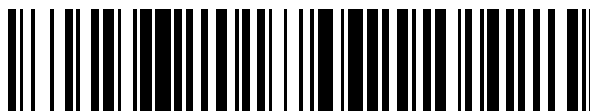


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 539 816**

51 Int. Cl.:

C07C 69/78 (2006.01)

C08K 5/101 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **11.04.2003 E 03008409 (9)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **01.04.2015 EP 1354867**

54 Título: **Éster isonónico del ácido benzoico y su uso**

30 Prioridad:

18.04.2002 DE 10217186

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

06.07.2015

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**GRASS, MICHAEL, DR. y
KOCH, JÜRGEN**

74 Agente/Representante:

LEHMANN NOVO, María Isabel

Observaciones :

Véase nota informativa (Remarks) en el folleto original publicado por la Oficina Europea de Patentes

ES 2 539 816 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

Éster isononílico del ácido benzoico y su uso

5 La invención se refiere a benzoatos de nonilo isómeros, a un procedimiento para su preparación, a sus mezclas con ésteres alquílicos del ácido ftálico, ésteres alquílicos del ácido adípico o ésteres alquílicos del ácido ciclohexanodicarboxílico, así como al uso de estas mezclas.

10 Poli(cloruro de vinilo) (PVC) pertenece a los polímeros industrialmente más importantes. Encuentra múltiples aplicaciones tanto como PVC duro como también como PVC blando.

15 Para la creación de un PVC blando se añaden al PVC plastificantes, encontrando uso, en un número predominante de los casos, ésteres del ácido ftálico, en particular ftalato de di-2-etilhexilo (DEHP), ftalato de diisononilo (DINP) y ftalato de diisododecilo (DIDP). Con una longitud creciente de la cadena de los ésteres aumentan las temperaturas de disolución o bien de gelificación y, por consiguiente, las temperaturas de elaboración del PVC blando. Las temperaturas de elaboración pueden reducirse de nuevo mediante la adición de los denominados gelificadores rápidos tales como, por ejemplo, los ftalatos de cadena corta, ftalato de dibutilo (DBP), ftalato de diisobutilo (DIBP), ftalato de bencilbutilo (BBP) o ftalato de diisoheptilo (DIHP). Junto a los ftalatos de cadena corta, también pueden emplearse para el mismo fin ésteres del ácido dibenzoico tales como dibenzoatos de dipropilenglicol o similares.

20 Estos gelificadores rápidos muestran a menudo la propiedad de conducir con el tiempo a un fuerte aumento de la viscosidad en plastisoles de PVC, debido a su elevado poder de solvatación. Esto debe compensarse en muchos casos de nuevo mediante la adición de agentes reductores de la viscosidad (a menudo costosos).

25 En la preparación de plastisoles de PVC se requiere, por norma general, una baja viscosidad y una temperatura de gelificación lo más baja posible. Además de ello, se desea una elevada estabilidad al almacenamiento (escaso aumento de la viscosidad con el tiempo) del plastisol.

30 Una viscosidad elevada sería desventajosa en el caso de la elaboración mecánica del plastisol; una temperatura de gelificación demasiado elevada conduciría a decoloraciones debidas a la solvatación térmica.

35 Plastificantes que tanto reducen significativamente la temperatura de gelificación en una formulación como mantienen la viscosidad del plastisol, incluso después de un tiempo de almacenamiento durante varios días, a un valor bajo, son hasta ahora apenas conocidos. Recientemente, se presentó benzoato de 2-etilhexilo como un producto que podría cumplir estos requisitos [Bohnert, Stanhope, J. Vinyl Addit. Technol. (2000), 6(3), 146-149].

No obstante, este compuesto tiene una presión de vapor relativamente elevada, lo cual conduce a menudo a pérdidas no aceptables durante la elaboración.

40 En el documento DE 19 62 500 se da a conocer el uso de una mezcla de ésteres de cadena larga de los ácidos benzoico y ftálico para la preparación de plastisoles. Para la preparación de los ésteres del ácido benzoico se emplea preferiblemente 3,5,5-trimetilhexanol; no se proporcionan datos precisos sobre los diésteres del ácido ftálico a emplear.

45 El uso de ftalatos con grupos éster que presentan 1 - 8 átomos de carbono se continúa limitando cada vez más por motivos toxicológicos. Ésteres con cadenas laterales de alquilo largas son clasificados ciertamente de forma toxicológicamente favorable, pero presentan propiedades de elaboración peores.

Los sistemas plastificantes antes mencionados presentan en PVC todavía un potencial de mejora en sus propiedades de gelificación, en la flexibilidad frente al frío y en la estabilidad al almacenamiento.

50 Por lo tanto, existía la misión de encontrar nuevos plastificantes para materiales sintéticos tales como, p. ej., para PVC, que tengan una base de materia prima económica y que presenten propiedades plastificantes equivalentes o mejoradas tales como, por ejemplo, una capacidad de flexibilización en frío mejora y una menor volatilidad a un bajo nivel de viscosidad de los plastisoles correspondientes.

55 Se ha encontrado ahora que ésteres isononílicos del ácido benzoico solos o en mezcla con ésteres del ácido ftálico y/o ésteres dialquílicos del ácido adípico y/o ésteres del ácido ciclohexildicarboxílico presentan los perfiles técnicos de aplicación deseados.

Objeto de la presente invención son, por lo tanto, mezclas de ésteres isononílicos del ácido benzoico isómeros, en donde los alcoholes nonílicos obtenidos mediante saponificación de los ésteres isononílicos del ácido benzoico isómeros contienen menos de 10% en moles de 3,5,5-trimetilhexanol.

5 Otros objetos de la presente invención son procedimientos para la preparación de mezclas de ésteres isononílicos del ácido benzoico isómeros mediante esterificación de ácido benzoico con alcoholes nonílicos que contienen menos de 10% en moles de 3,5,5-trimetilhexanol, o bien mediante transesterificación de uno o varios ésteres alquílicos del ácido benzoico, en donde sus radicales alquilo contienen 1-8 átomos de carbono con alcoholes nonílicos que contienen menos de 10% en moles de 3,5,5-trimetilhexanol.

10 La saponificación de los ésteres del ácido benzoico o bien de los ésteres adicionales, mencionados todavía en lo que sigue, puede tener lugar según métodos habituales mediante reacción con medios alcalinos (véase, p. ej., Ullmann's Enzyklopädie der Technischen Chemie, 5ª Ed. A 10, págs. 254-260).

15 Los alcoholes nonílicos empleados para la preparación de las mezclas de acuerdo con la invención son, por norma general, mezclas de isómeros y a menudo se denominan isononanoles. Las mezclas de acuerdo con la invención o bien los alcoholes nonílicos empleados en el procedimiento de acuerdo con la invención presentan una elevada linealidad que se caracteriza por una proporción de menos de 10% en moles (0-10), preferiblemente menos de 5 (0-5)% en moles, de manera particularmente preferida menos de 2 (0-2)% en moles de 3,5,5-trimetilhexanol. Estos
20 datos se refieren a todas las mezclas mencionadas en lo que sigue. Mezclas de este tipo se pueden adquirir en el comercio bajo los números CAS 27458-94-2, 68515-81-1, 68527-05-9 ó 68526-84-1.

“Número CAS” significa número de registro de Chemical Abstracts. Las distribuciones de isómeros de los radicales nonilo pueden determinarse con los métodos de medición habituales y familiares para el experto en la materia
25 tales como espectroscopía RMN, espectroscopía CG o CG/MS.

Los benzoatos de nonilo de acuerdo con la invención pueden utilizarse como reductores de la viscosidad y plastificantes de rápida gelificación y se distinguen con respecto a sistemas conocidos en la modificación de materiales sintéticos tales como PVC, por una combinación muy ventajosa a base de una baja volatilidad, buena
30 capacidad de gelificación, buena flexibilización en frío y escaso aumento de las viscosidades en plastisoles. En una variante del procedimiento, se transesterifican uno o varios ésteres alquílicos del ácido benzoico, preferiblemente éster metílico del ácido benzoico, éster etílico del ácido benzoico, éster propílico del ácido benzoico, éster isobutílico del ácido benzoico, éster amílico del ácido benzoico y/o éster butílico del ácido benzoico.

35 Preferiblemente, para la preparación de los benzoatos de isononilo de acuerdo con la invención así como de los ftalatos y/o adipatos de nonilo y/o ésteres del ácido ciclohexildicarboxílico utilizados se emplean mezclas de nonanol técnicas, es decir, mezclas de los alcoholes isómeros, denominados en el texto que sigue isononanol o mezcla de isononanoles.

40 La distribución de isómeros de estas mezclas se determina mediante el tipo de preparación del alcohol nonílico (isononanol) utilizado.

El isononanol se prepara mediante hidroformilación de octenos, que se crean de nuevo de distinta forma. Como
45 materia prima para ello, sirven por lo general, corrientes C₄ técnicas que contienen, en principio, todas las olefinas C₄ isómeras junto a los butanos saturados y, eventualmente, impurezas tales como olefinas C₃ y C₅ y compuestos acetilénicos. Mediante la oligomerización de esta mezcla de olefinas se obtienen predominantemente mezclas de octenos isómeras junto a oligómeros superiores tales como mezclas de olefinas C₁₂ y C₁₆.

50 Estas mezclas de octenos se hidroformilan para formar los correspondientes aldehídos y, a continuación, se hidrogenan para formar el alcohol.

La composición, es decir, la distribución de isómeros de las mezclas de nonanol técnicas depende del material de
55 partida y del proceso de oligomerización e hidroformilación. Para la preparación de los ésteres de acuerdo con la invención pueden emplearse todas estas mezclas. Mezclas de nonanol preferidas son aquellas que se obtuvieron mediante hidroformilación de mezclas de olefinas C₈, obtenidas mediante oligomerización de butenos esencialmente lineales en catalizadores con soporte de níquel (p. ej., proceso OCTOL), en presencia de compuestos de cobalto no modificados y subsiguiente hidrogenación de la mezcla de hidroformilación

descatalizada. En este caso, la proporción de isobuteno en la sustancia de partida, referido al contenido total en buteno, asciende a menos de 5% en peso, preferiblemente a menos de 3% en peso, de manera particularmente preferida a menos de 1% en peso. Con ello se consigue que la proporción de isómeros de nonanol más intensamente ramificados, entre otros también del 3,5,5-trimetilhexanol, que se ha manifestado como poco ventajoso, sea reducida claramente. Mezclas de acuerdo con la invención contienen, por lo tanto, menos de 10, preferiblemente menos de 5, de manera particularmente preferida menos de 3, en particular menos de 1% en peso de ésteres del 3,5,5-trimetilhexanol. Estos datos se refieren a las mezclas de alcoholes que resultarían de la saponificación de las mezclas de ésteres de acuerdo con la invención.

También son objeto de la presente invención mezclas de ésteres alquílicos del ácido benzoico, cuya mezcla de alcoholes obtenible mediante saponificación corresponde a los alcoholes con los números CAS 68551-09-7, 91994-92-2, 68526-83-0, 66455-17-2, 68551-08-6, 85631-14-7 ó 97552-90-4.

En este caso se trata de mezclas de alcoholes que, junto a los alcoholes isononílicos mencionados, contienen también alcoholes con 7 a 15 átomos de carbono (conforme a la definición CAS).

Además, son objeto de la presente invención mezclas a base de los ésteres isononílicos del ácido benzoico, preferiblemente los ésteres isononílicos del ácido benzoico arriba mencionados con en cada caso ésteres dialquílicos del ácido ftálico, preferiblemente éster diisononílico del ácido ftálico, o con ésteres dialquílicos del ácido adípico, preferiblemente los ésteres diisononílicos del ácido adípico o con ésteres alquílicos del ácido ciclohexanodicarboxílico, preferiblemente el éster diisononílico del ácido ciclohexanodicarboxílico.

Estas mezclas de acuerdo con la invención pueden definirse como sigue:

a) mezclas que contienen 1-99% en peso de ésteres isononílicos del ácido benzoico isómeros, en donde los alcoholes nonílicos obtenidos mediante saponificación contienen menos de 10% en moles de 3,5,5-trimetilhexanol, y 1-99% en peso de ésteres dialquílicos del ácido ftálico, conteniendo sus radicales alquilo 4 a 13 átomos de carbono.

Ésteres del ácido ftálico preferidos son éster diisononílico del ácido ftálico. Particularmente, los isononanoles obtenidos mediante saponificación de los ésteres diisononílicos del ácido ftálico contienen menos de 10% en moles de 3,5,5-trimetilhexanol.

b) Mezclas que contienen 1-99% en peso de ésteres isononílicos del ácido benzoico isómeros, en donde los alcoholes nonílicos obtenidos mediante saponificación, contienen menos de 10% en moles de 3,5,5-trimetilhexanol y 1-99% en peso de ésteres alquílicos del ácido adípico, en donde sus radicales alquilo contienen 4 a 13 átomos de carbono.

Un éster alquílico del ácido adípico preferido es éster diisononílico del ácido adípico. De manera particularmente preferida, los isononanoles obtenidos mediante saponificación de los ésteres diisononílicos del ácido adípico contienen menos de 10% en moles de 3,5,5-trimetilhexanol.

c) Mezclas que contienen 1-99% en peso de ésteres isononílicos del ácido benzoico isómeros, en donde los alcoholes nonílicos obtenidos mediante saponificación contienen menos de 10% en moles de 3,5,5-trimetilhexanol y 1-99% en peso de ésteres alquílicos del ácido ciclohexanodicarboxílico, en donde sus radicales alquilo contienen 4 a 13 átomos de carbono.

Un éster dialquílico del ácido ciclohexanodicarboxílico preferido es éster diisononílico del ácido ciclohexanodicarboxílico. De manera particularmente preferida, los isononanoles obtenidos mediante saponificación de los ésteres isononílicos del ácido ciclohexanodicarboxílico contienen menos de 10% en moles de 3,5,5-trimetilhexanol. Entre los ésteres del ácido ciclohexanodicarboxílico se prefieren de nuevo aquellos con la posición 1,2 de los grupos carboxilo.

Las proporciones de los ésteres mencionados en las mezclas respectivas se suman hasta 100%.

Mezclas de acuerdo con la invención se definen mediante la composición de los ésteres mencionados, no por el tipo ni la secuencia de la preparación de las mezclas. Mezclas en el sentido de la presente invención se presentan también cuando los ésteres mencionados se mezclan simultánea o sucesivamente en la relación mencionada con otra sustancia tal como materiales sintéticos (p. ej., PVC).

La esterificación del ácido benzoico, ácido ftálico o bien anhídrido del ácido ftálico y/o ácido adípico y/o ácido ciclohexanodicarboxílico o bien su anhídrido con un nonanol puro en cuanto a los isómeros o una mezcla de isononanoles para dar los correspondientes ésteres puede llevarse a cabo de forma autocatalítica o catalítica, por ejemplo con ácidos de Brönstedt o Lewis. Independientemente del tipo de catálisis elegido, siempre resulta un equilibrio dependiente de la temperatura entre las sustancias de partida (ácido y alcohol) y los productos (éster y agua). Con el fin de desplazar el equilibrio a favor del éster, puede emplearse un agente de arrastre con ayuda del cual se retira de la tanga el agua de reacción. Dado que las mezclas de alcoholes empleadas para la esterificación hierven a una temperatura menor que el ácido benzoico y sus ésteres y presentan un vacío de mezcla con el agua, se emplean a menudo como agente de arrastre, el cual puede ser devuelto de nuevo al proceso después de la separación de agua.

El alcohol empleado para la formación del éster o bien la mezcla de alcoholes isómera que sirve al mismo tiempo como agente de arrastre se emplea en exceso, preferiblemente en un 5 a 50%, en particular en un 10 a 30% de la cantidad necesaria para la formación del éster.

Como catalizadores de la esterificación pueden emplearse ácidos tales como, por ejemplo, ácido sulfúrico, ácido metanosulfónico o ácido p-toluenosulfónico, o metales o sus compuestos. Son adecuados, p. ej., estaño, titanio, zirconio, que se utilizan como metales finamente divididos o, convenientemente, en forma de sus sales, óxidos o compuestos orgánicos solubles. Los catalizadores de metales son, a diferencia de ácidos protónicos, catalizadores de alta temperatura que alcanzan su total actividad a menudo sólo a temperaturas por encima de 180°C. Sin embargo, se emplean con preferencia, dado que, en comparación con la catálisis de protones, forman menos productos secundarios tales como, por ejemplo, olefinas a partir del alcohol empleado. Representantes a título de ejemplo de catalizadores de metales son polvo de estaño, óxido de estaño(II), oxalato de estaño(II), ésteres del ácido titánico tales como ortotitanato de tetraisopropilo u ortotitanato de tetrabutilo, así como ésteres de zirconio tal como zirconato de tetrabutilo.

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

Las temperaturas de reacción se encuentran, en el caso de utilizar catalizadores de titanio, entre 160°C y 270°C, preferiblemente en 180 a 250°C. Las temperaturas óptimas dependen de las sustancias de partida, del progreso de la reacción y de la concentración de catalizador. Pueden determinarse fácilmente mediante ensayos para cada caso particular. Temperaturas elevadas aumentan las velocidades de reacción y favorecen reacciones secundarias tales como, por ejemplo, la disociación de agua a partir de alcoholes o la formación de productos secundarios de color. Para la separación del agua de la reacción es favorable que el alcohol pueda ser separado por destilación de la mezcla de reacción. La temperatura deseada o el intervalo de temperaturas deseado, puede ajustarse mediante la presión en el recipiente de reacción. En el caso de alcoholes de bajo punto de ebullición, la reacción se lleva a cabo, por lo tanto, a sobrepresión y, en el caso de alcoholes de elevado punto de ebullición, a presión reducida. Por ejemplo, en la reacción de ácido benzoico con una mezcla de nonanoles isómeros en un intervalo de temperaturas de 170°C a 250°C se trabaja en el intervalo de presiones de 1 bar a 10 mbar.

La cantidad de líquido a devolver a la reacción puede consistir, en parte o en su totalidad, en alcohol que se obtiene mediante elaboración del destilado azeótropo. También es posible llevar a cabo la elaboración en un instante posterior y reemplazar la cantidad de líquido separada, en su totalidad o en parte, por alcohol de reciente aportación, es decir, de un alcohol presente en el recipiente de reserva.

Las mezclas de ésteres brutas que, junto al o a los ésteres, contienen alcohol, catalizador o sus productos consecutivos y, eventualmente, productos secundarios, se elaboran según procedimientos en sí conocidos. La elaboración comprende en este caso las siguientes etapas: separación del alcohol en exceso y eventualmente compuestos de bajo punto de ebullición, neutralización de los ácidos presentes, opcionalmente una destilación con vapor de agua, transformación del catalizador en un residuo fácilmente filtrable, separación de los sólidos y, eventualmente, un secado. En este caso, en función del proceso de elaboración aplicado, la secuencia de estas etapas puede ser distinta.

Opcionalmente, el éster nonílico o la mezcla de los ésteres nonílicos se puede separar por destilación de la mezcla de reacción, eventualmente después de la neutralización de la tanga.

Alternativamente, los benzoatos de nonilo de acuerdo con la invención pueden obtenerse mediante transesterificación de un éster del ácido benzoico con nonanol o una mezcla de isononanoles. Como precursores se emplean ésteres del ácido benzoico, cuyos radicales alquilo unidos al átomo de O del grupo éster presentan 1-8 átomos de C. Estos radicales pueden ser alifáticos, de cadena lineal o ramificada, alicíclicos, o aromáticos. Uno o varios grupos metileno de estos radicales alquilo pueden estar sustituidos con oxígeno. Es conveniente que los alcoholes en los que se fundamentan los ésteres precursores hiervan a una temperatura menor que el nonanol o la mezcla de isononanoles empleada. Una sustancia de partida preferida es éster metílico del ácido benzoico.

La transesterificación se lleva a cabo catalíticamente, por ejemplo con ácidos de Brönstedt o de Lewis o bases. Independientemente del catalizador que se emplee, siempre resulta un equilibrio dependiente de la temperatura entre las sustancias de partida (benzoato de alquilo y nonanol o mezcla de isononanoles) y los productos (éster noílico o mezcla de ésteres noílicos y alcohol liberado). Con el fin de desplazar el equilibrio a favor del éster noílico o de la mezcla de ésteres isononílicos, el alcohol que resulta del éster precursor se separa por destilación de la mezcla de reacción.

En este caso, también es conveniente emplear en exceso nonanol o bien una mezcla de isononanoles. Como catalizadores de transesterificación pueden emplearse ácidos tales como, por ejemplo, ácido sulfúrico, ácido metanosulfónico o ácido p-toluenosulfónico, o metales o sus compuestos. Son adecuados, p. ej., estaño, titanio, zirconio que se utilizan como metales finamente divididos o, convenientemente, en forma de sus sales, óxidos o compuestos orgánicos solubles. Los catalizadores de metales son, a diferencia de los ácidos protónicos, catalizadores de alta temperatura que alcanzan su total actividad sólo a temperaturas por encima de 180°C. Sin embargo, se emplean con preferencia, dado que, en comparación con la catálisis de protones, forman menos productos secundarios tales como, por ejemplo, olefinas a partir del alcohol empleado. Representantes a título de ejemplo de catalizadores de metales son polvo de estaño, óxido de estaño(II), oxalato de estaño(II), ésteres del ácido titánico tales como ortotitanato de tetraisopropilo u ortotitanato de tetrabutilo, así como ésteres de zirconio tal como zirconato de tetrabutilo.

Además, pueden utilizarse catalizadores de carácter básico tales como, por ejemplo, óxidos, hidróxidos, hidrógeno-carbonatos, carbonatos o alcoholatos de metales alcalinos o alcalinotérreos. De este grupo se emplean preferiblemente alcoholatos tales como, por ejemplo, metilato de sodio. Los alcoholatos pueden prepararse también in situ a partir de un metal alcalino y un nonanol o bien una mezcla de isononanoles.

La concentración de catalizador depende del tipo de catalizador. Habitualmente se encuentra entre 0,005 y 1,0% en masa, referido a la mezcla de reacción.

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

Las mezclas de transesterificación pueden elaborarse de igual manera a la descrita para las mezclas de esterificación.

Las mezclas de acuerdo con la invención pueden incorporarse en materiales sintéticos solas o en combinación con otros plastificantes. Materiales sintéticos preferidos son PVC, PVB, homopolímeros y copolímeros a base de etileno, propileno, butadieno, acetato de vinilo, acrilato de glicidilo, metacrilato de glicidilo, acrilatos, acrilatos con radicales alquilo unidos en el átomo de oxígeno del grupo éster de alcoholes ramificados o no ramificados, con uno a diez átomos de carbono, estireno, acrilonitrilo, homopolímeros o copolímeros de olefinas cíclicas.

Como representantes de los grupos anteriores se pueden mencionar, por ejemplo, los siguientes materiales sintéticos:

poliacrilatos con radicales alquilo iguales o diferentes con 4 a 10 átomos de C, unidos al átomo de oxígeno del grupo éster, en particular con el radical n-butilo, n-hexilo, n-octilo, isononilo y 2-etilhexilo, polimetacrilato, poli(metacrilato de metilo), copolímeros de acrilato de metilo y acrilato de butilo, copolímeros de metacrilato de metilo y metacrilato de butilo, copolímeros de acrilato de etileno y acetato de vinilo, polietileno clorado, caucho de nitrilo, copolímeros de acrilonitrilo-butadieno-estireno, copolímeros de etileno-propileno, copolímeros de etileno-propileno-dieno, copolímeros de estireno-acrilonitrilo, caucho de acrilonitrilo-butadieno, elastómeros de estireno-butadieno, copolímeros de metacrilato de metilo-estireno-butadieno y/o nitrocelulosa.

Como tipos de PVC entran en consideración PVC en suspensión, en masa, en microsuspensión o, preferiblemente,

en emulsión. Junto a los ésteres descritos del ácido ciclohexanodicarboxílico, ácido ftálico, ácido adípico y ácido benzoico, así como otros plastificantes, pueden añadirse a la receta otros numerosos componentes conocidos por el experto en la materia. Ejemplos de ellos son cargas, pigmentos, estabilizadores, agentes deslizantes, agentes propulsores, "kicker", antioxidantes, biocidas, etc.

5 Preferiblemente, las mezclas de acuerdo con la invención se emplean para la preparación de plastisoles, en particular de los del PVC, con propiedades técnicas de elaboración particularmente ventajosas. Estos plastisoles pueden emplearse en numerosos productos tales como, por ejemplo, cuero artificial, suelos, tapicerías, etc. Entre estas aplicaciones, se prefiere particularmente el uso en suelos de vinilo almohadillados (CV), en este caso, en particular en la capa de cubrición, en donde se determina una mejora adicional en la resistencia a manchas ("Stain Resistance"). Mediante el uso de las mezclas de acuerdo con la invención como componente de la receta pueden obtenerse plastisoles con una baja viscosidad así como una elevada estabilidad al almacenamiento y, al mismo tiempo, con una gelificación acelerada y una flexibilización en frío mejorada.

15 Además, los benzoatos de nonilo o las mezclas de acuerdo con la invención arriba mencionadas con ftalatos, adipatos y/o dicarboxilatos de ciclohexano, pueden emplearse como agentes de flexibilización en barnices, pinturas, tintes o pegamentos o bien componentes de pegamentos.

20 Los siguientes Ejemplos han de explicar la invención sin limitar el alcance de aplicación que resulta de la descripción y de las reivindicaciones.

Ejemplo 1:

Preparación de benzoato de isononilo

25 En un matraz de destilación de 4 litros con separador de agua incorporado y refrigerador de reflujo, así como una boca de toma de muestras y termómetro se pesaron 976 g de ácido benzoico (8 mol), 1728 g de isononanol de la razón social OXENO Olefinchemie GmbH (12 mol) y 0,59 g de titanato de butilo (al 0,06% referido a la cantidad de ácido) y se calentaron hasta ebullición bajo una atmósfera de nitrógeno. El agua de la reacción que resulta en la esterificación se retiró regularmente. Al disminuir el índice de acidez por debajo de 0,1 mg de KOH/g (después de aprox. 3 horas), la tanga se enfrió primeramente a menos de 60°C y se dispuso una columna Multifill de 20 cm. Después, se redujo la presión a 2 mbar y primeramente se separó por destilación el alcohol en exceso (aproximadamente 120°C). Después de la separación de una fracción intermedia a 140°C, se pudo hacer pasar por destilación el benzoato de isononilo en un intervalo de 142 a 147°C (a 2 mbar) medido en la cabeza de la columna. Por cromatografía de gases se pudo determinar una pureza de > 99,7%. La viscosidad dinámica del producto a 20°C ascendió a 8,4 mPa*s.

Ejemplo 2:

Preparación de benzoato de 2-etilhexilo (Ejemplo Comparativo)

40 Análogamente al proceso llevado a cabo en el Ejemplo 1, se hicieron reaccionar 12 moles de 2-etilhexanol con 8 moles de ácido benzoico y titanato de tetrabutilo. Después de la destilación, se obtiene benzoato de 2-etilhexilo en una pureza de 99,7% determinada por cromatografía de gases. La viscosidad dinámica del producto a 20°C ascendió a 6,8 mPa*s.

Ejemplo 3:

Preparación de benzoato de 3,5,5-trimetilhexilo (Ejemplo Comparativo)

50 En un autoclave de 2 l se hidroformilaron 1000 g de 2,4,4-trimetil-1-penteno (diisobuteno) de Oxeno (puede prepararse, por ejemplo, según el documento DE 10106593.0) a 135°C bajo una presión de gas de síntesis de 270 bar durante 3 horas en presencia de un catalizador de rodio no modificado. El catalizador activo se generó in situ a partir de nonanoato de rodio (con 24,8% en peso de Rh). La concentración de rodio, referida a diisobuteno, se ajustó a 20 ppm. Después de 3 horas, se interrumpió la reacción y el autoclave se enfrió a 20°C.

El producto de salida de la reacción contenía 93,5% en peso de 3,5,5-trimetilhexanal, 2,5% en peso de 3,5,5-

trimetilhexanol, 3,4% en peso de hidrocarburos residuales C8 y 0,6% en peso de compuestos de alto punto de ebullición.

En una columna de destilación de laboratorio se liberó el producto de salida de la reacción mediante destilación del catalizador de rodio.

5 El producto de salida de la hidroformilación exento de Rh se hidrogenó a continuación en la fase líquida en un reactor de lecho sólido en presencia de un catalizador de Cu/Cr/Ni a 180°C y 25 bar. Después de la hidrogenación de 3,5,5-trimetilhexanal para dar el producto diana 3,5,5-trimetilhexanol, el producto de salida de la hidrogenación se liberó mediante destilación preestablecida de los compuestos de bajo punto de ebullición (hidrocarburos C8). Después de la destilación se obtuvo un 3,5,5-trimetilhexanol con una pureza superior al 99,5% en peso.

10 Análogamente al proceso llevado a cabo en el Ejemplo 1, se hicieron reaccionar 6 moles del 3,5,5-trimetilhexanol así preparado con 4 moles de ácido benzoico y titanato de tetrabutilo. Después de la destilación, se obtiene benzoato de 3,5,5-trimetilhexilo en una pureza de 99,7%, determinada por cromatografía de gases.

15 La viscosidad dinámica del producto a 20°C ascendió a 7,9 mPa*s.

Ejemplo 4:

Comparación de las volatilidades de benzoato de 2-etilhexilo, benzoato de 3,5,5-trimetilhexilo y benzoato de isononilo por medio de medición dinámica por TGA (termogravimetría)

20 Con el fin de obtener una afirmación sobre la volatilidad de los productos, los ésteres del ácido benzoico preparados según los Ejemplos 1 a 3 se compararon con ayuda del método TGA dinámico en relación con sus pérdidas de masa a temperaturas elevadas.

25 Para este fin, aproximadamente 40 mg de una muestra se calentaron bajo una atmósfera de nitrógeno en un aparato de la marca DuPont Instruments TGA 951 en un intervalo de temperaturas de 20 a 300°C a un aumento dinámico de la temperatura de 10 K/min y se determinó la pérdida de masa respectiva en %.

En la Tabla que figura a continuación, se recogen las porciones que no se han evaporado (= 100% - pérdida de masa en %):

Tabla 2:

Temperatura en °C	Benzoato de isononilo	Benzoato de 2-etilhexilo (Ejemplo Comparativo)	Benzoato de 3,5,5-trimetilhexilo (Ejemplo Comparativo)
140	98,5%	98,1%	93,6%
170	93,7%	91,1%	72,9%
200	75,7%	68,2%	9,4%
230	24,2%	12,4%	0%

30 La temperatura a la que se evapora el 50% de la muestra asciende, en el caso del benzoato de isononilo de acuerdo con la invención, a 218°C, y en el caso de la muestra comparativa benzoato de 2-etilhexilo, a sólo 213°C. En el caso de benzoato de 3,5,5-trimetilhexilo se ha evaporado ya a 184°C el 50% de la muestra.

Con ello se confirma inequívocamente la menor volatilidad del producto preparado de acuerdo con la invención en relación con los productos comparativos.

Ejemplo 5:

35 Preparación de plastisoles

En las recetas 1 a 3 están representados únicamente tres plastificantes de rápida gelificación, con el fin poner de relieve con mayor intensidad las diferencias entre estos tipos. Las recetas 4-6 contienen mezclas relevantes para la práctica a base de VESTINOL 9 (DINP de la razón social OXENO Olefinchemie GmbH) y gelificadores rápidos en formulaciones de cubrición típicas.

40 El peso neto de los componentes se puede deducir de la siguiente tabla.

Tabla 3: Recetas (todos los datos en phr (= partes en peso por cada 100 partes de PVC))

	1	2	3	4	5	6
VESTOLIT B 7021 (PVC en emulsión)	100	100	100	100	100	100
VESTINOL 9 (DNIP, OXENO)	0	0	0	35	35	35
Benzoato de isononilo (del Ejemplo 1)	50			15		
Benzoato de 2-etilhexilo (del Ejemplo 2)		50			15	
Benzoato de 3,5,5-trimetilhexilo (del Ejemplo 3)			50			15
Drapex 39 (Co-estabilizador, <i>Crompton</i>)	3	3	3	3	3	3
Mark CZ 140 (varilla de Ca/Zn, <i>Crompton</i>)	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5

5 Los plastificantes se atemperaron a 25°C antes de la adición. Los componentes líquidos se pesaron en una copa de PE primeramente y luego los componentes en forma de polvo. A mano se incorporó con agitación la mezcla con una pizca de pomada de modo que ya no había presente polvo no humectado alguno. El agitador se sujetó entonces al dispositivo de apriete de un agitador Dissolver. Antes de la inmersión del agitador en la mezcla, el número de revoluciones se ajustó a 1800 revoluciones por minuto. Después de la conexión del agitador se agitó hasta que la temperatura en el indicador digital del termo-sensor alcanzó los 30,0°C. Con ello se aseguró que se alcanzó la homogeneización del plastisol a una incorporación de energía definida. Después, el plastisol se atemperó inmediatamente a 25,0°C.

Ejemplo 6:

Medición de las viscosidades del plastisol

15 La medición de las viscosidades de los plastisoles preparados en el Ejemplo 5 se llevó a cabo, basándose en la norma DIN 53 019, con el reómetro Physica DSR 4000 que es controlado a través del software US 200, como sigue.

El plastisol se agitó de nuevo con una espátula en el recipiente de reserva y se midió en el sistema de medición Z3 (DIN 25 mm) conforme a las instrucciones de uso. La medición transcurrió a 25°C automáticamente a través del software arriba mencionado. Se controlaron los siguientes puntos:

- una cizalla previa de 100 s⁻¹ durante un espacio de tiempo de 60 s, a la que no se registraron valores de medición
- una rampa de descenso, que comienza a 200 s⁻¹ hasta abajo a 0,1 s⁻¹, dividida en una serie logarítmica con 30 pasos, en cada caso con una duración del punto de medición de 5 s.

25 La elaboración de los datos de medición se llevó a cabo después de la medición automáticamente por parte del software. Se representó la viscosidad en función de la velocidad de cizalladura. Las mediciones se llevaron a cabo en cada caso después de 2 h, 24 h y 7 d. Entre estos instantes, la pasta se almacenó a 25°C

En las siguientes dos Tablas se recogen para las velocidades de cizalladura de 1,06 s⁻¹ y 118 s⁻¹ en cada caso los valores de viscosidad correspondientes obtenidos después de los tiempos de almacenamiento indicados.

Tabla 4: Velocidad de cizalla 1,06 s⁻¹ (datos de las viscosidades en Pa·s)

Receta	1	2	3	4	5	6
2 h	0,71	0,81	0,60	1,97	1,96	1,81
24 h	0,93	1,24	0,77	2,35	2,41	2,39
7 d	1,39	2,63	0,99	2,93	3,19	3,04

Tabla 5: Velocidad de cizalla 118 s⁻¹ (datos de las viscosidades en Pa·s)

Receta	1	2	3	4	5	6
2 h	0,59	0,61	0,46	2,50	2,49	2,14
24 h	0,73	0,86	0,57	2,91	2,93	2,93
7 d	1,00	1,51	0,72	3,45	3,60	3,51

Con los valores de medición recogidos en las Tablas 4 y 5 debe demostrarse que los plastisoles con el benzoato de isononilo de acuerdo con la invención se diferencian, en su nivel de viscosidad, sólo de manera no esencial de los dos benzoatos del estado de la técnica. En particular, en mezclas con DINP apenas se diferencian los tres benzoatos.

5 Ejemplo 7:

Medición de las propiedades de gelificación

El examen del comportamiento de gelificación de los plastisoles se llevó a cabo en un viscosímetro de oscilación de la marca Bohlin CVO (sistema de medición PP20) que fue hecho funcionar controlado por una tensión transversal.

10 Se ajustaron los siguientes parámetros:

Modo: gradiente de temperatura
 temperatura inicial: 25°C
 temperatura final: 180°C
 tasa de calentamiento/refrigeración: 2°C/min
 15 temperatura después de la medición: 25°C
 frecuencia de oscilación: 2 Hz
 tiempo de retardo: 1 s
 tiempo de espera: 15 s
 oscilación continua: conectada
 20 prefijación automática de la tensión transversal: conectada
 tensión transversal de partida: 0,3 Pa
 deformación nominal: 0,002
 anchura del intersticio: 0, 5 mm

Realización del proceso de medición:

25 Sobre la placa inferior del sistema de medición se aplicó con la espátula una gota exenta de burbujas de aire del plastisol a medir (recetas 1-3 del Ejemplo 5). En este caso se prestó atención a que después de la conducción conjunta del sistema de medición pudiera salir algo de plastisol uniformemente del sistema de medición (no más de aprox. 6 mm por todos los lados). A continuación, se colocó la cubierta de protección, que sirve también para un aislamiento del calor, y se inició la medición.

30 Se registró en cada caso la “viscosidad compleja” del plastisol en función de la temperatura. Un comienzo del proceso de gelificación se puede reconocer en un aumento repentino intenso de la viscosidad compleja. Cuanto antes se inicie este aumento de la viscosidad, tanto mejor será la capacidad de gelificación del sistema.

En la Fig. 1 está recogido un detalle relevante para el inicio de la gelificación del transcurso de viscosidad-temperatura (“curva de gelificación”) (véase la Fig. 1). El eje Y muestra las viscosidades complejas en Pa·s, el eje X las temperaturas en °C. La línea continua designa el plastisol 3 (benzoato de 3,5,5-trimetilhexal), la línea de puntos designa el plastisol 2 (benzoato de 2-etilhexal) y la línea de puntos y rayas designa el plastisol 1 (benzoato de isononilo).

En esta representación, en la que por motivos de claridad sólo están contenidas las formulaciones de los gelificadores rápidos sin DINP (1 a 3) se puede reconocer que el plastisol de benzoato de isononilo se establece claramente antes que el plastisol correspondiente con benzoato de 3,5,5-trimetilhexilo con el fuerte aumento de la viscosidad, es decir la gelificación. La temperatura de gelificación algo menor del plastisol a base de benzoato de 2-etilhexilo coincide con las expectativas de que con una longitud de cadena decreciente se reduce la temperatura de gelificación. En este caso, es sorprendente que el efecto de la distinta ramificación en el caso de un peso molecular igual, aparece en este caso claramente de manera más significativa que el efecto en la transición de benzoato de 2-etilhexilo (C8) a benzoato de isononilo (C9).

Ejemplo 7: Evaluación de las propiedades en frío mediante análisis de oscilaciones por torsión

Los plastisoles preparados en el Ejemplo 5 se configuraron en películas de un grosor de 1 mm en papel de liberación en un horno de gelificación de laboratorio habitual (Mathis LTSV) a 200°C durante dos minutos y se gelificaron.

ES 2 539 816 T3

Después, se recortaron de las películas trozos de 60 mm de longitud, 80 mm de anchura y 1 mm de espesor, y de éstos se determinó, en un péndulo de torsión del tipo MYRENNE ATM III según la norma DIN EN ISO 6721 (parte 2) a temperaturas de -100°C hasta +100°C y una frecuencia de 1 s⁻¹, en cada caso la rigidez G' y el módulo de pérdida G''.

- 5 A partir del máximo de G'' se puede determinar la temperatura de transición vítrea T_G. Esta es una medida de la flexibilidad a bajas temperaturas.

Las temperaturas de transición vítrea de las películas producidas a partir de los plastisoles 1-6 del Ejemplo 5 pueden deducirse de la Tabla 6:

- 10 Tabla 6:

Plastisol N°	1	2	3	4	5	6
T _G en °C	-49	-47	-39	-35	-35	-33

Mientras que las temperaturas de transición vítrea alcanzables con benzoato de isononilo y benzoato de 2-etilhexilo se encuentran, en particular en mezclas, en un nivel similar, sin embargo benzoato de isononilo se ha de preferir claramente con respecto al benzoato de 3,5,5-trimetilhexilo.

- 15

Resumiendo, se puede decir que las recetas a base de benzoato de isononilo, comparadas con las basadas en benzoato de 3,5,5-trimetilhexilo, en el caso de un nivel de viscosidad prácticamente igual, muestran ventajas claras en relación con la capacidad de gelificación, flexibilización en frío y volatilidad.

Frente a recetas basadas en benzoato de 2-etilhexilo se puede reducir, en particular, la volatilidad y se puede mejorar de nuevo la flexibilización en frío.

- 20

REIVINDICACIONES

1. Mezclas de ésteres isononílicos del ácido benzoico isómeros, caracterizadas por que los alcoholes nonílicos obtenidos mediante saponificación de los ésteres isononílicos del ácido benzoico isómeros contienen menos de 10% en moles de 3,5,5-trimetilhexanol.
- 5 2. Mezclas que contienen 1-99% en peso de ésteres isononílicos del ácido benzoico isómeros según la reivindicación 1, en donde los alcoholes nonílicos obtenidos mediante saponificación contienen menos de 10% en moles de 3,5,5-trimetilhexanol y 1-99% en peso de ésteres dialquílicos del ácido ftálico, conteniendo sus radicales alquilo 4 a 13 átomos de carbono.
- 10 3. Mezcla según la reivindicación 2, caracterizada por que como ésteres alquílicos del ácido ftálico se emplean ésteres diisononílicos del ácido ftálico.
4. Mezcla según la reivindicación 3, caracterizada por que los alcoholes nonílicos obtenidos mediante saponificación de los ésteres diisononílicos del ácido ftálico contienen menos de 10% en moles de 3,5,5-trimetilhexanol.
- 15 5. Mezclas que contienen 1-99% en peso de ésteres isononílicos del ácido benzoico isómeros según la reivindicación 1, en donde los alcoholes nonílicos obtenidos mediante saponificación, contienen menos de 10% en moles de 3,5,5-trimetilhexanol y 1-99% en peso de ésteres alquílicos del ácido adípico, en donde sus radicales alquilo contienen 4 a 13 átomos de carbono.
6. Mezcla según la reivindicación 5, caracterizada por que como ésteres alquílicos del ácido adípico se emplean ésteres diisononílicos del ácido adípico.
- 20 7. Mezcla según la reivindicación 6, caracterizada por que los alcoholes nonílicos obtenidos mediante saponificación de los ésteres diisononílicos del ácido adípico contienen menos de 10% en moles de 3,5,5-trimetilhexanol.
8. Mezclas que contienen 1-99% en peso de ésteres isononílicos del ácido benzoico isómeros según la reivindicación 1, en donde los alcoholes nonílicos obtenidos mediante saponificación contienen menos de 10% en moles de 3,5,5-trimetilhexanol y 1-99% en peso de ésteres alquílicos del ácido ciclohexanodicarboxílico, en donde sus radicales alquilo contienen 4 a 13 átomos de carbono.
- 25 9. Mezcla según la reivindicación 8, caracterizada por que como ésteres alquílicos del ácido ciclohexanodicarboxílico se emplean ésteres diisononílicos del ácido ciclohexanodicarboxílico.
- 30 10. Mezcla según la reivindicación 9, caracterizada por que los alcoholes nonílicos obtenidos mediante saponificación de los ésteres diisononílicos del ácido ciclohexanodicarboxílico contienen menos de 10% en moles de 3,5,5-trimetilhexanol.
11. Procedimiento para la preparación de ésteres isononílicos del ácido benzoico isómeros, preparados mediante esterificación de ácido benzoico con alcoholes nonílicos que contienen menos de 10% en moles de 3,5,5-trimetilhexanol.
- 35 12. Procedimiento para la preparación de ésteres isononílicos del ácido benzoico isómeros, preparados mediante transesterificación de uno o varios ésteres alquílicos del ácido benzoico, en donde sus radicales alquilo presentan 1 a 8 átomos de carbono, con alcoholes nonílicos que contienen menos de 10% en moles de 3,5,5-trimetilhexanol.
13. Uso de las mezclas según una de las reivindicaciones 1 a 10 u 11 y 12 como plastificantes en materiales sintéticos.
- 40 14. Uso de las mezclas según una de las reivindicaciones 1 a 10 u 11 y 12 como plastificantes en PVC.
15. Uso de las mezclas según una de las reivindicaciones 1 a 10 u 11 y 12 como plastificantes en plastisoles de

PVC.

16. Uso de las mezclas según una de las reivindicaciones 1 a 10 u 11 y 12 como plastificantes en pinturas y barnices.

5 17. Uso de las mezclas según una de las reivindicaciones 1 a 10 u 11 y 12 como plastificantes en pegamentos o componentes de pegamentos.

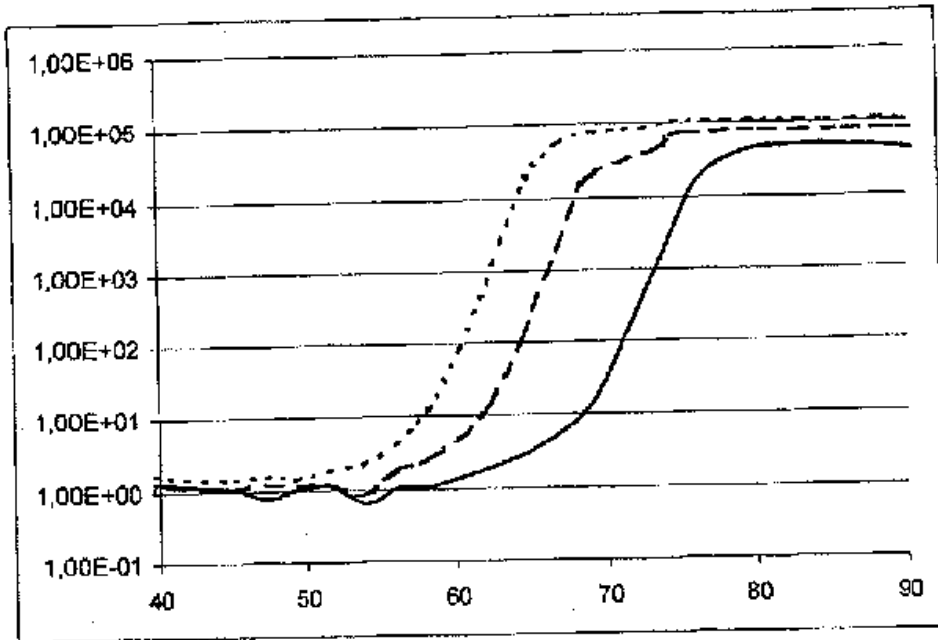


Fig. 1: Curvas de gelificación de los plastisoles 1-3