resina y de viscosidad, así como a la mejoría en la estabilidad de la resina.

El Butil Bencil Ftalato (BBP) (estructura 2) es el más comúnmente usado, pero los ftalatos que contienen grupos alquil más complejos resultan también convenientes. Su aromaticidad aumenta la resistencia al teñido y a la extracción del disolvente en el producto final como ocurre con el PVC<sup>3</sup>.



Estructura 2

Butil bencil ftalato ( BBP )

### b) Benzoatos de Glicoles

Existen plastificantes hechos a base de ésteres de benzoatos de glicoles o de di y poliglicoles, por ejemplo el benzoato de dipropilén glicol.

Existen otros plastificantes derivados de trimelitados, hidrocarburos y productos del petróleo, ftalatos y tereftalatos. Existen también plastificantes retardadores de flama, de baja temperatura, poliméricos y epóxicos<sup>3</sup>.

## K Métodos de Plastificación

Existen 4 formas principales de incorporar un plastificante a una resina<sup>3</sup>. Los compuestos calientes implican el mezclado del plastificante y del polvo de resina con estabilizantes, pigmentos o lubricantes. Esto se introduce después a un molino con 2 rodillos a una temperatura que va de 150-175°C, o en un mezclador en un proceso discontinuo Batch con rodillos rotatorios.

Después del mezclador las mezclas calientes pueden pasar a un extrusor o prensa en donde se les da la forma deseada, lámina, hoja, etc.

Los plastificantes pueden ser totalmente absorbidos por la resina después de pocos minutos, y a una temperatura de 50-75°C sueltan un polvo seco, el cual nos ayuda a distinguir la apariencia externa original de la resina. Este material hecho en mezcla seca aún no está plastificado, por lo que un enfriado rápido después del mezclado, es el paso deseable para prevenir la formación de aglomerados. Cuando se tiene ya la mezcla seca puede almacenarse indefinidamente, o bien, molerla, moldearla, extruirla o usarla como recubrimiento, calentando brevemente hasta 180°C para que se lleve a cabo la plastificación<sup>3</sup>.

Ciertas resinas de PVC en pasta, son formuladas de manera que el plastificante moje a la resina a temperatura ambiente, pero de esta manera la resina es solvatada y penetrada lentamente por el plastificante. Estas dispersiones que se dan con polvos de resinas en los plastificantes, se llaman plastisoles. Estos plastisoles se funden con calentamiento para dar una resina bien plastificada y así particularmente útiles para recubrimiento de ropas y retales, así como en manufactura de juguetes. Las variaciones de este método implican la adición de una pequeña cantidad de disolvente, el cual se evapora por control de viscosidades; estas mezclas son llamadas organosoles. Con ciertos plastificantes o con resinas en pasta modificadas, el plastisol se vuelve una masa gelatinosa bajo condiciones controladas. Puede utilizarse en la producción de cierto tipo de cubiertas o comprimidos para pisos.



El PVC es disuelto, convenientemente, por disolventes tales como ciclohexanona, tetrahidrofurano, o mezclas de cetonas e hidrocarburos. La solución se puede mezclar con un plastificante y utilizarse para hacer membranas, o bien recubrimientos de superficies. El polímero cloruro de vinil-acetato de vinilo es particularmente útil en la fabricación de pinturas vinílicas.

Los tres primeros métodos tratan de incorporar el plastificante a la resina, requiriéndose energía en forma de calor y de un mezclado vigoroso.

En el cuarto método la energía libre del sistema resina-solvente nos permite un mezclado íntimo del plastificante con la resina sin el uso de calor.

### LJ Fusión

El efecto que tiene un plastificante sobre una resina es facilitar tanto técnica como económicamente un proceso. En una prueba de fusión dinámica<sup>4</sup> que se hizo con un extrusor en baño caliente a una temp. de 67°C, la fusión de una mezcla DOP-PVC requirió de 19.4 min. de calentamiento, mientras que al agregar como plastificante el BBP en el mismo caso se necesitaron solo 3.8 min. Cuando el troque se está calentando durante el proceso, la temperatura relativa de fusión de los plastificantes puede ser determinada. Una cantidad menor de calor y energía mecánica es necesaria para la fusión de PVC con DOP que al hacerlo con una mezcla de DOP y diisodecil adipato. La cantidad de BBP requerido en el mismo caso es aún menor que en la de DOP<sup>4</sup>.

En un estudio de laboratorio<sup>4</sup>, un 30% en peso de BBP fue añadido al DOP y se observó que tanto el ciclo de secado como la cantidad de trabajo requeridos fueron menores. Subsecuentemente la extrusión de la mezcla seca dió un incremento en el rendimiento del 17%, comparado con una mezcla de cantidad equivalente. Esta gran mejora en la fusión se puede traducir como un ahorro y como una forma de optimizar nuestro proceso.

## NO Espuma Vinílica

Las espumas vinílicas se pueden producir por frotación mecánica, por incorporación de aire o de gas del sistema previo a fundirse, o bien, por ataque químico. También mediante descomposición de un aditivo utilizando calor durante el proceso de formación de las burbujas. Ambas técnicas requieren de un balance de resinas, plastificantes y aditivos para producir un producto con la densidad deseada.

## NO Modificación de las propiedades Físicas

Las variables más importantes a tomar en cuenta en un plastificante son: el tipo y la concentración. En un rango usual de concentraciones (para cada proceso en particular), una cantidad mayor al 20% de plastificante adicionada a la resina, la hace más flexible reduciendo el módulo y la fuerza tensil, además de que provee de una mayor elongación. Los efectos inversos, los observamos a bajas concentraciones (antiplastificación).

Las condiciones del proceso en cuanto a tiempo, temperatura y método son variables adicionales. Las propiedades térmicas varían con el incremento de la concentración del plastificante: a temperatura ambiente el calor específico y la conductividad térmica aumentan, lo cual provoca que la difusividad disminuya.

## O) Eficiencia

Eficiencia que tiene un plastificante, se refiere a su habilidad para ofrecer el efecto deseado. La mayoría de los plastificantes son requeridos durante el proceso para hacerlo más eficiente. Se han hecho muchas pruebas para comparar la eficiencia de un plastificante con otro, mediante la utilización de un factor de eficiencia de uno standard<sup>1</sup>.

## P) Flamabilidad

Debido a su alto contenido de cloro el PVC se inflama con dificultad. Los plastificantes nos dan el valor combustible, pero la flamabilidad del PVC plastificado depende en gran parte del tipo y concentración presente. Los plastificantes como ftalatos, adipatos y poliesteres contribuyen a la combustión. El mecanismo de combustión del polímero implica un paso en el cual el calor piroliza al plástico sólido para producir gases, los cuales sirven de combustible. Los retardantes de fuego funcionan para ambas fases (condensada y vapor) para interrumpir la ebullición del polímero y la combustión de los gases. Los alquil aril fosfatos son susceptibles de descomponerse frente a la flama para formar ácido polifosfórico, el cual permanece condensado y nos ayuda a reducir la flamabilidad y la propagación de la combustión<sup>3</sup>.

## Q) Intemperización del Medio Ambiente<sup>3</sup>

### 1.-Exudación bajo presión:

Un plastificante que sea compatible con el PVC puede exudar bajo una acción leve de presión. El DOP, considerado compatible con el PVC en todas proporciones, pierde el 30% de plastificante cuando se le somete a una presión de 9.8 KPa (1.4 psi). Al aumentar la presión no se provoca una pérdida significativa de las propiedades básicas; lo cual significa que una parte del plastificante solvata fuertemente a la resina y el resto se queda integrado en ellas, por lo que será lo que primero se pierda.

### 2.-Efecto de la Humedad sobre la plastificación:

Muchos plastificantes compatibles al formularlos, exudan al variar la humedad y especialmente en ambientes calido-húmedos. La exudación se caracteriza porque los productos finales, como pisos o recubrimientos de automóviles, lucen en su superficie un aspecto brillante y pegajoso. La exudación no es necesariamente el resultado de la hidrólisis de un plastificante, puede serlo por la formación de una mezcla incompatible de agua con plastificante.

### 3.-Extracción:

Debido a que el plastificante no se encuentra permanentemente en la resina, puede ser extraído parcialmente con aceites, ceras, agua, agua jabonosa y otros agentes. Existen casos en los que es necesaria la extracción del plastificante, por ejemplo cuando hablamos de productos alimenticios, ya que algunos de estos resultan ser tóxicos.

### LJ Resinas Termofijas ( Fenólicas )\*

De la condensación del fenol y el formaldehído resultan productos de cadena corta con un alto grado de entrecruzamiento, lo cual facilita la deformación del polímero con impactos y carga, sin separación de la resina o ruptura de las uniones de valencias primarias.

Los dialquíl ftalatos y especialmente los alquíl bencil ftalatos proveen de una flexibilidad adicional suficiente para facilitar la fabricación de hojas y láminas fenólicas, para dar una mayor efectividad y resistencia a golpes en frío y en caliente.

### MO Aspectos Económicos

Existen aproximadamente 450 plastificantes disponibles comercialmente. El volumen de introducción de plastificantes nuevos ha decrecido en las 2 últimas décadas debido a la madurez en el desarrollo de los mismos. De los 450 plastificantes disponibles, quizás solamente 100 de ellos tienen un valor comercial significativo. La producción anual de plastificantes alcanzó las  $5 \times 10^8$  ton. métricas en 1965 y  $2 \times 10^8$  ton. en 1978\*. El rápido crecimiento de su industria es resultado de la relación simbiótica que tiene con la industria del PVC.

## NO Toxicología, Salud y Factores de Seguridad

En la plastificación del PVC la resina, su estabilizador y el plastificante, no deben de ser tóxicos cuando se utilicen en láminas o botes para empaqueo de comida, por ejemplo, en recipientes que se usan para contener miel, leche o agua carbonatada. No deben causar sensibilidad a la piel cuando se utilizan para artículos de uso directo, por ejemplo, papel higiénico, celantales, etc.

En los Estados Unidos "The Federal Food, Drug and Cosmetic Act. of 1938" y asociados, regulan los materiales utilizados en el empaqueo y transporte de comida. Los plastificantes aceptados para usarse como adhesivos son el DOP, el dietil ftalato, BBP, el dicitclohexil ftalato, el bis(2-etil-hexil)adipato, el di-n-hexil azelato, tributil citrato, hidrocarburos terpenil hidrogenados y algunos poliésteres.

La mayoría de los plastificantes usados en PVC se caracterizan porque no dañan la piel, ni causan irritación en los ojos, pero algunos que son clorados o nitrados y los o-cresil-fosfatos fueron eliminados del mercado por tener efectos irritantes y tóxicos. El DBP tiende a reducir las reacciones alérgicas en aquellas personas que responden a alérgenos bacterianos o de polvo. Ciertos dialquil ftalatos y el BBP aparecen en un grupo en el que son esencialmente no tóxicos, ya que no producen ningún efecto de irritación en la piel. Extensos estudios en neurología y estructuras de los ésteres de fosfatos, nos muestran que las especies tóxicas son aquellas que contienen grupos orto alquil, con al menos un hidrógeno en este grupo.

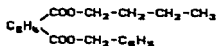
El DOP y elheptil, nonil y undecil ftalatos se degradan rápidamente en el agua de río, pero aún mas rápido es el alquilbencensulfonato de sodio. El BBP y el butil glicolato se degradan aún mas rápido que los anteriores. El BBP tiende a esparcirse en el suelo, el sedimento y la biota acuosa en el medio ambiente, por lo que no aparece bioconcentrada<sup>4</sup>.

#### IV) REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA DE PROPIEDADES Y SÍNTESIS

##### a) Propiedades del BBP

Líquido transparente, casi incoloro.

Fórmula



Peso Molecular	312.35
Punto de ebullición a 760 mm.	370°C
Rango de Destilación a 10 mm Hg	262-270°C
a 20 mm Hg	280-288°C
Peso Específico a 20°/4°C, g/ml	1.093-1.115
Índice de Refracción $n_D$ a 20°C	1.532-1.540
Color APHA, ppm.	75 max.
Índice de Acidez, mg KOH/g BBP	0.2 max.
Índice de Saponificación, mg KOH/1 g BBP	350-370
Punto de Congelación	-50°C aprox.
Viscosidad a 20°C, cp	45 aprox.
Punto de Ignición, copa abierta	190-200°C
Presión de Vapor a 150°C mm Hg	0.16
a 200°C mm Hg	2.0
Solubilidad en agua a 20°C, g/l	0.0002

##### 1) Solubilidad

El BBP es soluble en casi todos los disolventes orgánicos usuales como alcoholes, ésteres, cetonas, éteres, hidrocarburos aromáticos clorados, brea y sus derivados, ésteres de glicerina o pentaeritrol. Es parcialmente soluble en hidrocarburos alifáticos, se satura con 30% de hexano o 30% de heptano a 0°C.

### 2) Compatibilidad

Es completamente compatible y miscible en cualquier proporción con la mayoría de los plastificantes sintéticos, con todos los tipos de nitrocelulosa, con tripropionato, acetobutirato y ésteres de celulosa, resinas acrílicas, resinas maleicas, resinas de urea, aceites vegetales, animales y minerales, poliestireno, policloruro y acetato de vinilo, y sus copolímeros, hule clorado y ciclado, goma laca, goma damar y goma manila. Es compatible también con pigmentos y es un excelente vehículo para moler pastas de pigmentos en equipos de dispersión. Es utilizable además en lacas de resinas insaponificables.

### 3) Intemperización

Tiene buena resistencia a la luz y al calor, y conserva el brillo a la intemperie.

Se aplica como plastificante gelatinizador en placas a base de nitrocelulosa, ofreciendo mayor adherencia y flexibilidad a bajas temperaturas.

Tiene una resistencia mejorada a productos químicos, oxidación y manchas de agua.

Promueve el flujo y la nivelación al aplicarse.

Ofrece a plásticos una resistencia superior a aceites, grasas y disolventes; por lo que es el plastificante más usado en recubrimientos de alambre, cables, mangueras, tubos, losas y suelos.

Brinda una capacidad de absorción sumamente grande, da un brillo extraordinario y buena apariencia superficial, ofreciendo alta resistencia a la tensión.

### 4) Limitación

No es apropiado para la elaboración de acetato de celulosa.

### b) Síntesis del BBP

A continuación se presentan en orden cronológico las rutas de síntesis más importantes, así como las referencias relacionadas con los procesos que se consideraron relevantes:

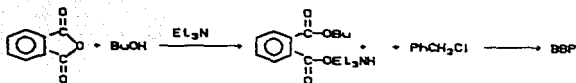
En el año de 1940 dos norteamericanos James G. Baxter y Robert L. Edwards propusieron un método para purificar un diéster de ácido ftálico ( como DOP o BBP ), el cual tiene una presión de vapor lo suficientemente baja como para ser usado como un fluido de condensación; este método involucra el reflujo del éster con una sal de ácido perbórico ( como el perborato de sodio) a presión reducida, filtrando después para remover las sales residuales.<sup>9</sup>

Los norteamericanos Harry R. Garrath y Louis O. Raether en 1954 preparan los ésteres bencilicos del ácido ftálico por transesterificación de  $o\text{-BuO}_2\text{CC}_6\text{H}_4\text{CO}_2\text{CH}_2\text{Ph}$ , en donde el grupo  $\text{BuO}$  es desplazado pero no el  $\text{PhCH}_2\text{O}$ , a pesar de que el alcohol utilizado tiene un punto de ebullición mayor que el  $\text{PhCH}_2\text{OH}$ . En un ejemplo, un mol de  $o\text{-BuO}_2\text{CC}_6\text{H}_4\text{CO}_2\text{CH}_2\text{Ph}$  y un mol de  $n\text{-C}_{10}\text{H}_{21}\text{OH}$  se calentaron con 1.1% en peso de  $\text{NaOMe}$ , el butanol es destilado gradualmente y el residuo es lavado con agua, solución diluida de base y secado con calor, obteniéndose rendimientos del 88-93%.<sup>10</sup>



En 1968 Monsanto Brit. propuso métodos de preparación de mezclas bencil-alifáticas o ésteres cicloalifáticos. Una mezcla 2:1.4:1 de anhídrido ftálico, trietilamina y butanol se calienta a una temperatura de  $110^\circ\text{C}$  por 10 min. El producto obtenido se alimenta a un segundo sistema de reactores agregándose cloruro de bencilo a una razón molar de 2.43:1. Se mantiene una hora a  $140\text{-}145^\circ\text{C}$ . La mezcla se enfría y se obtiene un 98.5% de Butil Bencil Ftalato.<sup>11</sup>





Una industria Rumana en el año de 1969 informa que la neutralización de un hemiéster obtenido a partir de anhídrido ftálico y un alcohol monohidroxílico se efectúe en dos etapas, primero con la cantidad estequiométrica de solución al 15-30% de NaOH ó KOH y después con una solución del 15-30% de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{K}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{NaHCO}_3$  ó  $\text{KHCO}_3$  hasta un pH de 8-8.5. Como ejemplo, colocan 148 g de anhídrido ftálico y 74 de BuOH, se calientan durante una hora a  $90-100^\circ\text{C}$ , agregándose después 126 ml de solución de NaOH al 25%, a continuación se adicionan 7ml de solución de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  al 24% (hasta pH 8.5), se calienta a  $105^\circ\text{C}$  y se adicionan 3 g de  $\text{Et}_3\text{N}$  y 139 g de  $\text{PhCH}_2\text{Cl}$ . El pH se mantiene a 8.5 con adición de 24 ml de solución de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ . El trabajo de la reacción en la forma usual dió 303 g de BBP.<sup>12</sup> Como un dato importante se señala que cuando la trietilamina se excluye, el rendimiento es el mismo pero el tiempo de reacción es superior a 4 hrs.

El Instituto de Química "Boris Kidric" de Yugoslavia (1969) habla sobre identificación de ésteres ftálicos mediante espectro infrarrojo, y dice que los espectros de absorción del di-Me, di-Et, di-Bu, di-iso-Bu, Bencil-Bu, di-n-heptil, di-octil, diisooctil, diisodocil y diisotridecil ftalatos presentan las frecuencias de vibración de las valencias simétricas y no simétricas de los grupos Me y  $-\text{CH}_2-$  en un rango de  $2700-3300 \text{ cm}^{-1}$ . Los monoésteres pueden ser identificados por la proporción en la intensidad de las bandas de Me y  $-\text{CH}_2-$ .<sup>13</sup>

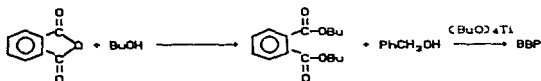
En el mismo año, los alemanes Fischer, Wilhelm y Leukroth, G. hablan de Métodos de Análisis Físicoquímicos para la separación y detección de plastificantes del PVC; utilizando la capacidad

pirolítica y de elevación de la temperatura que tiene el cromatógrafo de gases.<sup>14</sup>

En el año de 1971 un alemán Mills, Robert H. propone la preparación de los alquil bencil ftalatos tratando el anhídrido ftálico con alcohol a 50-250°C. y después tratando el monoéster con halogenuros de bencilo, o bien usando simultáneamente el alcohol y el halogenuro de bencilo; la preparación se lleva a cabo mezclando los diferentes compuestos a 140°C. lavando después con NaOH y evaporando para obtener un 98.8% de BBP. Una trialquilamina C<sub>3</sub>-13 puede agregarse como catalizador.<sup>15</sup>

Una Industria Japonesa, la Mitsubishi Monsanto Chemical Industry Co.LTD. en el año de 1973 preparó el BBP tratando el monoalquil ftalato de Na. con PhCH<sub>2</sub>Cl. Como un ejemplo se agrega el anhídrido ftálico a una solución de butóxido de sodio en butanol a una temperatura entre 90-100°C, después se adiciona PhCH<sub>2</sub>Cl y Et<sub>3</sub>N. El producto obtenido tiene un contenido de 0.2% de dibutil ftalato y 0.5% de dibencil ftalato.<sup>16</sup>

Los rusos Maksimenko, et al. en el mismo año, proponen la preparación de ftalatos asimétricos, por reacción de anhídrido ftálico, con ROH, seguido de una transesterificación del resultante o-(RO)<sub>2</sub>C<sub>2</sub>Ph<sub>6</sub> con R'OH en presencia de un catalizador como el (BuO)<sub>4</sub>Ti. Para el caso del BBP, ROH es butanol y R'OH es PhCH<sub>2</sub>OH.<sup>17</sup>



El Instituto de Química Aplicada de la Universidad de Trieste, Italia en 1973, propone realizar la caracterización de plastificantes monoméricos (ftálicos) mediante cromatografía de gases. La interacción del dietil ftalato, diisododecil ftalato, BBP,

diciclohexil ftalato y el di-2-etilhexil ftalato con series homólogas de hidrocarburos, alcoholes, cetonas, hidrocarburos halogenados y disolventes de acetatos, se calculan utilizando cromatografía de gases y de líquidos.<sup>19,19</sup>

En 1978 L.M.Maksimov, et.al. en Rusia, proponen un método de producción industrial para ftalatos asimétricos, en el cual los ésteres no simétricos del anhídrido ftálico (BBP,BOP) se preparan mediante una esterificación en una sola etapa del anhídrido ftálico con una mezcla de los alcoholes respectivos y recirculación del alcohol remanente.<sup>20</sup>

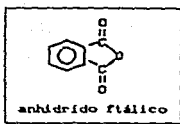
El Instituto Maltonazh Khim. en Bulgaria hizo en 1983 un estudio de la Producción del BBP utilizado como plastificante del PVC, en el cual se obtiene mediante la reacción del anhídrido ftálico con BuOH y cloruro de bencilo en presencia de Et<sub>3</sub>N como catalizador, dando un rendimiento de 85%.<sup>21</sup>

En Polonia el Instituto Ciesk Synt. Org. Blachwnia en 1985 hace una comparación de métodos de esterificación del anh. ftálico. Calientan 0.437 moles de anh. ftálico con 0.439 moles de BuOH, 0.582 moles de PhCH<sub>2</sub>Cl y 0.459 moles de Et<sub>3</sub>N a 125°C dando un 99% de BBP. Este método se indica como mejor que el de dos etapas donde se involucra la obtención del monobutil ftalato y después la alquilación de la sal de sodio con PhCH<sub>2</sub>Cl.<sup>22</sup>

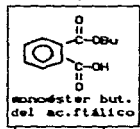
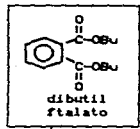
## V) DISCUSION DE LA SINTESIS

De acuerdo con la revisión efectuada, todos los métodos señalan en la primera reacción al anhídrido ftálico y al butanol como materia prima, teniéndose ligeras modificaciones en el paso siguiente, ya sea efectuando la reacción de la sal del monoéster correspondiente con cloruro de bencilo o reacción de esterificación y/o transesterificación del diéster butílico y/o el monoéster con alcohol bencílico. Los detalles de las alternativas desarrolladas se presentan a continuación en el diagrama esquemático de la ruta sintética.

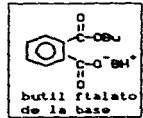
E  
S  
Q  
U  
E  
M  
A  
  
D  
E  
  
S  
I  
N  
T  
E  
S  
I  
S



butanol



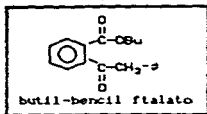
medio  
básico



cloruro de  
bencilo

alcohol  
bencílico

medio  
ácido



En concordancia con el esquema de síntesis, la materia prima lógica es anhídrido ftálico y un alcohol, en este caso butanol o alcohol bencílico, ya que el segundo es un alcohol de mayor punto de ebullición provocará un aumento en la cantidad de dibencil ftalato en el producto final; otro factor negativo es el elevado costo, el cual lo hace inutilizable. Por las razones anteriormente expuestas los ensayos experimentales se dirigieron hacia la reacción entre el anhídrido ftálico y el butanol.

Esta reacción presenta dos problemas básicos; el primero es la dificultad de agitación cuando se utilizan cantidades equimoleculares de anhídrido y butanol y el segundo, es que el uso de una mayor cantidad de BuOH implica un incremento en el costo final, debido a la necesidad de recuperar el BuOH sobrante y una diferencia sensible en la cantidad de dibutil ftalato que aparece como impureza en el producto final (tabla 1).

anhídrido ftálico (moles)	butanol (moles)	Temp. de Reacción (°C)	% D B P	Viscosidad (cps)
1	1	120	10	25000
1	1.5	120	11.3	20000
1	2	110	8.5	18000
1	6	110	9.8	7000
1	8	110	12	5500
1	10	110	20.3	4000

Tabla 1

Los resultados de la tabla concuerdan con las predicciones teóricas, ya que al aumentar la proporción de butanol se obtiene una mayor cantidad de Dibutil Ftalato (DBP); quedando como la mejor opción la relación molar 1:6-anhídrido ftálico-BuOH; ya que

dá un manejo adecuado de la reacción al presentarse una baja viscosidad y un reducido porcentaje de impurezas (DBP).

El producto obtenido, o sea el monoéster butílico del ácido ftálico, se hace reaccionar a continuación con cloruro de bencilo en medio básico, teniendo este paso el problema de que el anión formado con una base tiene carácter hidrofílico y si se va a interaccionar con el cloruro de bencilo que tiene carácter lipofílico, se hace necesario el uso de un reactivo de transferencia de fase que ayude a la interacción. Los productos que mayor éxito han tenido, son sales cuaternarias de amonio, en especial el hidróxido de trimetil bencil amonio (triton B). Sin embargo por su costo y acceso en el mercado la elección mas adecuada es la Trietilamina (Et<sub>3</sub>N), aunque presenta el inconveniente de que a la temperatura de operación, el clorhidrato respectivo sublima y escapa del medio de reacción; además de que este compuesto es de difícil separación en etapas posteriores. Una opción adecuada y que se probó experimentalmente es la adición de mezcla de bases como se observa en la tabla 2 y la sustitución de la Et<sub>3</sub>N por una base de mas alto punto de ebullición, o que no presente su clorhidrato los problemas de sublimación.

Se tuvieron principalmente tres opciones de bases. -

1) Las acuosas: como por ejemplo el NaOH o el KOH los cuales presentan el problema de crear competencia de hidrólisis con el monoéster.

2) Las anhidras, que pueden ser:

a) Inorgánicas. - como por ejemplo el Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, NaHCO<sub>3</sub>, CaO, ZnO y el MgO, que presentan el inconveniente de crear espumas en la superficie por que se adicionan como sólidos, causando problemas en la reacción.

b) Orgánicas. - como son la piridina y Et<sub>3</sub>N, los cuales al ser reactivos de transferencia de fase ayudan en reacción.

No de Reac	B a s e	Reactivo de transferencia de fase	Tiempo de reacción (horas)	% B B P	% D B P	% D B e P
1	Et <sub>3</sub> N Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	---	4	85.0	9.0	6.0
2	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	trietanolamina	6	70.0	22.0	8.0
3	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	dodecil bencen sulf. de sodio	4	83.0	12.0	5.0
4	Et <sub>3</sub> N	---	3	88.0	90.0	2.0
5	Piridina	---	4	80.0	10.0	8.0
6	Piridina Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	---	6	75.0	17.0	8.0
7	CaO	dodecil bencen sulf. de sodio	4	82.0	12.0	6.0
8	CaO	cloruro de trietil amonio	6	86.0	9.0	6.0
9	Piridina ZnO	---	6	75.0	14.0	9.0
10	CaO	cloruro de Piridinio	5	73.0	15.0	10.0
11	ZnO	dodecil bencen sulf. de sodio	3	65.0	20.0	11.0
12	MgO	trietanolamina	6	85.0	10.0	5.0
13	ZnO	trietanolamina	5	73.0	14.0	11.0
14	MgO	dodecil bencen sulf. de sodio	3	88.0	10.0	2.0

Tabla 2

Nota: Todas las reacciones se llevaron a cabo a 110°C.

Como se observa en la tabla 2 las mejores bases fueron Et<sub>3</sub>N, Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, CaO y MgO, como factores importantes deben considerarse, cuando en la reacción se utilicen reactivos de transferencia de fase :

- 1) Aumento en los rendimientos de producto.
- 2) Disminución en los tiempos de reacción.
- 3) Decremento en el porcentaje de contaminantes.



Los tensoactivos usados los podemos clasificar como aminas terciarias y sulfonatos de sodio. Entre los primeros se encuentran la trietanol amina, el cloruro de trietil amonio y el cloruro de piridinio; estos tres tensoactivos producen un rendimiento de BBP equivalente en condiciones similares de la reacción. El cloruro de piridinio es descartado de un proceso industrial debido a su alta toxicidad, con un rendimiento inferior a los otros. Queda pues, de entre las aminas, como una opción de reactivo de transferencia de fase la trietanolamina. El otro tipo de tensoactivo estudiado fue el dodecil bencen sulfonato de sodio que resulta ser mejor por su alto rendimiento, bajo costo y baja toxicidad.

Con respecto a las bases estudiadas podemos decir que: Puesto que la  $\text{Et}_3\text{N}$  es de alto costo y crea problemas (vide supra) se descarta como reactivo solo, así como el  $\text{MgO}$  que, aunque tiene la ventaja de tener un peso molecular bajo, presenta una baja integración y por ende queda en la superficie.

Por otro lado el  $\text{CaO}$ , es una excelente opción ya que los costos son muy bajos, sin embargo no es posible encontrar un producto comercial adecuado por las impurezas y los compuestos insolubles que trae; un producto químicamente puro es muy caro para ser utilizado. De acuerdo al análisis de posibilidades se puede establecer que las mejores opciones son: (tabla 3)

1. -(A)  $\text{Et}_3\text{N-Na}_2\text{CO}_3$  Sin utilizar reactivo de transferencia de fase
3. -(B)  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  Con dodecil bencen sulfonato de sodio

No. R	BASE	Reactivo Transf. de Fase	Tiempo de Reacc.	% R B B P	% R D B P	% R D B <sub>2</sub>
A	Et <sub>3</sub> N / Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	Ninguno	4 hr.	85	9	6
B	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	Dodecil bencen sulfonato de sodio	4 hr.	83	12	5

Tabla 3

Otra variable que se consideró importante verificar, es el uso de un disolvente que facilite la agitación de la mezcla de reacción. Esto con el fin de incrementar, junto con la fludez, el rendimiento de la reacción.

Los disolventes utilizados fueron:

- 1.-Hexano
- 2.-Tolueno
- 3.-Eter de petróleo

Ya que son de fácil acceso, bajo costo y no interaccionan con los reactivos. (Tabla 4)

No. R	BASE	Reactivo de transferencia de fase	Tiempo de Reacc.	Disolvente	% R B B P
A	$\text{Et}_3\text{N} / \text{Na}_2\text{CO}_3$	Ninguno	4 hr.	ninguno	85%
B	$\text{Na}_2\text{CO}_3$	Dodecil bencen sulfonato de sodio	4 hr.	ninguno	83%
A	$\text{Et}_3\text{N} / \text{Na}_2\text{CO}_3$	Ninguno	4 hr.	hexano	86%
B	$\text{Na}_2\text{CO}_3$	Dodecil bencen sulfonato de sodio	4 hr.	hexano	82%

Tabla 4

Nota: Tanto la reacción A como la B se llevaron a cabo utilizando anhídrido ftálico, butanol y cloruro de bencilo, tal y como se señala en la parte experimental.

En la tabla 4 no se incluyeron los resultados obtenidos al utilizar éter de petróleo y tolueno debido a que la evidencia experimental demuestra una ausencia de reacción.

De los resultados de la tabla anterior se puede señalar que no se observa una modificación importante en los rendimientos obtenidos, ni tampoco en los subproductos debido a que la reacción entre el anión del monoéster y el cloruro de bencilo debe hacerse sin disolvente porque se necesitan 120-130°C, de tal manera se estableció el no utilizar disolvente y dejar la cantidad de BuOH de acuerdo a la tabla 1. Se pensó también la opción de utilizar xilenos, pero esto nos crea el inconveniente de un mayor costo en el renglón de energía para su recuperación.

## VI) EVALUACION ECONOMICA PRELIMINAR

Siendo uno de los objetivos de la tesis el producir un producto que tenga competitividad en el mercado mexicano y de acuerdo a las exigencias que se dan con motivo del TLC, se hace necesaria una evaluación económica preliminar con el fin de establecer las potencialidades de viabilidad de las diferentes rutas sintéticas para la elección de la mejor opción.

Debido a que no se dispone de los datos de mercado necesarios por lo aleatorio del uso del producto, la cantidad en el consumo de BPP se estima en 240 TON. anuales, en base a la demanda del año 1990 y 1991.

De acuerdo con los datos de la tabla 2, se presenta a continuación un análisis económico de distintas bases (Tabla 5).

BASES	Precio por 1kg (pesos)	Gr. para 1 kg. B B P	Costo para 1 Kg de B B P rend. 100%	Costo para 1 kg de B B P	
				Rend.	Costo
NaOH	\$ 500	128	\$80.0	70%	\$104
Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	\$ 750	170	\$127.4	65%	\$165.6
MgO	\$ 4000	130	\$517.0	65%	\$594.5
ZnO	\$ 9000	261	\$2348.0	75%	\$2934
CaO	\$ 750	180	\$135.0	84%	\$158
Et <sub>3</sub> N	\$ 36000	323	\$1184.0 <sup>‡</sup>	88%	\$593

Tabla 5

‡ En esta reacción se recupera el 95% de la base.

Tomando en cuenta todos los antecedentes presentados, las mejores rutas sintéticas son (Tabla 6 y 7):

Producto para 1 kg	Cantidad Necesaria para 1 kg. de producto (gr.)		Costo (\$) (Rend. 100%)	
	A	B	A	B
anhidrido ftálico	747.7	747.7	1234	1234
butanol	294	294	763	763
$\phi$ -CH <sub>2</sub> -Cl	269	269	1400	1400
Et <sub>3</sub> -N	20% peso 65	---	119	---
Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	80% peso 135.5	170	102	128
$\phi$ -(CH <sub>2</sub> ) <sub>12</sub> -SO <sub>3</sub> Na	---	47	---	376
		TOTAL	\$3618	\$3901

Tabla 6

A pesar del alto costo de la trietilamina utilizada en la reacción A, el producto de esta resulta ser mas barato que el obtenido mediante la reacción B. El uso de un reactivo de transferencia así como de una mayor cantidad de carbonato de sodio eleva el el costo del producto obtenido mediante la reacción B.

Calculando el costo ahora del producto, usando los rendimientos reales para cada caso obtenemos lo siguiente (Tabla 7):

ESTA TESIS NO DEBE  
SALIR DE LA BIBLIOTECA

COSTO PARA 1kg de BBP CON RENDIMIENTO REAL	
Reacción A Rendimiento 86%	Reacción B Rendimiento 83%
\$ 4,207.00	\$ 4,704.00

Tabla 7

Se reitera con esto que la reacción mas aceptable económicamente es la reacción A.

## VII) PARTE EXPERIMENTAL

### Reacción General

En un matr az redondo de una boca de 1 lt. se colocan 474.7 gr de anh rido ftálico (1 mol) y 1173 ml de BuOH (4 mol). A continuación se adapta una trampa de Diens-Stark y un refrigerante en posición vertical.

- 1) Se pone a calentar hasta 110 C dejándose reaccionar por X horas.
- 2) Posteriormente se agrega la base.
- 3) Se destila el alcohol remanente. luego se agregan 368.8 ml de cloruro de bencilo (1 mol), y el reactivo de transferencia de fase en caso que se requiera.
- 4) Se mantiene durante X horas reaccionando a 110 C.
- 5) En caso de haberse agregado el reactivo de transferencia de fase se procede. una vez llevado a cabo el calentamiento, a agregar tres porciones de agua de 100 ml cada una y a lavar el producto hasta pH neutro. Se separan después las fases y se determina el % de rendimiento en la fase orgánica por cromatografía de gases.
- 6) En caso de no haberse agregado el reactivo de transferencia de fases después del calentamiento, el producto se enf a y se separan los sólidos por filtración. Se determina después, directamente en el filtrado, el % de BSP por cromatografía de gases.

### Reacción 1

- 1) Tiempo de reacción = 4 hrs.
- 2) Base = 80% en peso de Na2CO3 = 135.5 gr  
20% en peso de Et3N = 65 gr
- 3) No hay reactivo de transferencia de fase
- 4) Tiempo de reacción = 3 hrs.
- 6) Rendimiento de BSP = 85.8%

**Reacción 1-A**

Se utilizaron 293.3 ml de BuOH correspondientes a 1 mol obteniéndose un 85% de rendimiento.

**Reacción 1-B**

Se utilizaron 440 ml de BuOH correspondientes a 1.5 moles obteniéndose un 86.5% de rendimiento.

**Reacción 1-C**

Se utilizaron 588.6 ml de BuOH correspondientes a 2 moles obteniéndose un 85.5% de rendimiento.

**Reacción 1-D**

Se utilizaron 1760 ml de BuOH correspondientes a 8 moles obteniéndose un 86.2% de rendimiento.

**Reacción 1-E**

Se utilizaron 2346.5 ml de BuOH correspondientes a 8 moles obteniéndose un 83% de rendimiento.

**Reacción 1-F**

Se utilizaron 2933 ml de BuOH correspondientes a 10 moles obteniéndose un 76.7% de rendimiento.

**Reacción 2**

1) Tiempo de reacción= 6 hrs.

2) Base= Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> =170 gr

3) Reactivo de transf. de fase =trietanolamina= 47 gr

4) Tiempo de reacción= 3 hrs.

5) Rendimiento de BSP= 70%

**Reacción 3**

1) Tiempo de reacción= 4 hrs.

2) Base= Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> =170 gr

3) Reactivo de transf. de fase =dodecil bencen sulfonato de sodio =47 gr.

4) Tiempo de reacción= 4 hrs.

5) Rendimiento de BSP= 83%



#### Reacción 4

- 1) Tiempo de reacción= 3 hrs.
- 2) Base= Et<sub>3</sub>N= 323.7 gr
- 3) No hay reactivo de transf. de fase.
- 4) Tiempo de reacción= 4 hrs.
- 6) Rendimiento de BBP= 88%

#### Reacción 5

- 1) Tiempo de reacción= 4 hrs.
- 2) Base= Piridina= 253.5 gr
- 3) No hay reactivo de transf. de fase.
- 4) Tiempo de reacción= 4 hrs.
- 6) Rendimiento de BBP= 80%

#### Reacción 6

- 1) Tiempo de reacción= 6 hrs.
- 2) Bases: 80% en peso de Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> = 135.3 gr  
20% en peso de Piridina = 50.7 gr
- 3) No hay reactivo de transf. de fase.
- 4) Tiempo de reacción= 3 hrs.
- 6) Rendimiento de BBP= 75%

#### Reacción 7

- 1) Tiempo de reacción= 4 hrs.
- 2) Base= CaO= 180 gr
- 3) Reactivo de transf. de fase= dodecil bencen sulfonato de sodio = 47 gr.
- 4) Tiempo de reacción= 4hrs.
- 5) Rendimiento de BBP= 82%

#### Reacción 8

- 1) Tiempo de reacción= 6 hrs.
- 2) Base= CaO= 180 gr.
- 3) Reactivo de transf. de fase= cloruro de trietil amonio= 47gr.
- 4) Tiempo de reacción= 3 hrs.
- 5) Rendimiento de BBP= 86%

#### Reacción 9

- 1) Tiempo de reacción= 6 hrs.
- 2) Base= 80% en peso de ZnO= 208.6 gr  
20% en peso de piridina= 50.7 gr
- 3) No hay reactivo de transf. de fase adicional. la piridina cumple con ese objetivo.
- 4) Tiempo de reacción= 3 hrs.
- 6) Rendimiento de BBP= 75%

#### Reacción 10

- 1) Tiempo de reacción= 5 hrs.
- 2) Base= 80% en peso CaO= 144 gr.  
20% en peso piridina= 50.7 gr.
- 3) No hay reactivo de transferencia de fase adicional. la piridina cumple con esa función.
- 4) Tiempo de reacción= 4 hrs.
- 5) Rendimiento de BBP= 73%

#### Reacción 11

- 1) Tiempo de reacción= 3 hrs.
- 2) Base= ZnO= 260.7 gr.
- 3) Reactivo de transf. de fase= dodecil bencen sulfonato de sodio= 47 gr.
- 4) Tiempo de reacción= 4 hrs.
- 5) Rendimiento de BBP= 85%

Reacción 12

- 1) Tiempo de reacción= 6 hrs.
- 2) Base=  $HgO$ = 130 gr.
- 3) Reactivo de transf. de fase= trietanolamina= 47 gr.
- 4) Tiempo de reacción= 3 hrs.
- 5) Rendimiento de BBP= 85%

Reacción 13

- 1) Tiempo de reacción= 5 hrs.
- 2) Base=  $ZnO$ = 260.7 gr.
- 3) Reactivo de transf. de fase= trietanolamina= 47 gr.
- 4) Tiempo de reacción= 3 hrs.
- 5) Rendimiento de BBP= 73%

Reacción 14

- 1) Tiempo de reacción= 3 hrs.
- 2) Base=  $HgO$ = 129 gr .
- 3) Reactivo de transf. de fase= dodecil bencen sulfonato de sodio= 47 gr.
- 4) Tiempo de reacción= 4 hrs.
- 5) Rendimiento de BBP= 88%

## VII) CONCLUSIONES

1.- Se presenta el estudio comparativo de 13 rutas sintéticas para el butil bencil ftalato (BBP). Partiendo de : anhídrido ftálico, butanol y cloruro de bencilo; con diferentes bases y en algunos casos, con la utilización de un reactivo de transferencia de fase.

2.- Se encontró que el uso de un tensactivo para la resolución de los problemas que presenta la interacción de fases, es adecuada al facilitar el manejo de la reacción siendo una buena opción el dodecil bencen sulfonato de sodio, que no está reportado en la literatura; aún cuando este incrementa el costo del producto obtenido.

3.- El análisis económico preliminar, de costos de materias primas por kilo de producto, demuestra que existen dos rutas sintéticas con altas posibilidades de desarrollo. Los criterios para discriminar entre estas dos rutas serán económicos y de disponibilidad en el mercado de las materias primas requeridas.

4.- Al correrse una prueba piloto para 50 kg. en una industria del ramo se encontró una correlación satisfactoria y comparable a los datos de laboratorio.

9. - U.S. 2,197,339, Apr. 16. C. A. 34:5454<sup>79</sup> (1940).
10. - U.S. 3,096,364 (Cl. 260-475), July 2. C. A. 1857a (1964).
11. - Monsanto Co. Brit. 1,097,717 (Cl. C 07c) Jan. 3. C. A. 58:77985a (1968).
12. - Rom. 51.196 (Cl. C 07c) Aug. 8. C. A. 70:57457d (1969).
13. - Ljubljana, Yugoslavia. Kem. Ind. (Zagreb) 17(8), 479-82 (Croat) C. A. 70:72354a (1969).
14. - Plastverarbeiter 20(2), 107-13 (Ger.) C. A. 70:115813e (1969).
15. - Ger. 1,458,373 (Cl. C 07c, C 08f), Feb. 18. C. A. 74:141306v (1971).
16. - Japan. 7241,892 (Cl. C 07c), Oct. 23. C. A. 78:29462y (1973).
17. - Moscow 40(8), 584-7, (Russ). C. A. 79:126028q (1973).
- 18,19. - Tec. Ital. 36(7-9), 153-60 (Ital). C. A. 81-14142g (1973).
20. - Khim. Prom-st. (Moscow), (4), 257-9 (Russ.) C. A. 80:23904z (1978).
21. - Khim. Ind. (Sofia), (10), 437-9 (Bulg.) C. A. 98:128116h (1983).
22. - Kędzierzyn-Kozle, Pol. 64(12), 589-93 (Pol), C. A. 103:6278e (1986).

## VIII) BIBLIOGRAFIA

- 1.- ASTM D 883 Definition of Terms Relating to Plastics, 1980 Book of ASTM Standards, Part 35, American Society for Testing and Materials, Philadelphia, Pa., 1980.
- 2.- U.S. Pat. 1,923, 938 (Aug. 23, 1933), L.P. Kyrides to Monsanto Chemical. Co.; A.K. Doolite. The Technology of Solvents and Plasticizers, John Wiley & Sons, Inc.; New York, and Chapman and Hall, LTD, London, Eng; 1954.
- 3.- A.K. Doolite, "Mechanism of Plasticization" in P.F. Bruins, ed; Plasticizer Technology, Reinhold Publishing Corp., New York, 1965.
- 4.- Kirk-Othmer. (1982).  
Encyclopedia of Chemical Technology.  
Third Edition.  
Volume 18 Plasticizers. U.S.A.  
p.p. 111-183.
- 5.- S.V. Critchley, A.Hill, and C. Paton in R.F. Gould, ed., Plasticization and Plasticizer Processes (Advances in Chemistry Series No. 48), American Chemical Society, Washington, D.C., 1965.
- 6.- Modern Plastics Encyclopedia 1980-81, Mc. Graw Hill, Inc. New York 1980.
- 7.- Billmeyer F.W. Textbook of Polymer science. John Wiley & Sons 1984. Third Edition.
- 8.- J.K. Sears and J.R. Darby, The Technology of Plasticizers, Wiley Interscience, New York, 1980.