

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 619 029**

51 Int. Cl.:

C08K 5/1515 (2006.01)

C08L 27/06 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **11.10.2012 PCT/US2012/059814**

87 Fecha y número de publicación internacional: **18.04.2013 WO201305961**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **11.10.2012 E 12840721 (0)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **18.01.2017 EP 2766420**

54 Título: **Plastificantes derivados de materia prima renovable**

30 Prioridad:

14.10.2011 US 201161547427 P
24.01.2012 US 201261590204 P

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
22.06.2017

73 Titular/es:

GALATA CHEMICALS LLC (100.0%)
464 Heritage Road, Suite A1
Southbury, CT 06488, US

72 Inventor/es:

FRENKEL, PETER y
MCKEOWN, STEVEN

74 Agente/Representante:

SALVA FERRER, Joan

ES 2 619 029 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

Plastificantes derivados de materia prima renovable.

5 CAMPO DE LA INVENCION

[0001] La presente invención se refiere a composiciones plastificantes preparadas a partir de materia prima renovable que son adecuadas para la plastificación de polímeros que contienen halógenos, tales como cloruro de polivinilo (PVC) y copolímeros basados en PVC, en terpolímeros y en polímeros injertados.

10

ANTECEDENTES DE LA INVENCION

[0002] Los plastificantes son habitualmente incorporados en el cloruro de polivinilo (PVC) con objeto de transformar la resina rígida de PVC en artículos flexibles de PVC. Los ésteres del ácido ftálico (ftalatos) se usan como plastificantes primarios aproximadamente a 10-60 partes por 100 partes (phr) de PVC. Los aceites vegetales epoxidados, tales como el aceite de soja epoxidado (ESBO) y el aceite de lino epoxidado (ELSO), se usan como plastificantes secundarios. Algunos ejemplos adicionales de plastificantes secundarios son monoésteres de ácidos grasos epoxidados, tales como sojato de metilo epoxidado y talato de 2-etilhexilo epoxidado. Adicionalmente, el talato de octilo epoxidado y el epoxiestearato de butilo se usan comercialmente como plastificantes secundarios para el PVC [a) PVC Handbook de Charles, Wilkes, Charles Daniels, James Summers, Hanser Gardner Publishers; 2005, pág. 180; y b) Theory and Practice of Vinil Compounding de Vic Struber; Argus Chemical Corporation; 1968; Library of Congress Catalogue nº 68-19157, pág. 4]. Struber se refiere al talato de 2-etilhexilo epoxidado, que está disponible comercialmente en Galata Chemicals LLC como Drapex® 4.4. Struber también describe el oleato de octilo epoxidado, que Galata Chemicals LLC ofrece como Drapex 3.2. El ESBO y el ELSO tienen una compatibilidad limitada con el PVC debido a su elevado peso molecular, en los que los monoésteres epoxidados son conocidos por su inaceptablemente alta extracción fuera de la matriz de PVC.

[0003] Diversas patentes y solicitudes de patente están relacionadas con plastificantes con base biológica derivados de ácidos grasos que contienen grupos funcionales epoxi, como se menciona a continuación en el presente documento.

[0004] La Patente de EE. UU. nº 2.895.966 describe plastificantes estabilizantes para resinas sintéticas y composiciones plásticas que comprenden dichos plastificantes estabilizantes.

35 **[0005]** La Patente de EE. UU. nº 3.049.504 se refiere a plastificantes estabilizantes para resinas sintéticas.

[0006] La Solicitud de Patente de EE. UU. nº 2002/0013396 describe composiciones y procedimientos para la plastificación de polímeros de cloruro de polivinilo, en los que los plastificantes contienen ácidos grasos derivados de aceites vegetales, y los ácidos grasos están sustancialmente completamente esterificados con un alcohol (mono-ol o poliol), teniendo los ácidos grasos puentes insaturados que están sustancialmente completamente epoxidados, y en los que los ácidos grasos son añadidos aleatoriamente a uno o más sitios de hidroxilo del alcohol. Los plastificantes pueden ser añadidos en unas cantidades de entre aproximadamente 10 y 230 phr de resina de PVC.

[0007] El documento WO2009/102592 describe polioles no impedidos usados para la reacción con un sojato epoxidado para elaborar un diéster de sojato epoxidado en presencia de un catalizador. El poliol no impedido puede ser 1,3-propanodiol o cualquier poliol que tenga cuatro o más átomos de carbono sin que ningún átomo de carbono adyacente tenga una funcionalidad hidroxilo. Se usa una combinación de catalizadores para favorecer la reacción de transesterificación del sojato epoxidado con el poliol no impedido para producir un elevado porcentaje del diéster de sojato epoxidado que conserva la funcionalidad epoxi. El catalizador primario es un hidróxido metálico, y el catalizador secundario es un titanato. El resultado son plastificantes bioderivados de diéster de sojato epoxidado útiles para termoplásticos y termoendurecidos.

[0008] La solicitud de Patente de EE. UU. nº 2010/0010126 describe el uso de la reacción de interesterificación entre aceites vegetales o animales en forma de ésteres de monoácidos (preferentemente con entre 1 y 12 carbonos) y ésteres de monoalcohol (preferentemente con entre 1 y 12 carbonos). Se prefiere el uso de acetato de etilo ya que es un producto que puede ser obtenido a partir del etanol (renovable) y tiene un punto de ebullición (77 grados C) que facilita la separación mediante una destilación a vacío al final de la reacción y su reutilización. Mediante la modificación de la proporción molar entre el triéster de glicerol (aceite o grasa) y el éster de monoalcohol, se obtienen diferentes proporciones de ésteres de glicerol con 1 o 2 ácidos grasos unidos y 1 o 2

ácidos de cadena corta unidos, junto con la formación del éster del ácido graso y del éster del monoalcohol. Después de la destilación del exceso de acetato de etilo residual, se obtienen unos productos con una viscosidad de entre 21 y 33 cPs a 25 grados C, en el caso de la reacción con aceite de soja.

5 **[0009]** La Publicación de Solicitud de Patente de EE. UU. nº 2010/0010127 se refiere a bioplastificantes o plastificantes oleoquímicos primarios y al proceso mejorado para la obtención de los mismos. Principalmente se refiere a plastificantes oleoquímicos epoxidados producidos a partir de aceites vegetales, como sustitutos de los tradicionales plastificantes petroquímicos.

10 **[0010]** La Patente de EE. UU. nº 7.071.343 describe acetatos de glicérido epoxidados elaborados mediante un proceso que comprende la reacción de un éster de ácido graso epoxi con triacetina.

15 **[0011]** El documento WO2011/143028 se refiere a composiciones basadas en una resina de PVC que incluyen plastificantes bioquímicos como el plastificante primario. Las composiciones incluyen una resina de PVC, un compatibilizante, uno o más plastificantes bioquímicos y, opcionalmente, un modificador del impacto de elastómero termoplástico. Los plastificantes bioquímicos están presentes en unas cantidades sustanciales en las composiciones, y en algunas realizaciones, son los únicos plastificantes presentes en las composiciones.

20 **[0012]** El documento WO 2011/041396 A1 se refiere a una composición polimérica que contiene una resina de cloruro de vinilo y un éster de ácido graso epoxidado. La composición polimérica también incluye una composición termoestabilizante. La composición termoestabilizante incluye una primera sal metálica, una segunda sal metálica y una ss-dicetona. El éster de ácido graso epoxidado es el plastificante primario, o el único, en la composición polimérica.

25 **[0013]** El documento WO 2011/090812 A2 se refiere a ésteres de ácidos grasos insaturados de elevada pureza con una fracción éster caracterizada por tener entre cinco y siete miembros en una estructura anular. Cuando están epoxidados, los ésteres hallan una utilidad particular como plastificantes primarios en aplicaciones de haluros de polivinilo flexibles. Este documento también se refiere a los procesos para la elaboración de los ésteres de elevada pureza.

30 **[0014]** El documento WO 2009/102877 se refiere a un sistema plastificante de sustitución elaborado a partir, o que contiene, un plastificante de un éster de ácido graso epoxidado como plastificante primario, y un plastificante secundario. El sistema de colocación de sustitución puede tener usos con diversos polímeros en aplicaciones tales como aislamientos de alambres y cables, revestimientos de alambres y cables, recubrimientos, adhesivos y moldes.

35 **[0015]** A pesar de la bibliografía anterior, existe una necesidad continua de plastificantes con base biológica mejorados que tengan unas propiedades de extracción reducida y una menor volatilidad para los polímeros que contienen halógenos, tales como el cloruro de polivinilo (PVC) y sus copolímeros.

40 RESUMEN DE LA INVENCION

45 **[0016]** En un aspecto, la invención se refiere a composiciones plastificantes que comprenden un monoéster de ácido graso epoxidado seleccionado entre talato de 2-etilhexilo epoxidado, sojato de 2-etilhexilo epoxidado, talato de octilo epoxidado, sojato de octilo epoxidado, oleato de octilo epoxidado, sojato de metilo epoxidado o mezclas de dos cualesquiera de los mismos, un epoxi éster seleccionado entre aceite de soja epoxidado, aceite de lino epoxidado, y mezclas dos cualesquiera o más de los mismos, estando los monoésteres de ácidos grasos epoxidados y los epoxi ésteres sustancialmente exentos de mono- y/o de diglicéridos, y con una proporción entre los epoxi ésteres y los monoésteres de ácidos grasos epoxidados que está en el intervalo de entre el 10 y el 90 por ciento en peso, basado en el peso total del monoéster de ácido graso epoxidado y del epoxi éster; y un perclorato metálico seleccionado entre perclorato de sodio o de potasio. En ciertas realizaciones, las composiciones plastificantes de la invención están sustancialmente exentas de compatibilizantes. En algunas realizaciones más, las composiciones plastificantes de la invención comprenden adicionalmente un perclorato metálico y/o un antioxidante.

50 **[0017]** En un segundo aspecto, la invención se refiere a una composición polimérica halogenada plastificada que comprende un polímero halogenado y una composición plastificante que comprende un monoéster de ácido graso epoxidado seleccionado entre talato de 2-etilhexilo epoxidado, sojato de 2-etilhexilo epoxidado, talato de octilo epoxidado, sojato de octilo epoxidado, oleato de octilo epoxidado, sojato de metilo epoxidado o mezclas de dos cualesquiera de los mismos, un epoxi éster seleccionado entre aceite de soja epoxidado, aceite de lino epoxidado, y mezclas de dos cualesquiera o más de los mismos, estando los monoésteres de ácidos grasos epoxidados y los

epoxi ésteres sustancialmente exentos de mono- y/o de diglicéridos, y con una proporción entre los epoxi ésteres y los monoésteres de ácidos grasos epoxidados que está en el intervalo de entre el 10 y el 90 por ciento en peso, basado en el peso total del monoéster de ácido graso epoxidado y del epoxi éster; y un perclorato metálico seleccionado entre perclorato de sodio o de potasio. En ciertas realizaciones, las composiciones plastificantes de la invención están sustancialmente exentas de compatibilizantes. En algunas realizaciones más, las composiciones plastificantes de la invención comprenden adicionalmente un perclorato metálico y/o un antioxidante.

[0018] En un tercer aspecto, la invención proporciona un artículo de PVC que comprende la composición plastificante que comprende un polímero halogenado y una composición plastificante que comprende un monoéster de ácido graso epoxidado seleccionado entre talato de 2-etilhexilo epoxidado, sojato de 2-etilhexilo epoxidado, talato de octilo epoxidado, sojato de octilo epoxidado, oleato de octilo epoxidado, sojato de metilo epoxidado o mezclas de dos cualesquiera de los mismos, un epoxi éster seleccionado entre aceite de soja epoxidado, aceite de lino epoxidado, y mezclas de dos cualesquiera o más de los mismos, estando los monoésteres de ácidos grasos epoxidados y los epoxi ésteres sustancialmente exentos de mono- y/o de diglicéridos, y con una proporción entre los epoxi ésteres y los monoésteres de ácidos grasos epoxidados que está en el intervalo de entre el 10 y el 90 por ciento en peso, basado en el peso total del monoéster de ácido graso epoxidado y del epoxi éster; y un perclorato metálico seleccionado entre perclorato de sodio o de potasio. En ciertas realizaciones, las composiciones plastificantes de la invención están sustancialmente exentas de compatibilizantes. En algunas realizaciones más, las composiciones plastificantes de la invención comprenden adicionalmente un perclorato metálico y/o un antioxidante.

DESCRIPCIÓN DETALLADA DE LA INVENCÓN

[0019] La presente invención se refiere a composiciones plastificantes que pueden ser adecuadas para una extracción reducida a partir de polímeros halogenados plastificados. Las composiciones plastificantes de la invención comprenden monoésteres de ácidos grasos epoxidados y epoxi ésteres. Las composiciones plastificantes pueden comprender una mezcla que contiene los monoésteres de ácidos grasos epoxidados y los epoxi ésteres. Los monoésteres de ácidos grasos epoxidados y los epoxi ésteres están sustancialmente exentos de mono- y/o de diglicéridos.

[0020] En algunas realizaciones, los monoésteres de ácidos grasos epoxidados comprenden ácidos grasos derivados de aceites naturales y de grasas animales. Algunos ejemplos de aceites naturales son aceites vegetales y aceites de plantas, que también pueden contener ésteres de triglicéridos ácidos grasos. Algunos aceites naturales adecuados son aceite de soja, aceite de palma, aceite de oliva, resina líquida, aceite de ricino, aceite de semilla de algodón, aceite de lino, aceite de cártamo, aceite de girasol, aceite de canola, aceite de colza, aceite de jatropha, aceite de algas, aceite de maíz, aceite para tung, y mezclas de dos cualesquiera o más de los mismos. Algunos aceites naturales preferidos incluyen aceite de soja, aceite de lino y resina líquida.

[0021] Algunas grasas animales adecuadas incluyen grasa de ternera/cordero, de cerdo, de vaca, de aves, por nombrar unas pocas. De estas se prefieren manteca, sebo, tocino, beicon, panceta, mantequilla, grasa de aves, grasa, grasa de cetáceos, y similares.

[0022] En una realización, los ácidos grasos derivados de aceites naturales y de grasas animales están sustancialmente completamente esterificados con alcoholes monohídricos. Algunos ejemplos de alcoholes monohídricos adecuados para la sustancialmente completa esterificación incluyen metanol, etanol, n-propanol, isopropanol, butanol, pentanol, hexanol, ciclohexanol, octanol, n-octanol, isooctanol, 2-etilhexanol, nonanol, neodecanol, decanol, undecanol, dodecanol, tetradecanol, alcohol cetílico, alcohol estearílico, docosanol, prop-2-en-1-ol epoxidado, y similares, y mezclas de al menos de los mismos.

[0023] En algunas realizaciones más, los alcoholes monohídricos tienen al menos tres átomos de carbono. Se prefiere que tengan al menos seis, ocho, diez, doce y dieciocho átomos de carbono. De entre estos son más preferidos al menos ocho átomos de carbono.

[0024] Los ácidos grasos incluidos en los monoésteres de ácidos grasos epoxidados de la invención contienen alguna insaturación. Algunos ejemplos adecuados de ácidos grasos que contienen alguna insaturación incluyen ácido oleico, ácido linoleico, ácido linoléico, ácido ricinoleico, ácido ricinoleico deshidratado, y similares, y mezclas de dos cualesquiera o más de los mismos.

[0025] Los ácidos grasos que contienen la insaturación están sustancialmente completamente epoxidados para proporcionar los monoésteres de ácidos grasos epoxidados de la invención. Algunos monoésteres de ácidos

grasos epoxidados adecuados incluyen talato de 2-etihexilo epoxidado, sojato de 2-etihexilo epoxidado, talato de octilo epoxidado, sojato de octilo epoxidado, oleato de octilo epoxidado, sojato de metilo epoxidado y mezclas de dos cualesquiera o más de los mismos. Un ejemplo preferido es talato de 2-etihexilo epoxidado o sojato de 2-etihexilo epoxidado.

5

[0026] Algunos ejemplos de epoxi ésteres adecuados son aceites vegetales epoxidados y aceites naturales epoxidados. Algunos aceites vegetales epoxidados son aceite de soja epoxidado, aceite de lino epoxidado, y mezclas de dos cualesquiera o más de los mismos. El más preferido es el aceite de soja epoxidado.

10 **[0027]** Algunos ejemplos adecuados de epoxi ésteres también incluyen dioleato de propilenglicol epoxidado, dioleato de etilenglicol epoxidado, disojato de propilenglicol epoxidado, y mezclas de dos cualesquiera o más de los mismos.

15 **[0028]** En algunas formas de realización adicionales, dos epoxi ésteres están sustancialmente completamente esterificados con alcoholes polihídricos. Algunos alcoholes polihídricos representativos incluyen glicoles, gliceroles, monoacetato de glicerol, pentaeritrol, y similares, y mezclas de al menos dos de los mismos. Los glicoles sustancialmente completamente esterificados están sustancialmente exentos de mono- y/o de diglicéridos.

20 **[0029]** En algunas de dichas realizaciones, las composiciones plastificantes de la invención pueden estar sustancialmente exentas de compatibilizantes. Algunos ejemplos de compatibilizantes incluyen, pero no se limitan a, poliolefinas cloradas, copolímeros de vinil acetato de etileno, copolímeros de metil acrilato de etileno, copolímeros de butil acrilato de etileno, terpolímeros de etileno / acetato / monóxido de carbono, terpolímeros de etileno / acrilato / monóxido de carbono, fluoruro de polivinilideno, caucho de nitrilo butadieno, polibutadieno epoxidado, caucho
25 natural epoxidado, polióxido de tetrametileno, copolímeros de glutarimida, poliuretano termoplástico y poliuretano clorado. Algunos ejemplos de poliolefinas cloradas son, por ejemplo, a) un homopolímero de polietileno clorado, a) un copolímero clorado que contiene unidades copolimerizadas de i) etileno y de ii) un monómero copolimerizable, o c) una combinación de los mismos. Algunos polímeros olefínicos clorados representativos también incluyen a) homopolímeros clorados de etileno y b) copolímeros clorados de etileno y al menos un monómero saturado
30 etilénicamente seleccionado entre el grupo que consiste en alfa monoolefinas C3-C10; ésteres de alquilo C1-C12 de ácidos monocarboxílicos C3-C20; ácidos mono- o dicarboxílicos C3-C20 insaturados; anhídridos de ácidos dicarboxílicos C4-C8 insaturados; y ésteres de vinilo de ácidos carboxílicos C2-C18 saturados. También se incluyen copolímeros injertados clorados. Algunos ejemplos específicos de polímeros incluyen, por ejemplo, polietileno clorado (CPE); copolímeros clorados de etileno y acetato de vinilo; copolímeros clorados de ácido etilenacrílico; copolímeros clorados de ácido etilenmetacrílico; copolímeros clorados de metil acrilato de etileno; copolímeros clorados de metil metacrilato de etileno; copolímeros clorados de n-butil metacrilato de etileno; copolímeros clorados de glicidil metacrilato de etileno; copolímeros clorados injertados de etileno y anhídrido de ácido maleico; y copolímeros clorados de etileno con propileno, buteno, 3-metil-1-penteno u octeno. Los copolímeros pueden ser dipolímeros, terpolímeros o copolímeros de un orden superior.

40

[0030] Las composiciones plastificantes de la invención comprenden adicionalmente percloratos metálicos. Según la invención, los percloratos metálicos pueden usarse en forma de polvos, sólidos y similares; y disueltos en las composiciones plastificantes de la invención; o introducidos en la solución. Algunos disolventes adecuados para proporcionar las soluciones incluyen alcoholes, glicoles, gliceroles, ésteres, fosfitos, agua, y similares. Un disolvente
45 preferido es el 2-(2-butoxi)etanol.

[0031] Los percloratos metálicos se seleccionan entre perclorato de sodio y de potasio. El perclorato de sodio tiene una preferencia particular.

50 **[0032]** En algunas realizaciones, los percloratos metálicos se proporcionan en forma de percloratos metálicos hidratados, preferentemente en forma de polvo. Algunos ejemplos de hidratos son monohidratos, dihidratos, trihidratos y tetrahidratos.

[0033] Las soluciones de perclorato están disponibles comercialmente. Por ejemplo, Galata Chemicals LLC
55 elabora Mark CE- 350, una solución en 2-(2-butoxi)etanol de perclorato de sodio. Se prefieren soluciones acuosas de perclorato de sodio a entre un 30 y un 60 por ciento (en peso).

[0034] Algunos ejemplos de las cantidades de los percloratos metálicos usadas son de entre aproximadamente 0,01 y aproximadamente 10 partes en peso, ventajosamente de entre aproximadamente 0,1 y

aproximadamente 5 partes en peso, y en particular de entre aproximadamente 0,1 y aproximadamente 3 partes en peso, basadas en 100 partes en peso de PVC. Es de particular interés un intervalo de entre aproximadamente 0,1 y aproximadamente 1 parte, basadas en 100 partes en peso de PVC.

5 **[0035]** En algunas formas de realización adicionales, las composiciones plastificantes de la invención pueden comprender mezclas que comprenden monoésteres de ácidos grasos epoxidados y epoxi ésteres. Algunos ejemplos adecuados incluyen mezclas que comprenden talato de 2-etilhexilo epoxidado o sojato de 2-etilhexilo epoxidado y aceite de soja epoxidado, aunque la persona experta puede concebir fácilmente combinaciones ejemplares adicionales de monoésteres de ácidos grasos epoxidados y epoxi ésteres. En ciertas realizaciones más, las mezclas
10 pueden ser mezclas estables, homogéneas, líquidas.

[0036] Puede usarse cualquiera de los procesos, procedimientos y técnicas de mezcla conocidos, por ejemplo, una mezcla, para la preparación de las mezclas líquidas con el fin de alcanzar una homogeneidad y/o una estabilidad. En algunas realizaciones, los monoésteres de ácidos grasos epoxidados y los epoxi ésteres se
15 combinan en una mezcla, y similares, y se mantienen con o sin agitación durante una cantidad predeterminada de tiempo a la temperatura ambiente. En una realización, la cantidad predeterminada de tiempo está en el intervalo de entre 1 y 24 horas. Se prefieren entre 1 y 10 horas, se prefieren más entre dos y cuatro horas. También se prefieren unos tiempos de 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 12, 14, 18, 22 horas.

20 **[0037]** En una realización más, los monoésteres de ácidos grasos epoxidados y los epoxi ésteres se combinan a una temperatura en el intervalo de desde 0-300 °C. Se prefiere un intervalo de temperatura de desde 0-250 °C, 10-300 °C, 10-200 °C, 10-100 °C, es más preferido desde 20-80 °C, 30-60 °C.

[0038] La proporción entre los epoxi ésteres y los monoésteres de ácidos grasos epoxidados está en el
25 intervalo de entre aproximadamente el 10 y el 90 por ciento en peso, basado en el peso total del monoéster de ácido graso epoxidado y del epoxi éster.

[0039] En otras realizaciones más, las composiciones plastificantes de la invención pueden ser incorporadas en polímeros halogenados. Las composiciones de polímeros halogenados plastificados pueden ser el resultado de
30 dicha incorporación.

[0040] En dicha realización, las composiciones plastificantes de la invención pueden ser incorporadas en polímeros halogenados, tales como PVC, solas o junto con plastificantes convencionales. Los plastificantes convencionales son conocidos en la materia.
35

[0041] Algunos ejemplos de plastificantes convencionales son ftalatos, ftalatos hidrogenados, ésteres alifáticos de ácidos dicarboxílicos, ésteres poliméricos de ácidos dicarboxílicos, citratos, ésteres de sacarosa, ésteres de cetil levulínico, fosfatos, sulfonatos de alquil fenol, pirrolidonas, y similares, y mezclas de dos o más de
40 los mismos. Son preferibles los ftalatos, los ácidos mono-, di- y tribásicos sustancialmente completamente esterificados, los adipatos, los azelatos, los succinatos, los glutaratos, los ésteres de glicol, los ésteres de sacarosa, los ésteres de cetil levulínico, los citratos, los fosfatos, los sulfonatos de alquil fenol y las mezclas de al menos dos de los mismos. Una revisión de los plastificantes convencionales se encuentra en PLASTICS ADDITIVES HANDBOOK, 4ª edición, ed. Gachter/Müller, Hansa Gardner Publishers, Múnich, 1993, págs. 327-422.

45 **[0042]** Algunos ejemplos adecuados de plastificantes convencionales, usados según la invención junto con las composiciones plastificantes inventivas, también incluyen los de los siguientes grupos y las mezclas de los mismos:

50 A. Plastificantes de ftalato. Algunos materiales ejemplares incluyen preferentemente ftalato de di-2-etilhexilo, de diisononilo y de diisodécilo, también conocidos por las abreviaturas comunes DOP (ftalato de dioctilo, ftalato de di-2-etilhexilo), DINP (ftalato de diisononilo) y DIDP (ftalato de diisodécilo).

B. Plastificantes de un éster alifático. Algunos ejemplos incluyen ésteres de ácidos dicarboxílicos alifáticos, en particular ésteres del ácido adípico, azelaico o sebáico; preferentemente adipato de di-2-etilhexilo y adipato de diisooctilo y ésteres del ácido trimelítico, tales como trimelitato de tri-2-etilhexilo, trimelitato de triisodécilo
55 (mezcla), trimelitato de triisotridecilo, trimelitato de triisooctilo (mezcla), y también trimelitato de trialquilo C6-C8, de trialquilo C6-C10, de trialquilo C7-C9 y de trialquilo C9-C11. Las abreviaturas comunes son TOTM (trimelitato de trioctilo, trimelitato de tri-2-etilhexilo), TIDTM (trimelitato de triisodécilo) y TITDTM (trimelitato de triisotridecilo). Otros ejemplos incluyen glutaratos, malonatos, oxalatos, suberatos y glicolatos.

C. Plastificantes poliméricos. Algunos materiales de partida habituales para la preparación de plastificantes de

poliéster incluyen ácidos dicarboxílicos, tales como ácido adípico, ftálico, azelaico o sebáico; dioles, tales como 1,2-propanodiol, 1,3-butanodiol, 1,4-butanodiol, 1,6-hexanodiol, neopentilglicol y dietilenglicol.

5 D. Plastificantes de un éster de ácido cítrico. Una definición de éstos y de otros plastificantes, y algunos ejemplos de los mismos se proporcionan en "Kunststoffadditive" ["Plastics Additives"], R. Gachter / H. Muller, Carl Hanser Verlag, 3ª Ed., 1989, capítulo 5.9.6, páginas 412-415, y en "PVC Technology", W. V. Titow, 4ª Ed., Elsevier Publ., 1984, páginas 165-170.

10 E. Plastificantes de un compuesto epoxi. Algunos materiales ejemplares incluyen polibutadieno y poliisopreno epoxidado, si se desea también en una forma parcialmente hidroxilada, o de acrilato de glicidilo y metacrilato de glicidilo en forma de homo- o de copolímero.

15 **[0043]** En una realización, las composiciones poliméricas halogenadas plastificantes que tienen incorporadas en las mismas las composiciones plastificantes de la invención proporcionan una extracción reducida del plastificante cuando se comparan con polímeros halogenados plastificados por lo demás idénticos excepto por la presencia de las composiciones plastificantes de la invención.

20 **[0044]** En ciertas realizaciones, las composiciones plastificantes de la invención proporcionan al menos aproximadamente un 15 % de extracción de plastificante reducida a partir de los polímeros halogenados plastificados, en comparación con los polímeros halogenados plastificados por lo demás idénticos, excepto por la presencia de las composiciones plastificantes de la invención. En una realización, las composiciones plastificantes pueden proporcionar una extracción reducida del plastificante de al menos aproximadamente un 20 %, un 30 %, un 40 %, un 50 % en comparación con los polímeros halogenados plastificados por lo demás idénticos excepto por la presencia de las composiciones plastificantes de la invención.

25 **[0045]** Las composiciones plastificantes de la invención puede ser añadidas a polímeros halogenados, tales como de PVC, en una cantidad eficaz para una extracción reducida, una menor volatilidad y un efecto plastificante detectable, para lo cual la invención también proporciona los correspondientes procedimientos. Preferiblemente, las composiciones plastificantes son añadidas a los polímeros halogenados en el intervalo de entre aproximadamente 1 y aproximadamente 200 partes, basadas en 100 partes de polímero halogenado. Es más preferible un intervalo de entre aproximadamente 10 y aproximadamente 60 partes, y de entre aproximadamente 30 y aproximadamente 60 partes, basadas en 100 partes de polímero halogenado. Estos intervalos representan algunos ejemplos de cantidades eficaces. Otros ejemplos de cantidades eficaces incluyen: entre aproximadamente 2 y aproximadamente 150 partes; entre aproximadamente 5 y aproximadamente 100 partes; entre aproximadamente 10 y aproximadamente 60 partes; entre aproximadamente 20 y aproximadamente 50 partes, basadas en 100 partes de polímero halogenado.

35 **[0046]** Las composiciones plastificantes pueden aportar una volatilidad reducida de al menos un 25 % en comparación con los polímeros halogenados plastificados por lo demás idénticos excepto por la presencia de las composiciones plastificantes de la invención. Adicionalmente, las composiciones inventivas pueden reducir la volatilidad en al menos un 30, un 40, un 50 % en comparación con los polímeros halogenados plastificados por lo demás idénticos excepto por la presencia de las composiciones plastificantes de la invención

40 **[0047]** En otras realizaciones, las composiciones plastificantes de la invención pueden ser incorporadas en artículos de PVC, incluyendo de PVC flexible.

45 **[0048]** Las composiciones plastificantes de la invención también pueden ser incorporadas en PVC junto con estabilizantes de PVC. Los estabilizantes de PVC son conocidos en la materia (véase, por ejemplo Plastics Additives Handbook, 5ª Edición, ed. Hans Zweifel, Hanser Publishers. Múnich, 2001, págs. 427-483. Algunos ejemplos de estabilizantes de PVC incluyen intermedios de cinc, tales como sales de cinc, acetilacetato de cinc, ésteres de fosfito líquidos, y similares.

50 **[0049]** En algunas realizaciones de la invención, las composiciones plastificantes también incluyen uno o más aditivos para mejorar o modificar una o más de las propiedades químicas o físicas, tales como la estabilidad térmica, la fluidez, el color, la viscosidad, por nombrar unas pocas. Algunos ejemplos de aditivos incluyen, pero no se limitan a, termoestabilizantes, lubricantes, agentes de control de la viscosidad, absorbentes de UV, antioxidantes, agentes antiestáticos, compuestos antimicrobianos y antifúngicos, entre otros compuestos usados convencionalmente en las formulaciones de PVC flexible. Una revisión de estos puede encontrarse en Plastics Additives Handbook, 4ª edición, editores: R. Gachter y H. Müller, editor asociado, P. P. Klemchuk; Hanser Publishers, Múnich, 1993, y en Plastics Additives and Modifiers Handbook, ed. J. Edenbaum; Van Nostry Reinhold, 1992.

[0050] Un único aditivo puede servir para varios fines. Por ejemplo, un único aditivo puede servir como termoestabilizante y como lubricante. Los aditivos usados junto con las composiciones plastificantes de la invención pueden ser incorporados en los polímeros halogenados, incluyendo de PVC, en cualquier cantidad adecuada para conseguir el fin deseado.

5

[0051] En varias realizaciones de la invención, puede hacerse uso de uno o más de los siguientes aditivos y/o de mezclas de los mismos con las composiciones plastificantes de la presente invención en polímeros que contienen halógenos.

10 I. Poliolios y otros componentes orgánicos

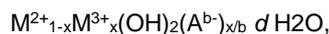
[0052] Algunos compuestos ejemplares de este tipo incluyen sorbitol, trietanolamina, polietilenglicoles, β -dicetonas, tales como dibenzoilmetano, uracilos, y similares. Algunos ejemplos de las cantidades de los poliols usadas son de entre 0,01 y 20 partes en peso, ventajosamente de entre 0,1 y 10 partes en peso, y en particular de entre 0,1 y 5 partes en peso, basadas en 100 partes en peso de PVC.

II. Coestabilizantes de hidrotalcita

[0053] La composición química de estos compuestos es conocida por el experto habitual en la materia (véanse, por ejemplo, el documento DE 3 843 581, la Patente de EE. UU. nº 4.000.100, el documento EP 0 062 813 y el documento WO 93/20135.

[0054] Los compuestos de la serie de la hidrotalcita pueden ser descritos por la siguiente fórmula general

25



en la que

M^{2+} = uno o más de los metales seleccionados entre el grupo que consiste en Mg, Ca, Sr, Zn y Sn,
 M^{3+} = Al o B,
 A^n es un anión de valencia n,
b es un número desde 1-2,
 $0 < x < 0,5$, y
d es un número desde 0-20.

35

[0055] Se da preferencia a los compuestos con $A^n = OH^-, ClO_4^-, HCO_3^-, CH_3COO^-, C_6H_5COO^-, CO_3^{2-}, (CHOHCOO)_2^{2-}, (CH_2COO)_2^{2-}, CH_3CHOHCOO^-, HPO_3^{3-}$ o HPO_4^{2-} ;

[0056] Algunos ejemplos de hidrotalcitas incluyen $Al_2O_3 \cdot 6 MgO \cdot CO_2 \cdot 12 H_2O$, $Mg_4 \cdot 5 Al_2(OH)_{13} \cdot CO_3 \cdot 3,5 H_2O$, $4 MgO \cdot Al_2O_3 \cdot CO_2 \cdot 9 H_2O$, $4 MgO \cdot Al_2O_3 \cdot CO_2 \cdot 6 H_2O$, $ZnO \cdot 3 MgO \cdot Al_2O_3 \cdot CO_2 \cdot B \cdot 9 H_2O$ y $ZnO \cdot 3 MgO \cdot Al_2O_3 \cdot CO_2 \cdot 5-6 H_2O$.

III. Estabilizantes de jabón metálico

[0057] Los jabones metálicos son principalmente carboxilatos metálicos, preferentemente de ácidos carboxílicos con una cadena relativamente larga. Algunos ejemplos bien conocidos de éstos son estearatos, oleatos, palmitatos, ricinolatos, hidroxiestearatos, dihidroxiestearatos y lauratos.

[0058] Algunos ejemplos de metales incluyen metales alcalinos, alcalinotérreos y tierras raras. Se prefieren Na, K, Mg, Ca, Sr, Ba, Pb, Zn, Al, La y Ce. Frecuentemente se hace uso de las denominadas mezclas sinérgicas, tales como estabilizantes de bario/cinc, estabilizantes de magnesio/cinc, estabilizantes de calcio/cinc o estabilizantes de calcio/magnesio/cinc. Los jabones metálicos pueden usarse solos o en mezclas. Una revisión de los jabones metálicos comunes encuentra en la Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 5ª Ed., Vol. A16 (1985), página 361 y siguientes.

55

[0059] Los jabones metálicos o las mezclas de éstos pueden usarse en unas cantidades de, por ejemplo, entre 0,001 y 10 partes en peso, convenientemente entre 0,01 y 8 partes en peso, particularmente preferentemente entre 0,05 y 5 partes en peso, basadas en 100 partes en peso de PVC.

IV. Compuestos de metales alcalinos y de metales alcalinotérreos

[0060] Para los propósitos de la presente invención, algunos ejemplos de estos materiales incluyen los carboxilatos de los ácidos descritos anteriormente, pero también se corresponden con óxidos o, respectivamente, con hidróxidos o carbonatos. También son posibles las mezclas de éstos con ácidos orgánicos. Algunos ejemplos incluyen NaOH, KOH, CaO, Ca(OH)₂, MgO, Mg(OH)₂, BaO, Ba(OH)₂, Sr(OH)₂, Al(OH)₃, CaCO₃ y MgCO₃ (y también carbonatos básicos), y también sales seleccionadas de Na y de K, incluyendo percloratos. En el caso de los carboxilatos alcalinotérreos y de los carboxilatos de Zn, es posible el uso de aductos de éstos en forma de los denominados compuestos "con exceso de base". Además de los estabilizantes según la invención, es preferible el uso de carboxilatos alcalinos de metales alcalinotérreos.

V. Estabilizantes de organoestaño

[0061] Algunos ejemplos de posibles compuestos de este tipo incluyen mercáptidos de mono- y de dimetilo, de butilo y de octilino, maleatos y similares.

VI. Fosfitos (triésteres de ácido fosforoso)

[0062] Los fosfitos son coestabilizantes conocidos para los polímeros que contienen cloro. Algunos ejemplos de éstos son fosfito de trifenilo, fosfito de difenil isodecilo, fosfito de etilhexil difenilo, fosfito de fenil diisodecilo, fosfito de trilaurilo, fosfito de triisononilo, fosfito de triisodecilo, fosfito de trifenilo de grado epoxi, fosfito de difenilo y fosfito de tris(nonilfenilo). También puede hacerse un uso ventajoso de fosfitos de varios di- o polioles.

[0063] Algunos ejemplos de las cantidades totales de los fosfitos orgánicos usados, o de mezclas de los mismos, son de entre 0,01 y 10 partes en peso, ventajosamente de entre 0,05 y 5, y en particular de entre 0,1 y 3 partes en peso, basadas en 100 partes en peso de PVC.

VII. Lubricantes

[0064] Algunos ejemplos de posibles lubricantes incluyen ácidos grasos, alcoholes grasos, cera montana, ésteres de ácidos grasos, ceras de PE, ceras de amida, cloroparafinas, ésteres de glicerol y jabones de metales alcalinotérreos y cetonas grasas, y también los lubricantes, o las combinaciones de lubricantes, recogidas en el documento EP0259783. Se prefieren el ácido esteárico, los ésteres esteáricos y el estearato de calcio.

VIII. Agentes de relleno

[0065] Pueden usarse agentes de relleno tales como carbonato de calcio, dolomita, wollastonita, óxido de magnesio, hidróxido de magnesio, silicatos, arcilla china, talco, fibras de vidrio, microesferas de vidrio, harina de madera, mica, óxidos metálicos o hidróxidos metálicos, negro de carbón, grafito, harina de roca, espato pesado, fibras de vidrio, talco, caolín y tiza según algunas realizaciones de la presente invención (véase, por ejemplo, HANDBOOK OF PVC FORMULATING, E. J. Wickson, John Wiley & Sons, Inc., 1993, páginas 393-449; véase también TASCHEBUCH der Kunststoffadditive [Plastics Additives Handbook], R. Gächter & H. Müller, Carl Hanser, 1990, páginas 549-615).

[0066] Los agentes de relleno pueden usarse en unas cantidades preferentemente de al menos una parte en peso, por ejemplo, de entre 1 y 20 partes en peso, convenientemente de entre 1 y 10 partes en peso, y en particular de entre 1 y 5 partes en peso, basadas en 100 partes en peso de PVC.

IX. Pigmentos

[0067] Las sustancias adecuadas son conocidas por los expertos habituales en la materia. Algunos ejemplos de pigmentos inorgánicos incluyen TiO₂, pigmentos basados en óxido de circonio, BaSO₄ y óxido de cinc (cinc blanco). También pueden usarse mezclas de varios pigmentos. Una definición y algunas descripciones adicionales se encuentran en el "Handbook of PVC Formulating", E. J. Wickson, John Wiley & Sons, Nueva York, 1993.

X. Antioxidantes

[0068] Algunos ejemplos de realizaciones incluyen monofenoles alquilados, por ejemplo, 2,6-di-terc-butil-4-metilfenol, alquiltiometilfenoles, por ejemplo, 2,4-dioctiltiometil-6-terc-butilfenol, hidroquinonas alquiladas, por

- ejemplo, 2,6-di-terc-butil-4-metoxifenol, éteres de tiodifenilo hidroxilados, por ejemplo, 2,2'-tiobis(6-terc-butil-4-metilfenol), alquilidenobisfenoles, por ejemplo, 2,2'-metilen-bis(6-terc-butil-4-metilfenol), compuestos de bencilo, por ejemplo, 3,5,3',5'-tetraterc-butil-4,4'-dihidroxidibencilo éter, malonatos hidroxibencilados, por ejemplo, 2,2-bis(3,5-di-terc-butil-2-hidroxibencil)malonato de dioctadecilo, aromáticos de hidroxibencilo, por ejemplo, 1,3,5-tris(3,5-di-terc-butil-4-hidroxianilino)-2,4,6-trimetilbenceno, compuestos de triazina, por ejemplo, 2,4-bisocilmercapto-6-(3,5-di-terc-butil-4-hidroxianilino)-1,3,5-triazina, fosfonatos y fosfonitos, por ejemplo, 2,5-di-terc-butil-4-hidroxibencilfosfonato de dimetilo, acilaminofenoles, por ejemplo, 4-hidroxilauranilida, ésteres del ácido β -(3,5-diterc-butil-4-hidroxifenil)propiónico, por ejemplo, tetraquis(3-(3,5-di-terc-butil-4-hidroxifenil)propionato) de pentaeritritol, 3-(3,5-di-terc-butil-4-hidroxifenil)propionato de octadecilo, ácido β -(5-terc-butil-4-hidroxi-3-metilfenil)propiónico, ácido β -(3,5-diciclohexil-4-hidroxifenil)propiónico, ésteres del ácido 3,5-diterc-butil-4-hidroxifenilacético con alcoholes mono- o polihídricos, amidas del ácido β -(3,5-diterc-butil-4-hidroxifenil)propiónico, tales como, por ejemplo, N,N'-bis(3,5-diterc-butil-4-hidroxifenil)hexametilendiamina, vitamina E (tocoferol) y derivados. También pueden usarse mezclas de antioxidantes.
- 15 **[0069]** Algunos ejemplos de las cantidades de los antioxidantes usadas son de entre aproximadamente 0,01 y aproximadamente 10 partes en peso, ventajosamente de entre 0,1 y 5 partes en peso, y en particular de entre 0,1 y 3 partes en peso, basadas en 100 partes en peso de PVC.

XI. Absorbentes de UV y fotoestabilizantes

- 20 **[0070]** Algunos ejemplos de absorbentes de UV y de fotoestabilizantes incluyen 2-(2'-hidroxifenil)benzotriazoles, tales como 2-(2'-hidroxi-5'-metilfenil)-benzotriazol, 2-hidroxibenzofenonas, ésteres de ácidos benzoicos sin sustituir o sustituidos, tales como salicilato de 4-terc-butilfenilo, salicilato de fenilo, acrilatos, compuestos de níquel, oxalamidas, tales como 4,4'-dioctiloxianilida, 2,2'-dioctiloxi-5,5'-diterc-butiloxianilida, 2-(2-hidroxifenil)-1,3,5-triazinas, tales como 2,4,6-tris(2-hidroxi-4-octiloxifenil)-1,3,5-triazina, 2-(2-hidroxi-4-octiloxifenil)-4,6-bis(2,4-dimetilfenil)-1,3,5-triazina, aminas impedidas estéricamente, tales como sebacato de bis(2,2,6,6-tetrametilpiperidin-4-ilo), succinato de bis(2,2,6,6-tetrametilpiperidin-4-ilo) y similares. También pueden usarse mezclas de absorbentes de UV y/o de fotoestabilizantes.
- 30 **[0071]** Como se ha proporcionado anteriormente, las composiciones plastificantes de la presente invención pueden ser incorporadas en uno o más polímeros que contienen halógenos, por ejemplo, en una etapa de mezcla o de formulación. Algunos ejemplos de polímeros que contienen halógenos incluyen polímeros de cloruro de vinilo (PVC), de cloruro de vinilideno, resinas de vinilo cuya estructura contiene unidades de cloruro de vinilo, tales como copolímeros de cloruro de vinilo y acrilatos de alquilglicidilo, copolímeros de cloruro de vinilo y ésteres de vinilo de ácidos alifáticos, en particular acetato de vinilo, copolímeros de cloruro de vinilo con ésteres del ácido acrílico o metacrílico y con acrilonitrilo, copolímeros de cloruro de vinilo con compuestos de dieno y con ácidos dicarboxílicos insaturados o anhídridos de estos, tales como copolímeros de cloruro de vinilo con maleato de dietilo, fumarato de dietilo o anhídrido maleico, polímeros postclorados y copolímeros de cloruro de vinilo, copolímeros de cloruro de vinilo y de cloruro de vinilideno con aldehídos insaturados, cetonas y otros, tales como acroleína, crotonaldehído, vinil metil cetona, vinil metil éter, vinil isobutil éter y similares; polímeros de cloruro de vinilideno y copolímeros de los mismos con cloruro de vinilo y con otros compuestos polimerizables; polímeros de cloroacetato de vinilo y de diclorodivinil éter; polímeros clorados de acetato de vinilo, ésteres poliméricos clorados de ácido acrílico y de ácido acrílico α -sustituido; polímeros de estirenos clorados, tales como dicloroestireno; cauchos clorados; polímeros de etileno clorados; polímeros y polímeros postclorados de clorobutadieno, y copolímeros de estos con cloruro de vinilo, cauchos clorados naturales o sintéticos, y también las mezclas de los polímeros mencionados con ellos mismos o con otros compuestos polimerizables. Para los propósitos de esta invención, el PVC incluye copolímeros con compuestos polimerizables, tales como acrilonitrilo, acetato de vinilo o ABS, en los que éstos pueden ser polímeros en suspensión, polímeros a granel o también polímeros en emulsión.
- 50 **[0072]** Se da preferencia a un homopolímero de PVC, a un PVC postclorado (C-PVC), también junto con poliacrilatos.
- [0073]** Otros polímeros adecuados son polímeros injertados de PVC con EVA, ABS o MBS. Los sustratos preferidos son mezclas de los anteriormente mencionados homo- y copolímeros, en particular de homopolímeros de cloruro de vinilo, con otros polímeros termoplásticos o/y elastoméricos, en particular las mezclas con ABS, MBS, NBR, SAN, EVA, CPE, MBAS, PMA, PMMA, EPDM o con polilactonas, en particular del grupo que consiste en ABS, NBR, NAR, SAN y EVA. Las abreviaturas usadas para los copolímeros son familiares para los expertos en la materia y tienen los siguientes significados: ABS: acrilonitrilo-butadieno-estireno; SAN: estireno-acrilonitrilo; NBR: acrilonitrilo-butadieno; NAR: acrilonitrilo-acrilato; EVA: etileno-acetato de vinilo. Otros polímeros posibles son, en

particular, copolímeros de estireno-acrilonitrilo basados en acrilato (ASA).

[0074] Las composiciones plastificantes de la invención, en particular en forma de formulaciones de PVC flexible, se usan, y son adecuadas para, el revestimiento y el aislamiento de alambres y cables, el laminado decorativo, membranas de cubiertas, películas agrícolas y de envasado, mangueras, tuberías, recubrimientos de suelos, cortinas de ducha, refuerzos de alfombras, molduras interiores y exteriores, sellantes de recubrimientos, y partes para automoción. Algunos ejemplos adicionales del uso de las composiciones plastificantes según la invención incluyen plastisoles, por ejemplo, plastisol para piel artificial, solados, recubrimientos textiles, coberturas para paredes, recubrimientos de bobinas, refuerzos de alfombras y alfombrillas para vehículos a motor.

[0075] En algunas realizaciones pueden usarse plastificantes convencionales junto con las composiciones plastificantes de la invención o junto con plastificantes de monoéster de ácido graso epoxidado, que también proporciona la invención. Las proporciones ponderales entre los monoésteres de ácidos grasos epoxidados y los plastificantes convencionales pueden ser de aproximadamente 1:1, 1:2, 1:3, 1:5, 1:8, 1:10, 2:1, 3:1, 5:1 u 8:1. Se prefiere una proporción ponderal en el intervalo de entre aproximadamente 1:5 y aproximadamente 3:1. Algunos plastificantes convencionales representativos que pueden combinarse con los plastificantes de monoéster de ácido graso epoxidado inventivos son ftalato de butilbencilo, ftalato de diisonilo y tereftalato de dioctilo.

[0076] En algunas realizaciones más, la invención proporciona un método para la reducción de la extracción del plastificante que comprende la adición de una cantidad eficaz de las composiciones plastificantes inventivas a polímeros halogenados, tales como de PVC.

[0077] En algunas realizaciones, la invención proporciona un proceso para la preparación de una composición plastificante para una extracción reducida del plastificante a partir de polímeros halogenados plastificados que comprende las etapas de (i) proporcionar un monoéster de ácido graso epoxidado, y (ii) mezclar dicho monoéster de ácido graso epoxidado con un epoxi éster y, opcionalmente, con un perclorato metálico y/o un antioxidante, durante una cantidad predeterminada de tiempo a la temperatura ambiente para alcanzar una mezcla líquida, homogénea y estable. En algunas de dichas realizaciones, un producto elaborado mediante dicho proceso es proporcionado por la invención.

[0078] En otras realizaciones, la invención proporciona un proceso para la elaboración de una composición polimérica halogenada plastificada para una extracción reducida del plastificante a partir de polímeros halogenados plastificados que comprende las etapas de: (i) proporcionar un monoéster de ácido graso epoxidado, (ii) mezclar dicho monoéster de ácido graso epoxidado con un epoxi éster y, opcionalmente, con un perclorato metálico y/o un antioxidante, durante una cantidad predeterminada de tiempo a la temperatura ambiente para conseguir una mezcla líquida, homogénea y estable, y (iii) añadir dicha mezcla líquida, homogénea y estable a un polímero halogenado. Algunos ejemplos de polímeros halogenados adecuados incluyen cloruro de polivinilo (PVC), que es preferido.

[0079] La invención también proporciona producto(s) elaborado(s) mediante cualquiera de los procesos divulgados en el presente documento.

[0080] En algunas formas de realización adicionales, la invención proporciona composiciones de PVC plastificadas elaboradas mediante un proceso que comprende las etapas de proporcionar un monoéster de ácido graso epoxidado, mezclar dicho monoéster de ácido graso epoxidado con un epoxi éster durante una cantidad predeterminada de tiempo a la temperatura ambiente para conseguir una mezcla líquida, homogénea y estable, y añadir dicha mezcla líquida, homogénea y estable al PVC a una temperatura en un intervalo de desde 0-300 °C. Se prefiere un intervalo de temperatura de desde 10-300 °C, 0-200 °C, 10-200 °C, 10-100 °C, más preferido de desde 20-80 °C, 30-60 °C. Otros ejemplos de temperaturas de mezcla incluyen 30, 40, 50, 60, 70, 80, 90, 100, 110, 120, 140, 150 °C. También están incluidas éstas como temperaturas mínimas.

[0081] En ciertas realizaciones, las composiciones plastificantes inventivas pueden proporcionar unos puntos de turbidez menores que los monoésteres de ácidos grasos epoxidados y/o que los epoxi ésteres, es decir, que los componentes individuales. En la materia es bien comprendido que los puntos de turbidez pueden ser indicativos de la estabilidad de un material líquido dado, incluyendo las composiciones plastificantes de la invención. Sin estar ligados a ninguna teoría específica, los puntos de turbidez pueden representar la menor temperatura a la cual una sustancia líquida, tal como las composiciones plastificantes de la invención, permanece libre de opacidad, gelificación y turbidez. Cuando se comparan con los epoxi ésteres, las composiciones plastificantes inventivas pueden proporcionar unos puntos de turbidez reducidos de al menos aproximadamente un 10 %. Otros ejemplos de reducción en el punto de turbidez, según proporcionan las composiciones plastificantes inventivas, incluyen al

menos aproximadamente un 15 %, un 20 %, un 30 %; en comparación con los puntos de turbidez de los epoxi ésteres.

[0082] En ciertas realizaciones, la invención proporciona composiciones para unas propiedades eléctricas mejoradas tales como la resistividad de volumen. En algunas de dichas realizaciones, las composiciones plastificantes de la invención proporcionan o imparten dichas propiedades eléctricas mejoradas. En algunas realizaciones más, las composiciones poliméricas halogenadas plastificadas inventivas proporcionan unas propiedades eléctricas mejoradas. Las propiedades eléctricas, incluyendo la resistividad de volumen, pueden mejorar en al menos un 5-25 % en comparación con las composiciones halogenadas plastificadas por lo demás idénticas excepto por la inclusión de las composiciones plastificantes de la invención.

[0083] Las composiciones que mejoran las propiedades eléctricas, tales como la resistividad de volumen, que proporciona la invención pueden incluir, opcionalmente, antioxidantes. Algunos antioxidantes adecuados que pueden ser incluidos para mejorar las propiedades eléctricas son antioxidantes fenólicos como monofenoles alquilados, di-, tri- y tetrafenoles. Algunos ejemplos de antioxidantes incluyen adicionalmente fosfitos y tioésteres.

[0084] También son adecuados los monofenoles alquilados, por ejemplo, 2,6-di-terc-butil-4-metilfenol, alquiltiometilfenoles, por ejemplo, 2,4-dioctiltiometil-6-terc-butilfenol, hidroquinonas alquiladas, por ejemplo, 2,6-di-terc-butil-4-metoxifenol, éteres de tiodifenilo hidroxilados, por ejemplo, 2,2'-tiobis(6-terc-butil-4-metilfenol), alquilidenobisfenoles, por ejemplo, 2,2'-metilen-bis(6-terc-butil-4-metilfenol), compuestos de bencilo, por ejemplo, 3,5,3',5'-tetraterc-butil-4,4'-dihidroxidibencil éter, malonatos hidroxibencilados, por ejemplo, 2,2-bis(3,5-di-terc-butil-2-hidroxibencil)malonato de dioctadecilo, aromáticos de hidroxibencilo, por ejemplo, 1,3,5-tris(3,5-di-terc-butil-4-hidroxibencil)-2,4,6-trimetilbenceno, compuestos de triazina, por ejemplo, 2,4-bisocilmercapto-6-(3,5-di-terc-butil-4-hidroxianilino)-1,3,5-triazina, por ejemplo, acilaminofenoles, por ejemplo, 4-hidroxilauranilida, ésteres del ácido β -(3,5-diterc-butil-4-hidroxifenil)propiónico, por ejemplo, tetraquis(3-(3,5-di-terc-butil-4-hidroxifenil)propionato de pentaeritritol, 3-(3,5-di-terc-butil-4-hidroxifenil)propionato de octadecilo, ácido β -(5-terc-butil-4-hidroxi-3-metilfenil)propiónico, ácido β -(3,5-diciclohexil-4-hidroxifenil)propiónico, ésteres del ácido 3,5-diterc-butil-4-hidroxifenilacético con alcoholes mono- o polihídricos, amidas del ácido β -(3,5-diterc-butil-4-hidroxifenil)propiónico, tales como, por ejemplo, N,N'-bis(3,5-diterc-butil-4-hidroxifenil-propionil)hexametildiamina, vitamina E (tocoferol) y derivados.

[0085] También pueden usarse mezclas de al menos antioxidantes. Algunos ejemplos de las cantidades de los antioxidantes usadas son de entre aproximadamente 0,01 y aproximadamente 10 partes en peso, ventajosamente de entre aproximadamente 0,1 y aproximadamente 5 partes en peso, y en particular de entre aproximadamente 0,1 y aproximadamente 3 partes en peso, basadas en 100 partes en peso de PVC. Es de particular preferencia un intervalo de entre aproximadamente 0,1 y aproximadamente 1 partes, basadas en 100 partes en peso de PVC.

[0086] Con objeto de que la invención divulgada en el presente documento se comprenda más completamente, se proporcionan los siguientes ejemplos. Estos ejemplos tienen únicamente fines ilustrativos y no deben ser interpretados como limitantes de la invención en modo alguno. Al igual que el resto de la descripción, las partes y los porcentajes se proporcionan basados en peso salvo que se establezca de otro modo.

EJEMPLOS

45 Materiales:

[0087] Los materiales indicados a continuación se obtuvieron en Galata Chemicals, LLC (Southbury, CT): talato de 2-etilhexilo epoxidado (denominado EOT en el presente documento, a continuación) como Drapex® 4.4; 50 sojato de 2-etilhexilo epoxidado (EOS) como Drapex® 5.2; aceite de soja epoxidado (ESBO) como Drapex® 6.8.

[0088] El ftalato de butilbencilo (BBP), el dibenzoato de dipropienglicol (DPGDB) y el tereftalato de dioctilo (DOTP) se adquirieron en Sigma-Aldrich.

55 **[0089]** Los siguientes compuestos se obtuvieron en Chemtura Corp. (Middlebury, CT): 2,2'-metilen-bis(6-terc-butil-4-metilfenol) como Lowinox 22M46; tetraquis(3-(3,5-di-terc-butil-4-hidroxifenil)propionato) de pentaeritritol como Anox 20; 3-(3,5-di-terc-butil-4-hidroxifenil)propionato de octadecilo como Anox PP18.

Abreviaturas:

[0090] E.I.= Ejemplos inventivos; PB = mezcla plastificante.

Ejemplos 1-3

5

[0091] Las mezclas plastificantes se prepararon mezclando 75 g de talato de 2-etilhexilo epoxidado y 25 g de aceite de soja epoxidado (PB 1); 62,5 g de talato de 2-etilhexilo epoxidado y 32,5 g de aceite de soja epoxidado (PB 2); 50 g de talato de 2-etilhexilo epoxidado y 50 g de aceite de soja epoxidado (PB 3). Las muestras se mezclaron durante 1 hora a la temperatura ambiente para conseguir una mezcla líquida homogénea estable.

10

Ejemplo 4 - Prueba del punto de turbidez

[0092] Las muestras preparadas en los Ejemplos 1-3, así como los controles de ESBO y de EOT, se enfriaron con objeto de determinar el menor punto de temperatura en el cual las muestras permanecen exentas de opacidad, gelificación y turbidez. Como puede observarse en la Tabla 1, los puntos de turbidez de las composiciones plastificantes de la invención, PB 1 - PB 3, son sorprendentemente menores (41 °F) que el punto de turbidez de los controles, es decir, los componentes individuales de la mezcla ESBO y EOT, a 49 °F y a 69 °F, respectivamente. Esto representa una reducción del 16 % en el punto de turbidez frente al EOT de control (véase la Tabla 1).

20

Tabla 1 - Puntos de turbidez de las composiciones/mezclas plastificantes y de sus componentes

Plastificante	Cantidad de ESBO en la mezcla plastificante inventiva (% en peso)	Punto de turbidez (°F)	Reducción en el punto (Temp.EOT - Temp.PBX)	Reducción en el punto de turbidez (%) &
ESBO (control)	NA	69	-	
EOT (control)	NA	49	-	
PB1	25.0	41	8	16
PB 2	37.5	41	8	16
PB 3	50.0	41	8	16
& (Temp.EOT - Temp.PBX) / Temp.EOT * 100				

Preparación de la muestra de cloruro de polivinilo (PVC) flexible

25

[0093] Las formulaciones ensayadas incluían las siguientes: resina de PVC Oxy-450 añadida a 100 phr; plastificantes: las mezclas según los Ejemplos 1-3 y los siguientes controles: ftalato de diisononilo (DINP), ESBO y EOT; estabilizante de Ba/Zn Mark® 4781A (comercializado por Galata Chemicals LLC) y lubricante de ácido esteárico, se añadieron a todas las formulaciones a 2,5 y a 0,2 phr, respectivamente (cotéjese la Tabla 2).

30

[0094] Las anteriores cantidades están expresadas en "phr", lo que representa partes por 100 partes de resina de PVC, e indica cuántas partes en peso de la sustancia en particular están presentes en la formulación de PVC basadas en 100 partes en peso PVC.

Tabla 2 - Formulaciones ensayadas

35

Componentes	Comparativa A	Comparativa B *	Comparativa C	Comparativa D	E.I. 1	E.I. 2	E.I. 3
Resina de PVC	100	100	100	100	100	100	100
Estabilizante de Ba/Zn	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5
Ácido esteárico	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2
DINP	40						
DINP/ESBO		37/3					
EOT			40				
ESBO				40			
PB 1					40		
PB 2						40	

* Comparativa B, una mezcla a 37/3 (peso/peso) de DINP/ESBO, representa una composición plastificante típica en la que se usa ESBO como componente minoritario

- [0095]** Para la conversión de la forma pulverulenta de las formulaciones de PVC en una forma utilizable, se preparó una lámina en condiciones estandarizadas mediante el uso de un molino de dos rodillos (Dr. Collin GmbH, Ebersberg, Alemania). El hueco entre los rodillos era de aproximadamente 0,5 mm; la temperatura de los rodillos, de 165 °C; el tiempo de preparación y de homogeneización: 5 minutos; el espesor de la lámina de 0,5 mm. La lámina de PVC se movió de forma continua desde los dos lados hacia el centro, y el alargamiento así obtenido se distribuyó sobre el hueco con una espátula de madera por encima del rodillo con una intensa homogeneización de todos los componentes.
- 10 **[0096]** Se prepararon formulaciones similares para las mezclas plastificantes que contienen los ésteres de ftalato BBP, DPGDB y DOTP.

Ensayo de cloruro de polivinilo plastificado (PVC)

15 Ejemplo 5 - Dureza Shore A

- [0097]** Se determinó la dureza Shore A de las formulaciones según la ASTM D2240, mediante el uso de un probador de dureza disponible comercialmente Durometer Type A (Shore Instrument & Mfg Co, Jamaica, NY, EE. UU.). Las muestras ensayadas se prepararon según la técnica de preparación de muestras descrita anteriormente.
- 20 Los resultados de la caracterización de la dureza Shore A se midieron por triplicado; la Tabla 3 contiene una media de tres lecturas. Una cifra menor indica un material más blando. Los materiales más blandos son deseables.

Tabla 3 - Dureza Shore A de las formulaciones de PVC

Formulación	Cantidad de plastificante (phr)	Shore A
Comparativa A	40	91
Comparativa B	37/3	91
Comparativa C	40	92
Comparativa D	40	92
E.I. 2	40	87
E.I. 3	40	88

- 25 **[0098]** Los datos demuestran que los valores de la dureza Shore A de las Formulaciones de PVC que contienen las composiciones plastificantes de la invención proporcionan un PVC más blando (Dureza Shore A de 87 y de 88, respectivamente, a unos niveles iguales de carga de plastificante) que el PVC que contiene los controles de ftalato (Dureza Shore A de 91), y que el PVC que contiene los componentes individuales de la mezcla (Dureza Shore A de 92).
- 30

Ejemplo 6 - Volatilidad de las mezclas plastificantes incorporadas en las formulaciones de PVC flexible

- [0099]** La volatilidad de las mezclas plastificantes incorporadas en las láminas molidas de PVC flexible (espesor de 0,5 mm) se calculó como la pérdida del porcentaje en peso tras la exposición de las porciones de láminas molidas de PVC preparadas (de 25 x 25 mm) a una temperatura de 135 °C durante un periodo de tiempo de 24 horas. Los pesos se registraron mediante el uso de una báscula analítica. Los resultados se midieron por triplicado. La Tabla 4 muestra una media de las tres lecturas.

Tabla 4 - Volatilidad de las formulaciones de PVC flexible

Formulación	Cantidad de plastificante, phr	Volatilidad, %	Reducción en la volatilidad con respecto a la Comparativa B, %
Comparativa B	37/3	3,9	NA
E.I. 1	40	0,8	79
E.I. 2	40	2,1	46
E.I. 3	40	2,3	41
Sojato de metilo epoxidado * (muestra comparativa)	40	9,7	La volatilidad aumenta en un 149 % (no hay reducción)
* Cotéjese el documento WO2011/143028 pero sin los compatibilizantes elastoméricos			

[0100] Los resultados de la Tabla 4 demuestran que las Formulaciones de PVC inventivas (E.I. 1-3) son 5 significativamente menos volátiles (en un 41-79 %) que una formulación de control, la Comparativa B. Los resultados de la Tabla 4 muestran adicionalmente que se consigue inesperadamente una significativa reducción en la volatilidad en ausencia de cualquier compatibilizante (incluyendo los descritos en el documento WO2011/143028).

Ejemplo 7 - Extracción de los plastificantes a partir de las formulaciones de PVC flexible

10

[0101] La extracción de los plastificantes a partir de las láminas molidas de PVC flexible (espesor de 0,5 mm) se midió sumergiendo las muestras pesadas con un área superficial conocida en a) aceite de girasol a la temperatura ambiente durante 14 días, y b) hexano a la temperatura ambiente durante 24 horas. La pérdida de peso asociada con la extracción de los plastificantes se calculó en mg/dm² y tras la extracción de las muestras del aceite, 15 retirando cualquier exceso de aceite, aclarando las muestras con isopropanol para eliminar completamente el aceite de la superficie y secando las muestras al aire. Los pesos se registraron mediante el uso de una báscula analítica. Los resultados se midieron por triplicado. Las Tablas 5-7 contienen una media de las tres lecturas.

Tabla 5 - Extracción de las formulaciones plastificadas de PVC

20

Formulación	Cantidad de plastificante, phr	Extracción en aceite de girasol, mg/dm ²	Extracción en hexano, mg/dm ²
Comparativa B	37/3	320	600
E.I. 2	40	200	200

[0102] La Tabla 5 muestra los resultados de la extracción para las formulaciones de PVC flexible que contienen tanto la mezcla plastificante de la invención como el control de DINP/ESBO. Cuando las mezclas plastificantes de la invención (E.I. 2) son incorporadas en el PVC, proporcionan una menor extracción que la 25 Comparativa B de control.

[0103] Las Tablas 6-7 demuestran que las mezclas plastificantes de la invención dieron unos valores de extracción menores para la extracción a partir de una matriz de PVC en comparación con los valores de extracción calculados para los componentes individuales de las mezclas. Los valores de extracción calculados se basan en la 30 extracción de los componentes de control individuales y en sus concentraciones en las mezclas.

[0104] Las composiciones plastificantes de la invención reducen la extracción en un intervalo de entre el 33 y el 52 %, variando las cantidades de epoxi éster entre el 25 % y el 37,5 % en peso basado en el peso total de plastificante (Tabla 6). Para las composiciones plastificantes de monoéster de ácido graso epoxidado, la reducción 35 de la extracción era de entre un 29 y un 57 %, añadiéndose los ésteres de ftalato al 25 % en peso basado en el peso total de plastificante (Tabla 7).

Tabla 6 - Reducción de la extracción de las composiciones plastificantes

Formulación	Cantidad de ESBO en la mezcla, % en peso	Extracción de los controles, mg/dm ²	Extracción calculada basada en la aditividad (linealidad) de los controles, mg/dm ²	Extracción real, mg/dm ²	Reducción en la extracción con respecto a la extracción esperada (%)
Comparativa C	NA	600	NA	NA	NA
Comparativa D	NA	120	NA	NA	NA
E.I. 1	25,0	NA	480	320	33
E.I. 2	37,5	NA	420	200	52

[0105] Composiciones plastificantes que comprenden monoésteres de ácidos grasos epoxidados y plastificantes convencionales:

Tabla 7 - Reducción de la extracción de las composiciones plastificantes de monoéster de ácido graso epoxidado (que contienen ésteres de ftalato a un 25 % en peso basado en el peso total de plastificante)

Plastificante	Cantidad de PVC en la formulación, phr	Extracción real, mg/dm ²	Extracción calculada basada en la aditividad (linealidad) de los controles, mg/dm ²	Reducción en la extracción real con respecto a la extracción calculada (%)
EOT (Comparativa E)	40	600	NA	NA
DPGDB (Comparativa F)	40	40	NA	NA
EOT/DPGDB (E.I. 4)	30/10	200	460	57
BBP (Comparativa G)	40	40	NA	NA
EOT/BBP (E.I. 5)	30/10	240	460	48
DOTP (Comparativa H)	40	240	NA	NA
EOT/DOTP (E.I. 6)	30/10	360	510	29

10

[0106] Los resultados demuestran una inesperada reducción significativa en la extracción real con respecto a la extracción calculada (en porcentaje) para los ejemplos inventivos I.E 4-6 con respecto a los controles. Por lo tanto, se consigue una reducción de hasta el 57 % en la extracción real con respecto a la extracción calculada en el E.I. 4.

15 **Ejemplo 8 - Ensayo de volatilidad y de opacidad**

[0107]

Tabla 8 - Características mejoradas de volatilidad y de opacidad de las composiciones plastificantes

20

Composiciones plastificantes	Carga de plastificante, phr	Extracción en aceite de girasol, mg/dm ²	Volatilidad, %	Opacidad, % (según la ASTM D 1003)
DINP/ESBO (Comparativa I)	37/3	141	3,9	1,42
EOS (Comparativa J)	40	315	1,4	1,25
ESBO (Comparativa K)	40	212	0,8	1,60
EOS/ESBO (E.I. 8)	30/10	234	1,3	1,08
EOS/ESBO (E.I. 9)	20/20	140	0,7	1,14
EOS/ESBO (E.I. 10)	10/30	109		1,88

[0108] Los resultados demuestran una sinergia para las características de volatilidad y de opacidad de las composiciones plastificantes de la invención, los ejemplos inventivos E.I. 8-10, cuando se comparan con los controles elaborados a partir de los componentes individuales de la mezcla (Comparativa J, K) y un control que contiene un plastificante convencional (Comparativa I). Como puede observarse, el ejemplo inventivo E.I. 9 proporciona una menor volatilidad y opacidad que las Comparativas J y K.

Ejemplo 9 - Propiedades eléctricas: medición de la resistividad de volumen

[0109] Se disolvieron todos los antioxidantes (AO1-3) en las mezclas de composiciones plastificantes según la Tabla 9 mediante la mezcla de los componentes a la temperatura ambiente durante 1 hora.

Tabla 9 - Resistividad de volumen mejorada para las composiciones plastificantes que contienen antioxidantes

Plastificante	Composición de plastificante (cargado a 40 phr)	Antioxidante	Cantidad de antioxidante predisoluto en 40 phr de plastificante (phr)	Resistividad de volumen de los compuestos de PVC plastificados mediante mezclas de plastificantes ($\Omega \cdot m$)
DINP/ESBO (Comparativa L)	37/3	Ninguno	N/A	3,8 E+13
EOT (Comparativa M)	40	Ninguno	N/A	5,5 E+12
EOT/ESBO	25/15	Ninguno	N/A	9,2 E+12
EOT/ESBO (E.I. 11)	25/15	AO1	0,4	9,8 E+12
EOT/ESBO (E.I. 12)	25/15	AO2	0,2	1,0 E+13
EOT/ESBO (E.I. 13)	25/15	AO2	0,3	1,6 E+13
EOT/ESBO (E.I. 14)	25/15	AO3	0,5	1,1 E+13

AO1: 2,2'-metilen-bis(6-t-butil-4-metilfenol)
 AO2: tetraquis(3-(3,5-di-terc-butil-4-hidroxifenil)propionato de pentaeritritol
 AO3: 3-(3,5-di-terc-butil-4-hidroxifenil)propionato de octadecilo

[0110] Los resultados de la resistividad de volumen (es decir, eléctrica) de la Tabla 9 demuestran una mejora significativa e inesperada para los ejemplos inventivos E.I. 11-14 cuando se comparan con los controles (Comparativa L-M). Como puede observarse además, el E.I.11-14 de la invención, formado por plastificantes y antioxidantes, proporcionó una resistividad eléctrica/de volumen mucho mayor (medida en Ohm · metro) que un material por lo demás idéntico excepto por la presencia del antioxidante (EOT/ESBO).

Ejemplo 10 - Reducción del índice de amarillez con un perclorato metálico

[0111] Todos los compuestos de PVC fueron plastificados mediante la adición de las composiciones/mezclas plastificantes inventivas a 40 phr con respecto al PVC. Se añadió perclorato de sodio (NaClO_4) obtenido como Mark CE-350 en Galata Chemicals LLC, a las mezclas plastificantes inventivas al 0,8 por ciento en peso.

Tabla 10 - Reducción basada en perclorato de la amarillez medida mediante una prueba de termoestabilidad estática a 190 °C

	Índice de amarillez			
	Comparativa N	E.I. 15	Comparativa O	E.I. 16
Tiempo de exposición (min)	EOT/ESBO al 60/40 *	EOT/ESBO al 60/40 con NaClO_4 *	EOT/ESBO al 50/50 *	EOT/ESBO al 50/50 con NaClO_4 *
0	17,99	17,78	12,61	12,2
10	19,28	18,12	14,64	13,82
20	22,31	19,72	19,25	17,97
30	27,11	21,04	21,93	22,45
40	37,83	22,73	40,52	21,48

50	48,53	27,49	46,33	21,85
60	55,08	31,41	42,15	22,05
70	66,26	34,69	35,5	29,75
* a 40 phr				

[0112] Los resultados de la Tabla 10 demuestran que los ejemplos inventivos E.I. 15 y 16 reducen significativa e inesperadamente el índice de amarillez, medido con el tiempo durante una exposición a 190 °C, cuando se comparan con los controles por lo demás idénticos excepto por la presencia de NaClO₄ (Comparativa N, 5 O).

REIVINDICACIONES

1. Una composición plastificante que comprende:
 - 5 (a) un monoéster de ácido graso epoxidado seleccionado entre talato de 2-etilhexilo epoxidado, sojato de 2-etilhexilo epoxidado, talato de octilo epoxidado, sojato de octilo epoxidado, oleato de octilo epoxidado, sojato de metilo epoxidado, o mezclas de dos cualesquiera de los mismos,
 - (b) un epoxi éster seleccionado entre aceite de soja epoxidado, aceite de lino epoxidado, y mezclas de dos cualesquiera o más de los mismos,
 - 10 estando los monoésteres de ácidos grasos epoxidados y los epoxi ésteres sustancialmente exentos de mono- y/o de diglicéridos, y la proporción entre los epoxi ésteres y los monoésteres de ácidos grasos epoxidados está en el intervalo del 10 al 90 por ciento en peso, basado en el peso total del monoéster de ácido graso epoxidado y del epoxi éster; y
 - (c) un perclorato metálico seleccionado entre perclorato de sodio o de potasio.
- 15 2. La composición plastificante de la reivindicación 1, que comprende adicionalmente un plastificante convencional, seleccionado entre ftalatos, ftalatos hidrogenados, ésteres alifáticos de ácidos dicarboxílicos, ésteres poliméricos de ácidos dicarboxílicos, citratos, ésteres de sacarosa, ésteres de cetal levulínico, fosfatos, sulfonatos de alquil fenol, pirrolidonas, o mezclas de los mismos, en la que el monoéster de ácido graso epoxidado y el
 - 20 plastificante convencional están presentes en una cantidad tal que la proporción ponderal entre el monoéster de ácido graso epoxidado y el plastificante convencional es de desde 1:5 hasta 3:1.
3. La composición plastificante de la reivindicación 1 en la que el epoxi éster es aceite de soja epoxidado.
 - 25 4. La composición plastificante de la reivindicación 3 en la que el monoéster de ácido graso epoxidado es talato de 2-etilhexilo epoxidado.
 5. La composición plastificante de la reivindicación 3 en la que el monoéster de ácido graso epoxidado es
 - 30 sojato de 2-etilhexilo epoxidado.
 6. La composición plastificante de una cualquiera de las reivindicaciones 1 y 2 que comprende adicionalmente un antioxidante seleccionado entre tetraquis(3-(3,5-di-terc-butil-4-hidroxifenil)propionato de pentaeritritol, 3-(3,5-di-terc-butil-4-hidroxifenil)propionato de octadecilo o 2,2'-metilen-bis(6-t-butil-4-metilfenol).
 - 35 7. La composición plastificante de la reivindicación 1 en la que el perclorato metálico es perclorato de sodio.
 8. Una composición polimérica halogenada plastificada que comprende un polímero halogenado y la
 - 40 composición plastificante según una cualquiera de las reivindicaciones 1-7.
 9. La composición de la reivindicación 8, en la que el polímero halogenado es PVC.
 10. Un artículo de PVC que comprende la composición plastificante según una cualquiera de las
 - 45 reivindicaciones 1-7.
 11. El artículo de PVC de la reivindicación 10, que comprende adicionalmente PVC flexible.