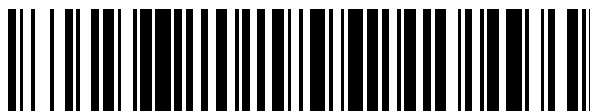


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 522 843**

51 Int. Cl.:

C08J 9/00

(2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **31.05.2011** **E 11722085 (5)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **27.08.2014** **EP 2576674**

54 Título: **Procedimiento para la preparación de composiciones de polímero de estireno expandibles**

30 Prioridad:

01.06.2010 EP 10164622

13.07.2010 EP 10169384

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
18.11.2014

73 Titular/es:

BASF SE (100.0%)

67056 Ludwigshafen, DE

72 Inventor/es:

**HUSEMANN, WOLFRAM;
LEHNEN, UWE-JOHANNES;
SPIES, PATRICK;
BREITSCHIEDL, BORIS;
HAHN, KLAUS;
HOLOCH, JAN;
KRIHA, OLAF;
SCHMIED, BERNHARD y
HESSE, PASCAL**

74 Agente/Representante:

CARPINTERO LÓPEZ, Mario

ES 2 522 843 T3

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

DESCRIPCIÓN

Procedimiento para la preparación de composiciones de polímero de estireno expandibles

La presente invención se refiere a composiciones de polímero de estireno expandibles, a procedimientos para la preparación de polímeros de estireno expandibles y a productos con alta capacidad de carga mecánica. Además la invención se refiere a procedimientos para la preparación de espumas de polímeros de estireno y a los polímeros de estireno expandibles así como a las propias espumas de polímero de estireno y a los distintos usos de polímeros de estireno expandibles y de espumas.

Se usan desde hace décadas distintas espumas como materiales para distintas aplicaciones. Como productos de partida para la preparación de espumas se tienen en cuenta estireno, butadieno y otros compuestos insaturados. Con los monómeros se pueden obtener polímeros que se pueden transformar frecuentemente con expansión - con uso de un agente expansivo - en espumas.

Polímeros de estireno expandibles, es decir, de forma particular polímeros con una proporción de al menos 50 por ciento en peso de unidades estructurales de estireno en el polímero, se adicionan en un procedimiento de preparación frecuentemente con otros componentes, por ejemplo, componentes coadyuvantes, como aceite blanco. Esto se ha evidenciado también como ventajoso para homopolímeros de estireno.

A este respecto se añaden otros componentes frecuentemente en una cantidad de 0,05 a 5%, entre otras cosas para mejorar el comportamiento de formación de espuma de los polímeros. Los aceites blancos (por tanto parafinas) actúan también como mejoradores del flujo y plastificantes. Estos componentes disminuyen también la temperatura de transición vítrea de la matriz de polímero. El uso de aceites blancos en la preparación de polímeros expandibles tiene también desventajas. Con el término aceite blanco se puede entender una mezcla líquida de hidrocarburos alifáticos, lineales o ramificados o hidrocarburos funcionalizados (por lo general con un peso molecular medio de aproximadamente 300 a 3000 g/mol). La distribución de pesos moleculares de distintas cargas de aceite blanco y tipos puede estar sometida también a fuertes oscilaciones.

La elección de los componentes adicionales actúa sobre las propiedades de la espuma y la calidad de procesamiento de la composición expandible. Si el aceite blanco posee, por ejemplo, una mayor proporción de componentes de bajo peso molecular, entonces baja el punto de transición vítrea del polímero en el que se usa. Como consecuencia la composición de polímero de estireno expandible que se obtiene muestra un comportamiento de expansión muy fluctuante.

Las espumas de polímero de estireno obtenidas presentan también otras resistencias mecánicas. Una desventaja adicional del uso conocido de aceite blanco es que la composición de polímero de estireno expandible presenta con adición de otros aditivos con aceite blanco un empeoramiento considerable de la resistencia mecánica, como resistencia a la presión y a la flexión, frente a una espuma de polímero de estireno sin aceite blanco.

En el estado de la técnica se describen distintos procedimientos con los que se pueden obtener otros componentes (coadyuvantes para polimerizados). De este modo, por ejemplo, en el documento WO 1999/32427 se describe un procedimiento para la hidrogenación de ácidos bencenopolicarboxílicos, en el que se obtienen distintos ésteres de ácido ciclohexanocarboxílico. Estos productos de reacción se pueden usar como plastificantes en plásticos. En el documento DE-A 10 032 580 se describen plastificantes para distintos plásticos, que se pueden obtener partiendo de ésteres de ácido ftálico.

Un objetivo de la presente invención es proporcionar composiciones de polímero de estireno expandibles que conduzcan a una capacidad de carga mecánica mejorada de las espumas. Además se deben controlar la calidad y las propiedades de polímeros de estireno expandibles (o bien de composiciones) y de las espumas de polímero de estireno preparadas a partir de estos (o bien que se pueden preparar) mediante adición de plastificantes especiales. Por polímeros de estireno se entiende poliestireno y aquellos polímeros mixtos de estireno que contienen al menos 50 por ciento en peso de estireno. Como comonómeros se tienen en cuenta de forma particular alfa-metilestireno, estirenos alquilados en el núcleo, estirenos halogenados en el núcleo, acrilonitrilo, ésteres de ácido acrílico y de ácido metacrílico con alcoholes C1 a C8, compuestos de N-vinilo como vinilcarbazol, anhídrido de ácido maleico y también compuestos con dos enlaces dobles polimerizables (por ejemplo, pequeñas cantidades de butadieno, divinilbenceno o diacrilato de butanodiol).

De forma sorprendente se ha encontrado que determinados ésteres de ácido ciclohexanocarboxílico presentan una influencia muy positiva en el comportamiento de espumas y al mismo tiempo las propiedades de espuma mecánicas de polímeros de estireno, como EPS ("poliestireno expandible" como Styropor). De forma particular el uso del producto comercial Hexamoll Dinch (fabricante: BASF SE, Alemania), que ya es conocido como plastificante para PVC, conduce de forma sorprendente a mejores composiciones de polímero de estireno y espumas.

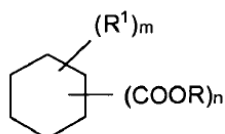
Mediante la adición ya de pequeñas cantidades de ésteres de ácido ciclohexanocarboxílico como, por ejemplo, Hexamoll Dinch, no solo se puede mejorar el comportamiento de expansión del EPS, sino que se pueden conseguir simultáneamente también mejores resistencia a presión y doblado de las espumas de partículas obtenidas de estas.

El Hexamoll Dinch se trata con dicarboxilato de diisononil-ciclohexano de un compuesto químico (frecuentemente una mezcla de varios isómeros) y no de una mezcla de hidrocarburos compleja como, por ejemplo, aceite blanco. Tales ésteres de ácido ciclohexanocarboxílico como, por ejemplo, Hexamoll Dinch, pueden prepararse o suministrarse en una calidad constante y con mayores grados de pureza. El uso de Hexamoll Dinch en polímeros como PVC se describe en el documento DE 20021356 U1.

Para la preparación de composiciones de polímero de estireno y de productos en forma de espumas (EPS) se puede usar Hexamoll Dinch, por ejemplo, en un procedimiento de suspensión de EPS. Se ha encontrado que el componente conocido aceite blanco se puede sustituir en la polimerización sin ajuste costoso de la formulación de la composición con Hexamoll Dinch (por ejemplo, con uso de una solución "Drop-In"). La composición de polímero de estireno obtenida de esta (por ejemplo, la materia prima EPS) muestra una espumabilidad claramente mejor y posee mayores resistencias a la presión y al doblado que el producto comparativo, que se preparó con el aceite blanco.

Los distintos objetivos de la invención se consiguen entre otras cosas proporcionando un procedimiento para la preparación de composiciones de polímero de estireno expandibles que comprenden la polimerización de al menos un monómero de estireno (y dado el caso otros monómeros como AMS, butadieno y/o acrilonitrilo) con uso de al menos un éster de ácido ciclohexanocarboxílico. Por éster de ácido ciclohexanocarboxílico se entiende aquellos compuestos que presentan un anillo de ciclohexano y dos o varios grupos de éster de ácido carboxílico.

La invención se refiere a una composición que contiene al menos un componente de polímero de estireno (S) y al menos un éster de ácido ciclohexanocarboxílico, así como dado el caso otros componentes. La invención se refiere de forma particular a una composición que contiene al menos un éster de ácido ciclohexanocarboxílico, así como dado el caso otros componentes. La invención se refiere de forma particular a una composición que contiene al menos un éster de ácido ciclohexanocarboxílico de fórmula (I). Esta contiene preferiblemente de 100 ppm a 10,0% en peso (y de forma particular de 100 ppm a 5,0% en peso, frecuentemente también de 150 ppm a 3,0% en peso) de al menos un éster de ácido ciclohexanocarboxílico de fórmula (I),



(I)

en la que

R^1 significa alquilo C_1-C_{10} o cicloalquilo C_3-C_8 ; preferiblemente alquilo C_1-C_{10} ;

m significa 0, 1, 2 ó 3; preferiblemente de 0 a 2, de forma particular 0 ó 1;

n significa 2, 3 ó 4; preferiblemente 2 ó 3, de forma particular 2;

R significa alquilo C_1-C_{30} , preferiblemente alquilo C_1-C_{20} .

Es objeto de la invención también una composición que contiene al menos 50% en peso (de forma particular al menos 80% en peso, frecuentemente incluso al menos 90% en peso) de un polímero de estireno (S), estando constituido este polímero por al menos 80 por ciento en peso de monómeros de estireno (frecuentemente por más de 90 por ciento), conteniendo la composición además de 100 ppm a 5,0% en peso (frecuentemente también de 150 ppm a 3,0% en peso) de al menos un éster de ácido ciclohexanocarboxílico de fórmula (I), en la que:

R^1 significa alquilo C_1-C_{10} ;

m significa 0, 1 ó 2;

n significa 2 ó 3;

R significa alquilo C_6-C_{12} .

La invención también se refiere a una composición que contiene al menos 80% en peso (frecuentemente también al menos 90% en peso) de un polímero de estireno (S) que está constituido por al menos 95 por ciento en peso de monómeros de estireno, y conteniendo la composición además de 150 ppm a 3,0% en peso de al menos un éster de ácido ciclohexanocarboxílico de fórmula (I), en la que:

R^1 significa alquilo C_1-C_{10} ;

m significa 0 ó 1, de forma particular 0;

n significa 2 ó 3; de forma particular 2;

R significa alquilo C₆-C₁₂.

La invención se refiere también a una composición que contiene al menos 90% en peso de un homopolímero de estireno (S) y la composición contiene además de 150 ppm a 3,0% en peso de al menos un éster de ácido ciclohexanocarboxílico de fórmula (I), en la que:

5 R¹ significa alquilo C₁-C₁₀;

m significa 0 ó 1, de forma particular 0;

n significa 2 ó 3; de forma particular 2;

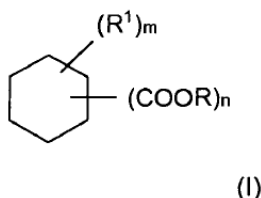
R significa alquilo C₆-C₁₂; de forma particular alquilo C₈-C₁₀.

10 y conteniendo la composición dado el caso hasta 8% en peso de uno o varios componentes adicionales como agentes expansivos (como pentano), agentes ignífugos (como compuestos que contienen fósforo), sinergistas de ignifugidad (como PTFE), coadyuvantes de ramificación, iniciadores y/o grafito. De forma particular un contenido en grafito de 0,1 a 5% en peso puede dotar a la composición de propiedades especiales.

15 La invención se refiere también a una composición que contiene al menos 90% en peso de un homopolímero de estireno (S), y que contiene además de 150 ppm a 3,0% en peso de al menos un éster de ácido ciclohexanocarboxílico de fórmula (I), en la que m es 0, n es 2 y R significa alquilo C₈-C₁₀, y en conteniendo la composición de 0,1 a 8% en peso (frecuentemente también de 0,1 a 5% en peso) de uno o varios componentes adicionales.

20 En las composiciones de acuerdo con la invención se ha evidenciado como especialmente ventajoso el uso combinado de dos aditivos especiales, el uso de una pequeña cantidad (de forma particular de 50 a 500 ppm) de uno o varios coadyuvantes de ramificación (de forma particular divinilbenceno (como orto-, meta- y para-divinilbenceno) o éster de butanodiol (como metacrilato de 1,4-butanodiol, dimetacrilato de 1,4-butanodiol) o 1,4-butanodioldiviniléter o acrilato de dihidrodiciclopentadienilo) junto con, por ejemplo, de 100 ppm a 5,0% en peso de al menos un éster de ácido ciclohexanocarboxílico de fórmula (I).

25 La invención se refiere también a un procedimiento para la preparación de composiciones de polímero de estireno expandibles en el que en la polimerización de los monómeros de estireno (y dado el caso otros monómeros) se usa al menos un éster de ácido ciclohexanocarboxílico de fórmula general (I),



en la que:

30 R¹ significa alquilo C₁-C₁₀ o cicloalquilo C₃-C₈;

m significa 0, 1, 2 ó 3;

n significa 2, 3 ó 4;

R significa alquilo C₁-C₃₀, preferiblemente alquilo C₁-C₂₀, de forma particular alquilo C₆-C₁₂, de forma particular alquilo C₈-C₁₀.

35 La invención se refiere también a un procedimiento para la preparación de composiciones de polímero de estireno expandibles en el que en la polimerización se considera el uso de los siguientes componentes, refiriéndose los % a la cantidad total de todos los componentes orgánicos:

(A) de 10 ppm a 10% en peso de al menos un éster de ácido ciclohexanocarboxílico,

(B) al menos 50% en peso (frecuentemente al menos 80% en peso) de monómeros de estireno y

40 (C) dado el caso hasta 8% en peso de otros componentes.

El procedimiento puede comprender como una etapa la dispersión de un compuesto vinilaromático (como estireno) en agua, adición de al menos un éster de ácido ciclohexanocarboxílico así como dado el caso otros componentes,

realización de la polimerización en suspensión y separación de las partículas de polímero de estireno. En la polimerización se añaden frecuentemente como otros componentes al menos un agente expansivo (por ejemplo en una cantidad de 1 a 10, de forma particular de 4 a 8 por ciento en peso) y/o al menos un iniciador (por ejemplo, en una cantidad de 0,1 a 1 por ciento en peso). La preparación se puede llevar a cabo sin embargo también en principio mediante impregnación de masa fundida.

La invención se refiere también a un procedimiento para la preparación de composiciones de polímero de estireno expandibles en las que el éster de ácido ciclohexanocarboxílico se trata de al menos un éster diisoonílico de ácido 1,2-ciclohexanodicarboxílico. Frecuentemente se usa una mezcla de isómeros de constitución de ésteres diisoonílicos de ácido 1,2-ciclohexanodicarboxílico, de forma particular Hexamoll Dinch.

Es objeto también un procedimiento para la preparación de composiciones de polímero de estireno expandibles en el que como otros componentes se usa al menos un componente seleccionado del grupo constituido por agentes expansivos, agentes ignífugos, sinergistas de ignifugidad, coadyuvantes de ramificación, iniciadores y grafito. Cantidades típicas de estos componentes se encuentran en el intervalo de 0,01 a 4% en peso. Como otros componentes se pueden usar también otros plastificantes.

La invención se refiere también a un procedimiento para la preparación de una espuma en el que se espuma una composición como la descrita anteriormente. Esto puede realizarse, por ejemplo, mediante tratamiento térmico. También es objeto de la invención un procedimiento para la preparación de piezas de moldeo, por ejemplo, mediante pre-espumación parcial de la composición de polímero de estireno y a continuación soldadura de las partículas de polímero.

Es objeto de la invención también una espuma, que se puede preparar mediante espumación de una composición como la descrita anteriormente. La espuma que se puede preparar (o bien preparada) mediante espumación térmica de una composición como la descrita anteriormente es también objeto de la invención. Esta presenta preferiblemente una densidad de 8,0 a 200 g/l, de forma particular de 10 a 50 g/l.

La invención se refiere también a diversos usos de una espuma como la descrita anteriormente, de forma particular para el aislamiento térmico, para el aislamiento térmico de máquinas y electrodomésticos, como piezas de moldeo o como material para envasado.

También es de interés el uso de un éster de ácido ciclohexanocarboxílico de fórmula (I), de forma particular de ésteres diisoonílicos de ácido 1,2-ciclohexanodicarboxílico, de forma particular de Hexamoll Dinch, para la preparación de composiciones de polímero de estireno expandibles y de espumas de polímero de estireno.

La preparación de los derivados de ácido ciclohexanocarboxílico usados se realiza, por ejemplo, según el procedimiento dado a conocer en el documento WO 1999/32427. Este procedimiento comprende la hidrogenación de un ácido bencenopolicarboxílico o de un derivado del mismo (o de una mezcla de dos o varios de ellos), mediante la puesta en contacto del ácido bencenopolicarboxílico, o del derivado del mismo, o de la mezcla de dos o más de los mismos, con un gas que contiene hidrógeno en presencia de un catalizador, que comprende como metal activo al menos un metal del grupo VIII del sistema periódico solo o junto con un metal del grupo Ib o VIIb del sistema periódico, aplicado sobre un soporte. El soporte puede presentar macroporos. En una forma de realización preferida el soporte presenta un diámetro de poro medio de al menos 50 nm y una superficie BET como máximo de 30 m²/g. La cantidad del metal activo es de 0,01 a 30% en peso, referida al peso total del catalizador. En una forma de realización se usa un catalizador en el que la cantidad del metal activo es de 0,01 a 30% en peso, referido al peso total del catalizador, y de 10 a 50% del volumen de poros del soporte de macroporos con un diámetro de poros en el intervalo de 50 nm a 10.000 nm y de 50 a 90% del volumen de poros del soporte de mesoporos con un diámetro de poro en el intervalo de 2 a 50 nm, totalizando la suma de proporciones de volúmenes de poros el 100%. En una forma de realización adicional el catalizador presenta de 0,01 a 30% en peso, referido al peso total del catalizador, de un metal activo, aplicado sobre un soporte, en donde el soporte presenta un diámetro de poro medio de al menos 0,1 µm y una superficie BET como máximo de 15 m²/g. Como soporte se pueden usar principalmente todos los soportes que presentan macroporos, es decir, soportes que presentan exclusivamente macroporos, así como aquellos que contienen además de macroporos también meso- y/o microporos. Como metal activo se pueden usar principalmente todos los metales del grupo VIII del sistema periódico. Se prefieren como metales activos platino, rodio, paladio, cobalto, níquel o rutenio o una mezcla de dos o más de estos, usándose de forma particular rutenio como metal activo. Entre los metales que se pueden usar igualmente del grupo Ib o VIIb pero también del Ib y del VIIb del sistema periódico, que se pueden usar igualmente principalmente en su totalidad, se usan preferiblemente cobre y/o renio. Los términos "macroporos" y "mesoporos" se usan como se definen en Pure Appl. Chem., 45 página 79 (1976), a saber, como poros cuyo diámetro se encuentra por encima de 50 nm (macroporos) o cuyo diámetro se encuentra entre 2 nm y 50 nm (mesoporos).

El contenido del metal activo se encuentra por lo general en 0,01% a 30% en peso, preferiblemente en 0,01 a 5% en peso, con especial preferencia en 0,1 a 5% en peso, referido respectivamente al peso total del catalizador usado.

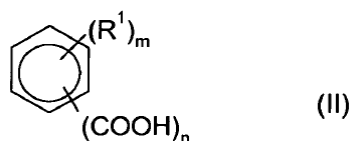
La expresión usada "ácido bencenopolicarboxílico o de un derivado del mismo" comprende todos los ácidos bencenopolicarboxílicos como tales, por ejemplo, ácido ftálico, ácido isoftálico, ácido tereftálico, ácido trimelítico,

- ácido trimésico, ácido hemimelítico y ácido piromelítico y derivados de los mismos, siendo de citar de forma particular mono-, di-, tri- y tetraésteres, de forma particular ésteres de alquilo y anhídridos. Se prefieren los ésteres de alquilo de los ácidos citados, siendo preferiblemente el grupo alquilo un resto R que se definió previamente. Los ésteres de alquilo de ácido bencenopolicarboxílico usados preferiblemente se preparan por lo general mediante reacción de ácidos bencenopolicarboxílicos con los alcoholes correspondientes a los grupos alquilo del éster. Son conocidas por el especialista en la técnica condiciones de reacción adecuadas para la reacción de ácidos bencenopolicarboxílicos con los alcoholes correspondientes.

Un objeto adicional de la presente solicitud es muy generalmente el uso de derivados de ácido ciclohexanocarboxílico como plastificantes para polímeros de estireno.

- Los derivados de ácido ciclohexanocarboxílico usados de acuerdo con la invención se pueden preparar, por ejemplo, según el siguiente procedimiento:

a) esterificación de un ácido bencenopolicarboxílico de fórmula II



en la que

- R^1 significa alquilo C_1-C_{30} o cicloalquilo C_3-C_8 ;

m significa 0, 1, 2 ó 3; y

n significa 2, 3 ó 4;

con uno o varios alcoholes de fórmula general

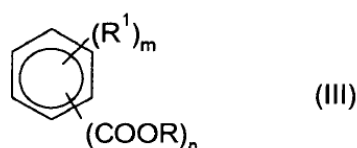
$R - OH$.

- En esta fórmula R significa alquilo C_1-C_{10} preferiblemente alquilo C_1-C_{20} ;

de forma particular alquilo C_6-C_{12} ,

de forma particular alquilo C_8-C_{10} .

Se obtiene un éster de ácido bencenopolicarboxílico de fórmula III



- b) hidrogenación del éster de ácido bencenopolicarboxílico de fórmula III dando un éster de ácido ciclohexanocarboxílico correspondientes de fórmula general (I).

Formas de realización preferidas de R^1 , m, n y R se citan para el éster de ácido ciclohexanocarboxílico según la fórmula (I). Ácidos bencenopolicarboxílicos usados preferidos son ácido ftálico, ácido isoftálico, ácido tereftálico, ácido trimelítico, ácido trimésico, ácido hemimelítico y ácido piromelítico. Se usa con muy especial preferencia ácido ftálico. Los ácidos citados previamente se adquieren comercialmente.

Como alcoholes se usan preferiblemente los alcoholes correspondientes a los restos R de derivados de ácido ciclohexanocarboxílico de fórmula (I). Se prefiere usar por tanto alcoholes lineales o ramificados con restos alquilo C_1-C_{30} .

Los alcoholes usados para la esterificación con los ácidos bencenopolicarboxílicos pueden tratarse respectivamente de los isómeros de alcoholes individuales correspondientes a los restos R citados previamente o de mezclas de distintos alcoholes con restos alquilo isoméricos con el mismo número de átomos de carbono y/o de mezclas de distintos alcoholes con distinto número de átomos de carbono. Los alcoholes o mezclas de alcoholes adecuados para la reacción con los ácidos bencenocarboxílicos se pueden preparar según todos los procedimientos conocidos por el especialista en la técnica. Procedimientos adecuados para la preparación de alcoholes o de etapas de procedimiento que se usan en la preparación de alcoholes son, por ejemplo:

- Hidroformilación con hidrogenación subsiguiente de los aldehídos formados, por ejemplo, como se da a conocer en los documentos WO 92/13818, DE-A 2 009 505, DE-A 199 24 339, EP-A 1 1 13 034, WO 00/63151, WO 99/25668, JP-A 1 160 928, JP-A 03 083 935, JP-A 2000/053803, EP-A 0 278 407, EP-A 1 178 029, FR-A 1 304 144, JP-A 30 44 340, JP-A 30 44 341, JP-A 30 44 342, JP-A 0 40 36 251, GB-A 721 540, DE-A 195 304 14, JP-A 2001/049029, US 2.781.396, US 3.094.564, FR-A 1 324 873, JP-A 0 816 9854, US 3.153.673, US 3.127.451, US 1.828.344, WO 2003/66642, WO 2003/18912, EP-A 0 424 767, WO 2002/68369, EP-A 0 366 089, JP-A 2001/002829, DE-A 100 35 617, DE-A 199 55 593, WO 2002/00580, EP-A 0 643 031, US 2.876.264, JP-A 2000/319444 y DE-A 100 32 580;
 - Hidrogenación de productos aldólicos, por ejemplo, como se da a conocer en los documentos DE-A 102 51 311, JP-A 05 194 761, US 3.272.873, DE-A 3 151 086, JP-A 2001/322959, WO 98/03462 y EP-A 0 603 630;
 - Hidratación de alquenos, por ejemplo, como se da a conocer en los documentos US 5.136.108, EP-A 0 325 144, EP-A 0 325 143, DE-A 100 50 627, US 4.982.022, GB-A 2,187,741, DE-A 36 28 008, US 3.277.191, JP-A 2000/191 566, DE-A 854 377, DE-A 38 01 275, DE-A 39 25 217, JP-A 06 321 828, JP-A 02 088 536, JP-A 06 287 156, JP-A 06 287 155, JP-A 54 141 712, JP-A 08 283 186, JP-A 09 263 558 y US 4.684.751;
 - Hidrogenación de ácidos carboxílicos y ésteres de ácido carboxílico, de forma particular ácidos grasos y ésteres de ácido graso, por ejemplo, como se da a conocer en los documentos US 5.463.143, US 5.475.159, WO 94/101 12, CA 2.314.690, WO 94/06738, JP-A 06 065 125 y US 3.361.832;
 - Hidrogenación de alcoholes insaturados o de compuestos de carbonilo, por ejemplo, como se da a conocer en los documentos EP-A 0 394 842, DE-A 1 269 605, WO 88/05767, FR-A 1.595.013, EP-A 0 326 674, BE-A 756 877, BE-A 757 561, DE-A 1 277 232, FR-A 1.499.041 y DE-A 1 276 620;
 - Hidrogenación de epóxidos, por ejemplo, como se da a conocer en los documentos FR-A 1.508.939, GB-A 879 803 y DE-A 1 078 106;
 - Procedimientos que comprenden un etapa de telomerización, por ejemplo, como se da a conocer en los documentos EP-A 0 330 999, DE-A 1 138 751, US 5.908.807, NE-6.603.884 y US 3.091.628;
 - Procedimientos que comprenden una etapa de isomerización, por ejemplo, como se da a conocer en el documento DE-A 42 28 887;
 - Hidrólisis de sulfatos, por ejemplo, como se da a conocer en el documento GB-A 1.165.309;
 - Reacción de dienos con aminas, por ejemplo, como se da a conocer en el documento DE-A 44 31 528;
 - Preparación enzimática de alcoholes, por ejemplo, como se da a conocer en el documento WO 93/24644;
 - Hidrogenación selectiva de dienos, por ejemplo, como se da a conocer en los documentos US 3.203.998, DE-A 21 41 186, GB-A 2.093.025, JP-A 02 129 24, JP-A 1 122 8468, DE-A 195 44 133, WO 94/00410, GB-A 2.260.136, DE-A 44 10 746 y JP-A 08 176 036;
 - Preparación de alcoholes a partir de nitrilos, por ejemplo, como se da a conocer en el documento EP-A 0 271 092;
 - Preparación de alcoholes mediante reacción de alquinos, por ejemplo, como se da a conocer en el documento RU 205 9597-C1; y
 - Hidrogenólisis de tetrahidropiranos sustituidos, por ejemplo, como se da a conocer en el documento GB 1.320.188.
- Al especialista en la técnica le son conocidos otros procedimientos para la preparación de alcoholes, que se pueden usar igualmente para la preparación de alcoholes o mezclas de alcoholes adecuados para la esterificación con ácidos bencenopolicarboxílicos. Son alcoholes usados preferiblemente –como se citó anteriormente– alcoholes que presentan restos alquilo C₁-C₂₀. De forma particular los alcoholes C₆-C₁₂ de cadena larga o mezclas de alcoholes que contienen estos alcoholes, se preparan con especial preferencia mediante hidroformilación catalítica (conocida también como oxorreacción) de olefinas y a continuación hidrogenación de los aldehídos formados. Procedimientos de hidroformilación adecuados son conocidos por el especialista en la técnica y se dan a conocer en los documentos citados previamente. Los alcoholes y mezclas de alcoholes que se dan a conocer en los documentos citados se pueden hacer reaccionar con los ácidos bencenopolicarboxílicos citados previamente dando los ésteres o bien mezclas de ésteres de alquilo de ácido bencenopolicarboxílico.
- Se dan a conocer por ejemplo en el documento GB-A 721 540 mezclas que contienen alcoholes C₈ y sus procedimientos de preparación, en el que se describe un procedimiento para la preparación de alcoholes de isoocitilo partiendo de hepteneno mediante hidroformilación y a continuación hidrogenación.

Se preparan preferiblemente alcoholes C_9 o mezclas que contienen alcoholes C_9 mediante dimerización de buteneno, hidroformilación de los octenos obtenidos y a continuación hidrogenación del aldehído C_9 obtenido. Se dan a conocer procedimientos adecuados y mezclas que contienen alcoholes C_9 , por ejemplo, en los documentos WO 1992/13818, DE-A 20 09 505, DE-A 199 24 339, EP-A 1 1 13 034, WO 2000/63151, WO 1999/25668, JP-A 1 160 928, JP-A 03 083 935, JP-A 2000/053803, EP-A 0 278 407 y EP-A 1 178 029.

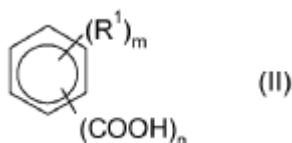
Se dan a conocer alcoholes C_{10} y mezclas que contienen estos alcoholes, por ejemplo, en los documentos WO 2003/66642, WO 2003/18912, EP-A 0 424 767, WO 2002/68369, EP-A 0 366 089 y JP-A 2001/002829. Se dan a conocer alcoholes C_{12} o mezclas que contienen alcoholes C_{12} , de forma particular trimetilnonanol, y un procedimiento para su preparación, por ejemplo, en el documento WO 98/03462. Se dan a conocer alcoholes C_{13} así como mezclas que contienen estos alcoholes, por ejemplo, en los documentos DE-A 100 32 580, DE-A 199 55 593 y WO 2002/00580.

Se usan con especial preferencia según la presente solicitud ésteres de dialquilo de los ácidos ciclohexanodicarboxílicos citados previamente, de forma particular ésteres de 1,2-, 1,3- ó 1,4-dialquilo y preferiblemente ésteres de 1,2-dialquilo. A este respecto se pueden usar ésteres de dialquilo en los que ambos grupos éster del éster de dialquilo portan los mismos restos alquilo, así como grupos éster en los que ambos grupos éster de éster de dialquilo portan distintos grupos alquilo. Ejemplos de ésteres de dialquilo mixtos y no mixtos de ácidos ciclohexanodicarboxílicos ya se han citado previamente. Adicionalmente es posible que los grupos alquilo de los ésteres de alquilo de ácido ciclohexanodicarboxílico presenten el mismo número de átomos de carbono, pero que sean de cadena lineal o presenten distintas ramificaciones y por tanto formen mezclas de isómeros. Tales mezclas de isómeros se pueden usar también si el número de carbonos de grupos alquilo de los ésteres de dialquilo es diferente. La proporción de distintos isómeros de grupos alquilo resulta en general de la composición de los alcoholes que se usan para la esterificación de ácidos bencenodicarboxílicos, que se hidrogenan tras la esterificación dando los ésteres de ácido ciclohexanodicarboxílico. Mezclas de alcoholes adecuadas ya se citaron previamente. En el sentido de la presente solicitud se entiende por tanto por restos alquilo de cadena lineal o ramificada con un número determinado de átomos de carbono además de los isómeros individuales respectivos mezclas de isómeros, cuya composición –como se citó previamente– resulta de la composición de los alcoholes usados para la esterificación de los ácidos bencenodicarboxílicos. Por restos alquilo de cadena lineal en el sentido de la presente solicitud se entiende exclusivamente restos alquilo de cadena lineal, pero también mezclas de restos alquilo que son sobre todo de cadena lineal.

Los restos alquilo R de ésteres de ácido ciclohexanocarboxílico son restos alquilo C_6 a C_{12} , usándose preferiblemente alcoholes C_6 a C_{12} , siendo el grado de ramificación (índice ISO) por lo general de 0,10 a 4, preferiblemente de 0,5 a 3, con especial preferencia de 0,8 a 2 y de forma particular de 1 a 1,5, es decir en general se trata los alcoholes respectivos de mezclas de distintos isómeros. Se usan con muy especial preferencia mezclas de alcoholes C_9 con un índice ISO de 1 a 1,5, de forma particular mezclas de nonanol con índice ISO de 1,25 o de 1,6. El índice ISO es una magnitud adimensional, que se determinó mediante cromatografía de gases.

Un objeto adicional son ésteres de ácido ciclohexanocarboxílico que se pueden preparar mediante un procedimiento que comprende las etapas de

a) esterificación de un ácido bencenopolicarboxílico de fórmula II



en la que

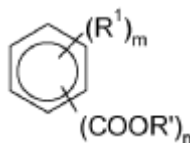
R^1 , m y n son como se definieron anteriormente, con uno o varios alcoholes de fórmula



en la que

R^1 significa alquilo C_6 - C_{12} , en donde los restos alquilo R' presentan grados de ramificación de 0,1 a 4, preferiblemente de 0,5 a 3, con especial preferencia de 0,8 a 2, con muy especial preferencia de 1 a 1,5 (índice ISO),

en donde se obtiene un éster de ácido bencenopolicarboxílico de fórmula III'



b) hidrogenación del éster de ácido bencenopolicarboxílico de fórmula III' dando un éster de ácido ciclohexanocarboxílico correspondiente.

Alcoholes $R'-OH$ preferidos, de forma particular mezclas de nonanol, son los alcoholes y mezclas de alcoholes previamente citados. Formas de realización preferidas de R^1 , m y n se citan previamente en relación a los ésteres de ácido ciclohexanocarboxílico según la fórmula I. Ejemplos preferidos de ésteres de ácido ciclohexanocarboxílico que se pueden usar de acuerdo con la invención son los siguientes compuestos:

éster (2-propilheptil)-n-octílico de ácido ciclohexano-1,2-dicarboxílico, éster n-decil-n-octílico de ácido ciclohexano-1,2-dicarboxílico, éster isodecil-n-octílico de ácido ciclohexano-1,2-dicarboxílico, éster n-undecil-n-octílico de ácido ciclohexano-1,2-dicarboxílico, éster isoundecil-n-octílico de ácido ciclohexano-1,2-dicarboxílico, éster n-docecil-n-octílico de ácido ciclohexano-1,2-dicarboxílico, éster isododecil-n-octílico de ácido ciclohexano-1,2-dicarboxílico, éster n-tridecil-n-octílico de ácido ciclohexano-1,2-dicarboxílico, éster isotridecil-n-octílico de ácido ciclohexano-1,2-dicarboxílico, éster (2-etilhexil)isooctílico de ácido ciclohexano-1,2-dicarboxílico, éster n-nonilisooctílico de ácido ciclohexano-1,2-dicarboxílico, éster isononilisooctílico de ácido ciclohexano-1,2-dicarboxílico, éster (2-propilheptil)isooctílico de ácido ciclohexano-1,2-dicarboxílico, éster n-decilisooctílico de ácido ciclohexano-1,2-dicarboxílico, éster isodecilisooctílico de ácido ciclohexano-1,2-dicarboxílico, éster n-undecilisooctílico de ácido ciclohexano-1,2-dicarboxílico, éster isoundecilisooctílico de ácido ciclohexano-1,2-dicarboxílico, éster n-docecilisooctílico de ácido ciclohexano-1,2-dicarboxílico, éster isododecilisooctílico de ácido ciclohexano-1,2-dicarboxílico, éster n-tridecilisooctílico de ácido ciclohexano-1,2-dicarboxílico, éster isotridecilisooctílico de ácido ciclohexano-1,2-dicarboxílico, éster n-nonil-(2-etilhexílico) de ácido ciclohexano-1,2-dicarboxílico, éster isononil-(2-etilhexílico) de ácido ciclohexano-1,2-dicarboxílico, éster (2-propilheptil)-(2-etilhexílico) de ácido ciclohexano-1,2-dicarboxílico, éster n-decil-(2-etilhexílico) de ácido ciclohexano-1,2-dicarboxílico, éster isodecil-(2-etilhexílico) de ácido ciclohexano-1,2-dicarboxílico, éster n-undecil-(2-etilhexílico) de ácido ciclohexano-1,2-dicarboxílico, éster isoundecil-(2-etilhexílico) de ácido ciclohexano-1,2-dicarboxílico, éster n-docecil-(2-etilhexílico) de ácido ciclohexano-1,2-dicarboxílico, éster iso-dodecil-(2-etilhexílico) de ácido ciclohexano-1,2-dicarboxílico, éster n-tridecil-(2-etilhexílico) de ácido ciclohexano-1,2-dicarboxílico, éster isotridecil-(2-etilhexílico) de ácido ciclohexano-1,2-dicarboxílico, éster isononil-n-nonílico de ácido ciclohexano-1,2-dicarboxílico, éster (2-propilheptil)-n-nonílico de ácido ciclohexano-1,2-dicarboxílico, éster n-decil-n-nonílico de ácido ciclohexano-1,2-dicarboxílico, éster isodecil-n-nonílico de ácido ciclohexano-1,2-dicarboxílico, éster n-undecil-n-nonílico de ácido ciclohexano-1,2-dicarboxílico, éster isoundecil-n-nonílico de ácido ciclohexano-1,2-dicarboxílico, éster n-docecil-n-nonílico de ácido ciclohexano-1,2-dicarboxílico, éster isododecil-n-nonílico de ácido ciclohexano-1,2-dicarboxílico, éster n-tridecil-n-nonílico de ácido ciclohexano-1,2-dicarboxílico, éster isotridecil-n-nonílico de ácido ciclohexano-1,2-dicarboxílico, éster (2-propilheptil)isononílico de ácido ciclohexano-1,2-dicarboxílico, éster n-decilisononílico de ácido ciclohexano-1,2-dicarboxílico, éster isodecilisononílico de ácido ciclohexano-1,2-dicarboxílico, éster n-undecilisononílico de ácido ciclohexano-1,2-dicarboxílico, éster isoundecilisononílico de ácido ciclohexano-1,2-dicarboxílico, éster isododecilisononílico de ácido ciclohexano-1,2-dicarboxílico, éster n-tridecilisononílico de ácido ciclohexano-1,2-dicarboxílico, éster isotridecilisononílico de ácido ciclohexano-1,2-dicarboxílico, éster n-decil-(2-propilheptílico) de ácido ciclohexano-1,2-dicarboxílico, éster isodecil-(2-propilheptílico) de ácido ciclohexano-1,2-dicarboxílico, éster n-undecil-(2-propilheptílico) de ácido ciclohexano-1,2-dicarboxílico, éster isoundecil-(2-propilheptílico) de ácido ciclohexano-1,2-dicarboxílico, éster isododecil-(2-propilheptílico) de ácido ciclohexano-1,2-dicarboxílico, éster n-tridecil-(2-propilheptílico) de ácido ciclohexano-1,2-dicarboxílico, éster isotridecil-(2-propilheptílico) de ácido ciclohexano-1,2-dicarboxílico, éster isodecil-n-decílico de ácido ciclohexano-1,2-dicarboxílico, éster n-undecil-n-decílico de ácido ciclohexano-1,2-dicarboxílico, éster isoundecil-n-decílico de ácido ciclohexano-1,2-dicarboxílico, éster n-docecil-n-decílico de ácido ciclohexano-1,2-dicarboxílico, éster isododecil-n-decílico de ácido ciclohexano-1,2-dicarboxílico, éster n-tridecil-n-decílico de ácido ciclohexano-1,2-dicarboxílico, éster isotridecil-n-decílico de ácido ciclohexano-1,2-dicarboxílico, éster n-undecilisodecílico de ácido ciclohexano-1,2-dicarboxílico, éster isoundecilisodecílico de ácido ciclohexano-1,2-dicarboxílico, éster n-docecilisodecílico de ácido ciclohexano-1,2-dicarboxílico, éster isododecilisodecílico de ácido ciclohexano-1,2-dicarboxílico, éster n-tridecilisodecílico de ácido ciclohexano-1,2-dicarboxílico, éster isotridecilisodecílico de ácido ciclohexano-1,2-dicarboxílico, éster isoundecil-n-undecílico de ácido ciclohexano-1,2-dicarboxílico, éster n-docecil-n-undecílico de ácido ciclohexano-1,2-dicarboxílico, éster isododecil-n-undecílico de ácido ciclohexano-1,2-dicarboxílico, éster n-tridecil-n-undecílico de ácido ciclohexano-1,2-dicarboxílico, éster isotridecil-n-undecílico de ácido ciclohexano-1,2-dicarboxílico, éster n-docecilisoundecílico de ácido ciclohexano-1,2-dicarboxílico, éster isododecilisoundecílico de ácido ciclohexano-1,2-dicarboxílico, éster n-tridecilisoundecílico de ácido ciclohexano-1,2-dicarboxílico, éster isotridecilisoundecílico de ácido ciclohexano-1,2-dicarboxílico, éster isoundecil-n-dodecílico de ácido ciclohexano-1,2-dicarboxílico, éster n-docecil-n-dodecílico de ácido ciclohexano-1,2-dicarboxílico, éster isododecil-n-dodecílico de ácido ciclohexano-1,2-dicarboxílico, éster n-tridecil-n-dodecílico de ácido ciclohexano-1,2-dicarboxílico, éster isotridecil-n-dodecílico de ácido ciclohexano-1,2-dicarboxílico, éster n-tridecilisododecílico de ácido ciclohexano-1,2-dicarboxílico, éster isotridecil-isododecílico de ácido ciclohexano-1,2-dicarboxílico, éster isotridecil-n-tridecílico de ácido ciclohexano-1,2-

[illegible]

ésteres mixtos de ácido ciclohexano-1,3-dicarboxílico con alcoholes C1 a C13, como por ejemplo, éster etilmetílico de ácido ciclohexano-1,3-dicarboxílico, éster n-propilmetílico de ácido ciclohexano-1,3-dicarboxílico, éster isopropilmetílico de ácido ciclohexano-1,3-dicarboxílico, éster n-butilmetílico de ácido ciclohexano-1,3-dicarboxílico, éster -terc-butilmetílico de ácido ciclohexano-1,3-dicarboxílico, éster isobutilmetílico de ácido ciclohexano-1,3-dicarboxílico, éster glicolmetílico de ácido ciclohexano-1,3-dicarboxílico, éster -hexilmetílico de ácido ciclohexano-1,3-dicarboxílico, éster isohexilmetílico de ácido ciclohexano-1,3-dicarboxílico, éster n-heptilmetílico de ácido ciclohexano-1,3-dicarboxílico, éster isoheptilmetílico de ácido ciclohexano-1,3-dicarboxílico, éster n-octilmetílico de ácido ciclohexano-1,3-dicarboxílico, éster isooctilmetílico de ácido ciclohexano-1,3-dicarboxílico, éster (2-etilhexil)metílico de ácido ciclohexano-1,3-dicarboxílico, éster n-nonilmetílico de ácido ciclohexano-1,3-dicarboxílico, éster isononilmetílico de ácido ciclohexano-1,3-dicarboxílico, éster (2-propilheptil)metílico de ácido ciclohexano-1,3-dicarboxílico, éster n-decilmetílico de ácido ciclohexano-1,3-dicarboxílico, éster isodecilmetílico de ácido ciclohexano-1,3-dicarboxílico, éster n-undecilmetílico de ácido ciclohexano-1,3-dicarboxílico, éster iso-undecilmetílico de ácido ciclohexano-1,3-dicarboxílico, éster n-docecilmetílico de ácido ciclohexano-1,3-dicarboxílico, éster isododecilmetílico de ácido ciclohexano-1,3-dicarboxílico, éster n-tridecilmetílico de ácido ciclohexano-1,3-dicarboxílico, éster isotridecilmetílico de ácido ciclohexano-1,3-dicarboxílico, éster n-propiletílico de ácido ciclohexano-1,3-dicarboxílico, éster isopropiletílico de ácido ciclohexano-1,3-dicarboxílico, éster n-butiletílico de ácido ciclohexano-1,3-dicarboxílico, éster terc-butiletílico de ácido ciclohexano-1,3-dicarboxílico, éster isobutiletílico de ácido ciclohexano-1,3-dicarboxílico, éster glicoletilítico de ácido ciclohexano-1,3-dicarboxílico, éster n-hexiletílico de ácido ciclohexano-1,3-dicarboxílico, éster isohexiletílico de ácido ciclohexano-1,3-dicarboxílico, éster n-heptiletílico de ácido

[illegible]

[illegible]

[illegible]

ciclohexano-1,3-dicarboxílico, éster n-tridecilisopentílico de ácido ciclohexano-1,3-dicarboxílico, éster isotridecilisopentílico de ciclohexano-1,3-dicarboxílico, éster metil-n-pentílico de ácido ciclohexano-1,3-dicarboxílico, éster etil-n-pentílico de ácido ciclohexano-1,3-dicarboxílico, éster n-propil-n-pentílico de ciclohexano-1,3-dicarboxílico, éster isopropil-n-pentílico de ácido ciclohexano-1,3-dicarboxílico, éster n-butil-n-pentílico de ácido ciclohexano-1,3-dicarboxílico, éster terc-butil-n-pentílico de ácido ciclohexano-1,3-dicarboxílico, éster isobutil-n-pentílico de ácido ciclohexano-1,3-dicarboxílico, éster glicol-n-pentílico de ácido ciclohexano-1,3-dicarboxílico, éster n-hexil-n-pentílico de ciclohexano-1,3-dicarboxílico, éster isohehil-n-pentílico de ácido ciclohexano-1,3-dicarboxílico, éster n-heptil-n-pentílico de ácido ciclohexano-1,3-dicarboxílico, éster isoheptil-n-pentílico de ácido ciclohexano-1,3-dicarboxílico, éster -n-octil-n-pentílico de ácido ciclohexano-1,3-dicarboxílico, éster isooctil-n-pentílico de ácido ciclohexano-1,3-dicarboxílico, éster (2-etilhehil)-n-pentílico de ácido ciclohexano-1,3-dicarboxílico, éster n-nonil-n-pentílico de ácido ciclohexano-1,3-dicarboxílico, éster isononil-n-pentílico de ácido ciclohexano-1,3-dicarboxílico, éster (2-propilheptil)-n-pentílico de ácido ciclohexano-1,3-dicarboxílico, éster n-decil-n-pentílico de ácido ciclohexano-1,3-dicarboxílico, éster isodecil-n-pentílico de ácido ciclohexano-1,3-dicarboxílico, éster n-undecil-n-pentílico de ácido ciclohexano-1,3-dicarboxílico, éster isoundecil-n-pentílico de ácido ciclohexano-1,3-dicarboxílico, éster n-docecil-n-pentílico de ácido ciclohexano-1,3-dicarboxílico, éster isododecil-n-pentílico de ciclohexano-1,3-dicarboxílico, éster n-tridecil-n-pentílico de ácido ciclohexano-1,3-dicarboxílico, éster isotridecil-n-pentílico de ácido ciclohexano-1,3-dicarboxílico;

[illegible]

[illegible]

[illegible]

[illegible]

ésteres alquílicos de ácido ciclohexano-1,3-dicarboxílico, como por ejemplo, éster monometílico de ácido ciclohexano-1,3-dicarboxílico, éster dimetílico de ácido ciclohexano-1,3-dicarboxílico, éster dietílico de ácido ciclohexano-1,3-dicarboxílico, éster di-n-propílico de ácido ciclohexano-1,3-dicarboxílico, éster di-n-butilico de ácido ciclohexano-1,3-dicarboxílico, éster di-terc-butilico de ácido ciclohexano-1,3-dicarboxílico, éster diisobutilico de ácido ciclohexano-1,3-dicarboxílico, éster monoglicólico de ácido ciclohexano-1,3-dicarboxílico, éster diglicólico de ácido ciclohexano-1,3-dicarboxílico, éster di-n-octílico de ácido ciclohexano-1,3-dicarboxílico, éster diisooctílico de ácido ciclohexano-1,3-dicarboxílico, éster di-2-etilhexílico de ácido ciclohexano-1,3-dicarboxílico, éster di-n-nonílico de ácido ciclohexano-1,3-dicarboxílico, éster diisononílico de ácido ciclohexano-1,3-dicarboxílico, éster di-n-decílico de ácido ciclohexano-1,3-dicarboxílico, éster diisodecílico de ácido ciclohexano-1,3-dicarboxílico, éster di-n-undecílico de ácido ciclohexano-1,3-dicarboxílico, éster diisododecílico de ácido ciclohexano-1,3-dicarboxílico, éster di-n-

undecílico de ácido ciclohexano-1,2,4,5-tetracarboxílico, éster diisododecílico de ácido ciclohexano-1,2,4,5-tetracarboxílico, éster di-n-octadecílico de ácido ciclohexano-1,2,4,5-tetracarboxílico, éster diisooctadecílico de ácido ciclohexano-1,2,4,5-tetracarboxílico, éster di-n-eicosílico de ácido ciclohexano-1,2,4,5-tetracarboxílico, éster monociclohexílico de ácido ciclohexano-1,2,4,5-tetracarboxílico, éster trimetílico de ácido ciclohexano-1,2,4,5-tetracarboxílico, éster trietilílico de ácido ciclohexano-1,2,4,5-tetracarboxílico, éster tri-n-propílico de ácido ciclohexano-1,2,4,5-tetracarboxílico, éster tri-n-butílico de ácido ciclohexano-1,2,4,5-tetracarboxílico, éster tri-terc-butílico de ácido ciclohexano-1,2,4,5-tetracarboxílico, éster triisobutílico de ácido ciclohexano-1,2,4,5-tetracarboxílico, éster triglicólico de ácido ciclohexano-1,2,4,5-tetracarboxílico, éster tri-n-octílico de ácido ciclohexano-1,2,4,5-tetracarboxílico, éster triisooctílico de ácido ciclohexano-1,2,4,5-tetracarboxílico, éster tri-2-etilhexílico de ácido ciclohexano-1,2,4,5-tetracarboxílico, éster tri-n-nonílico de ácido ciclohexano-1,2,4,5-tetracarboxílico, éster triisononílico de ácido ciclohexano-1,2,4,5-tetracarboxílico, éster tri-n-decílico de ácido ciclohexano-1,2,4,5-tetracarboxílico, éster triisodo-decílico de ácido ciclohexano-1,2,4,5-tetracarboxílico, éster tri-n-undecílico de ácido ciclohexano-1,2,4,5-tetracarboxílico, éster triisododecílico de ácido ciclohexano-1,2,4,5-tetracarboxílico, éster tri-n-octadecílico de ácido ciclohexano-1,2,4,5-tetracarboxílico, éster triisooctadecílico de ácido ciclohexano-1,2,4,5-tetracarboxílico, éster tri-n-eicosílico de ácido ciclohexano-1,2,4,5-tetracarboxílico, éster triciclohexílico de ácido ciclohexano-1,2,4,5-tetracarboxílico, así como éster tetrametílico de ácido ciclohexano-1,2,4,5-tetracarboxílico, éster tetraetilílico de ácido ciclohexano-1,2,4,5-tetracarboxílico, éster tetra-n-propílico de ácido ciclohexano-1,2,4,5-tetracarboxílico, éster tetra-n-butílico de ácido ciclohexano-1,2,4,5-tetracarboxílico, éster tetra-terc-butílico de ácido ciclohexano-1,2,4,5-tetracarboxílico, éster tetraisobutílico de ácido ciclohexano-1,2,4,5-tetracarboxílico, éster tetraglicólico de ácido ciclohexano-1,2,4,5-tetracarboxílico, éster tetra-n-octílico de ácido ciclohexano-1,2,4,5-tetracarboxílico, éster tetraisooctílico de ácido ciclohexano-1,2,4,5-tetracarboxílico, éster tetra-2-etilhexílico de ácido ciclohexano-1,2,4,5-tetracarboxílico, éster tetra-n-nonílico de ácido ciclohexano-1,2,4,5-tetracarboxílico, éster tetraisononílico de ácido ciclohexano-1,2,4,5-tetracarboxílico, éster tetra-n-decílico de ácido ciclohexano-1,2,4,5-tetracarboxílico, éster tetra-isodecílico de ácido ciclohexano-1,2,4,5-tetracarboxílico, éster tetraisododecílico de ácido ciclohexano-1,2,4,5-tetracarboxílico, éster tetra-n-undecílico de ácido ciclohexano-1,2,4,5-tetracarboxílico, éster tetra-n-octadecílico de ácido ciclohexano-1,2,4,5-tetracarboxílico, éster tetraisooctadecílico de ácido ciclohexano-1,2,4,5-tetracarboxílico, éster tetra-n-eicosílico de ácido ciclohexano-1,2,4,5-tetracarboxílico, éster tetraciclohexílico de ácido ciclohexano-1,2,4,5-tetracarboxílico, éster di-n-hexílico de ácido ciclohexano-1,2,4,5-tetracarboxílico, éster diisohexílico de ácido ciclohexano-1,2,4,5-tetracarboxílico, éster tri-n-hexílico de ácido ciclohexano-1,2,4,5-tetracarboxílico, éster triisohexílico de ácido ciclohexano-1,2,4,5-tetracarboxílico, éster di-n-heptílico de ácido ciclohexano-1,2,4,5-tetracarboxílico, éster diisohéptílico de ácido ciclohexano-1,2,4,5-tetracarboxílico, éster de ácido ciclohexano-1,2,4,5-tetracarboxílico tri-n-heptílico, éster triisohéptílico de ácido ciclohexano-1,2,4,5-tetracarboxílico, éster di-n-pentílico de ácido ciclohexano-1,2,4,5-tetracarboxílico, éster diisopentílico de ácido ciclohexano-1,2,4,5-tetracarboxílico, éster tri-n-pentílico de ácido ciclohexano-1,2,4,5-tetracarboxílico, éster triisopentílico de ácido ciclohexano-1,2,4,5-tetracarboxílico, éster di-n-tridecílico de ácido ciclohexano-1,2,4,5-tetracarboxílico, éster diisotridecílico de ácido ciclohexano-1,2,4,5-tetracarboxílico, éster di-n-dodecílico de ácido ciclohexano-1,2,4,5-tetracarboxílico, éster diisoundecílico de ácido ciclohexano-1,2,4,5-tetracarboxílico, éster tri-n-dodecílico de ácido ciclohexano-1,2,4,5-tetracarboxílico, éster triiso-undecílico de ácido ciclohexano-1,2,4,5-tetracarboxílico, éster triisopropílico de ácido ciclohexano-1,2,4,5-tetracarboxílico, éster tetra-n-hexílico de ácido ciclohexano-1,2,4,5-tetracarboxílico, éster tetra-isohexílico de ácido ciclohexano-1,2,4,5-tetracarboxílico, éster tetra-n-heptílico de ácido ciclohexano-1,2,4,5-tetracarboxílico, éster tetraisoheptílico de ácido ciclohexano-1,2,4,5-tetracarboxílico, éster tetra-n-pentílico de ácido ciclohexano-1,2,4,5-tetracarboxílico, éster tetraisopentílico de ácido ciclohexano-1,2,4,5-tetracarboxílico, éster tetra-n-tridecílico de ácido ciclohexano-1,2,4,5-tetracarboxílico, éster tetraisotridecílico de ácido ciclohexano-1,2,4,5-tetracarboxílico, éster tetra-n-dodecílico de ácido ciclohexano-1,2,4,5-tetracarboxílico, éster tetraisoundecílico de ácido ciclohexano-1,2,4,5-tetracarboxílico, éster tetraisopropílico de ácido ciclohexano-1,2,4,5-tetracarboxílico.

En el sentido de la presente invención son adecuados adicionalmente también los ésteres de ácido ciclohexano-1,2-dicarboxílico enumerados a continuación, que se dan a conocer en el documento WO 1999/32427:

50 Ésteres mixtos de ácido ciclohexano-1,2-dicarboxílico con alcoholes C_1 a C_{12} ;

éster di(isopentílico) de ácido ciclohexano-1,2-dicarboxílico que se puede obtener mediante hidrogenación de ftalato de di(isopentilo) con el número de registro Chemical Abstracts (en lo sucesivo: n° CAS) 84777-06-0;

éster di(isoheptílico) de ácido ciclohexano-1,2-dicarboxílico que se puede obtener mediante hidrogenación de ftalato de di(isoheptilo) con el n° CAS 71888-89-6;

55 éster di(isononílico) de ácido ciclohexano-1,2-dicarboxílico que se puede obtener mediante hidrogenación de un ftalato de di(isononilo) con el n° CAS 68515-48-0;

éster di(isononílico) de ácido ciclohexano-1,2-dicarboxílico que se puede obtener mediante hidrogenación de un ftalato de di(isononilo) con el n° CAS 28553-12-0, basado en n-buteno;

60 éster di(isononílico) de ácido ciclohexano-1,2-dicarboxílico que se puede obtener mediante hidrogenación de un ftalato de di(isononilo) con el n° CAS 28553-12-0 basado en isobuteno;

un éster de 1,2-di-C₉ de ácido ciclohexanodicarboxílico que se puede obtener mediante hidrogenación de un ftalato de di(nonilo) con el nº CAS 68515-46-8;

un éster di(isodecílico) de ácido ciclohexano-1,2-dicarboxílico que se puede obtener mediante hidrogenación de un ftalato de di(isodecilo) con el nº CAS 68515-49-1;

- 5 un éster de 1,2-di-C₇₋₁₁ de ácido ciclohexanodicarboxílico que se puede obtener mediante hidrogenación del éster de ácido ftálico correspondiente con el nº CAS 68515-42-4;

un éster de 1,2-di-C₇₋₁₁ de ácido ciclohexanodicarboxílico que se puede obtener mediante hidrogenación de los ftalatos de di-C₇₋₁₁ con los siguientes nº CAS 111381-89-6, 111381 90-9, 11138191-0, 68515-44-6, 68515-45-7 y 3648-20-2;

- 10 un éster de 1,2-di-C₉₋₁₁ de ácido ciclohexanodicarboxílico que se puede obtener mediante hidrogenación de un ftalato de di-C₉₋₁₁ con el nº CAS 98515-43-6;

un éster 1,2-di(isodecílico) de ácido ciclohexanodicarboxílico que se puede obtener mediante hidrogenación de un ftalato de di(isodecilo) que se compone principalmente de ftalato de di-(2-propilheptilo);

- 15 un éster de 1,2-di-C₇₋₉ de ácido ciclohexanodicarboxílico que se puede obtener mediante hidrogenación del éster de ácido ftálico correspondiente que presenta grupos éster de alquilo C₇₋₉ de cadena ramificada o lineales; ftalatos de utilidad correspondientes por ejemplo como productos de partida presentan los siguientes nº CAS:

ftalato de di-alquilo C_{7,9} con el nº CAS 111 381 -89-6;

ftalato de di-alquilo C₇ con el nº CAS 68515-44-6; y

ftalato de di-alquilo C₉ con el nº CAS 68515-45-7.

- 20 De acuerdo con la invención son también de utilidad productos de hidrogenación de ésteres mixtos de ácido ftálico con alcoholes C10 y C12 como los que se describen en el documento DE-A 100 32 580.7. Adicionalmente son de valorar como adecuados en el sentido de la presente invención también los productos de hidrogenación de ésteres de ácido bencenocarboxílico que se obtienen comercialmente con los nombres comerciales Jayflex DINP (nº CAS 68515-48-0), Jayflex DI DP (nº CAS 68515-49-1), Palatinol 9-P, Vestinol 9 (nº CAS 28553-12-0), TOTM-I (nº CAS 3319-31 -1), Linplast 68-TM, Palatinol N (nº CAS 28553-12-0), Jayflex DHP (nº CAS 68515-50-4), Jayflex DIOP (nº CAS 27554-26-3), Jayflex UDP (nº CAS 68515-47-9), Jayflex DIUP (nº CAS 85507-79-5), Jayflex DTDP (nº CAS 68515-47-9), Jayflex L9P (nº CAS 68515-45-7), Jayflex L911 P (nº CAS 68515-43-5), Jayflex L1 1 P (nº CAS 3648-20-2), Witamol 110 (nº CAS 90193-91 -2), Witamol 118 (ftalato de di-n-alquilo C₈-C₁₀), Unimoll BB (nº CAS 85-68-7), Linplast 1012 BP (nº CAS 90193-92-3), Linplast 13 XP (nº CAS 27253-26-5), Linplast 610 P (nº CAS 68515-51 -5), Linplast 68 FP (nº CAS 68648-93-1) y Linplast 812 HP (nº CAS 70693-30-0), Palatinol AH (nº CAS 1 17-81 -7), Palatinol 711 (nº CAS 68515-42-4), Palatinol 911 (nº CAS 68515-43-5), Palatinol 11 (nº CAS 3648-20-2), Palatinol Z (nº CAS 26761-40-0) y Palatinol DIPP (nº CAS 84777-06-0).

- 35 Se prefieren ésteres de dialquilo de ácido 1,2-ciclohexanodicarboxílico. Como grupos éster R se prefieren grupos alquilo de cadena lineal o ramificada con 1 a 12 átomos de C o mezclas de los grupos alquilo citados. Como grupos éster R son especialmente preferidos grupos alquilo de cadena lineal o ramificada con 6 a 12 átomos de C o mezclas de los grupos alquilo citados. Como grupo éster R son muy especialmente preferidos grupos alquilo con 9 átomos de C.

En una configuración preferida de la invención el éster de ácido ciclohexanocarboxílico (I) se trata de al menos un éster de dialquilo de ácido ciclohexanodicarboxílico.

- 40 En una forma de realización especialmente preferida adicional de la invención el éster de ácido ciclohexanocarboxílico (I) se trata de al menos un éster diisononílico del ácido 1,2-ciclohexanodicarboxílico.

El éster diisononílico de ácido 1,2-ciclohexanodicarboxílico usado se puede caracterizar más detalladamente en relación al componente alcohol con uso de las siguientes medidas:

Procedimiento: CG capilar

- 45 Equipo: cromatógrafo de gases capilar con inyector automático de muestras, sistema de inyección con divisor de flujo/sin divisor de flujo (*split/splitless*) y detector de ionización por llama (FID)

Productos químicos: - MSTFA (N-metil-N-trimetilsililtrifluoroacetamida)
- Comparación para determinación de tiempos de retención

- 50 Preparación de muestras: 3 gotas de muestra se mantienen en 1 ml de MSTFA y durante 60 minutos a 80° C

ES 2 522 843 T3

Condiciones de CG: columna capilar: Ultra-1

- Longitud: 50 m

- Diámetro interior: 0,25 mm

- Espesor de película: 0,1 micrómetros

5

Gas portador: helio

Pre-presión de columna: 200 psi constante

Divisor de flujo: 80 ml/min

Lavado de septo: 3 ml/min

Temperatura de horno: 120° C, 25 min isotérmico

10

Temperatura de inyección: 250° C

Temperatura de detector: 250° C (FID)

Volumen de inyección: 0,5 microlitros

La forma de proceder en el cálculo del índice iso se muestra en la siguiente tabla:

Componente	Nombre	Ramificación	Proporción en Fl. %	Índice
1	2-Etil-2-metilhexanol-1	2	1,00	0,0200
2	2-Etil-4-metilhexanol-1	2	1,00	0,0200
3	2-Etil-4-metilhexanol-1	2	1,00	0,0200
4	2-Propil-3-metilpentanol-1	2	1,00	0,0200
5	2-Propil-hexanol-1	1	1,00	0,0100
6	2,5-Dimetilheptanol-1	2	1,00	0,0200
7	2,5-Dimetilheptanol-1	2	1,00	0,0200
8	2,3,4-Trimetilhexanol-1	3	1,00	0,0300
9	2-Etilheptanol-1	1	1,00	0,0100
10	3-Etil-4-metilhexanol-1	2	82,00	1,6400
11	3-Etilheptanol-1	1	1,00	0,0100
12	2-Metiloctanol-1	1	1,00	0,0100
13	4,5-Dimetilheptanol-1	2	1,00	0,0200
14	4,5-Dimetilheptanol-1	2	1,00	0,0200
15	4-Metiloctanol-1	1	1,00	0,0100
15a	7-Metiloctanol-1	1	1,00	0,0000
16	6-Metiloctanol-1	1	1,00	0,0100
17	Nonanol-1	0	1,00	0,0000
18	Componentes desconocidos	2	1,00	0,0200
			Índice ISO	1,9200

- Los alcoholes C₅ a C₁₃ se preparan según el procedimiento citado previamente. Para la preparación de ésteres de ácido ciclohexanocarboxílico en los que R es 9 se usa con especial preferencia una mezcla de nonanol en la que de 0 a 20% en peso, preferiblemente de 0,5 a 18% en peso, con especial preferencia de 6 a 16% en peso de la mezcla de nonanol no presenta ramificación alguna, de 5 a 90% en peso, preferiblemente de 10 a 80% en peso, con especial preferencia de 45 a 75% en peso, presenta una ramificación, de 5 a 70% en peso, preferiblemente de 10 a 60% en peso, con especial preferencia de 15 a 35% en peso presentan dos ramificaciones, de 0 a 10% en peso, preferiblemente de 0 a 8% en peso, con especial preferencia de 0 a 4% en peso presentan tres ramificaciones y de 0 a 40% en peso, preferiblemente de 0,1 a 30% en peso, con especial preferencia de 0,5 a 6,5% en peso son otros componentes. Por otros componentes se entiende por lo general nonanoles con más de tres ramificaciones, decanoles o octanoles, resultando la suma de los componentes citados 100% en peso.
- Una forma de realización especialmente preferida de una mezcla de nonanol que se usa para la preparación de derivados de ácido ciclohexanocarboxílico usados preferiblemente, presenta la siguiente composición;
- de 1,73 a 3,73% en peso, preferiblemente de 1,93 a 3,53% en peso, con especial preferencia de 2,23 a 3,23% en peso 3-etil-6-metil-hexanol;
 - de 0,38 a 1,38% en peso, preferiblemente de 0,48 a 1,28% en peso, con especial preferencia de 0,58 a 1,18% en peso 2,6-dimetilheptanol;
 - de 2,78 a 4,78% en peso, preferiblemente de 2,98 a 4,58% en peso, con especial preferencia de 3,28 a 4,28% en peso 3,5-dimetilheptanol;
 - de 6,30 a 16,30% en peso, preferiblemente de 7,30 a 15,30% en peso, con especial preferencia de 8,30 a 14,30% en peso 3,6-dimetilheptanol;
 - de 5,74 a 11,74% en peso, preferiblemente de 6,24 a 11,24% en peso, con especial preferencia de 6,74 a 10,74% en peso 4,6-dimetilheptanol;
 - de 1,64 a 3,64% en peso, preferiblemente de 1,84 a 3,44% en peso, con especial preferencia de 2,14 a 3,14% en peso 3,4,5-trimetilhexanol;
 - de 1,47 a 5,47% en peso, preferiblemente de 1,97 a 4,97% en peso, con especial preferencia de 2,47 a 4,47% en peso 3,4,5-trimetilhexanol, 3-metil-4-etilhexanol y 3-etil-4-metilhexanol;
 - de 4,00 a 10,00% en peso, preferiblemente de 4,50 a 9,50% en peso, con especial preferencia de 5,00 a 9,00% en peso 3,4-dimetilheptanol;
 - de 0,99 a 2,99% en peso, preferiblemente de 1,19 a 2,79% en peso, con especial preferencia de 1,49 a 2,49% en peso 4-etil-5-metilhexanol y 3-etilheptanol;
 - de 2,45 a 8,45% en peso, preferiblemente de 2,95 a 7,95% en peso, con especial preferencia de 3,45 a 7,45% en peso 4,5-dimetilheptanol y 3-metiloctanol;
 - de 1,21 a 5,21% en peso, preferiblemente de 1,71 a 4,71% en peso, con especial preferencia de 2,21 a 4,21% en peso 4,5-dimetilheptanol;
 - de 1,55 a 5,55% en peso, preferiblemente de 2,05 a 5,05% en peso, con especial preferencia de 2,55 a 4,55% en peso 5,6-dimetilheptanol;
 - de 1,63 a 3,63% en peso, preferiblemente de 1,83 a 3,43% en peso, con especial preferencia de 2,13 a 3,13% en peso 4-metiloctanol;
 - de 0,98 a 2,98% en peso, preferiblemente de 1,18 a 2,78% en peso, con especial preferencia de 1,48 a 2,48% en peso 5-metiloctanol;
 - de 0,70 a 2,70% en peso, preferiblemente de 0,90 a 2,50% en peso, con especial preferencia de 1,20 a 2,20% en peso 3,6,6-trimetilhexanol;
 - de 1,96 a 3,96% en peso, preferiblemente de 2,16 a 3,76% en peso, con especial preferencia de 2,46 a 3,46% en peso 7-metiloctanol;
 - de 1,24 a 3,24% en peso, preferiblemente de 1,44 a 3,04% en peso, con especial preferencia de 1,74 a 2,74% en peso 6-metiloctanol;
 - de 0,1 a 3% en peso, preferiblemente de 0,2 a 2% en peso, con especial preferencia de 0,3 a 1% en peso n-nonanol;

- de 25 a 35% en peso, preferiblemente de 28 a 33% en peso, con especial preferencia de 29 a 32% en peso de otros alcoholes con 9 y 10 átomos de carbono; en donde la suma total de los componentes citados da el 100% en peso.

5 Una forma de realización adicional especialmente preferida de una mezcla de nonanol que se usa para la preparación de derivados de ácido ciclohexanocarboxílico usados preferiblemente, presenta la siguiente composición:

- de 6,0 a 16,0% en peso, preferiblemente de 7,0 a 15,0% en peso, con especial preferencia de 8,0 a 14,0% en peso n-nonanol;

10 - de 12,8 a 28,8% en peso, preferiblemente de 14,8 a 26,8% en peso, con especial preferencia de 15,8 a 25,8% en peso 6-metiloctanol;

- de 12,5 a 28,8% en peso, preferiblemente de 14,5 a 26,5% en peso, con especial preferencia de 15,5 a 25,5% en peso 4-metiloctanol;

- de 3,3 a 7,3% en peso, preferiblemente de 3,8 a 6,8% en peso, con especial preferencia de 4,3 a 6,3% en peso 2-metiloctanol;

15 - de 5,7 a 11,7% en peso, preferiblemente de 6,3 a 11,3% en peso, con especial preferencia de 6,7 a 10,7% en peso 3-etilheptanol;

- de 1,9 a 3,9% en peso, preferiblemente de 2,1 a 3,7% en peso, con especial preferencia de 2,4 a 3,4% en peso 2-etilheptanol;

20 - de 1,7 a 3,7% en peso, preferiblemente de 1,9 a 3,5% en peso, con especial preferencia de 2,2 a 3,2% en peso 2-propilhexanol;

- de 3,2 a 9,2% en peso, preferiblemente de 3,7 a 8,7% en peso, con especial preferencia de 4,2 a 8,2% en peso 3,5-dimetilheptanol;

- de 6,0 a 16,0% en peso, preferiblemente de 7,0 a 15,0% en peso, con especial preferencia de 8,0 a 14,0% en peso 2,5-dimetilheptanol;

25 - de 1,8 a 3,8% en peso, preferiblemente de 2,0 a 3,6% en peso, con especial preferencia de 2,3 a 3,3% en peso 2,3-dimetilheptanol;

- de 0,6 a 2,6% en peso, preferiblemente de 0,8 a 2,4% en peso, con especial preferencia de 1,1 a 2,1% en peso 3-etil-4-metilhexanol;

30 - de 2,0 a 4,0% en peso, preferiblemente de 2,2 a 3,8% en peso, con especial preferencia de 2,5 a 3,5% en peso 2-etil-4-metilhexanol;

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

en donde la suma total de los componentes citados da el 100% en peso.

35 Adicionalmente a los ésteres de ácido ciclohexanocarboxílico de fórmula (I) se pueden usar como otros componentes en las composiciones de polímero de acuerdo con la invención también plastificantes conocidos (por ejemplo, en una cantidad de 0,05 a 3% en peso). Ejemplos típicos son los siguientes compuestos:

Ácidos bencenopolicarboxílicos y sus derivados como por ejemplo:

40 tereftalatos de monometilo, tereftalatos de dimetilo, tereftalatos de dietilo, tereftalatos de di-n-propilo, tereftalatos de di-n-butilo, tereftalatos de di-terc-butilo, tereftalatos de diisobutilo, ésteres monoglicólicos del ácido tereftálico, ésteres diglicólicos del ácido tereftálico, tereftalatos de di-n-octilo, tereftalatos de diisooctilo, tereftalatos de mono-2-etilhexilo, tereftalatos de di-2-etilhexilo, tereftalatos de di-n-nonilo, tereftalatos de diisononilo, tereftalatos de di-n-decilo, tereftalatos de di-n-undecilo, tereftalatos de diisodecilo, tereftalatos de diisododecilo, tereftalatos de di-n-octadecilo, tereftalatos de diisooctadecilo, tereftalatos de di-n-eicosilo, tereftalatos de monociclohexilo y/o tereftalatos de diciticlohexilo.

45 Ésteres de ácido ftálico como, por ejemplo:

ftalatos de monometilo, ftalatos de dimetilo, ftalatos de dietilo, ftalatos de di-n-propilo, ftalatos de di-n-butilo, ftalatos de di-terc-butilo, ftalatos de diisobutilo, ésteres monoglicólicos de ácido ftálico, ésteres diglicólicos de ácido ftálico, ftalatos de di-n-octilo, ftalatos de diisooctilo, ftalatos de di-2-etilhexilo, ftalatos de di-n-nonilo, ftalatos de diisononilo, ftalatos de di-n-decilo, ftalatos de diisodecilo, ftalatos de di-n-undecilo, ftalatos de diisododecilo, ftalatos de di-n-

octadecilo, ftalatos de diisooctadecilo, ftalatos de di-n-eicosilo, ftalatos de monociclohexilo, ftalatos de díciclohexilo; isoftalatos e alquilo como isoftalatos de monometilo, isoftalatos de dimetilo, isoftalatos de dietilo, isoftalatos de di-n-propilo, isoftalatos de di-n-butilo, isoftalatos de di-terc- butilo, isoftalatos de diisobutilo, ésteres monoglicólicos del ácido isoftálico, ésteres diglicólicos del ácido isoftálico, isoftalatos de di-n-octilo, isoftalatos de diisooctilo, isoftalatos de di-2-etilhexilo, isoftalatos de di-n-nonilo, isoftalatos de diisononilo, isoftalatos de di-n-decilo, isoftalatos de diisodecilo, isoftalatos de di-n-undecilo, isoftalatos de diisododecilo, isoftalatos de di-n-octadecilo, isoftalatos de diisooctadecilo, isoftalatos de di-n-eicosilo, isoftalatos de monociclohexilo y/o isoftalatos de díciclohexilo.

Plastificantes comerciales como:

Palatinol(R) AH (ftalatos de di-(2-etilhexilo); Palatinol(R) AH L (ftalatos de di-(2-etil- hexilo); Palatinol(R) C (ftalatos de dibutilo); Palatinol(R) IC (ftalatos de diisobutilo); Palatinol(R) N (ftalatos de diisononilo); Palatinol(R) Z (ftalatos de diisodecilo) Palatinol(R) 10-P (ftalatos de di-(2-propilheptilo); Palatinol(R) 711 P (ftalatos de heptilundecilo); Palatinol(R) 911 (ftalatos de nonilundecilo); Palatinol(R) 11 P-E (ftalatos de diundecilo); Palatinol(R) M (ftalatos de dimetilo); Palatinol(R) A (ftalatos de dietilo); Palatinol(R) A (R) (ftalatos de dietilo); y Palatinol(R) K (ftalatos de dibutilglicol). Son ejemplos adicionales los adipatos que se pueden adquirir comercialmente como: Plastomoll(R) DOA (adipatos de di-(2-etilhexilo)) y Plastomoll(R) DNA (adipatos de diisononilo).

La invención se aclara más detalladamente con los siguientes ejemplos:

Ejemplo 1: preparación de éster de ácido diisononilciclohexanodicarboxílico

a) (Dimerización de buteno):

La dimerización de buteno se llevó a cabo en continuo en un reactor adiabático constituido por dos reactores parciales (longitud: respectivamente 4 m, diámetro: respectivamente 80 cm) con enfriamiento intermedio a 3000 kPa (30 bar). Como producto de uso se usó un Raffinat II con la siguiente composición:

i-butano: 2% en peso

n-butano: 10% en peso

i-buteno: 2% en peso

buteno-1: 32% en peso

buteno-2-trans: 37% en peso

buteno-2-cis: 17% en peso

Como catalizador sirvió un material según el documento DE 4 339 713 constituido por 50% en peso de NiO, 12,5% en peso de TiO₂, 33,5% en peso SiO₂ y 4% en peso de Al₂O₃ en forma de comprimidos de 5x5 mm. La reacción se llevó a cabo con una carga de 0,375 kg de Raffinat II/I de catalizador/h, un retorno C₄/Raffinat II de 3, una temperatura de entrada en el primer reactor parcial de 38° C y una temperatura de entrada en el segundo reactor parcial de 60° C. La conversión referida al buteno contenido en el Raffinat II se encontraba en 83,1%; la selectividad respecto a los octenos deseados era de 83,3%. Mediante destilación fraccionada de las descargas del reactor se separó la fracción de octeno del Raffinat II que no había reaccionado y de los componentes de alto punto de ebullición.

b) (Hidroformilación de la mezcla de octeno y subsiguiente hidrogenación):

Se hicieron reaccionar 750 g de la mezcla de octeno preparada en la etapa de procedimiento 1 en discontinuo en un autoclave con 0,13% en peso de dicobaltatooctacarbonilo CO₂(CO)₈ como catalizador con adición de 75 g de agua a 185° C y a una presión de gas de síntesis de 28000 kPa (280 bar) en una relación de mezcla de H₂ a CO de 60/40 durante 5 horas. El consumo de gas de síntesis que se aprecia por una caída de la presión en el autoclave se compensó por postcompresión. Tras la descompresión del autoclave se liberó la descarga de reacción del catalizador de cobalto por oxidación con 10% en peso de ácido acético mediante introducción de aire y se hidrogenó la fase de producto orgánica con níquel Raney a 125° C y una presión de hidrógeno de 28000 kPa durante 10 horas. Mediante destilación fraccionada de la descarga de reacción se separó la fracción de isononanol de las parafinas C₈ y de los componentes de alto punto de ebullición.

c) (Esterificación de la fracción de isononanol):

En la tercera etapa del procedimiento se hicieron reaccionar 865,74 g de la fracción de isononanol obtenida en la etapa de procedimiento 2 (exceso del 20% en relación a anhídrido de ácido ftálico) con 370,30 g de anhídrido de ácido ftálico y 0,42 g de titanato de isopropilbutilo como catalizador en un autoclave de 2 l con burbujeo de N₂ (10 l/h) a una velocidad de agitación de 500 rev/min y una temperatura de reacción de 230° C. El agua de reacción formada se separó de forma continua con la corriente de N₂ de la mezcla de reacción. El tiempo de reacción fue de 180 min. A continuación se separó por destilación el exceso de isononanol a un vacío de 5 kPa (50 mbar).

Se neutralizaron 1000 g del ftalato de diisononilo bruto con 150 ml de sosa cáustica al 0,5% mediante agitación durante 10 minutos a 80° C. Se formó una mezcla de dos fases con una fase orgánica superior y una fase acuosa inferior (lejía residual con catalizador hidrolizado). Se separó la fase acuosa y se lavó la fase orgánica dos veces con 200 ml de H₂O. Para la purificación adicional se evaporó el ftalato de diisononilo neutralizado y se lavó con vapor de agua a 180° C y 5 kPa (50 mbar) de vacío durante 2 h. El ftalato de diisononilo purificado se secó luego durante 30 minutos a 150° C/5 kPa (50 mbar) mediante introducción de una corriente de N₂ (2 l/h), a continuación se agitó con carbón activo durante 5 minutos y se separó por filtración con succión a través de una placa filtrante con coadyuvante de filtración Supra-Theorit 5 (temperatura 80° C).

El ftalato de diisononilo así obtenido posee una densidad de 0,973 g/cm³, una viscosidad de 73,0 mPa·s, un índice de refracción n_D^{20} de 1,4853, un índice de ácido de 0,03 mg KOH/g, un contenido de agua de 0,03% y una pureza según CG de 99,83 %.

d1) (Hidrogenación del éster):

Se embebió un soporte de óxido de aluminio meso-/macroporoso en forma de extruidos de 4 mm, que poseía una superficie BET de 238 m²/g y un volumen de poro de 0,45 ml/g, en una solución de nitrato de rutenio (III) acuosa, que presentaba una concentración de 0,8% en peso. 0,15 ml/g (aproximadamente 33% del volumen total) de los poros del soporte tenían un diámetro en el intervalo de 50 nm a 10.000 nm y 0,30 ml/g (aproximadamente 67% del volumen total de poros) de los poros del soporte presentaban un diámetro de poros en el intervalo de 2 a 50 nm. El volumen de solución absorbido durante el embebido del soporte correspondía a este respecto a casi el volumen de poroso del soporte usado.

A continuación se secó el soporte embebido con la solución de nitrato de rutenio (III) a 120° C y se activó (redujo) a 200° C en una corriente de agua. El catalizador así preparado contenía 0,5% en peso de rutenio, referido al peso del catalizador. Una instalación de operación continua constituido por dos reactores tubulares conectados sucesivamente (reactor principal 160 ml, $d_{\text{interior}} = 12 \text{ mm}$ $l = 1400 \text{ mm}$ y post-reactor de 100 ml, $d_{\text{interior}} = 12 \text{ mm}$, $l = 1000 \text{ mm}$) se rellenó con el catalizador descrito en el ejemplo de preparación (reactor principal 71,5 g, post-reactor 45,2 g). El reactor principal se operó en modo de escurrimiento, con recirculación (caudal 12 m/h), el reactor en paso directo en modo de depósito. El éster de ácido ftálico preparado en la etapa de procedimiento 3 se bombeó con hidrógeno puro a una temperatura media de 128° C al reactor principal y de 128° C al post-reactor y a una presión de 20000 kPa (200 bar) por la cascada de reactores (caudal 66 g/h).

La carga de catalizador en el reactor principal fue de 0,6 kg de éster de ácido ftálico / $l_{\text{cat}} \cdot h$. El análisis por cromatografía de gases de la salida de reacción mostró que se hizo reaccionar el éster de ácido ftálico hasta > 99,9%. El éster de ácido ciclohexanodicarboxílico correspondiente se pudo obtener con una selectividad de 99,1%. El éster de ácido ftálico preparado en la etapa de procedimiento 3 pudo detectarse con 26 ppm en la descarga. Como subproductos se pudieron detectar aproximadamente 0,9% de compuestos volátiles (componentes con un punto de ebullición más bajo que el del éster de ácido ciclohexanodicarboxílico). El éster de ácido ciclohexanodicarboxílico se obtuvo como mezcla de isómeros cis y trans en relación de 92:8. Se pudo envasar o también se pudo usar directamente.

d) 50 g de un soporte de óxido de aluminio meso/macroporoso en forma de extruidos de 4 mm, que poseían una superficie BET de 238 m²/g y un volumen de poros de 0,45 ml/g, se embebieron con una solución de nitrosilnitrato de rutenio (III) como sigue.

Se distribuyeron 2,51 g de solución de nitrosilnitrato de rutenio (III) con una concentración de 0,8% en peso de rutenio en dos porciones de igual tamaño y se diluyó cada porción respectivamente con agua destilada hasta un volumen de 16 ml. Se embebió el soporte de óxido de aluminio meso/macroporoso en primer lugar con la primera mitad de la solución de nitrosilnitrato de rutenio (III). Se secó el soporte embebido a 120° C durante 16 h. Después de este protocolo se realizó la segunda etapa de embebido de forma análoga. El catalizador seco se redujo en la estufa tubular giratoria a 200° C durante 2 h en una corriente de agua y a continuación se pasivó con una mezcla de 5% de aire en nitrógeno durante 60 minutos. El catalizador así preparado contenía 0,5% en peso de rutenio, referido al peso del catalizador.

Se rellena una instalación de operación en continuo constituida por dos reactores tubulares conectados sucesivamente (reactor principal 160 ml, $d_{\text{interior}} = 12 \text{ mm}$ $l = 1400 \text{ mm}$ y post-reactor de 100 ml, $d_{\text{interior}} = 12 \text{ mm}$, $l = 1000 \text{ mm}$) con el catalizador descrito en el ejemplo de preparación (reactor principal 71,5 g, post-reactor 45,2 g). El reactor principal se operó en modo de escurrimiento con recirculación (carga de líquido 12 m/h), el post-reactor en paso directo en modo de depósito. El éster de ácido ftálico preparado en la etapa de procedimiento 3 se bombeó con hidrógeno puro a una temperatura media de 128° C al reactor principal y de 128° C al post-reactor y a una presión de 20000 kPa (200 bar) por la cascada de reactores (caudal 66 g/h). La carga de catalizador en el reactor principal fue de 0,6 kg de éster de ácido ftálico/ $l_{\text{cat}} \cdot h$. El análisis por cromatografía de la descarga de la reacción mostró que el éster de ácido ftálico había reaccionado hasta > 99,9%. Se pudo obtener el éster de ácido ciclohexanodicarboxílico correspondiente con una selectividad de 99,3%. El éster de ácido ftálico preparado en la etapa de procedimiento 3 se pudo detectar con 20 ppm en la descarga. Como subproductos se pudieron detectar aproximadamente 0,7% de compuestos volátiles (componentes con un punto de ebullición más bajo que el del éster de ácido

ciclohexanodicarboxílico). El éster de ácido ciclohexanodicarboxílico se obtuvo como mezcla de isómeros cis y trans en relación de 91:9.

d3) Se dispusieron 50 kg de soporte de SiO₂ del tipo D11-10 (fabricante: BASF SE, Ludwigshafen, Alemania) en forma de hebras de 3 mm con una absorción de agua de 0,95 ml/g y una superficie BET de 135 m²/g en un tambor de impregnación y se embebió a 96% en peso de absorción de agua. La solución de impregnación acuosa contenía 0,176 kg de Ru como acetato de Ru(III) (fabricante: Unicore; 4,34% en peso de Ru). El catalizador embebido se secó inmovilizado a una temperatura de estufa de 145° C hasta una humedad residual de 1%. La reducción se realizó en hidrógeno (aproximadamente 75% de H₂ en N₂, en donde el N₂ se usó como corriente de lavado; 1,5 Nm³/h de H₂, 0,5 Nm³/h de N₂) con una carga movida a 300° C y un tiempo de residencia de 90 minutos.

La pasivación se realizó en aire diluido (aire en N₂). La adición de aire se reguló de modo que la temperatura del catalizador permaneciese por debajo de 30° C. El catalizador así preparado contenía 0,31% de Ru. Una instalación de operación en continuo constituida por dos reactores tubulares contactados sucesivamente (reactor principal de 160 ml, d_{interior} = 12 mm, l = 1400 mm y post-reactor 100 ml, d_{interior} = 12 mm, l = 1000 mm) se rellenó con el catalizador descrito en el ejemplo de preparación (reactor principal 71,5 g, post-reactor 45,2 g). El reactor principal se operó en modo de escurrimiento con recirculación (carga de líquido 12 m/h), el post-reactor en paso directo en modo de depósito. El éster de ácido ftálico preparado en la etapa de procedimiento 3 se bombeó con hidrógeno puro a una temperatura media de 128° C al reactor principal y de 128° C al post-reactor y a una presión de 20000 kPa (200 bar) por la cascada de reactores (caudal 66 g/h). La carga de catalizador en el reactor principal fue de 0,6 kg de éster de ácido ftálico/l_{cat} h. El análisis por cromatografía de la descarga de la reacción mostró que el éster de ácido ftálico había reaccionado hasta > 99,9%. Se pudo obtener el éster de ácido ciclohexanodicarboxílico correspondiente con una selectividad de 99,5%. El éster de ácido ftálico preparado en la etapa de procedimiento 3 se pudo detectar con 10 ppm en la descarga. Como subproductos se pudieron detectar aproximadamente 0,5% de compuestos volátiles (componentes con un punto de ebullición más bajo que el del éster de ácido ciclohexanodicarboxílico). El éster de ácido ciclohexanodicarboxílico se obtuvo como mezcla de isómeros cis y trans en relación de 93:7.

Ejemplo 2: procedimiento para la polimerización en suspensión de estireno:

En 19,9 kg de estireno se disuelven 10 g de peróxido de dibenzoílo, 55 g de peróxido de dicumilo y 20 g de Polywachs 2000 Prills. Además se añaden 20 g del plastificante respectivo, bien aceite blanco W70 (fabricante: Wintershall, ejemplo 1b) o Hexamoll Dinch (fabricante: BASF, ejemplo 1a), (0,1% en peso referido al estireno). Se incorpora la fase orgánica a 17,7 l de agua completamente desmineralizada en un tanque agitado de 50 l. La fase acuosa contiene 37,8 g de pirofosfato de sodio (compañía Giuliani) y 70,9 g de sulfato de magnesio (sal amarga) (compañía Kali und Salz). Se calienta la suspensión en el periodo de 2 horas hasta 115° C y a continuación en el transcurso de 2 horas a 123° C. 1,5 horas tras alcanzar 80° C se dosifican 1,6 g de emulsionante K30 (fabricante: Bayer AG). Después de una hora más se dosifican 1,1 kg de pentano (agente expansivo de la compañía Haltermann / fabricante: Exxon). Finalmente se polimeriza a una temperatura final de 139° C. Las perlas de poliestireno que contienen agente expansivo obtenidas se separan por decantación, se secan del agua interior y se recubren dado el caso con un recubrimiento de EPS convencional (de 0,2 a 0,4% de una mezcla de mono-, di-, triestearatos de glicerina y ácido silícico).

Los índices de viscosidad de los polimerizados desgasificados se determinaron mediante un viscosímetro capilar (viscosímetro Mikro-Ubbelohde) mediante medida de una solución de los polímeros en tolueno (véase la norma DIN). El índice de viscosidad (IV) es a este respecto el cociente del IV-1 relativo y de la concentración de la solución medida. El índice de viscosidad es una magnitud proporcional al peso molecular. Resultan los siguientes valores medidos para los dos poliestirenos preparados con los aditivos aceite blanco W70 o Hexamoll Dinch:

Aditivo		Hexamoll Dinch	Aceite blanco
Ejemplo		1a	1a
Índice de viscosidad	[cm ³ /g]	88,8	89,8

Tanto el peso molecular medio como también la polidispersidad de los polímeros obtenidos con adición de Hexamoll Dinch no se diferencian de los del ensayo de referencia con aceite blanco. Por tanto se puede confirmar que el aditivo Hexamoll Dinch no interviene alterando la polimerización. En ambos casos se obtuvo un Mw de aproximadamente 250000 g/mol y una polidispersidad de aproximadamente 2,4.

Ejemplo 3: expansibilidad de la composición de polímero de estireno

Para poder valorar la expansibilidad del gránulo de poliestireno que contiene agente expansivo se preespuma la composición de polímero sin presión en el siguiente equipo:

Stork GmbH, Regelungstechnik u. Apparatebau

Constituido por cajas de espuma con alimentación de vapor por dos series de boquillas

Condensador para puentes de ventilación y derivación de condensado

Control por dos cronómetros FESTO (minutos y segundos)

5 Dos conectores para servicio simultáneo y un desconector

2 estufas con conmutador de posición y cierre (para inicio de tiempo y reset)

Interruptor de emergencia

Presión interior: 1 kPa (0,01 bar)

Presión de vapor: 400 kPa (4 bar)

10 Presión de aire de control: 400 kPa (4 bar)

Tras distintos tiempos de residencia en la pre-espumación se determinan las densidades aparentes de la composición de polímero espumada. A este respecto la composición de polímero preparada con el aditivo Hexamoll Dinch muestra un comportamiento de expansión sobresaliente: después de 6 minutos de tiempo de residencia en preespumación se pueden obtener densidades aparentes en torno a 28 g/l. Por el contrario se puede preespumar la composición de polímero con el aditivo aceite blanco después de este tiempo solo hasta una densidad de 33 g/l.

La tabla siguiente muestra los resultados como curva de espuma.

	Ejemplo 1a	Ejemplo 1b
Aditivo	0,1% de Hexamoll Dinch	0,1% de aceite blanco
Tiempo de residencia en pre-espumación	Densidad aparente [g/l]	
2	36,8	44,5
4	30,6	37,4
6	28,3	33,8
8	26,9	34
10	26,9	30,6
12	27	29,4
14	27,4	29,7

Ejemplo 4: análisis de la mecánica de composiciones de polímero de estireno

20 Las composiciones de polímero que contienen agente expansivo obtenidos (gránulos) se espuman según un procedimiento habitual dando partículas de espuma y a continuación se procesan dando cuerpos de espuma. A este respecto se obtienen espumas en el intervalo de densidad entre 16 y 23 g/l. Los cuerpos de espuma se ensayaron en lo que respecta a la mecánica de flexión (según la norma EN 12089 para ensayo de flexión; procedimiento B) y a la resistencia a la presión con 10% de compresión (según la norma en 826 para ensayos de presión). A este respecto la espuma, preparada con uso del aditivo Hexamoll Dinch, presenta con una densidad de

25 aproximadamente 18 g/l una resistencia a la flexión en torno a 25% mejor y con una densidad de aproximadamente 20 g/l incluso una resistencia a la flexión en torno a 40% mejor que la espuma preparada con uso del aditivo aceite blanco.

La resistencia a la presión mejora claramente con la sustitución del aditivo aceite blanco por el aditivo Hexamoll Dinch.

30 **Ejemplo 5:** (preparación de un cuerpo de espuma de una composición de EPS con contenido en pentano bajo)

Los gránulos de poliestireno que contienen agente expansivo obtenidos en el ejemplo 2 se espuman según el procedimiento habitual dando partículas de espuma y a continuación se procesan dando cuerpos de espuma. A este respecto se obtienen espumas en el intervalo de densidad entre 16 y 23 g/l. Los cuerpos de espuma se ensayaron

en lo que respecta a la mecánica de flexión y a la resistencia a la presión con 10% de compresión (véase metódica anteriormente citada).

A este respecto la espuma, preparada con uso del aditivo Hexamoll Dinch, presenta con una densidad de aproximadamente 18 g/l y a aproximadamente 20 g/l mejores propiedades mecánicas:

5

Tabla 4

Plastificante		Hexamoll Dinch		Aceite blanco	
Densidad	[g/l]	17,8	22,5	16,7	19,5
Trabajo de flexión	[Nm]	2,43	3,14	1,8	1,87
Resistencia a la flexión	[kPa]	224,7	309,2	179,8	219,2
Resistencia a la presión	[kPa]	98,3	139,9	79,5	100,7

Ejemplo 6 (preparación de una composición de EPS con agente ignífugo)

En un reactor de 1000 l se disuelven 534 kg de estireno así como 288 g de peróxido de dibenzoilo, 2,64 kg de peróxido de dicumilo, 3,50 kg de hexabromociclododecano y 3,5 kg de Ceridust (cera PE). El plastificante respectivo, bien aceite blanco W 70 o bien Hexamoll Dinch se disuelve a continuación en la fase de estireno. La fase orgánica se incorpora en 477 l de agua completamente demineralizada en un tanque agitado de 1000 l. La fase acuosa contiene 47,7 kg de pirofosfato de sodio y 1,96 kg de sulfato de magnesio heptahidratado (sal amarga). Se calienta la suspensión en el periodo de 1,75 horas a 104° C y a continuación en 5,5 horas a 136° C. Se dosifican 1,8 horas tras alcanzar 80° C 90,9 g de solución de emulsionante K30 al 40% (Bayer AG). Después de una hora más se dosifican 42,2 kg de pentano. Finalmente se polimeriza a una temperatura final de 136° C. Las perlas de poliestireno que contienen agente expansivo obtenidas se separan por decantación, se secan del agua interior y se recubren con un recubrimiento de EPS convencional (de 0,2 a 0,4% de una mezcla de mono-, di-, triestearatos de glicerina y ácido silícico).

Se ensayaron las siguientes cantidades de plastificantes en EPS:

Ejemplo	Hexamoll Dinch [ppm]	Aceite blanco W70 [ppm]	Índice de viscosidad [cm ³ /g]	Monómero residual [ppm]
6a	0	0	73,8	930
6b	1000	0	74,8	920
6c	0	1000	73,8	1000
6d	2000	0	75,4	950
6e	0	2000	74,2	920
6f	3000	0	74,5	940
6g	0	3000	74,7	970

20

El aditivo especial Hexamoll Dinch se puede usar muy bien como alternativa al aceite blanco en una composición de EPS convencional con agentes ignífugos. A este respecto no interviene alterando la polimerización. Las propiedades como el índice de viscosidad (proporcional al peso molecular) y los monómeros residuales permanecen comparables a las formulaciones correspondientes preparadas con el aditivo aceite blanco.

Los cuerpos de espuma que se prepararon a partir de los polimerizados de estireno expandibles descritos, muestran en el caso en el que se usó 1000 ppm de Hexamoll Dinch como plastificante, una mayor resistencia a la flexión frente a los ejemplos con 1000 ppm de aceite blanco y los ejemplos sin plastificante.

El efecto positivo observado sobre la resistencia a la flexión es especialmente remarcado a presiones de espumación de aproximadamente 100 kPa (1,0 bar) y a densidades de aproximadamente 30 g/l.

Ejemplo 7 (preparación de una composición de EPS con agente ignífugo y reactivo de ramificación)

30

En un reactor de 40 l se disuelven 21,5 kg de estireno así como 6 g de peróxido de dibenzoilo, 100 g de peróxido de dicumilo, 105 g de hexabromociclododecano y 15 de Polywachs 2000 Prills (cera PE). Además se incorpora dimetacrilato de 1,4-butanodiol (como reactivo de ramificación).

- 5 Se disuelve a continuación Hexamoll Dinch en la fase de estireno. Se incorpora la fase orgánica en 19,1 l de agua completamente desmineralizada en un tanque agitado de 40 l. La fase acuosa contiene 34,0 g de pirofosfato de sodio y 63 g de sulfato de magnesio heptahidratado (sal amarga).

- 10 Se calienta la suspensión en el transcurso de 2,45 horas a 105° C y a continuación durante 4,2 horas hasta 126° C. 1,4 horas tras alcanzar 80° C se dosifican 3,1 g de solución de emulsionante K30 al 40% (Bayer AG). Tras otros 100 minutos se dosifican 7,7 kg de pentano. Finalmente se polimeriza a una temperatura final de 126° C. Las perlas de poliestireno que contienen agente expansivo obtenidas se separan por decantación, se secan del agua interior y se recubren con un recubrimiento de EPS convencional (de 0,2 a 0,4% de una mezcla de mono-, di-, triestearatos de glicerina y ácido silícico).

Se ensayaron las siguientes composiciones de polímero de estireno:

Ejemplo	Hexamoll Dinch [ppm]	Metacrilato de butanodiol [ppm]	Índice de viscosidad [cm ³ /g]	Mw [g/mol]	Monómero residual [ppm]
7a	3500	250	97,9	320000	860
7b	5000	250	98,8	320000	1000
7c	3500	400	108,6	460000	960
7d	5000	400	111,9	470000	890

- 15 La viscosidad de las composiciones de polímero de estireno se mide mediante viscosímetro Mikro-Ubbelohde, capilar Mikro-Ubbelohde y termostato (25° C; en tolueno). Para la calibración sirve tolueno puro (índice de viscosidad: 68,8 cm³/g).

- 20 El uso de una combinación del aditivo Hexamoll Dinch y un reactivo de ramificación en la polimerización conduce a una expansibilidad claramente mejorada de la composición frente a una formulación patrón sin Hexamoll Dinch y sin reactivo de ramificación (metacrilato de butanodiol).

Ejemplo 8: (preparación de una composición de EPS con agente ignífugo y reactivo de ramificación en el reactor de 1000 l)

Se disuelven en 593 kg de estireno 302 g de peróxido de dibenzoilo, 2,97 g de peróxido de dicumilo, 3,97 kg de hexabromociclododecano y 587 g de Ceridust (cera PE).

- 25 Además se incorporan 250 ppm de metacrilato de butanodiol como reactivo de ramificación. Se disuelven a continuación 2000 ppm de Hexamoll Dinch en una fase de estireno. Se incorpora la fase orgánica en 536 l de agua completamente desmineralizada en un tanque agitado de 1000 l. La fase acuosa contiene 1,15 kg de pirofosfato de sodio y 2,15 kg de sulfato de magnesio heptahidratado (sal amarga).

- 30 Se calienta la suspensión en el transcurso de 1,83 horas a 107° C y a continuación durante 3,4 horas hasta 134° C. 1,4 horas tras alcanzar 80° C se dosifican 103 g de solución de emulsionante K30 al 40% (Bayer AG). Después de otros 60 minutos se dosifican 34,1 kg de pentano. Finalmente se polimeriza a una temperatura final de 134° C.

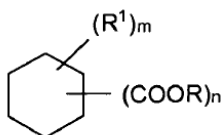
Las perlas de poliestireno que contienen agente expansivo obtenidas se separan por decantación, se secan del agua interior y se recubren con un recubrimiento de EPS convencional (de 0,2 a 0,4% de una mezcla de mono-, di-, triestearatos de glicerina y ácido silícico).

- 35 Los cuerpos de espuma que se prepararon a partir de estos polimerizados expandibles muestran en el intervalo de densidad entre 11 y 13 g/l en comparación con la formulación de referencia una resistencia a la presión alta.

REIVINDICACIONES

1. Composición que contiene al menos un componente de polímero de estireno expandible (S) y al menos un éster de ácido ciclohexanocarboxílico así como dado el caso otros componentes.

5 2. Composición según la reivindicación 1, caracterizado porque la composición contiene de 100 ppm a 10,0% en peso de al menos de un éster de ácido ciclohexanocarboxílico de fórmula (I),



(I)

en la que

R^1 significa alquilo C_1-C_{10} o cicloalquilo C_3-C_8 ;

m significa 0, 1, 2 ó 3;

10 n significa 2, 3 ó 4;

R significa alquilo C_1-C_{30} .

15 3. Composición según una de las reivindicaciones 1 ó 2, caracterizada porque la composición contiene al menos 50% en peso de un polímero de estireno (S) que está constituido por al menos 80 por ciento de monómeros de estireno, y porque la composición contiene además de 100 ppm hasta 5,0% en peso de al menos un éster de ácido ciclohexanocarboxílico de fórmula (I), en la que;

R^1 significa alquilo C_1-C_{10} ;

m significa 0, 1 ó 2;

n significa 2 ó 3;

R significa alquilo C_6-C_{12} .

20 4. Composición según una de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizada porque la composición contiene al menos 80% en peso de un polímero de estireno (S) que está constituido por al menos 95 por ciento de monómeros de estireno, y porque la composición contiene además de 150 ppm hasta 3,0% en peso de al menos un éster de ácido ciclohexanocarboxílico de fórmula (I), en la que;

R^1 significa alquilo C_1-C_{10} ;

25 m significa 0 ó 1;

n significa 2 ó 3;

R significa alquilo C_6-C_{12} .

30 5. Composición según una de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizada porque la composición contiene al menos 90% en peso de un homopolímero de estireno (S), y porque la composición contiene además de 150 ppm hasta 3,0% en peso de al menos un éster de ácido ciclohexanocarboxílico de fórmula (I), en la que:

R^1 significa alquilo C_1-C_{10} ;

m significa 0 ó 1;

n significa 2 ó 3;

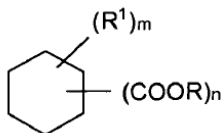
R significa alquilo C_6-C_{12} .

35 y porque la composición contiene dado el caso hasta 8% en peso de uno o varios componentes adicionales.

6. Composición según una de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizada porque la composición contiene al menos 90% en peso de un homopolímero de estireno (S), y porque la composición contiene además de 150 ppm hasta 3,0% en peso de al menos un éster de ácido ciclohexanocarboxílico de fórmula (I), en la que m significa 0, n es 2

y R significa alquilo C₈-C₁₀, y porque la composición contiene de 0,1 a 8% en peso de uno o varios componentes adicionales.

7. Procedimiento para la preparación de composiciones de polímero de estireno expandible, en el que en la polimerización de los monómeros de estireno y dado el caso otros monómeros se usa al menos un éster de ácido ciclohexanocarboxílico de fórmula general (I),



(I)

en la que

R¹ significa alquilo C₁-C₁₀ o cicloalquilo C₃-C₈;

m significa 0, 1, 2 ó 3;

n significa 2, 3 ó 4;

R significa alquilo C₁-C₃₀,

preferiblemente alquilo C₁-C₂₀, de forma particular alquilo C₆-C₁₂, de forma particular alquilo C₈-C₁₀.

8. Procedimiento para la preparación de composiciones de polímero de estireno expandible según la reivindicación 7, caracterizado porque en la polimerización se considera el uso de los siguientes componentes, en donde los % en peso se refieren a la cantidad total de todos los componentes orgánicos.

(A) de 10 ppm a 10% en peso de al menos un éster de ácido ciclohexanocarboxílico,

(B) al menos 50% en peso de monómeros de estireno y

(C) dado el caso hasta 8% en peso de otros componentes.

9. Procedimiento para la preparación de composiciones de polímero de estireno expandibles según una de las reivindicaciones 7 u 8, caracterizado porque el éster de ácido ciclohexanocarboxílico se trata al menos de un éster diisoonílico de ácido 1,2-ciclohexano-dicarboxílico.

10. Procedimiento para la preparación de composiciones de polímero de estireno expandible según una de las reivindicaciones 7 a 9, caracterizado porque como componentes adicionales se usa al menos un componente seleccionado del grupo constituido por agentes expansivos, agentes ignífugos, sinergistas de ignifugidad, coadyuvantes de reticulación, iniciadores y grafito.

11. Procedimiento para la preparación de una espuma, en el que se espuma una composición según una de las reivindicaciones 1 a 7.

12. Espuma que se puede preparar mediante espumación de una composición según una de las reivindicaciones 1 a 7.

13. Espuma preparada mediante espumación térmica de una composición según una de las reivindicaciones 1 a 6, presentando esta una densidad de 8,0 a 200 g/l, de forma particular de 10 a 50 g/l.

14. Uso de una espuma según una de las reivindicaciones 12 ó 13 para el aislamiento térmico, para el aislamiento térmico de máquinas y electrodomésticos, como pieza de moldeo o como material para envase.

15. Uso de un éster de ácido ciclohexanocarboxílico de fórmula (I) para la preparación de composiciones de polímero de estireno expandibles.