

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 476 270**

51 Int. Cl.:

**C07D 307/68** (2006.01)

**C08K 5/12** (2006.01)

**C08K 5/1535** (2006.01)

12

## TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **17.08.2010 E 10742837 (7)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **16.04.2014 EP 2470518**

54 Título: **Derivados de ésteres del ácido 2,5-furanodicarboxílico y su uso como plastificantes**

30 Prioridad:

**28.08.2009 DE 102009028975**

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

**14.07.2014**

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**GRASS, MICHAEL y  
BECKER, HINNERK GORDON**

74 Agente/Representante:

**LEHMANN NOVO, María Isabel**

**ES 2 476 270 T3**

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

## DESCRIPCIÓN

Derivados de ésteres del ácido 2,5-furanodicarboxílico y su uso como plastificantes

5 La presente invención se refiere a una mezcla de ésteres del ácido 2,5-furanodicarboxílico (FDCA – siglas en inglés) con alcoholes C9 isoméricos, en particular mezclas de nonanoles lineales y ramificados. Asimismo, la presente invención se refiere a un procedimiento para la preparación de tales ésteres o bien mezclas y a su uso como plastificantes para polímeros tales como poli(cloruro de vinilo).

10 El poli(cloruro de vinilo) (PVC) pertenece a los polímeros más importantes desde el punto de vista industrial. Encuentra múltiples aplicaciones tanto en forma de PVC duro como en forma de PVC blando.

Para producir un PVC blando se añaden al PVC plastificantes, encontrando aplicación en la gran mayoría de los casos ésteres del ácido ftálico, en particular ftalato de di-2-etilhexilo (DEHP – siglas en alemán), ftalato de diisononilo (DINP – siglas en alemán) y ftalato de diisodecilo (DIDP – siglas en alemán). A través de disposiciones legales ya existentes y posibles futuras sobre el uso restringido de ftalatos existe la necesidad de encontrar nuevos ésteres adecuados como plastificantes para PVC y otros polímeros, en los que pueden pasar a emplearse preferiblemente los mismos alcoholes como hasta ahora. Debido a la limitada disponibilidad de materias primas fósiles, en particular ésteres de este tipo deberían tener en el futuro buenas perspectivas de mercado, en los que al menos el componente ácido se basa en los recursos que se presentan de forma natural tales como azúcares, grasas o aceites.

En la publicación "Top Value Added Chemicals from Biomass" de T. Werpy y G. Petersen (Departamento de Energía (DOE) de EE.UU.; 08/2004), el ácido 2,5-furanodicarboxílico (FDCA) se considera uno de los productos químicos de la plataforma más prometedores a base de azúcar. Debido a la similitud estructural con el ácido tereftálico, en los últimos años se publicaron numerosos trabajos sobre el uso de ácido 2,5-furanodicarboxílico o de diferentes derivados, predominantemente en polímeros. La aplicación principal se encontraba en la mayoría de los casos en el reemplazo parcial o total de ácido tereftálico o sus derivados en polímeros.

Una panorámica muy completa sobre el FDCA, sus aplicaciones y posibilidades de síntesis se pueden encontrar en la publicación divulgada en Internet de Jaroslaw Lewkowski, ARKIVOC 2001 (i), páginas 17-54, ISSN 1424-6376, titulada "Synthesis, Chemistry and Applications of 5-hydroxymethylfurfural and its derivatives". Lo que la mayoría de estas síntesis tienen en común es una reacción, catalizada por ácidos, de hidratos de carbono, especialmente de glucosa o fructosa, preferiblemente fructosa para dar 5-hidroximetilfurfural (5-HMF) que se puede separar del medio de reacción por operaciones técnicas de procedimiento tal como, por ejemplo, el modo de proceder de dos fases. Resultados correspondientes se describieron, por ejemplo, por Roman-Leshkov et al. en Science 2006, 312, páginas 1933-1937, y por Zhang en Angewandte Chemie 2008, 120, páginas 9485-9488.

En una etapa adicional, 5-HMF se puede entonces oxidar en FDCA tal como se cita, p. ej., por Christensen en ChemSusChem 2007, 1, págs. 75 - 78.

40 Además, se describe la preparación de determinados ésteres de FDCA por síntesis directa a partir de ácido múcico (Tagouchi en Chemistry Letter Vol. 37, N° 1 (2008)) y los alcoholes correspondientes.

J. E. Crespo et al. Journal of Appl. Pol. Sci., Vol. 104, 2007, págs. 1215-1220 da a conocer ésteres de ácidos diisononilciclohexan-1,2-dicarboxílicos.

45 El uso de ésteres del ácido 2,5-furanodicarboxílico como plastificantes para materiales sintéticos, especialmente PVC, PVB, PLA, PHB o PAMA se ha descrito hasta ahora sólo en raras ocasiones. La panorámica más completa en este contexto se encuentra en la publicación de R.D. Sanderson et al. en Journal of Appl. Pol. Sci. 1994, Vol. 53, págs. 1785 a 1793. En ella se describen explícitamente los ésteres correspondientes sobre la base de n-butanol, n-hexanol, 2-octanol y 2-etilhexanol. Las investigaciones sobre la interacción de los ésteres con PVC demostraron que éstos podrían encontrar aplicación como plastificantes para PVC. No obstante, estas conclusiones sólo se obtuvieron a partir de mediciones de DMTA. No se llevaron a cabo investigaciones técnicas importantes y más relevantes para el fabricante. Por ejemplo, tampoco aquí se menciona que el éster 2-etilhexílico de FDCA tiende a la cristalización a temperaturas más bajas tal como se puede confirmar por mediciones de DSC (punto de fusión máximo a 12 °C con inicio a -2,7 °C).

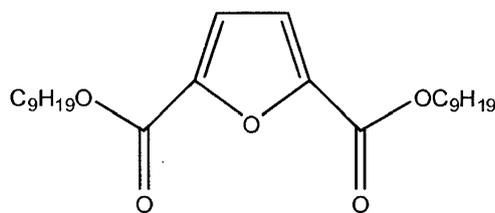
50 Con ello, este éster sólo podrá ser utilizado de manera limitada para muchos fabricantes, ya que a bajas temperaturas ya no se da capacidad de bombeo alguna.

A ello se añade la clasificación de 2-etilhexanol como un material peligroso que restringe la aplicabilidad, especialmente en zonas en contacto con la piel y/o con los alimentos.

60 Partiendo del estado conocido de la técnica existía, por lo tanto, la misión de proporcionar ésteres basados en ácido 2,5-furanodicarboxílico que puedan encontrar uso como plastificantes para materiales sintéticos tales como, por ejemplo, PVC, PVB, PLA, PHB o PAMA, en los que el problema antes mencionado no se manifiesta o sólo lo hace en

una forma claramente debilitada, y que tienen el potencial técnico para sustituir a los actuales plastificantes estándares en petroquímica.

5 Se ha encontrado que mezclas de ésteres nonílicos isoméricos del ácido 2,5-furanodicarboxílico (Fórmula I) se pueden utilizar como plastificantes para materiales sintéticos, especialmente PVC, PVB, PLA, PHB y PAMA, y en ellos presentan propiedades ventajosas con respecto a los ésteres del FDCA conocidos por la bibliografía. Además, estos ésteres muestran, respecto a los ésteres de ácido ftálico correspondientes, asimismo ventajas técnicas de aplicación.



Fórmula I

10 Objeto de la presente invención son mezclas de ésteres nonílicos isoméricos del ácido 2,5-furanodicarboxílico de fórmula I. Además, son objeto de la presente invención composiciones que contienen mezclas de ésteres nonílicos isoméricos del ácido 2,5-furanodicarboxílico de fórmula I.

15 En relación con la base de la materia prima la particularidad de la presente invención radica en el aprovechamiento opcional de materias primas renovables para la preparación de ésteres del ácido furanodicarboxílico de acuerdo con la invención. En este caso, en el sentido de la presente invención se entiende por materias primas renovables, a diferencia de materias primas petroquímicas que se basan en recursos fósiles tales como, p. ej., el petróleo o hulla, aquellas materias primas que resultan o bien se producen sobre la base de biomasa. Los términos y expresiones "biomasa", "bio-basado" o "basado en o bien producidos a partir de materias primas renovables" incluyen todos los materiales de origen biológico, que proceden del denominado "ciclo del carbono a corto plazo", por consiguiente, no son componente de formaciones geológicas o capas fósiles. La identificación y cuantificación de materias primas renovables tiene lugar de acuerdo con el método ASTM D6866. Caracterizante de materias primas renovables es, entre otras cosas, su parte en el isótopo de carbono <sup>14</sup>C, en contraposición con las materias primas petroquímicas.

25 Una ventaja económica y al mismo tiempo ecológica especial de la presente invención es el aprovechamiento simultáneo de materias primas renovables y petroquímicas para la producción de los ésteres del ácido furanodicarboxílico de acuerdo con la invención, el cual, por una parte, permite una producción particularmente económica y amplia aplicabilidad, pero, por otra parte, también conduce a productos particularmente "sostenibles".

30 Otro objeto de la presente invención es también el uso de estas mezclas en pinturas, tintas o barnices, en plastisoles, pegamentos o componentes adhesivos, en sellantes, como plastificantes en materiales sintéticos o componentes de materiales sintéticos, como disolventes, como componente de aceites lubricantes y como coadyuvantes en la elaboración de metales, así como una composición de PVC o un plastisol que contiene PVC y de 5 a 250 partes en masa de la mezcla de acuerdo con la invención por cada 100 partes en peso de PVC.

35 Otro objeto de la presente invención es un procedimiento para la preparación de mezclas de ésteres nonílicos isoméricos del ácido 2,5-furanodicarboxílico, caracterizado por que se esterifica ácido 2,5-furanodicarboxílico con una mezcla de nonanoles isoméricos, en lo sucesivo denominada isononanol, opcionalmente en presencia de un catalizador

40 se transesterifica éster dimetilico del ácido 2,5-furanodicarboxílico con isononanol, bajo liberación de metanol, opcionalmente con el uso de un catalizador, para formar una mezcla de ésteres nonílicos isoméricos del ácido 2,5-furanodicarboxílico.

45 Además, para la preparación de una mezcla de ésteres nonílicos isoméricos también se puede partir de ácido múico, que se cicla de forma simultánea en presencia de nonanoles isoméricos preferiblemente bajo catálisis ácida en una reacción en un solo recipiente para formar el éster del ácido furanodicarboxílico correspondiente.

50 Frente a ésteres del ácido furanodicarboxílico de acuerdo con el estado conocido de la técnica, pero también frente al actual plastificante estándar ftalato de di(isononilo) (DINP – siglas en alemán), las mezclas de ésteres nonílicos isoméricos del FDCA de acuerdo con la invención presentan propiedades significativamente mejoradas cuando se usan como plastificantes en materiales sintéticos, especialmente PVC.

55 Frente a los ésteres del FDCA conocidos del estado de la técnica a base de 2-etilhexanol, los ésteres di-isononílicos de acuerdo con la invención presentan una volatilidad menor a partir de la película, así como en plastisoles un aumento menor de la viscosidad con el tiempo y, por lo tanto, una resistencia al envejecimiento mejorada. Además de ello, la mezcla de ésteres de acuerdo con la invención a base de isononanol, en contraposición con éster di-2-etilhexílico, no

muestra tendencia alguna a cristalizar en el intervalo de -20 °C, sino sólo un punto de transición vítrea a aprox. -80°. Curiosamente, los ésteres diisononílicos de acuerdo con la invención muestran en las propiedades centrales para el usuario, también frente al correspondiente ftalato (ftalato de diisononilo, DINP) propiedades mejoradas tales como, por ejemplo, una gelificación más rápida y un efecto plastificante mejorado. Para el fabricante esto significa una temperatura de tratamiento inferior o, a la misma temperatura de procesamiento, un rendimiento más alto de producto por unidad de tiempo, combinado con el efecto, para el mismo nivel de suavidad / flexibilidad de requerir ahora menos plastificantes que el ftalato correspondiente.

Preferiblemente, las mezclas de acuerdo con la invención de ésteres nonílicos isoméricos del ácido 2,5-furanodicarboxílico están compuestas de manera que la mezcla contiene al menos dos ésteres diferentes que difieren en la constitución de los residuos de C9 isoméricos, no presentando ninguno de los residuos de C9 presentes en la mezcla una proporción de más 90% en moles.

La mezcla de acuerdo con la invención puede consistir exclusivamente en las mezclas de los ésteres de la fórmula I, o junto a éstos, al menos un polímero y/o al menos un plastificante que no es un diéster de fórmula I. Los plastificantes pueden seleccionarse, p. ej., de ésteres trialquílicos del ácido cítrico, ésteres trialquílicos del ácido cítrico acilados, ésteres de glicerol, dibenzoatos de glicol, benzoatos de alquilo, adipatos de dialquilo, trimelitatos de trialquilo, tereftalatos de dialquilo, ftalatos de dialquilo o de ésteres dialquílicos de los ácidos 1,2-, 1,3- o 1,4-ciclohexanodicarboxílicos, presentando los radicales alquilo de 4 a 13, preferiblemente 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11 ó 13 átomos de carbono. Los plastificantes pueden ser también ésteres de dianhidrohexitol, preferiblemente diésteres de isosorbida de ácidos carboxílicos tales como, por ejemplo, ácido n- o iso-butírico, ácido valérico o ácido 2-etilhexanoico o ácido isononanoico.

Polímeros que pueden estar contenidos en la mezcla de acuerdo con la invención son, p. ej., poli(cloruro de vinilo) (PVC), poli(vinil-butiral) (PVB), ácido poliláctico (PLA), polihidroxibutiral (PHB) y los metacrilatos de polialquilo (PAMA). Particularmente preferido es el polímero poli(cloruro de vinilo) (PVC).

En mezclas preferidas, que presentan diésteres de la fórmula I y polímeros, la relación en masa de polímero/polímeros a diéster/diésteres de la fórmula I es preferiblemente de 30 a 1 hasta 1 a 2,5, y preferiblemente de 20 a 1 hasta 1 a 2.

En mezclas preferidas, que presentan diésteres de fórmula I y plastificantes que no son di-ésteres de fórmula I, la relación molar de plastificantes, en particular de benzoatos de alquilo, adipatos de dialquilo, ésteres de glicerol, ésteres trialquílicos del ácido cítrico, ésteres trialquílicos del ácido cítrico acilados, trimelitatos de trialquilo, dibenzoatos de glicol, tereftalatos de dialquilo, ftalatos de dialquilo, ésteres dialcanonílicos de isosorbida y/o ésteres dialquílicos de los ácidos 1,2-, 1,3- o 1,4-ciclohexanodicarboxílicos a diéster/diésteres de la fórmula I es preferiblemente de 1 a 15 hasta 15 a 1, preferiblemente de 1 a 6 y 6 a 1.

Las mezclas de acuerdo con la invención de diésteres de la fórmula I o bien los propios diésteres de la fórmula I se pueden preparar de diversas maneras. Preferiblemente, las mezclas de diésteres de la fórmula I o bien los diésteres de la fórmula I, se preparan con el procedimiento descrito a continuación.

El procedimiento de acuerdo con la invención para la preparación de ésteres nonílicos isoméricos del ácido 2,5-furanodicarboxílico se caracteriza por que ácido 2,5-furanodicarboxílico o un éster dialquílico de cadena más corta de este compuesto, particularmente el éster dimetílico, se hace reaccionar con una mezcla de nonanoles isoméricos, con el uso opcional de un catalizador. Además, también el dicloruro de ácido 2,5-furanodicarboxílico, que se puede obtener por reacción del FDCA con agentes de cloración tal como, por ejemplo, cloruro de tionilo, se puede emplear como material de partida para la preparación de los ésteres diisononílicos. Condiciones adecuadas para la reacción de FDCA para dar ésteres diisononílicos a través de la etapa intermedia del dicloruro se encuentran en los Ejemplos.

Preferiblemente una mezcla de nonanoles isoméricos que presenta al menos dos nonanoles la fórmula empírica  $C_8H_{17}CH_2OH$  con una fórmula estructural diferente, no presentando ninguno de los alcoholes nonílicos presentes en la mezcla un contenido de preferiblemente más de 90% en moles.

Preferiblemente, las mezclas empleadas en el procedimiento de acuerdo con la invención incluyen nonanoles isoméricos de la fórmula empírica  $C_9H_{19}OH$ , en particular de la fórmula  $C_8H_{17}CH_2OH$ , menos de 10% en moles, preferiblemente menos de 5% en moles, preferiblemente menos de 1% en moles y, en particular, de 0 a 0,5% en moles, preferiblemente menos de 0,1% en moles, en particular de 0,0001 a 0,1% en moles y de manera particularmente preferida menos de 0,05% en moles, especialmente de 0,01 a 0,05% en moles de 3,5,5-trimetilhexanol u otros alcoholes nonílicos tres veces sustituidos con la fórmula empírica  $C_8H_{17}CH_2OH$ , especialmente aquellos con átomos de C cuaternarios. La presencia de estos alcoholes empeora las propiedades técnicas de aplicación y reduce la velocidad de biodegradación de la molécula.

También puede ser ventajoso que los isononanoles utilizados para la preparación de los diésteres de fórmula I contenidos en la mezcla de acuerdo con la invención, de la fórmula empírica  $C_9H_{19}OH$ , en particular de la fórmula  $C_8H_{17}CH_2OH$ , presenten 1 a 85%, en particular 1 a 50%, preferiblemente 2 a 20% de n-nonanol.

Las distribuciones de isómeros de los alcoholes isómeros en las mezclas pueden determinarse con los métodos de medición usuales, habituales para el experto en la materia tal como espectroscopia de RMN, espectroscopia de CG o CG/EM, de preferencia después de la transformación en los ésteres silílicos o metílicos.

5

### Síntesis de los alcoholes nonílicos isoméricos

En principio, pueden emplearse todas las mezclas técnicas de nonanoles con la fórmula empírica  $C_9H_{19}OH$ , en particular los que tienen la fórmula  $C_8H_{17}CH_2OH$  que presentan al menos dos isómeros estructurales diferentes. Preferiblemente, se emplean aquellas mezclas de nonanoles isoméricos con la fórmula  $C_8H_{17}CH_2OH$  que, en relación con la proporción de los diferentes isómeros y/o del contenido de alcoholes C9 con átomos de C cuaternarios, se encuentran en los intervalos arriba indicados.

10

Las mezclas empleadas en el procedimiento de acuerdo con la invención de nonanoles isoméricos, con la fórmula empírica  $C_9H_{19}OH$ , en particular de la fórmula  $C_8H_{17}CH_2OH$  (en lo sucesivo denominados isononanoles), pueden prepararse, por ejemplo, por hidroformilación de octenos, que se pueden producir de nuevo de diferente manera, y subsiguiente hidrogenación.

15

Como materia prima para la preparación de los octenos se pueden emplear corrientes de  $C_4$  técnicas, que inicialmente contienen todas las olefinas  $C_4$  isoméricas junto a los butanos saturados y, eventualmente, impurezas tales como olefinas  $C_3$  y  $C_5$  y compuestos acetilénicos. Mediante oligomerización de las olefinas contenidas en las corrientes de  $C_4$  se obtienen predominantemente mezclas de octeno isoméricas junto a oligómeros superiores tales como mezclas de olefinas  $C_{12}$  y  $C_{16}$ . Estas mezclas de octeno, eventualmente después de la separación por destilación de las olefinas  $C_{12}$  y  $C_{16}$ , se pueden hidroformilar para dar los aldehídos correspondientes y a continuación se pueden hidrogenar para dar el alcohol. La composición, es decir, la distribución de isómeros de las mezclas técnicas de nonanoles depende del material de partida y depende esencialmente de los procedimientos de oligomerización y de hidroformilación.

20

25

En calidad de mezclas de octeno pueden emplearse, p. ej., también aquellas que se obtienen por el así denominado método de "Polygas" en el que se lleva a cabo una oligomerización de mezclas  $C_3/C_4$  en un catalizador de carácter ácido sólido, preferiblemente en un catalizador de ácido fosfórico sólido (procedimiento SPA). Este procedimiento se describe, entre otros, en los documentos US 6.284.938, US 6.080.903, US 6.072.093, US 6.025.533, US 5.990.367, US 5.895.830, US 5.856.604, US 5.847.252 y US 5.081.086. Si se hidroformilan exclusivamente mezclas de olefinas obtenidas de esta manera, entonces se obtienen, por lo general, también porciones de octanales y decanales, de manera que en este caso la longitud media de cadena puede desviarse de 9 átomos de carbono. Después de la hidrogenación, se obtiene, por lo tanto, una mezcla que presenta nonanoles isoméricos, que también puede presentar octanoles o decanoles isoméricos. Además de ello, se pueden utilizar ventajosamente octenos de la oligomerización de etileno.

30

35

Mezclas particularmente preferidas, que se puede emplear en el procedimiento de acuerdo con la invención, de nonanoles isoméricos, que se pueden obtener mediante hidroformilación de octenos isoméricos y subsiguiente hidrogenación de los aldehídos resultantes, en el que la mezcla de octenos isoméricos se obtiene mediante la puesta en contacto de una mezcla de hidrocarburos que presenta butenos, que presenta una proporción de isobuteno de preferiblemente menos de 20% en masa, preferiblemente menos de 10% en masa, de manera particularmente preferida menos de 5% en masa, de manera muy particularmente preferida menos de 3% en masa, de manera particularmente preferida menos de 1% en masa, preferiblemente entre 0,01 y 1% en masa, y de manera particularmente preferida entre 0,05 y 0,5% en masa, referida a los butenos, con un catalizador de oligomerización, en particular con un catalizador que contiene óxido de níquel. La preparación de octenos isómeros por oligomerización de butenos esencialmente lineales en catalizadores con soporte de níquel se conoce, p. ej., como proceso OCTOL, el cual se describe, p. ej., en el documento EP 0 395 857 o EP 1 029 839. En variantes al proceso OCTOL se emplean, p. ej., catalizadores que presentan Ti o Zr. Tales variantes alternativas y, en particular, los catalizadores se describen, p. ej., en el documento EP 1 171 413. Tal como ya se ha descrito anteriormente, los octenos obtenidos de esta manera pueden separarse de las olefinas superiores, es decir, las olefinas  $C_{12}$ ,  $C_{16}$ ,  $C_{20}$ , etc., p. ej., por destilación.

40

45

50

Los octenos o mezclas de octenos isoméricos, p. ej. preparados como se describe anteriormente, se aportan a continuación a una hidroformilación. La hidroformilación puede tener lugar en presencia de catalizadores de cobalto o rodio modificados o no modificados. Preferiblemente, la hidroformilación tiene lugar en presencia de compuestos de cobalto no modificados. Procedimientos de hidroformilación adecuados son conocidos, p. ej., por los documentos EP 0 850 905 y EP 1 172 349. Por norma general, de esta manera se forma una mezcla de nonanales esencialmente isoméricos, de octenos eventualmente que aún no han reaccionado, así como de las correspondientes mezclas a base de nonanoles y octanos isoméricos que resultan por hidrogenación (reacción secundaria).

55

60

La hidroformilación puede tener lugar también en presencia de catalizadores de rodio. Procesos de hidroformilación de este tipo son conocidos en general, así, p. ej., de los documentos EP 0 213 639, EP 1 201 675, WO 03/16320, WO

03/16321, WO 2005/090276 y los documentos citados en los mismos. Procedimientos especiales para la hidroformilación, que asimismo son adecuados para la preparación de mezclas de nonanoles isoméricos empleables en el procedimiento de acuerdo con la invención se describen, p. ej., en el documento WO 2004/020380 o DE 103 27 435. Los procedimientos descritos en los mismos se llevan a cabo en presencia de ésteres de ácidos carbónicos cíclicos.

También puede ser ventajoso fraccionar primero la mezcla de octenos isoméricos antes de aportarla a la hidroformilación tal como se describe en el documento EP 1 172 349. De esta manera es posible obtener fracciones de octeno, que son particularmente adecuadas para la preparación de mezclas de nonanoles isoméricos, empleables en el procedimiento de acuerdo con la invención. A partir de las fracciones puede obtenerse entonces, de una manera relativamente sencilla, mediante la mezclado de fracciones apropiadas, una mezcla de octenos isoméricos que es adecuada para la preparación de mezclas de nonanoles isoméricos para su empleo en el procedimiento de acuerdo con la invención.

La hidroformilación de las mezclas de octeno puede ser una o más etapas, opcionalmente con la separación de los octenos que no han reaccionado después de cada una de las etapas. Opcionalmente, la mezcla de reacción obtenida a partir de la hidroformilación puede, y preferiblemente es fraccionada y, así, es concentrada la fracción nonanal determinada para la hidrogenación. No obstante, por norma general, el producto de la hidroformilación será liberado directamente del catalizador, y después se aportará a la hidrogenación. La hidrogenación tiene lugar, por norma general, en catalizadores heterogéneos a temperaturas y presiones elevadas en un modo de proceder en fase líquida o gaseosa de manera en sí conocida tal como se da a conocer, p. ej., en el documento WO 2009/027135.

Mezclas de isononanol adecuadas en el sentido de la presente invención se mencionan también, por ejemplo, en el documento EP1171413.

#### Ácido furanodicarboxílico

Ácido furan-2,5-dicarboxílico (FDCA, N° CAS: 3238-40-2), un sólido blanco con un punto de fusión > 300 °C no está hasta ahora disponible a gran escala, pero se puede preparar conforme a los datos de la bibliografía o se puede obtener comercialmente. La transformación, eventualmente deseada o preferida, en el dicloruro se describe en detalle en los Ejemplos.

#### Esterificación

Para la preparación de los ésteres de acuerdo con la invención se hace reaccionar ácido furanodicarboxílico o un derivado reactivo tal como, por ejemplo, el dicloruro correspondiente (véanse los Ejemplos) con una mezcla de nonanoles isoméricos. Preferiblemente, la esterificación tiene lugar partiendo de ácido furanodicarboxílico e isononanol con ayuda de un catalizador.

La esterificación del ácido furanodicarboxílico con un isononanol para dar los correspondientes ésteres puede llevarse a cabo de forma autocatalítica o catalítica, por ejemplo con ácidos de Brønsted o de Lewis. Independientemente del tipo de catálisis que se elija, siempre resulta un equilibrio dependiente de la temperatura entre las sustancias de partida (ácido y alcohol) y los productos (éster y agua). Para desplazar el equilibrio en favor del éster, puede emplearse un agente de arrastre, con ayuda del cual el agua de reacción se separa de la tanda. Dado que las mezclas de alcoholes empleadas para la esterificación tienen puntos de ebullición más bajos que el ácido furanodicarboxílico, sus derivados reactivos y sus ésteres y presentan una falta de miscibilidad con el agua, a menudo se emplean como un agente de arrastre que se puede devolver de nuevo al proceso después de la separación de agua.

El alcohol o bien la mezcla de nonanoles isoméricos empleado para formar el éster, que sirve al mismo tiempo como agente de arrastre, se utiliza en exceso, preferiblemente de 5 a 50% en masa, en particular de 10 a 30% en masa de la cantidad necesaria para formar el éster.

Como catalizadores de esterificación pueden emplearse ácidos tales como, por ejemplo, ácido sulfúrico, ácido metanosulfónico o ácido p-toluenosulfónico, o metales o sus compuestos. Adecuados son, p. ej., estaño, titanio, zirconio, que se pueden utilizar como metales finamente divididos o, convenientemente, en forma de sus sales, óxidos o compuestos orgánicos solubles. Los catalizadores de metales son, a diferencia de ácidos protónicos, catalizadores de alta temperatura que alcanzan su completa actividad a menudo sólo a temperaturas por encima de 180 °C. En este caso cabe señalar, sin embargo, que el ácido furanodicarboxílico a temperaturas superiores a 190 °C tiende a la separación de CO<sub>2</sub>, y a partir de ello se forma entonces el ácido monocarboxílico, que ya no se puede hacer reaccionar para dar el producto diana. Sin embargo, se emplean preferiblemente los catalizadores de metales, debido a que, en comparación con la catálisis de protones, forman menos subproductos tales como, por ejemplo, olefinas a partir del alcohol empleado. Representantes a modo de ejemplo de catalizadores de metales son polvo de estaño, óxido de estaño(II), oxalato de estaño(II), ésteres de ácido titánico tales como ortotitanato de tetraisopropilo u ortotitanato de

tetrabutilo, así como ésteres de zirconio tal como zirconato de tetrabutilo.

La concentración de catalizador depende del tipo de catalizador. En el caso de los compuestos de titanio empleados de manera preferida, ésta asciende a 0,005 hasta 2,0% en masa basado en la mezcla de reacción, en particular 0,01 a 0,5% en masa, de manera muy particular de 0,01 a 0,1% en masa.

Las temperaturas de reacción oscilan, en el caso de utilizar catalizadores de titanio, entre 160 °C y 270 °C, preferiblemente se encuentran en 160 a 200 °C. Las temperaturas óptimas dependen de las sustancias de partida, del progreso de la reacción y de la concentración de catalizador. Pueden ser fácilmente determinadas mediante ensayos para cada caso particular. Las temperaturas elevadas aumentan las velocidades de la reacción y favorecen reacciones secundarias tales como, por ejemplo, la separación de agua a partir de alcoholes o la formación de subproductos de color. Para eliminar el agua de la reacción es favorable que el alcohol pueda ser separado por destilación de la mezcla de reacción. La temperatura deseada o el intervalo de temperaturas deseado pueden ajustarse mediante la presión en el recipiente de reacción. Con alcoholes de bajo punto de ebullición, la reacción se lleva a cabo, por lo tanto, a sobrepresión, y en el caso de alcoholes de elevado punto de ebullición, bajo presión reducida. Por ejemplo, en la reacción de FDCA con una mezcla de nonanoles isoméricos se trabaja en un intervalo de temperaturas de 160 °C a 190 °C en el intervalo de presiones de 0,1 MPa a 0,001 MPa.

La cantidad de líquido a devolver a la reacción puede componerse parcial o totalmente del alcohol, que se obtiene por tratamiento del destilado azeotrópico. También es posible llevar a cabo el tratamiento en un momento posterior y reemplazar la cantidad de líquido eliminado, totalmente o en parte, por alcohol de reciente aportación, es decir, de un alcohol que ya se encuentra en el recipiente de reserva.

Las mezclas de ésteres brutos que además del o de los ésteres, alcohol, catalizador o sus productos consecutivos de reacción y, eventualmente, sub-productos se procesan según procedimientos en sí conocidos. La elaboración incluye en este caso las siguientes etapas: separación del alcohol en exceso y, eventualmente, compuestos de bajo punto de ebullición, neutralización de los ácidos presentes, opcionalmente una destilación de vapor de agua, transformación del catalizador en un residuo fácilmente filtrable, separación de los sólidos y eventualmente un secado. En este caso, dependiendo del procedimiento de elaboración aplicado, el orden de estas etapas puede ser diferente.

Opcionalmente, la mezcla de los ésteres diisononílicos se puede separar por destilación de la mezcla de reacción, eventualmente después de la neutralización de la tanda.

### Transesterificación

Alternativamente, los ésteres diisononílicos de acuerdo con la invención pueden obtenerse por transesterificación de un diéster del ácido furano-2,5-dicarboxílico con una mezcla de isononanoles. Como precursores se utilizan diésteres del ácido furano-2,5-dicarboxílico, cuyos radicales alquilo unidos al átomo de O del grupo éster presentan 1-8 átomos de C. Estos radicales pueden ser alifáticos, de cadena lineal o ramificados, alicíclicos o aromáticos. Uno o varios grupos metileno de estos radicales alquilo pueden estar sustituidos con oxígeno. Es conveniente que los alcoholes en los que se fundamenta el éster precursor tengan un punto de ebullición más bajo que la mezcla de isononanoles utilizada. Una sustancia de partida preferida es éster dimetílico del ácido furano-2,5-dicarboxílico.

La transesterificación se lleva a cabo catalíticamente, por ejemplo con ácidos o bases de Brønsted o de Lewis. Independientemente del catalizador que se utilice, siempre resulta un equilibrio dependiente de la temperatura entre las sustancias de partida (éster dialquílico y mezcla de isononanoles) y los productos (mezcla de ésteres diisononílicos y alcohol liberado). Para desplazar el equilibrio en favor de la mezcla de ésteres diisononílicos, el alcohol que resulta del éster precursor se separa por destilación de la mezcla de reacción.

También es conveniente en este caso emplear la mezcla de isononanoles en exceso. En calidad de catalizadores de transesterificación se pueden utilizar ácidos tales como, por ejemplo, ácido sulfúrico, ácido metanosulfónico o ácido p-toluenosulfónico, o metales o sus compuestos. Adecuados son, p. ej., estaño, titanio, zirconio, que se pueden utilizar como metales finamente divididos o, convenientemente, en forma de sus sales, óxidos o compuestos orgánicos solubles. Los catalizadores de metales son, a diferencia de ácidos protónicos, catalizadores de alta temperatura que alcanzan su completa actividad sólo a temperaturas por encima de 180 °C. Sin embargo, se emplean preferiblemente, debido a que, en comparación con la catálisis de protones, forman menos subproductos tales como, por ejemplo, olefinas a partir del alcohol empleado. Representantes a modo de ejemplo de catalizadores de metales son polvo de estaño, óxido de estaño(II), oxalato de estaño(II), ésteres del ácido titánico tales como ortotitanato de tetraisopropilo u ortotitanato de tetrabutilo, así como ésteres de zirconio tal como zirconato de tetrabutilo.

Además, pueden utilizarse catalizadores de carácter básico tales como, por ejemplo, óxidos, hidróxidos, hidrógeno-carbonatos, carbonatos o alcoholatos de metales alcalinos o alcalinotérreos. De este grupo se prefieren alcoholatos tal como, por ejemplo, metilato de sodio. Los alcoholatos se pueden preparar también in situ a partir de un metal alcalino y

un nonanol o bien una mezcla de isononanoles.

La concentración de catalizador depende del tipo de catalizador. Por lo general, oscila habitualmente entre 0,005 y 2,0% en masa basado en la mezcla de reacción.

5 Las temperaturas de reacción para la transesterificación oscilan habitualmente entre 100 y 220 °C. Deben ser al menos tan altas que el alcohol que resulta del éster precursor pueda ser separado por destilación a partir de la mezcla de reacción a la presión dada, la mayoría de las veces la presión atmosférica.

10 Las mezclas de transesterificación se pueden elaborar de la misma manera a como se ha descrito para las mezclas de esterificación.

### Uso

15 Las mezclas de acuerdo con la invención de ésteres noilícos isoméricos del ácido 2,5-furanodicarboxílico pueden utilizarse como plastificantes, especialmente en composiciones de materiales sintéticos, pegamentos, selladores, barnices, pinturas, plastisoles, cueros artificiales, revestimientos para suelos, protección de bajos, tejidos recubiertos, papeles pintados o tintas. Preferiblemente, los plastificantes de acuerdo con la invención se utilizan en perfiles, juntas, envases de alimentos, películas, juguetes, artículos médicos, láminas de techo, cueros artificiales, revestimientos para

20 suelos, protección de bajos, tejidos recubiertos, papeles pintados, cables y revestimientos de cables, de manera especialmente preferida en envases de alimentos, juguetes, artículos médicos tales como, p. ej., en bolsas y material de manguera para infusiones, diálisis y drenajes, papeles pintados, revestimientos de suelos y tejidos recubiertos.

25 Utilizando las mezclas de acuerdo con la invención de ésteres noilícos isoméricos del ácido 2,5-furanodicarboxílico de la invención se pueden obtener, en particular, composiciones de acuerdo con la invención que contienen la mezcla de ésteres noilícos isoméricos del ácido 2,5-furanodicarboxílico.

Tales composiciones pueden presentar la mezcla de acuerdo con la invención de ésteres noilícos isoméricos del ácido 2,5-furanodicarboxílico solos o en mezclas con otros plastificantes. En el caso de que las composiciones de acuerdo con la invención presenten la mezcla de acuerdo con la invención de ésteres noilícos isoméricos del ácido 2,5-furanodicarboxílico en mezcla con otros plastificantes, entonces los otros plastificantes pueden elegirse preferiblemente del grupo de los ésteres dialquílicos del ácido ftálico, preferiblemente con 4 a 13 átomos de C en la cadena alquilo; ésteres trialquílicos del ácido trimelítico, preferiblemente con 4 a 10 átomos de C en la cadena lateral; ésteres dialquílicos del ácido adípico y preferiblemente ésteres dialquílicos del ácido tereftálico, en cada caso preferiblemente con 4 a 13 átomos de C en la cadena lateral; ésteres alquílicos del ácido 1,2-ciclohexanodioico, ésteres alquílicos del ácido 1,3-ciclohexanodioico y ésteres alquílicos del ácido 1,4-ciclohexanodioico, preferiblemente ésteres alquílicos del ácido 1,2-ciclohexanodioico, en cada caso preferiblemente con alquilo = radical alquilo con 4 a 13 átomos de carbono en la cadena lateral; ésteres del ácido dibenzoico de glicoles; ésteres del ácido alquilsulfónico de fenol, preferiblemente con un radical alquilo que contiene de 8 a 22 átomos de C; plastificantes polímeros, ésteres de glicerol, ésteres de isosorbida y ésteres alquílicos del ácido benzoico, preferiblemente con 7 a 13 átomos de C en la cadena de alquilo. En todos los casos, los radicales alquilo pueden ser lineales o ramificados, así como idénticos o diferentes. De manera particularmente preferida, la composición presenta, junto a la mezcla de ésteres noilícos isoméricos del ácido 2,5-furanodicarboxílico, en particular un éster alquílico del ácido benzoico con alquilo = radical alquilo con 7 a 13 átomos de carbono, preferiblemente éster isononílico del ácido benzoico, éster noilíco del ácido benzoico, éster isodecílico del ácido benzoico, éster heptilpropílico del ácido benzoico o éster decílico del ácido benzoico. La proporción de mezclas de acuerdo con la invención de ésteres noilícos isoméricos del ácido 2,5-furanodicarboxílico en la mezcla con otros plastificantes asciende preferiblemente a 15 hasta 90% en masa, de manera particularmente preferida a 20 hasta 80% en masa y de manera muy particularmente preferida a 30 hasta 70% en masa, sumándose las proporciones en masa de todos los plastificantes presentes hasta 100% en masa.

50 Las composiciones mencionadas a base de mezclas de ésteres noilícos isoméricos del ácido 2,5-furanodicarboxílico y otros plastificantes se pueden utilizar como una composición plastificante en composiciones de materiales sintéticos, pegamentos, selladores, barnices, pinturas, plastisoles o tintas. Productos de materiales sintéticos, preparados a partir de las composiciones plastificantes de acuerdo con la invención, pueden ser, por ejemplo: perfiles, juntas, envases de alimentos, películas, juguetes, artículos médicos, láminas de techo, cueros artificiales, revestimientos para suelos, protección de bajos, tejidos recubiertos, papeles pintados, cables y revestimientos de cables. De este grupo se prefieren envases de alimentos, juguetes, artículos médicos, papeles pintados y revestimientos de suelos.

60 Las composiciones de acuerdo con la invención, que contienen una mezcla de ésteres noilícos isoméricos del ácido 2,5-furanodicarboxílico, pueden presentar un polímero seleccionado entre poli(cloruro de vinilo) (PVC), poli(cloruro de vinilideno) (PVDC), poli(acrilatos), en particular polimetacrilato de metilo (PMMA), polimetacrilato de alquilo (PAMA), fluoropolímeros, especialmente poli(fluoruro de vinilideno) (PVDF), politetrafluoroetileno (PTFE), poli(acetato de vinilo) (PVAc), poli(alcohol vinílico) (PVA), poli(vinil-acetales), en particular poli(vinil-butiral) (PVB), polímeros de poliestireno, en

particular poliestireno (PS), poliestireno expandible (EPS), acrilato de acrilonitrilo-estireno (ASA), estireno-acrilonitrilo (SAN), acrilonitrilo-butadieno-estireno (ABS), copolímero de estireno-anhídrido del ácido maleico (SMA), copolímero de estireno-ácido metacrílico, poliolefinas, en particular polietileno (PE) o polipropileno (PP), poliolefinas termoplásticas (TPO), polietileno-acetato de vinilo (EVA), policarbonatos, poli(tereftalato de etileno) (PET), poli(tereftalato de butileno) (PBT), polioximetileno (POM), poliamida (PA), polietilenglicol (PEG), poliuretano (PU), poliuretano termoplástico (TPU), polisulfuros (PSu), biopolímeros, en particular ácido poliláctico (PLA), polihidroxibutiral (PHB), ácido polihidroxivalérico (PHV), poliésteres, almidón, celulosa y derivados de celulosa, en particular nitrocelulosa (NC), etilcelulosa (EC), acetato de celulosa (CA), acetato/butirato de celulosa (CAB), caucho o silicona, así como mezclas o copolímeros de los polímeros mencionados o de sus unidades monoméricas. Preferiblemente, las composiciones de acuerdo con la invención presentan PVC u homo- o co-polímeros a base de etileno, propileno, butadieno, acetato de vinilo, acrilato de glicidilo, metacrilato de glicidilo, metacrilatos, acrilatos, acrilatos o metacrilatos con radicales alquilo unidos al átomo de oxígeno del grupo éster de alcoholes ramificados o no ramificados con uno a diez átomos de carbono, estireno, acrilonitrilo u olefinas cíclicas.

Preferiblemente, la composición de acuerdo con la invención contiene como un tipo de PVC, PVC en suspensión, en masa, en microsuspensión o en emulsión. Referido a 100 partes en masa de polímero las composiciones de acuerdo con la invención contienen preferiblemente de 5 a 200, preferiblemente de 10 a 150 partes en masa de plastificante.

Las composiciones de acuerdo con la invención pueden contener otros componentes además de los componentes mencionados, en particular, p. ej., otros plastificantes, cargas, pigmentos, estabilizadores, co-estabilizadores tales como, por ejemplo, aceite de soja epoxidado, así como lubricantes, agentes propulsores, golpeadores, antioxidantes o biocidas.

Las composiciones de acuerdo con la invención están presentes preferiblemente en forma de un líquido, en particular en forma de un líquido bombeable, en forma de pasta, masa de protección, plastisol, polvo, sólido o cuerpo sólido.

Las composiciones mencionadas que presentan dichos polímeros pueden utilizarse como pegamentos, selladores, barnices, pinturas, plastisoles, cueros artificiales, revestimientos para suelos, protección de bajos, tejidos recubiertos, papeles pintados o tintas, o para su producción.

En la medida en que en el caso de las composiciones mencionadas se trate de materiales sintéticos, éstos pueden utilizarse en perfiles, juntas, dispositivos de cierre de una o varias piezas, envases de alimentos, películas, juguetes, artículos médicos, tales como, p. ej., en bolsas y material de manguera tal como se elaboran, p. ej., para infusiones, diálisis y drenajes, láminas de techo, cueros artificiales, revestimientos para suelos, protección de bajos, tejidos recubiertos, papeles pintados, cables y revestimientos de cables. Preferiblemente, las composiciones de acuerdo con la invención se utilizan para la producción de envases de alimentos, juguetes, artículos médicos, papeles pintados y revestimientos de suelos.

Los siguientes Ejemplos han de explicar la invención, sin limitar su ámbito de aplicación, que resulta de la descripción y las reivindicaciones. También sin otras explicaciones se parte del hecho de que el experto en la materia puede utilizar la presente invención en el contexto más amplio posible.

### Ejemplos

Los ésteres de acuerdo con la invención se prepararon en una síntesis de dos etapas partiendo de ácido furano-2,5-dicarboxílico a través del dicloruro.

#### Ejemplo 1 Prescripción de síntesis de dicloruro de ácido furano-2,5-dicarboxílico (II)

En un matraz de tres bocas de 250 mL, con condensador de reflujo y embudo de goteo, se dispusieron bajo argón 72,1 g (462 mmol) de ácido furano-2,5-dicarboxílico. En un espacio de tiempo de 10 min se añadieron 165 g (1,39 mol) de cloruro de tionilo, mezclados con algunas gotas de N,N-dimetilformamida. La suspensión se calentó a la temperatura de reflujo y el gas resultante se eliminó mediante botellas de lavado con disolución acuosa de KOH. A continuación, se calentó a reflujo durante 4 h hasta finalizar el desprendimiento de gas y la disolución completa del sólido.

El aislamiento del producto tuvo lugar, después de la eliminación del exceso de cloruro de tionilo, por purificación destilativa ( $T = 110\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $p = 0,0012\text{ MPa}$ ).

En este caso resultaron 79,4 g de dicloruro en forma de un sólido cristalino incoloro (rendimiento 89%) con un punto de fusión de 79,5-80,0  $^{\circ}\text{C}$ .

El dicloruro de ácido furano-2,5-dicarboxílico se almacenó en la oscuridad a temperatura ambiente hasta su uso ulterior bajo gas protector (argón).

#### Ejemplo 2: Síntesis de los ésteres del ácido furano-2,5-dicarboxílico

Bajo argón, el dicloruro se dispuso en un matraz de tres bocas con condensador de reflujo y embudo de goteo y se fundió por calentamiento. Al líquido se añadieron lentamente, gota a gota, 2,4 equivalentes de alcohol, produciéndose una reacción exotérmica con desprendimiento de gas. El gas resultante se hizo pasar a través de botellas de lavado con disolución acuosa de KOH. Después de la adición completa, se agitó durante 16 h a una temperatura de 80 - 100 °C. El exceso de alcohol se eliminó en presencia de perlas de ebullición bajo presión reducida y el producto bruto se purificó por destilación.

Para la síntesis del ejemplo comparativo se empleó 2-etilhexanol comercialmente disponible. Para la preparación de la mezcla de ésteres de acuerdo con la invención, se utilizó isononanol de la solicitante adquirible comercialmente bajo el nombre de producto Isononanol INA, CAS Reg. N° 27458-94-2. El isononanol utilizado presenta una densidad (según la norma DIN 51757) a 20 °C de 0,8348 g/cm<sup>3</sup>, un índice de refracción (según la norma DIN 51423/2) a 20 °C de 1,4362 y una viscosidad de cizallamiento (según la norma DIN 53015) a 20 °C de 13,2 mPa\*s, así como un punto de solidificación de <-75 °C, y tenía la siguiente composición; determinada de acuerdo con el análisis de cromatografía de gases: 7,5% en moles de n-nonanol; 19,8% en moles de 6-metiloctanol; 20,0% en moles de 4-metiloctanol; 3,8% en moles de 2-metiloctanol; 8,3% en moles de 3-etilheptanol; 2,1% en moles de 2-etilheptanol; 1,8% en moles de 2-propilhexanol; 15,0% en moles de 4,5-dimetilheptanol; 10,1% en moles de 2,5-dimetilheptanol; 2,5% en moles de 2,3-dimetilheptanol; 4,1% en moles de 3-etil-4-metilhexanol; 2,9% en moles de 2-etil-4-metilhexanol; 2,1% en moles de otros compuestos no identificados con 9 átomos de carbono; la suma total de los componentes mencionados proporcionó 100% en moles.

En la siguiente Tabla 1 se documentan los resultados de las síntesis.

Tabla 1:

Éster	Punto de ebullición del éster	Rendimiento
Éster bis-(2-etil-hexílico) del ácido furano-2,5-dicarboxílico <b>II (Ejemplo comparativo)</b>	137 – 138 °C (p = 0,0002·MPa)	99 %
Éster bis-(isononílico) del ácido furano-2,5-dicarboxílico (I) <b>(de acuerdo con la invención)</b>	155 – 185 °C (p = 0,0004·MPa)	98 %

Las reacciones de dicloruro de ácido furano-2,5-dicarboxílico (2) para dar los correspondientes ésteres tienen lugar, por consiguiente, casi cuantitativamente.

### Ejemplo 3: Determinación del comportamiento del éster en el frío por medio de calorimetría de barrido diferencial (DSC)

#### Dispositivo: DSC820 de la razón social Mettler Toledo

##### Condiciones del examen:

Intervalo de temperaturas: -100 a 250 °C

Tasa de calentamiento: 10 K / min

Peso neto: aprox. 10 - 11 mg

Crisol: Crisol de aluminio estándar con agujeros en la tapa

Gas de purga: N2

Resultado: Mientras que el éster 2-EH II (Ejemplo comparativo) muestra una señal de fusión por encima de 0 °C, es decir, ya está presente por encima del punto de congelación como sólido, el éster isononílico I de acuerdo con la invención solidifica de forma vítrea a aprox. -80 °C. En el termograma de DSC no se pueden reconocer señales de fusión, sino sólo un punto de transición vítrea a aprox. -80 °C.

Por lo tanto, se puede partir del hecho de que el éster I de acuerdo con la invención, también a bajas temperaturas no solidifica, sino que sigue siendo fluible y bombeable.

### Ejemplo 4: Producción de plastisoles

Las propiedades ventajosas alcanzables con los ésteres de acuerdo con la invención han de identificarse en lo que sigue en plastisoles y productos semi-acabados que se pueden obtener de los mismos.

Los pesos netos de los componentes utilizados para los distintos plastisoles se pueden tomar de la siguiente Tabla 2.

Tabla 2: Recetas [Todos los datos en phr (= partes en masa por 100 partes en peso de PVC)]

Receta del plastisol	1	2	3
PVC en emulsión (Vestolit B 7021 Ultra de la razón social Vestolit	100	100	100

GmbH)			
Éster diisononílico del ácido furano-2,5-dicarboxílico I (de acuerdo con la invención)	50		
Éster 2-etil-hexílico del ácido furano-2,5-dicarboxílico II (Ejemplo comparativo)		50	
DINP (VESTINOL 9 de Evonik Oxeno GmbH, Ejemplo comparativo)			50
Aceite de soja epoxidado (Drapex 39, razón social Chemtura)	3	3	3
Estabilizador de Ca/Zn (Mark CZ 149, razón social Chemtura)	2	2	2

5 Los componentes líquidos se pesaron antes de que los componentes sólidos en una copa de PE adecuada. La mezcla se incorporó agitando manualmente con una espátula de crema de modo que ya no estaba presente polvo no humectado alguno. A continuación, el vaso de precipitados de mezcla se fijó en el dispositivo de sujeción de un disolventor-agitador. Con un disco mezclador, la muestra se homogeneizó.

10 El número de revoluciones se incrementó de 330 rpm a 2000 rpm, y se agitó hasta que la temperatura alcanzada en la pantalla digital del sensor de temperatura alcanzó 30,0 °C. Con ello se aseguró que se alcanzara la homogeneización del plastisol con una incorporación de energía definida. A continuación, el plastisol se atemperó inmediatamente a 25,0 °C.

#### Ejemplo 5: Medición de la viscosidad del plastisol

15 La medición de las viscosidades de los plastisoles preparados en el Ejemplo 4 se llevaron a cabo con un reómetro Physica MCR 101 (razón social Paar Physica), que fue controlado a través del software Rheoplus correspondiente, de la siguiente manera.

20 El plastisol se agitó de nuevo en el recipiente de reserva con una espátula y se midió en el sistema de medición Z3 (DIN 25 mm) de acuerdo con el manual de instrucciones. La medición se desarrolló a 25 °C automáticamente usando el software arriba mencionado. Se controlaron los siguientes puntos.

25 Un pre-cizallamiento de  $100 \text{ s}^{-1}$  durante un espacio de tiempo de 60 s, en el que no se registraron valores de medición (nivelación de efectos tixotrópicos).

Una rampa descendente isotérmica, comenzando con una velocidad de cizallamiento de  $200 \text{ s}^{-1}$  y terminando en  $0,1 \text{ s}^{-1}$ , dividido en una serie logarítmica con 30 pasos, en cada caso con un punto de tiempo de medición de 5 s.

30 El procesamiento de los datos medidos fue llevado a cabo de forma automática por el software después de la medición. La viscosidad se representará como una función de la velocidad de cizallamiento. Para determinar cambios en la viscosidad del plastisol durante el almacenamiento del plastisol (también: "maduración del plastisol"), las mediciones se llevaron a cabo en cada caso al cabo de 2 h, 24 h y 7 días. Entre estos instantes, los plastisoles se almacenaron a 25 °C.

35 En la siguiente Tabla se recogen a modo de ejemplo los valores de viscosidad correspondientes para la velocidad de cizallamiento de  $100 \text{ s}^{-1}$ , en cada caso después de los tiempos de almacenamiento indicados.

Tabla 3: Viscosidades del plastisol a una velocidad de cizallamiento de  $100 \text{ s}^{-1}$

Plastisol N°	Plastificante utilizado	Viscosidad tras 2 h en Pa · s	Viscosidad tras 24 h en Pa · s	Viscosidad tras 7 días en Pa · s	Incremento porcentual en %
1	Éster diisononílico del ácido furano-2,5-dicarboxílico I (de acuerdo con la invención)	10,3	10,6	11,6	13
2	Éster 2-etil-hexílico del ácido furano-2,5-dicarboxílico II (Ejemplo comparativo)	9,0	9,4	11,1	23
3	DINP (Ejemplo comparativo)	5,9	6,14	6,5	10

5

Los ésteres isononílicos I de acuerdo con la invención muestran, frente a los ésteres 2-etilhexílicos II, incrementos claramente menores en la viscosidad de los plastisoles con el tiempo. El nivel de viscosidad del plastisol de PVC de acuerdo con la invención mayor en comparación con el plastificante estándar DINP en la presente formulación, puede reducirse, tal como se conoce por el experto en la materia, en formulaciones (optimizadas) y/u otras composiciones, mediante medidas apropiadas tales como el aumento de la cantidad total de plastificante, la adición de plastificantes adicionales con baja viscosidad intrínseca, la adición de aditivos de la reología (p. ej., aditivos dispersantes o otras sustancias tensoactivas) y/o la adición de (co)-disolventes.

10

#### 15 **Ejemplo 6: Medición de la velocidad de gelificación**

La investigación del comportamiento de gelificación de los plastisoles se realizó en Physica MCR 101 en modo de oscilación con un sistema de medición de placa-placa (PP25), que fue hecho funcionar por tensión de cizallamiento. Al aparato se conectó una campana de atemperamiento adicional, con el fin de conseguir una distribución homogénea de calor y una temperatura uniforme de la muestra.

20

Se ajustaron los siguientes parámetros:

Modo: Gradiente de temperatura

Temperatura de partida:  $25 \text{ }^\circ\text{C}$

25

Temperatura final:  $180 \text{ }^\circ\text{C}$

Tasa de calentamiento / enfriamiento:  $5 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$

Frecuencia de oscilación: rampa de 4-0,1 Hz logarítmica

Frecuencia angular omega:  $10 \text{ 1/s}$

Número de puntos de medición: 63

30

Duración del punto de medición: 0,5 min

Seguimiento automático de la hendidura F: 0 N

Duración constante del punto de medición

Anchura de la hendidura 0,5 mm

35

Realización de la medición:

Sobre la placa inferior del sistema de medición se aplicó con una espátula, sin burbujas de aire, una gota de la receta del plastisol a medir. En este caso se aseguró que después de la coincidencia del sistema de medición pudiera rezumar

de manera uniforme algo de plastisol desde el sistema de medición (no más de aprox. 6 mm en general). A continuación, se colocó sobre la muestra la campana de atemperamiento y se inició la medición.

5 Se determinó la denominada viscosidad compleja del plastisol en función de la temperatura. Dado que se alcanza una determinada temperatura en un espacio de tiempo (establecido por la tasa de calentamiento de 5 °C/min), se obtiene, junto a la temperatura de gelificación, también una afirmación sobre la velocidad de gelificación del sistema medido. El inicio del proceso de gelificación se pudo reconocer en un fuerte aumento repentino de la viscosidad compleja. Cuanto antes se inicie este aumento de la viscosidad, tanto mejor será la capacidad de gelificación del sistema.

10 Para una comparación, a partir de las curvas y mediante la interpolación para cada plastisol se determinó la temperatura a la que se alcanzó una viscosidad compleja de 1,000 Pa · s.

En este caso se obtuvieron los valores listados en la Tabla 4:

15 Tabla 4: Comportamiento de gelificación

Plastisoles conformes al Ejemplo 4	1 (conforme a la invención)	2 (Ejemplo comparativo)	3 (Ejemplo comparativo)
Temperatura a una viscosidad de 1000 Pa·s	85 °C	80,5 °C	88,5 °C

Se puede reconocer claramente que los ésteres del ácido furanodicarboxílico gelifican antes (es decir, a temperaturas inferiores) que los ftalatos correspondientes.

20 **Ejemplo 7: Medición de la dureza Shore de piezas coladas**

La dureza Shore A es una medida de la blandura de una probeta. Cuanto más profundo pueda penetrar en una probeta una aguja normalizada en un periodo de medición predeterminado, tanto menor será el valor de medición. El plastificante con la mayor eficacia proporciona, con la misma cantidad de plastificante, el valor más bajo para la dureza Shore. A la inversa, en el caso de plastificantes muy eficaces se puede ahorrar una cierta cantidad en la receta, lo cual, en muchos casos, significa menores costos para el procesador.

30 Para la determinación de las durezas Shore, los plastisoles preparados de acuerdo con el Ejemplo 4 se vertieron en moldes de colada circulares con un diámetro de 42 mm. A continuación, los plastisoles se gelificaron en los moldes en la estufa de aire circulante durante 30 min a 200 °C, se retiraron después del enfriamiento y se almacenaron antes de la medición durante al menos 24 horas a 25 °C. El espesor de las piezas coladas era de aprox. 12 mm.

35 Las mediciones propiamente dichas se realizaron de acuerdo con la norma DIN 53 505 con un aparato medidor de la dureza Shore A de la razón social Zwick-Roell, el valor de medición se leyó en cada caso cada 3 segundos. En cada probeta se llevaron a cabo tres mediciones diferentes en diferentes lugares (no en la región de borde) y en cada caso se anotó el valor medio.

En la Tabla 5 se recogen los valores de medición obtenidos.

40 Tabla 5: dureza Shore A

Plastisoles conformes al Ejemplo 4	1 (conforme a la invención)	2 (Ejemplo comparativo)	3 (Ejemplo comparativo)
Dureza Shore A	78	75	80

45 Los ejemplos expuestos demuestran que el éster diisonílico del ácido furanodicarboxílico I de acuerdo con la invención presenta, en comparación con el estado de la técnica anterior más próximo, el éster bis-(2-etil-hexílico) del ácido furano-2,5-dicarboxílico II, la ventaja crucial de la no cristalización. Frente al ftalato DINP correspondiente se manifiestan en parte claras mejoras en el efecto suavizante y la velocidad de gelificación.

**Ejemplo 8:**

50 **Uso de los ésteres del ácido furanodicarboxílico de acuerdo con la invención en la formulación de la capa de cubrición de PVC (plastisol) junto con tereftalato de diisonilo (DINT) - preparación de los plastisoles de la capa de cubrición.**

La preparación de los plastisoles se realizó conforme al Ejemplo 4, pero con una receta modificada. Los pesos netos de los componentes para los distintos plastisoles se pueden tomar de la siguiente Tabla (6).

Tabla 6: Recetas

[Todos los datos en phr (= partes en masa por casa 100 partes en masa de PVC)]

5

<b>Receta del plastisol</b>	<b>1</b>	<b>2</b>	<b>3</b>
PVC K70 en microsuspensión (VESTOLIT B7021 Ultra de la razón social Vestolit GmbH)	100	100	100
Éster diisononílico del ácido furano-2,5-dicarboxílico; preparación conforme al Ejemplo 2 (de acuerdo con la invención)	10	15	
(Orto)ftalato de diisononilo [DINP] (VESTINOL 9 de Evonik Oxeno GmbH, Ejemplo comparativo)			50
Tereftalato de diisononilo (producto de laboratorio, preparación conforme al documento DE 102008006400A1 / Ejemplo 1)	40	35	
Aceite de soja epoxidado (Drapex 39, razón social Chemtura / Galata)	3	3	3
Estabilizador de Ca/Zn (Mark CZ 149, razón social Chemtura / Galata)	2	2	2

**Ejemplo 9:**

10

**Determinación de la viscosidad del plastisol de los plastisoles de la capa de cubrición (de acuerdo con el Ejemplo 8) que contienen los ésteres del ácido furanodicarboxílico de acuerdo con la invención y tereftalato de diisononilo después de un tiempo de almacenamiento de 24 h (a 25 ° C).**

15

La medición de las viscosidades de los plastisoles preparados en el Ejemplo 8 se llevó a cabo con un reómetro Physica MCR 101 (razón social Para-Physica) conforme al modo de proceder descrito en el Ejemplo 5. Los resultados se representan a modo de ejemplo en la siguiente Tabla (7) para las velocidades de cizallamiento 100/s, 10/s, 1/s y 0,1/s.

Tabla 7: Viscosidad de cizallamiento de los plastisoles del Ejemplo 8 después de 24 h de almacenamiento a 25 °C.

<b>Receta del plastisol (conforme al Ej. 8)</b>	<b>1*</b>	<b>2*</b>	<b>3**</b>
Viscosidad de cizallamiento a una velocidad de cizallamiento = 100/s [Pa*s]	8	8	6
Viscosidad de cizallamiento a una velocidad de cizallamiento = 10/s [Pa*s]	3,6	3,5	3,1
Viscosidad de cizallamiento a una velocidad de cizallamiento = 1/s [Pa*s]	2,7	2,9	2,8
Viscosidad de cizallamiento a una velocidad de cizallamiento = 0,1/s [Pa*s]	3,1	3,4	3,7

\*\* = Ejemplo comparativo

\* = de acuerdo con la invención

20

En el intervalo de bajas velocidades de cizalla los plastisoles que contienen los ésteres del ácido furanodicarboxílico de acuerdo con la invención se encuentran en su viscosidad de cizallamiento por debajo de o en el nivel del plastisol DINP análogo. A velocidades de cizallamiento más altas, las viscosidades de cizallamiento de los plastisoles de acuerdo con la invención se encuentran sólo ligeramente por encima de la viscosidad de cizallamiento del plastisol DINP análogo. Mediante la mezclado de tereftalato de diisononilo con los ésteres del ácido furanodicarboxílico de acuerdo con la invención se pueden producir, por lo tanto, plastisoles que presentan propiedades de procesamiento similares a las de plastisoles DINP, pero al mismo tiempo no contienen orto-ftalatos, y se basan en materias primas renovables.

25

**Ejemplo 10:**

30

**Uso de los ésteres del ácido furanodicarboxílico de acuerdo con la invención en plastisoles térmicamente expansibles (suelos) junto con gelificadores rápidos - Preparación de los plastisoles.**

35

La preparación de los plastisoles se realizó como en el Ejemplo 4, pero con una receta modificada. Los pesos netos de los componentes para los distintos plastisoles se pueden deducir de la Tabla (8) siguiente.

Tabla 8: Recetas de plastisoles térmicamente expansibles  
[Todos los datos en phr (= partes en masa por casa 100 partes en masa de PVC)]

<b>Receta del plastisol</b>	<b>1**</b>	<b>2*</b>	<b>3*</b>	<b>4*</b>	<b>5*</b>	<b>6*</b>
Vinnolit MP 6852	100	100	100	100	100	100
Vestinol 9	50	12,5				
Citrofol BII			12,5			
Mesamol II				12,5		
Jayflex MB10					12,5	
Eastman DBT						12,5
DINFDC		37,5	37,5	37,5	37,5	37,5
Unifoam AZ Ultra 7043	3	3	3	3	3	3

ZnO	0,7	0,7	0,7	0,7	0,7	0,7
-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----

\*\* = Ejemplo comparativo

\* = de acuerdo con la invención

Los materiales y las sustancias utilizados se explican en lo que sigue con mayor detalle:

**Vinnolit MP 6852:** PVC en microsuspensión (homopolímero) con el valor K (según la norma DIN EN ISO 1628-2) de 68; razón social Vinnolit GmbH & Co KG.

**Vestinol 9:** (Orto)ftalato de diisononilo [DINP], plastificante; razón social Evonik Oxeno GmbH.

**Citrofol BII:** tributilcitrato de acetilo, plastificante de gelificación rápida; razón social Jungbunzlauer AG.

**Mesamol II:** éster de ácidos alquilsulfónicos del fenol; plastificante de gelificación rápida; Lanxess AG.

**Jayflex MB10:** benzoato de isodecilo; plastificante de gelificación rápida; razón social ExxonMobil Chemicals.

**Eastman DBT:** tereftalato de dibutilo; plastificante de gelificación rápida; razón social Eastman Chemical Co.

**DINFDC:** ésteres diisononílicos del ácido furano-2,5-dicarboxílico; preparación de acuerdo con el Ejemplo 2.

**Unifoam AZ Ultra 7043:** azodicarbonamida; agente propulsor térmicamente activable; razón social Hebron S.A.

**ZnO:** óxido de cinc; catalizador de descomposición para agente propulsor térmico; reduce la temperatura de descomposición propia de la sustancia del agente propulsor; óxido de zinc activo; razón social Lanxess AG.

**Ejemplo 11:**

**Determinación del viscosidad del plastisol de los plastisoles térmicamente expansibles (conforme al Ejemplo 10) que contiene los ésteres del ácido furanodicarboxílico de acuerdo con la invención y (orto)ftalato de diisononilo o bien gelificadores rápidos después de un período de almacenamiento de 24 h (a 25 ° C).**

La medición de las viscosidades de los plastisoles preparados en el Ejemplo 10 tuvo lugar con un reómetro Physica MCR 101 (razón social Para-Physica) conforme al modo de proceder descrito en el Ejemplo 5. Los resultados se representan a modo de ejemplo en la siguiente Tabla (9) para la velocidad de cizallamiento 100/s, 10/s, 1/s y 0,1/s.

Tabla 9: Viscosidad de cizallamiento de los plastisoles del Ejemplo 8 después de 24 h de almacenamiento a 25 °C.

<b>Receta del plastisol (conforme al Ej. 10)</b>	<b>1**</b>	<b>2*</b>	<b>3*</b>	<b>4*</b>	<b>5*</b>	<b>6*</b>
Viscosidad de cizallamiento a una velocidad de cizallamiento = 100/s [Pa*s]	6,1	10,9	11,5	11,2	6,1	11
Viscosidad de cizallamiento a una velocidad de cizallamiento = 10/s [Pa*s]	4,5	7,8	8,5	10,2	4,7	9,2
Viscosidad de cizallamiento a una velocidad de cizallamiento = 1/s [Pa*s]	5,2	8,5	9,6	10,7	5,7	11,7
Viscosidad de cizallamiento a una velocidad de cizallamiento = 0,1/s [Pa*s]	8,2	12,9	15,2	15,7	9,5	22,5

\*\* = Ejemplo comparativo

\* = de acuerdo con la invención

Mediante la elección de de los gelificadores rápidos, la viscosidad del plastisol se puede ajustar de manera deliberada, conduciendo en el presente caso la combinación a base de éster del ácido furanodicarboxílico de acuerdo con la invención y benzoato de alquilo (receta de plastisol 5) a un comportamiento reológico similar al del uso del plastificante universal (orto)ftalato de diisononilo. Es decir, se habilitan plastisoles de acuerdo con la invención que pueden emplearse bajo condiciones de procesamiento similares (p. ej., velocidades de aplicación) a la del actual plastificante estándar DINP, pero en este caso no contienen (deben contener) ortoftalatos algunos y deben basarse, al menos en parte, en materias primas renovables.

**Ejemplo 12:**

**Fabricación de láminas de espuma y determinación del comportamiento en expansión o bien espumación de los plastisoles térmicamente expansibles (conforme al Ejemplo 10) que contienen los ésteres del ácido furanodicarboxílico de acuerdo con la invención y (orto)ftalato de diisononilo o bien gelificadores rápidos a 200 °C.**

El comportamiento de espumación se determinó con ayuda de medidor rápido del grosor (con idoneidad para mediciones de PVC blando) con una precisión de 0,01 mm. Para la fabricación de la lámina se ajustó en la rasqueta

con rodillo de un revestidor de laboratorio Mathis (fabricante, razón social W. Mathis AG) una separación de la rasqueta de 1 mm. Esto se comprobó con una galga y, eventualmente, se reajustó. Los plastisoles preparados en el Ejemplo 10 se aplicaron mediante la rasqueta con rodillo del revestidor de laboratorio Mathis sobre un papel de protección (Warran Release Paper; razón social Sappi Ltd.) sujeto de forma plana en un bastidor. Con el fin de poder calcular el porcentaje de espumación, se produjo primero una película gelificada y no espumada. El espesor de película de esta película era de 0,74 mm para la separación de la rasqueta indicada. La medición del espesor se realizó en tres puntos diferentes de la película.

A continuación, asimismo con o bien en el revestidor de laboratorio Mathis se produjeron las películas esponjadas (espumas) en 4 tiempos de permanencia en el horno diferentes (60 s, 90 s, 120 s y 150 s). Después de enfriar las espumas, los espesores se midieron también en tres puntos diferentes. Para el cálculo de la expansión se requirieron el valor medio de los espesores y el espesor inicial de 0,74 mm. (Ejemplo: (espesor de la espuma – espesor de partida) / espesor inicial \* 100% = expansión). Los resultados se muestran en la siguiente Tabla (10).

Tabla 10: Tasas de expansión de las espumas poliméricas producidas a partir de los plastisoles térmicamente expandibles (conforme al Ej. 10) a diferentes tiempos de permanencia en el horno en el revestidor de laboratorio Mathis a 200 °C.

Receta del plastisol (conforme al Ej. 10)	1**	2*	3*	4*	5*	6*
Expansión después de 60 s [%]	19	3	0	42	35	28
Expansión después de 90 s [%]	386	386	400	427	386	400
Expansión después de 120 s [%]	454	474	481	501	474	508
Expansión después de 150 s [%]	488	508	515	522	495	528

\*\* = Ejemplo comparativo

\* = de acuerdo con la invención

La expansión de las recetas de plastisol de acuerdo con la invención, que contienen los ésteres diisononílicos del ácido furanodicarboxílico discurre de forma mucho más rápida que con el ftalato de diisononilo utilizado solo en el ejemplo comparativo (receta de plastisol 1) como plastificante. Mediante el uso deliberado de determinados gelificadores rápidos tales como, p. ej., determinados ésteres del ácido cítrico (receta de plastisol 3) se pueden producir plastisoles de PVC que, por una parte, pueden ser sometidos a un tratamiento previo térmico (p. ej., pre-gelificación en el caso de una estructura de múltiples capas), sin presentar en este caso una expansión medible, pero, por otra parte, expandirse seguidamente tanto más rápidamente. Mediante la elección de otros participantes en la combinación de plastificantes se pueden producir asimismo plastisoles de PVC, los cuales (tal como, p. ej., recetas de plastisol 4 y 5) presentan desde el principio una fuerte expansión y, de esta forma, permiten un tiempo de procesamiento global significativamente más corto en comparación con el plastificante estándar DINP actual. Por consiguiente, se proporcionan plastisoles de PVC que presentan una amplia gama de diferentes opciones de procesamiento.

**Ejemplo 13:**

**Determinación del comportamiento de gelificación de plastisoles térmicamente expansibles (conforme al Ejemplo 10) que contienen los ésteres del ácido furanodicarboxílico de acuerdo con la invención y (orto)ftalato de diisononilo o bien gelificadores rápidos.**

La investigación del comportamiento de gelificación de los plastisoles térmicamente expansibles preparados en el Ejemplo 10 se efectuó en Physica MCR 101 en el modo de oscilación con un sistema de medición de placa-placa (PP25), que se hizo funcionar bajo control de la tensión de cizallamiento, conforme al modo de proceder descrito en el Ejemplo 6.

Se determinó la denominada viscosidad compleja del plastisol en función de la temperatura a una velocidad de calentamiento constante (la denominada curva de gelificación). Un inicio del proceso de gelificación se puede reconocer en un fuerte aumento repentino de la viscosidad compleja. Cuanto antes se inicie este aumento de la viscosidad, tanto más rápido gelificará el plastisol correspondiente. De las curvas de medición resultantes se determinaron por interpolación para cada plastisol las temperaturas a las que se alcanzó una viscosidad compleja de 1000 Pa · s o bien 10000 Pa\*s. Adicionalmente, por el método de la tangente se determinó la viscosidad máxima del plastisol alcanzada en el presente montaje experimental, así como trazando una perpendicular, la temperatura a la que se manifiesta la viscosidad máxima del plastisol. Los resultados se muestran en la siguiente Tabla (11).

Tabla 11: Puntos clave del comportamiento de gelificación determinados a partir de las curvas de gelificación (curvas de viscosidad) de los plastisoles térmicamente expansibles producidos conforme al Ejemplo 10.

<b>Receta del plastisol (conforme al Ej. 10)</b>	<b>1**</b>	<b>2*</b>	<b>3*</b>	<b>4*</b>	<b>5*</b>	<b>6*</b>
Alcanzar una viscosidad del plastisol de 1000 Pa*s a [°C]	80	80	78	78	77	74
Alcanzar una viscosidad del plastisol de 10000 Pa*s a [°C]	84	84	82	82	80	77
Viscosidad máxima del plastisol [Pa*s]	42000	41000	52500	53000	43000	61000
Temperatura al alcanzar la viscosidad máxima del plastisol [°C]	92	90	88	88	88	86

\*\* = Ejemplo comparativo

\* = de acuerdo con la invención

- 5 Mediante la elección del gelificado rápido no sólo se puede ajustar – como era de esperar – la velocidad de gelificación así como la temperatura de gelificación, sino en una medida sorprendentemente elevada, también la viscosidad máxima del plastisol gelificado (viscosidad máxima de plastisol) y, por lo tanto, las propiedades del material de la espuma de PVC producida por expansión térmica. Se habilitan, por consiguiente, plastisoles de PVC térmicamente expansibles que, por una parte, gelifican de forma esencialmente más rápida que los plastisoles que se produjeron con el plastificante DINP estándar actual solo, pero, por otra parte, también pueden ser elaborados para formar espumas con una viscosidad claramente mayor o bien una resistencia mecánica y/o elasticidad claramente mayor.

**Ejemplo 14:**

**Uso de los ésteres del ácido furanodicarboxílico de acuerdo con la invención junto con otros plastificantes en Dryblends - Preparación de las Dryblends.**

Las propiedades ventajosas alcanzables con los ésteres de acuerdo con la invención se han de mostrar en lo que sigue a modo de ejemplo en mezclas secas, las denominadas "Dryblends", y los productos semi-acabados obtenibles a partir de éstas. Las recetas preparadas se muestran en la siguiente Tabla (12).

Tabla 12: Recetas de las mezclas secas

[Todos los datos en phr (= partes en masa por casa 100 partes en masa de PVC)]

<b>Mezcla seca</b>	<b>1**</b>	<b>2*</b>	<b>3*</b>	<b>4*</b>	<b>5*</b>	<b>6*</b>	<b>7*</b>
Solvin S 271 PC	100	100	100	100	100	100	100
Vestinol 9	50	37,5					
DEHT			37,5				
DINT				37,5			
DINCH					37,5		
GSS						37,5	
Polysorb ID 37							37,5
DINFDC		12,5	12,5	12,5	12,5	12,5	12,5
Drapex 39	3	3	3	3	3	3	3
Mark BZ 561	2	2	2	2	2	2	2
Estearato de calcio	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4

\*\* = Ejemplo comparativo

\* = de acuerdo con la invención

- 25 Los materiales y las sustancias utilizados se explican en lo que sigue con mayor detalle:

**Solvin S 271 PC:** PVC en suspensión con un valor de K (determinado según la norma DIN EN ISO 1628-2) de 71; razón social SOLVIN S.A.

- 30 **Vestinol 9:** (Orto)ftalato de diisononilo [DINP], plastificante; razón social Evonik Oxeno GmbH.

**DEHT:** Tereftalato de di(2-etilhexilo); "Eastman 168"; plastificante; razón social Eastman Chemical.

- 35 **DINT:** Tereftalato de diisononilo (producto de laboratorio, preparación conforme al documento DE 102008006400A1 / Ejemplo 1)

**DINCH:** Diéster del ácido di(isononil)ciclohexanodicarboxílico; Hexamol DINCH; plastificante; razón social BASF AG.

- 40 **GSS:** Éster 12-(acetiloxi)-2,3-bis(acetiloxi)propílico del ácido octadecanoico; triéster de glicerol preparado a base de aceite de ricino; "Grindstedt Soft'n Safe"; plastificante; razón social Danisco A/S.

**Polysorb ID 37:** Di(ácido octanoico) éster de isosorbida; plastificante; razón social Roquette Freres.

**DINFDC:** Éster diisononílico del ácido furano-2 ,5-dicarboxílico de acuerdo con la invención; preparación, véase el Ejemplo 2

**DRAPEX 39:** aceite de soja epoxidado; coestabilizador y co-plastificante; razón social Chemtura / Galata.

**Mark BZ 561:** estabilizador de bario/zinc; razón social Chemtura / Galata.

**Estearato de calcio:** sal de calcio de ácido esteárico; lubricante.

La producción de la mezcla seca se llevó a cabo en un mezclador planetario Brabender. Un termostato calentaba al recipiente de mezcla del mezclador planetario a una temperatura constante de 90 °C. Acerca del software "Winmix" se establecieron los siguientes parámetros en el mezclador planetario Brabender.

Programa del número de revoluciones: Activo

Perfil: Número de revoluciones 50 rpm; tiempo de mantenimiento: 9 min; tiempo de subida: 1 min

Número de revoluciones 100 rpm; tiempo de mantenimiento: 20 min

Temperatura de la amasadora: 88 °C

Intervalo de medición: 2 Nm

Atenuación: 3

La temperatura en el recipiente de mezcla era de 88 °C. Después de que el mezclador planetario había llevado a cabo una auto-calibración, se aportaron los componentes sólidos al recipiente de mezcla. El programa se puso en marcha y la mezcla de polvo se agitó y se atemperó durante 10 minutos en el recipiente de mezcla antes de añadir los ingredientes líquidos. La mezcla se agitó durante otros 20 minutos en el mezclador planetario. Después de haber terminado el programa, se retiró la mezcla seca (polvo) acabada. El diagrama de par de giro-tiempo se evaluó a través del software BRABENDER. Después de la adición de los componentes líquidos se puede reconocer un claro aumento de la curva. Sólo cuando la curva desciende bruscamente de nuevo, ha finalizado la absorción de plastificante. La diferencia de tiempo entre estos dos puntos es el tiempo de absorción de plastificante (el denominado tiempo de mezcla seca). El par de giro máximo es evaluado automáticamente por el programa. La absorción de plastificante, así como el par de giro máximo determinado en la producción de las mezclas secas se representan en la Tabla 13.

Tabla 13: Tiempo requerido para la absorción de los componentes líquidos de la receta a través del PVC pre-atemperado (absorción de plastificante), y el par de giro máximo determinado en la preparación de mezclas secas.

<b>Mezcla seca conforme al Ej. 14</b>	<b>1**</b>	<b>2*</b>	<b>3*</b>	<b>4*</b>	<b>5*</b>	<b>6*</b>	<b>7*</b>
Absorción de plastificante [min]	4,5	4,2	4,8	6,2	5,5	3,7	3,3
Par de giro máximo [Nm]	1,1	1,1	1	1,1	1,1	1,1	1

\*\* = Ejemplo comparativo

\* = de acuerdo con la invención

La velocidad de elaboración de las mezclas de acuerdo con la invención es, en parte, claramente mayor que la de la receta comparativa con el plastificante DINP estándar, en este caso el par de giro máximo es en todos los casos equiparable. Por consiguiente, se ponen a disposición mezclas secas/Dryblends que, frente al plastificante DINP estándar, permiten una velocidad de elaboración claramente superior con una absorción de fuerza similar.

#### **Ejemplo 15:**

**Producción de hojas laminadas y láminas prensadas a partir de las mezclas secas / Dryblends con contenido en ésteres del ácido furanodicarboxílico de acuerdo con la invención junto con otros plastificantes (del Ejemplo 14)**

#### **Producción de las hojas laminadas**

La producción de las hojas laminadas se llevó a cabo en una calandria W150 AP de la razón social Collin. En la calandria se ajustaron los siguientes parámetros:

Temperatura de laminación: 165 °C

Separación entre cilindros: 0,5 mm

Tiempo de laminación: 5 min

Programa de cinco etapas para la producción de hoja laminada

Después de alcanzar la temperatura del cilindro se calibró la separación entre cilindros. Al principio de la medición, la separación entre cilindros se fijó en 0,2 mm. En cada caso se pesaron 160 gramos de una mezcla seca (del Ejemplo 14) y se añadieron con los cilindros en posición vertical a la separación entre cilindros. El programa se puso en marcha.

Los cilindros comenzaron con un número de revoluciones de 5 rpm y una fricción de 20%. Después de aprox. 1 min, la plastificación se había completado en gran parte y la separación entre cilindros se aumentó a 0,5 mm. Tuvo lugar una homogeneización durante 3 veces mediante una unidad de cambio de posición automática en la calandria. Después de 5 min, la hoja laminada se retiró del cilindro y se enfrió.

**Producción de las láminas prensadas**

Las láminas prensadas se produjeron en una prensa de laboratorio de la razón social Collin. Las hojas laminadas pre-acabadas (véase arriba) se utilizaron para producir las láminas prensadas. Los bordes laterales de las hojas laminadas se retiraron con ayuda de una máquina de corte y la hoja laminada se cortó a continuación en trozos de aprox. 14,5 x 14,5 cm. Para láminas prensadas de 1 mm de espesor se colocaron en cada caso 2 trozos de hoja laminada en el bastidor de la prensa de acero inoxidable de 15 x 15 cm.

Se ajustaron los siguientes parámetros en la prensa de laboratorio:

Programa de tres fases:

Fase 1: Ambas placas 165 °; presión de prensa de la placa: 5 bar; tiempo de fase: 60 segundos.

Fase 2: Ambas placas 165 °; presión de prensa de la placa: 200 bar; tiempo de fase: 120 segundos.

Fase 3: Ambas placas 40 °; presión de prensa de la placa: 200 bar; tiempo de fase: 270 segundos.

El labio de prensado en exceso se retiró después de la fabricación de las láminas prensadas.

**Ejemplo 16:**

**Determinación del efecto plastificante o bien la eficacia plastificante en láminas prensadas producidas a partir de las mezclas secas / Dryblends con contenido en ésteres del ácido furanodicarboxílico de acuerdo con la invención junto con otros plastificantes mediante la determinación de la dureza Shore (Shore A y D)**

La dureza Shore es una medida de la blandura de una probeta. Cuanto más profundo pueda penetrar una aguja normalizada en la probeta en un tiempo de medición determinado, tanto menor será el valor de la medición. El plastificante con la mayor eficacia proporciona, en el caso de la misma cantidad de plastificante, el valor más bajo para la dureza Shore. Dado que en la práctica las formulaciones / recetas se ajustan o bien optimizan a menudo para una dureza Shore determinada, en el caso de plastificantes muy eficaces se puede ahorrar, por consiguiente, una determinada parte en la receta, lo cual significa una reducción en los costes para el procesador.

Las mediciones de dureza se llevaron a cabo según la norma DIN 53 505 con un aparato de medición de la dureza Shore A y un aparato de medición de la dureza Shore D de la razón social Zwick-Roell, el valor de medición se leyó en cada caso después de 3 segundos. En cada probeta (preparada de acuerdo con el Ejemplo 15) se llevaron a cabo mediciones en tres puntos diferentes, y se formó un valor medio. Los resultados de la determinación de la dureza se muestran en la Tabla 14.

Tabla 14: Dureza según Shore A y Shore D en chapas prensadas (de acuerdo con el Ejemplo 15) producidas a partir de mezclas secas / Dryblends con contenido en ésteres del ácido furanodicarboxílico de acuerdo con la invención junto con otros plastificantes (de acuerdo con el Ejemplo 14).

Mezcla seca conforme al Ej. 14	1**	2*	3*	4*	5*	6*	7*
Shore A	85	85	86	88	86	83	85
Shore D	28	28	28	30	28	26	27

\*\* = Ejemplo comparativo

\* = de acuerdo con la invención

Mediante la mezcladura de diferentes plastificantes estándar con los ésteres del ácido furanodicarboxílico de acuerdo con la invención en Dryblends se consigue una eficacia del plastificante que es similar a la de DINP (plastificante estándar) o mejor. También se proporcionan en este caso mezclas secas / Dryblends que, frente al DINP actualmente empleado como plastificante universal, presentan una eficacia claramente mejorada y, por lo tanto, pueden conducir, en particular, a menores costos de formulación.

**Ejemplo 17:**

**Determinación de la absorción de agua y del comportamiento frente a la separación por lavado en láminas prensadas (productos semi-acabados) producidas a partir de las mezclas secas / Dryblends con contenido en ésteres del ácido furanodicarboxílico de acuerdo con la invención junto con otros plastificantes**

La absorción de agua y el comportamiento frente a la separación por lavado son dos criterios esenciales para evaluar la calidad de los productos semi-acabados que se hayan producido a partir de Dryblends de PVC. Si un producto semi-acabado de PVC absorbe agua en mayor medida, entonces se modifican con ello, por una parte, sus propiedades del material, por otra parte también su aspecto óptico (p. ej., la turbidez). Por tanto, una elevada absorción de agua es generalmente indeseable. El comportamiento frente a la separación por lavado es un criterio adicional para la permanencia de los componentes de la formulación en condiciones de uso (p. ej., los revestimientos de suelos o

láminas de techo). Esto se cumple, en particular, para estabilizadores, plastificantes y/o sus componentes, ya que una reducción en la concentración de productos semi-acabados en estos componentes de la receta empeora tanto las propiedades del material como también puede reducir la vida útil de los productos semi-acabados drásticamente.

5 **Producción de las probetas**

10 A partir de las láminas prensadas (producidas según el Ejemplo 15) se cortan, por cada muestra/mezcla seca en cada caso 3 círculos (de 10 cm<sup>2</sup>) con ayuda de un cortador de círculos. Los círculos fueron perforados. Antes de la inmersión en agua, los círculos se almacenaron durante 24 horas en un desecador equipado con desecante (perlas secas KC) a 25 °C. El peso inicial (peso neto) se determinó con una balanza analítica exactamente en 0,1 mg. Los círculos se almacenaron entonces en un baño de agitación lleno de agua totalmente desalinizada a una temperatura de 30 °C durante 24 horas con soportes de muestras adecuados por debajo de la superficie del agua y se movieron continuamente. Después del almacenamiento, los círculos se retiraron del agua, se secaron y se pesaron (peso después de 24 h). Los círculos pesados se colocaron de nuevo en el baño de agua y después de 7 días se pesaron de nuevo en estado seco (peso después de 7 días). Después del segundo pesaje, los círculos se almacenaron de nuevo durante 24 horas en un desecador equipado con desecante (perlas secas KC) a 25 °C y, a continuación, se pesaron de nuevo (pesaje final = peso después del secado). Se calcularon los cambios de peso en porcentaje y se representan en la Tabla 15.

20 Tabla 15: Absorción de agua y comportamiento frente a la separación por lavado determinados en probetas producidas a partir de láminas prensadas (de acuerdo con el Ejemplo 15), que se produjeron a partir de las mezclas secas / Dryblends con contenido en ésteres del ácido furanodicarboxílico de acuerdo con la invención junto con otros plastificantes (de acuerdo con el Ejemplo 14).

Mezcla seca conforme al Ej. 14	1**	2*	3*	4*	5*	6*	7*
Variación de peso después de 1 día [% en masa]	+ 0,26	+ 0,27	+ 0,24	+ 0,24	+ 0,3	+ 0,4	+ 0,06
Variación de peso después de 7 días [% en masa]	+ 0,33	+ 0,34	+ 0,34	+ 0,38	+ 0,41	+ 0,35	- 0,57
Variación de peso después del sacado [% en masa]	- 0,16	- 0,14	- 0,17	- 0,13	- 0,16	- 0,35	- 1,16

25 \*\* = Ejemplo comparativo

\* = de acuerdo con la invención

30 Las probetas que contienen los ésteres del ácido furanodicarboxílico de acuerdo con la invención se comportan, en términos de almacenamiento de agua, de manera análoga a las probetas que contienen sólo el plastificante estándar DINP. La absorción de agua es extremadamente baja, lo que es ventajoso, en particular, para revestimientos de suelos calandrados, pero también para láminas de techo. También la pérdida de masa debida a la separación por lavado se mantiene, con la excepción de la mezcla de éster de isosorbida Polysorb ID 37 y éster del ácido furanodicarboxílico, dentro de unos límites estrechos. Por consiguiente se habilitan Dryblends y productos semi-acabados preparados a partir de ellas, que se caracterizan por la baja absorción de agua y el escaso comportamiento de separación por lavado y, por lo tanto, son también ideales para el empleo en zonas con contacto constante o frecuente con el agua.

35 **Ejemplo 18:**

**Determinación de las propiedades de tracción / alargamiento en láminas prensadas (productos semi-acabados) producidas a partir de las mezclas secas / Dryblends con contenido en ésteres del ácido furanodicarboxílico de acuerdo con la invención junto con otros plastificantes.**

40 La resistencia a la rotura y el alargamiento de rotura son propiedades de los materiales que juegan un papel importante, sobre todo en productos semi-acabados solicitados mecánicamente. La sollicitación mecánica puede ocurrir en este caso tanto durante el proceso de fabricación del producto semi-acabado, como durante su uso. En la mayoría de los casos se prefieren (en particular en la zona de la lámina de techo) materiales que tengan una alta resistencia a la rotura con un alargamiento moderado.

45 Para los ensayos de tracción se troquelaron varillas de ensayo "S-2" estandarizadas a partir de las láminas prensadas producidas conforme al Ejemplo 15. Los ensayos de tracción tuvieron lugar según la norma DIN 53504 en un aparato ensayador de tracción "Z 1445" de la razón social Zwick.

50 Se ajustaron las siguientes condiciones de ensayo:

Clima de ensayo: 23 °C, 50% de HR

Carga inicial: 0,5 N

Velocidad de la carga inicial: 5 mm/min.

Velocidad de ensayo: 100 mm/min.

5 Para la determinación de la resistencia a la rotura y el alargamiento de rotura se llevaron a cabo 5 mediciones por cada muestra. Los valores de medición promediados se introdujeron en la Tabla (16) siguiente.

10 Tabla 16: Propiedades de tracción determinadas según la norma DIN 53504 en probetas S2, producidas a partir de láminas prensadas (de acuerdo con el Ejemplo 15), que se produjeron a partir de las mezclas secas / Dryblends con contenido en ésteres del ácido furanodicarboxílico de acuerdo con la invención junto con otros plastificantes (de acuerdo con el Ejemplo 14).

Mezcla seca conforme al Ej. 14	1**	2*	3*	4*	5*	6*	7*
Resistencia al desgarre [MPa]	23,7	23,9	25,3	25,6	23,8	25,0	26,6
Alargamiento de rotura [%]	285	300	305	300	290	325	320

\*\* = Ejemplo comparativo

\* = de acuerdo con la invención

15 Mediante el uso de las mezclas de acuerdo con la invención se puede conseguir un aumento considerable en la resistencia a la rotura comparado con el DINP (plastificante estándar) puro. En este caso, la flexibilidad del material no está limitada de modo alguno, sino que el alargamiento de rotura aumenta incluso ligeramente. Se proporcionan, por consiguiente, Dryblends y productos semi-acabados preparados a partir de ellas que se distinguen por una elevada resistencia a la rotura junto con una alta flexibilidad y buena estabilidad dimensional simultáneas y, por lo tanto, son adecuados para su uso en alta sollicitación mecánica (entre otros, para refuerzo).

20 **Ejemplo 19:**  
**Uso de los ésteres del ácido furanodicarboxílico de acuerdo con la invención en masas de protección (por ejemplo, protección de bajos / PB) - Preparación de los plastisoles de PB**

25 Las propiedades ventajosas alcanzables con los ésteres de acuerdo con la invención se mostrarán en lo que sigue en plastisoles de PB (masas de protección). La preparación de los plastisoles se realizó conforme al Ejemplo 4, pero con una receta diferente. Los pesos netos utilizados de los componentes para los distintos plastisoles se pueden deducir de la siguiente Tabla (17).

30 Tabla 17: Recetas de las masas de protección de PB (plastisoles)  
 [Todos los datos en phr (= partes en masa por cada 100 partes en masa de PVC)]

Receta del plastisol	1*	2**
PVC en emulsión con valor K 70 (VESTOLITE E 7031, razón social Vestolit)	100	100
Éster diisononílico del ácido furano-2,5-dicarboxílico (de acuerdo con la invención)	130	
DINP (VESTINOL 9 de Evonik Oxeno GmbH, Ejemplo comparativo)		130
Carbonato de calcio revestido (Socal 312, razón social Solvay Chemicals)	70	70
Cal blanca norma DIN EN 459-1 / cal fina CL-Q (Precal 30 S, razón social Schäfer-Krusemark)	5	5
Inductor de la adherencia (Nouribond 323, razón social Air Products)	3	3
Óxido de zinc (óxido de zinc activo; razón social Lanxess AG)	1	1
Disolvente alifático (Shellsol D70; razón social Shell Chemicals)	5	5

\*\* = Ejemplo comparativo

\* = de acuerdo con la invención

35 **Ejemplo 20:**  
**Determinación de la viscosidad del plastisol de plastisoles de PB que contienen los ésteres del ácido furanodicarboxílico de acuerdo con la invención después de un período de almacenamiento de 2 h (a 25 °C)**

40 Masas de protección, especialmente las que se emplean en el sector de la protección de los bajos de vehículos automóviles, deben satisfacer diferentes requisitos de viscosidad en función de la velocidad de cizallamiento existente. Así, durante la aplicación que, por norma general, tiene lugar a altas velocidades de cizallamiento mediante pulverización, deben fluir lo más fácilmente posible y deben presentar sobre la superficie tratada un cuadro de

pulverización homogéneo y un buen transcurso. Después de la administración (es decir, en el caso de ausencia sustancial de una fuerza de cizallamiento), deben presentar una alta viscosidad y mostrar sólo un ligero comportamiento de avance.

5 La medición de las viscosidades de los plastisoles preparados en el Ejemplo 19 tuvo lugar con un reómetro Physica MCR 101 (razón social Para-Physica) conforme al modo de proceder descrito en el Ejemplo 5 después de un tiempo de atemperamiento de las pastas de 2 horas a 25 °C. Los resultados se muestran en la siguiente Tabla (18) a modo de ejemplo para las velocidades de cizallamiento 100/s, 10/s, 1/s y 0,1/s.

10 Tabla 18: Viscosidad de cizallamiento de los plastisoles del Ejemplo 19 después de 2 h de almacenamiento a 25 °C.

<b>Receta del plastisol conforme al Ej. 19</b>	<b>1*</b>	<b>2**</b>
Viscosidad de cizallamiento a una velocidad de cizallamiento = 100/s [Pa*s]	7,2	7,2
Viscosidad de cizallamiento a una velocidad de cizallamiento = 10/s [Pa*s]	50	54,5
Viscosidad de cizallamiento a una velocidad de cizallamiento = 1/s [Pa*s]	423	437
Viscosidad de cizallamiento a una velocidad de cizallamiento = 0,1/s [Pa*s]	1590	1150

\*\* = Ejemplo comparativo

\* = de acuerdo con la invención

15 En comparación con el DINP (plastificante estándar, receta de plastisol 2), la pasta de PB / el plastisol de PB (receta de plastisol 1) basado en la mezcla de ésteres del ácido furanodicarboxílico de acuerdo con la invención presenta a altas velocidades de cizallamiento una viscosidad de cizallamiento asimismo baja, mientras que a bajas velocidades de cizallamiento se encuentra claramente por encima de la viscosidad de cizallamiento de la pasta DINP. Con la misma aptitud para el tratamiento se proporciona, con ello, una clara ventaja en la resistencia al goteo de la formulación. Por consiguiente, se proporcionan plastisoles de PB que, con excelentes propiedades de pulverización y nivelación muestran simultáneamente un comportamiento muy bajo de avance.

20 **Ejemplo 21:**

**Determinación de la velocidad de gelificación de plastisoles PB que contienen los ésteres del ácido furanodicarboxílico de acuerdo con la invención.**

25 La gelificación de las masas de protección de PB debe ser posible dentro de los procedimientos de curado térmico existentes en la industria del automóvil. En este caso se trata, por una parte, de una solidificación de la masa de protección lo más rápida posible para evitar un goteo posterior, pero, por otra parte, también de una gelificación lo más completa posible en el menor tiempo posible con el fin de lograr un efecto protector máximo. El examen del comportamiento de gelificación de los plastisoles de PB preparados en el Ejemplo 19 se efectuó en Physica MCR 101 en el modo de oscilación con un sistema de medición de placa-placa (PP25), que se hizo funcionar de manera controlada en la tensión transversal, de acuerdo con el modo de proceder descrito en el Ejemplo 6.

30 Se determinó, el denominado complejo de viscosidad del plastisol en función de la temperatura a una velocidad de calentamiento constante (la denominada curva de gelificación). Un inicio de la gelificación se puede reconocer en un fuerte aumento repentino de la viscosidad compleja. Cuanto antes se inicie este aumento de la viscosidad, más rápidamente gelificará el plastisol correspondiente. A partir de las curvas de medición resultantes se determinaron las temperaturas por interpolación para cada uno de los plastisoles, en los que se alcanzó una viscosidad compleja de 1000 Pa · s o 10.000 Pa\*s. Adicionalmente, por el método de la tangente se determinó la viscosidad máxima del plastisol alcanzada en el presente montaje experimental, así como trazando una perpendicular, la temperatura a la que se manifiesta la viscosidad máxima del plastisol. Los resultados se muestran en la siguiente Tabla (19).

40 Tabla 19: Puntos clave del comportamiento de gelificación determinados a partir de las curvas de gelificación (curvas de viscosidad) de los plastisoles de PB producidos conforme al Ejemplo 19.

<b>Receta del plastisol conforme al Ej. 19</b>	<b>1*</b>	<b>2**</b>
Alcanzar una viscosidad del plastisol de 1000 Pa*s a [°C]	50	74
Alcanzar una viscosidad del plastisol de 10000 Pa*s a [°C]	75	110
Viscosidad máxima del plastisol [Pa*s]	82000	13000
Temperatura al alcanzar la viscosidad máxima del plastisol [°C]	124	130

\*\* = Ejemplo comparativo

\* = de acuerdo con la invención

45 La masa de protección de PB que contiene ésteres del ácido furanodicarboxílico de acuerdo con la invención muestra una gelificación esencialmente más rápida que la masa de protección de DINP equiparable, es decir, que es posible una

5 elaboración esencialmente más rápida o, alternativamente a ello, es posible el uso de temperaturas de tratamiento más bajas (= ahorro de energía y de costes). La viscosidad final esencialmente mayor de la masa de protección de PB de acuerdo con la invención apunta, además, a un efecto de protección mejorado de la masa, p. ej. contra el impacto de piedras. Por consiguiente, se proporcionan plastisoles de PB que, en comparación con los plastisoles de PB, que se basan en el plastificante DINP estándar actual, presentan propiedades de elaboración y del material significativamente mejores.

**Ejemplo 22:**

**Efecto de adherencia de masas de protección de PB que contienen los ésteres del ácido furanodicarboxílico de acuerdo con la invención sobre paneles estándares.**

Crucial para un efecto protector duradero de masas de protección de PB son, entre otras, las propiedades de adherencia de las masas de protección de PB gelificadas a los paneles de carrocería de vehículos automóviles.

15 Para el examen de la adherencia se utilizaron paneles "Cathogard" revestidos especiales (BASF Coatings GmbH). Con ayuda de una rasqueta, los paneles se revistieron con los plastisoles de PB del Ejemplo 19. Se emplearon los plastisoles de PB después de un período de almacenamiento de 2 h a 25 °C. Para el revestimiento, los paneles se sellaron con cinta adhesiva de manera que resultaban cuatro campos de aproximadamente 7 \* 3 cm. Los plastisoles se distribuyeron primero con una espátula sobre los cuatro campos. Con la rasqueta, se extendieron después los plastisoles de manera uniforme. Se retiró el exceso de plastisol y la cinta adhesiva. Los paneles revestidos gelificaron a una temperatura de 130 °C en un armario de secado durante 25 min.

20 El examen de adherencia se llevó a cabo de acuerdo con tres premisas de tiempo diferentes (2 horas / 24 horas / 168 horas). Para ello, los campos se dividieron con una hoja de afeitar en varios campos pequeños. A continuación, con una espátula especial se trató de desprender el primer campo. Se evaluó el comportamiento de adherencia/desprendimiento (véase la Tabla 20). El almacenamiento de los paneles gelificados entre los exámenes se llevó a cabo a 25 °C en el armario de atemperamiento.

Tabla 20: Sistema de evaluación para el examen de adherencia/desprendimiento de los plastisoles de PB gelificados.

Evaluación	Significado
1	Muy buena adherencia
2	Buena adherencia
3	Adherencia satisfactoria
4	Adherencia suficiente
5	Adherencia deficiente
6	Adherencia insuficiente/ninguna adherencia

30 Los resultados del examen de adherencia/desprendimiento de los plastisoles de PB gelificados están recopilados en la siguiente Tabla (21).

Tabla 21: Propiedades de adherencia/desprendimiento de los plastisoles de PB gelificados, preparados de acuerdo con el Ejemplo 19

Receta del plastisol conforme al Ej. 19	1*	2**
Adherencia después de almacenamiento durante 2 h de la muestra gelificada	3	3
Adherencia después de almacenamiento durante 24 h de la muestra gelificada	3	3
Adherencia después de almacenamiento durante 168 h de la muestra gelificada	3	3

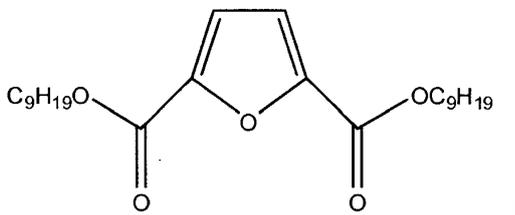
\*\* = Ejemplo comparativo

\* = de acuerdo con la invención

40 La masa de protección que contiene los ésteres del ácido furanodicarboxílico de acuerdo con la invención presenta, por consiguiente, las mismas propiedades de adherencia que la masa de protección de DINP análoga. Por consiguiente, se proporcionan masas de protección de PB, que junto a muy buenas propiedades de elaboración y de los materiales presentan también una buena adherencia sobre paneles de vehículos automóviles y, con ello, un buen efecto protector.

## REIVINDICACIONES

1. Mezclas de ésteres noílicos isoméricos del ácido furano-2,5-dicarboxílico de fórmula I



- 5
2. Mezcla de ésteres noílicos isoméricos del ácido furano-2,5-dicarboxílico según la reivindicación 1, caracterizada por que la mezcla contiene al menos dos ésteres diferentes que se diferencian en la constitución de los radicales C9 isómeros, en donde ninguno de los radicales C9 presentes en la mezcla presenta una proporción de más de 90% en moles.
- 10
3. Procedimiento para la preparación de mezclas de ésteres noílicos isoméricos del ácido furano-2,5-dicarboxílico de la fórmula I según la reivindicación 1, caracterizado por que:
- a) ácido furano-2,5-dicarboxílico se pone en contacto con una mezcla de alcoholes C9 isoméricos bajo liberación de agua,
- 15 b) en donde encuentra uso un exceso de hasta 50% molar de la mezcla de alcoholes C9 isoméricos;
- c) la reacción conforme a a) tiene lugar utilizando un catalizador, elegido de los grupos de los ácidos de Brönsted y/o de Lewis.
4. Procedimiento para la preparación de mezclas de ésteres noílicos isoméricos del ácido furano-2,5-dicarboxílico de la fórmula I según la reivindicación 1, caracterizado por que:
- 20 a) ácido furano-2,5-dicarboxílico se transforma en el correspondiente cloruro de ácido furano-2,5-dicarboxílico, el cual
- b) después de la separación y purificación se pone, a continuación, en contacto con una mezcla de alcoholes C9 isoméricos bajo liberación de cloruro de hidrógeno.
- 25
5. Procedimiento para la preparación de mezclas de ésteres noílicos isoméricos del ácido furano-2,5-dicarboxílico de la fórmula I según la reivindicación 1, caracterizado por que:
- a) éster dimetilico del ácido furano-2,5-dicarboxílico se pone en contacto con una mezcla de alcoholes C9 isoméricos bajo liberación de metanol;
- 30 b) teniendo lugar la reacción conforme a a) utilizando un catalizador elegido de los grupos de los ácidos de Brönsted y/o de Lewis.
6. Composición, que contiene mezclas de ésteres noílicos isoméricos del ácido furano-2,5-dicarboxílico de la fórmula I según la reivindicación 1, así como plastificantes, elegidos del grupo de los benzoatos de alquilo, de los adipatos de dialquilo, de los ésteres de glicerol, de los ésteres trialquílicos del ácido cítrico, de los ésteres trialquílicos del ácido cítrico acilados, de los trimelitatos de trialquilo, de los dibenzoatos de glicol, de los tereftalatos de dialquilo, de los ftalatos de dialquilo, de los ésteres dialcanoílicos de la isosorbida y/o de los ésteres dialquílicos de los ácidos 1,2 -, 1,3 - o 1,4-ciclohexanodicarboxílicos.
- 40
7. Composición según la reivindicación 6, caracterizada por que la relación del éster noílico isomérico del ácido furano-2,5-dicarboxílico de la fórmula I a los plastificantes se encuentra en un intervalo de 1 a 15 hasta 15 a 1.
- 45
8. Composición según la reivindicación 7, caracterizada por que presenta un polímero elegido de poli(cloruro de vinilo), poli(vinil-butiral), ácido poliláctico, polihidroxibutiral y/o metacrilato de polialquilo.
9. Composición, que contiene mezclas de ésteres noílicos isoméricos del ácido furano-2,5-dicarboxílico de la fórmula I según la reivindicación 1, y un polímero elegido de poli(cloruro de vinilo), poli(vinil-butiral), ácido poliláctico, polihidroxibutiral y/o metacrilato de polialquilo.
- 50
10. Composición según la reivindicación 9, caracterizada por que la relación de polímero a ésteres noílicos isoméricos del ácido furano-2,5-dicarboxílico de la fórmula I se encuentra en un intervalo de 30 a 1 hasta 1 a 2,5.
- 55
11. Uso de los ésteres noílicos isoméricos del ácido furano-2,5-dicarboxílico de la

fórmula I según una de las reivindicaciones 1 a 2, como plastificantes.

5 12. Uso de la composición según una de las reivindicaciones 6 a 9 en la producción de pinturas, tintas, pegamentos o componentes adhesivos, barnices, plastisoles, sellantes como plastificantes, en particular en materiales sintéticos o componentes de materiales sintéticos.

13. Uso de la composición según una de las reivindicaciones 6 a 9 como disolvente en la producción de pinturas, tintas, pegamentos o componentes adhesivos, barnices, plastisoles, sellantes.

10 14. Uso de la composición según una de las reivindicaciones 6 a 9 como componente de aceite lubricante.

15. Uso de la composición según una de las reivindicaciones 6 a 9 como coadyuvante en la elaboración de metales.