

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 625 280**

51 Int. Cl.:

C07C 67/08 (2006.01)

C07C 69/40 (2006.01)

C10M 105/36 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **27.02.2012 PCT/EP2012/053285**

87 Fecha y número de publicación internacional: **04.10.2012 WO12130545**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **27.02.2012 E 12705880 (8)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **29.03.2017 EP 2691362**

54 Título: **Mezcla de ésteres del ácido succínico en calidad de plastificante**

30 Prioridad:

31.03.2011 DE 102011006557

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
19.07.2017

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

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

74 Agente/Representante:

LEHMANN NOVO, María Isabel

ES 2 625 280 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

Mezcla de ésteres del ácido succínico en calidad de plastificante

La presente invención se refiere a mezclas de ésteres del ácido succínico, a procedimientos para la preparación de estas mezclas, a composiciones que contienen las mezclas, así como al uso de mezclas de ésteres del ácido succínico como tales o en composiciones.

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

Para la generación de un PVC blando se añaden al PVC plastificantes, encontrando uso en el número predominante de los casos ésteres del ácido ftálico, en particular ftalato de di-2etilhexilhexilo (DEHP), ftalato de diisononilo (DINP) y ftalato de diisododecilo (DIDP). Mediante regulaciones legales ya existentes y posiblemente futuras para el empleo de ftalatos, existe la demanda de encontrar nuevos ésteres adecuados como plastificantes para PVC. Además de ello, actualmente los plastificantes de PVC están constituidos principalmente a base de materias primas que proceden esencialmente del tratamiento del petróleo crudo. Considerando la finitud de las reservas de petróleo crudo, es aconsejable un aprovechamiento sostenible de fuentes alternativas. En particular, a este respecto se ofrecen compuestos hidroxilados (tales como, p. ej., alcoholes) y/o ácidos carboxílicos como materias primas plastificantes. El problema en este caso es, no obstante, la mala disponibilidad, la calidad oscilante y la escasa pureza de la mayoría de los compuestos "renovables" que entran en consideración, de modo que está limitada la elección de "materias primas biológicas" empleables actualmente o a medio plazo a gran escala.

El ácido succínico se puede preparar tanto por vía petroquímica (p. ej., mediante hidrogenación de ácido maleico) como por vía biotecnológica, pudiendo emplearse en este último caso de manera particularmente ventajosa materias primas renovables para la obtención del ácido succínico. El ácido succínico se presenta en numerosos lugares en la naturaleza libre, entre otros, como producto del metabolismo dentro del ciclo del ácido cítrico, en muchas frutas y verduras, maderas, hongos, líquenes, etc.; además, el ácido succínico es también un producto secundario de la fermentación alcohólica. El ácido succínico forma una serie de microorganismos anaerobios como producto de la fermentación a partir de azúcares y celulosa. De importancia técnica son la bacteria de la panza *Actinobacillus* y la bacteria no de la panza *Anaerobiospirillum* que producen ácido succínico con un rendimiento de 83-87% a partir de glucosa o licor de maíz fermentado en cultivos discontinuos [Römpf Chemielexikon; edición online; acceso 06/2009].

En el documento US 6355711 (ExxonMobil; 1998) se describe la preparación de plastificantes a base de oxoalcoholes ramificados. Junto a ftalatos, adipatos y trimelitatos se menciona en este caso también una pluralidad de otros ésteres del ácido carboxílico, entre ellos también ésteres del ácido succínico. Los componentes alcohólicos descritos presentan, no obstante, en al menos un 50% una ramificación metilo en el átomo de carbono β , indicándose como componentes principales 3-metiloctanol, 7-metiloctanol y 2,6-dimetilheptanol. La elevada proporción de ramificaciones en el átomo de carbono β es, no obstante, desventajosa tanto para la esterificación como para el efecto WM.

En el documento DE 10043545 (Evonik Oxeno; 2000) se describe un procedimiento para la preparación de ésteres del ácido carboxílico los cuales, junto a otros sectores de aplicación, pueden ser empleados, en particular, también como plastificantes para materiales sintéticos. En este caso, se mencionan, entre otros, también ácido succínico como ácido carboxílico alifático e isononanol como alcohol alifático. El documento DE 10043545 no contiene, no obstante, enseñanzas con respecto a la composición específica de los nonanoles, así como las propiedades materiales específicas de los ésteres o bien de las mezclas de PVC preparables con los mismos. Tampoco se refiere a ésteres que se generan a base de materias primas renovables.

Lo mismo es válido para las mezclas de ésteres de ácidos carboxílicos polifuncionales descritas en el documento US 2015077 y el documento US 2015088 (DuPont; 1932), que se preparan a base de alcoholes monofuncionales alifáticos ramificados. Como ejemplo de ácidos carboxílicos polifuncionales se mencionan ciertamente, entre otros, también el ácido succínico, como ejemplos de alcoholes ramificados alifáticos monofuncionales se mencionan, entre otros, 4,6-dimetil-1-heptanol, 4,6-dimetil-1-octanol y 3-metil-3-octanol. No obstante, los mencionados alcoholes no están disponibles como materias primas por una parte, a gran escala en cantidades suficientes, por otra parte en el caso de 3-metil-3-octanol, un alcohol secundario, debido a la ramificación que se encuentra directamente en el grupo éster se ha de partir asimismo de efectos técnicos de aplicación desventajosos. Además, asimismo tampoco se refieren a ésteres que se pueden obtener a base de materias primas renovables.

El libro técnico de Saechting "Kunststoff Taschenbuch", 2001, Hanser (ISBN: 3446216057) describe en las páginas 452 a 455 como plastificante del grupo de los ésteres a ácidos dicarboxílicos alifáticos, entre otros a adipato de di-iso-nonilo.

5 En relación con el uso de materias primas renovables en la preparación de los plastificantes, el documento EP 1005562 (Michigan State University; 1998) da a conocer un procedimiento para la preparación y purificación de ácido succínico que se prepara por vía fermentativa a partir de hidratos de carbono. Sin embargo, no resulta una relación directa con determinados ésteres del ácido succínico o bien su uso como plastificantes de PVC.

10 El documento EP 1849764 y el documento US 2006/0252956 (Michigan State University; 2006) se refieren a un procedimiento para la preparación de ésteres del ácido carboxílico a través de destilación reactiva, preparándose el componente ácido preferiblemente a base de materias primas renovables ("basadas en biomasa"). En este caso, sin embargo, no se emplean, en particular, alcoholes lineales y/o "alcoholes inferiores" con 1 a 8 átomos de carbono para la esterificación, en el punto de mira se encuentra, en particular, etanol y, en particular, éster etílico del ácido cítrico. El uso de alcoholes noilícos se describe asimismo poco, al igual que las ventajas y/o desventajas de determinados ésteres del ácido succínico en el caso del uso como plastificantes de PVC. Los ésteres lineales de
15 cadena corta son volátiles, los de cadena larga tienden a la cristalización, lo cual influye negativamente sobre las propiedades materiales, en particular, en composiciones y en los productos preparados a partir de las mismas.

Los ácidos succínicos conocidos hasta ahora presentan, según ello, tanto inconvenientes técnicos, económicos, toxicológicos como ecológicos. Técnicamente, en particular la volatilidad de ésteres del ácido succínico alifático de cadena corta es demasiado elevada, al igual que su velocidad de migración. A esto se añade en el caso de ésteres del ácido succínico de cadena larga (en particular en el caso de aquellos con un componente alcohol lineal), junto a una gelificación insuficiente, una mala compatibilidad con polímeros (en particular poli(cloruro de vinilo)) y aditivos de formulación (tales como p. ej., antiespumantes, estabilizadores, aditivos de viscosidad, etc.), que conduce a un enturbiamiento en el producto final y a una exudación, y hace imposible un empleo comercial conveniente. Económicamente desventajoso es, en particular, el difícil acceso a componentes de alcohol (sustancias puras) de
20 muchos ésteres del ácido succínico conocidos. Toxicológicamente es problemático, en particular, el uso de ésteres del ácido succínico que presentan átomos de carbono cuaternarios, dado que éstos sólo pueden ser biológicamente degradables con dificultad y, por lo tanto, tienden a la bioacumulación. Por el contrario, desde un punto de vista ecológico, los ésteres del ácido succínico que se basan sólo en componentes petroquímicos fósiles, se han de valorar como no eficaces y con poco futuro asegurado.

30 Por consiguiente, los ésteres del ácido succínico mencionados hasta ahora en el estado de la técnica no son o sólo son insuficientemente adecuados por los motivos antes mencionados como para posibilitar un empleo significativo en recetas técnicamente relevantes.

Partiendo del estado conocido de la técnica, existía, por lo tanto, la misión de proporcionar ésteres del ácido succínico que puedan encontrar uso como plastificantes para materiales sintéticos tales como, por ejemplo, PVC, PVB o PAMA y en los que no se manifiesten o sólo lo hagan en una forma claramente debilitada los problemas
35 técnicos, económicos, toxicológicos y ecológicos antes mencionados.

El problema se resuelve mediante una mezcla a base de ésteres del ácido succínico que se distingue porque el radical alquilo presenta una proporción de componentes alquilo con menos de 9 átomos de C de como máximo 15% en masa, el radical alquilo presenta una proporción de componentes alquilo con más de 9 átomos de C de como máximo 25% en masa y encontrándose la proporción de radicales 3,5,5-trimetilhexilo en como máximo 5% en moles y la proporción en radicales n-nonilo lineales en como máximo 15% en moles.
40

Sorprendentemente, se encontró que pueden utilizarse mezclas especiales de ésteres noilícos isoméricos del ácido succínico como plastificantes para materiales sintéticos, en particular PVC y allí muestran propiedades ventajosas frente a los ésteres del ácido succínico ya conocidos por la bibliografía, siendo decisivo para la aplicabilidad técnica
45 en relación con el componente alcohol, en particular, sólo una pequeña proporción de alcoholes de mayor ramificación (tales como, p. ej., 3,5,5-trimetil-1-hexanol) en el caso de la presencia simultánea de sólo porciones limitadas de alcohol noilíco lineal.

En una forma de realización de la invención, la proporción del ácido succínico, referida a todas las partes de ácido succínico que se presentan en la mezcla en forma de ésteres que se basa en materias primas renovables asciende
50 como mínimo a 10% en moles.

El componente ácido que se utiliza para la preparación de las mezclas de ésteres de acuerdo con la invención es ácido succínico, pudiendo ascender la proporción de ácido succínico que se basa en materias primas renovables, en el procedimiento de preparación de acuerdo con la invención y, por consiguiente, también en la mezcla de ésteres de acuerdo con la invención, a hasta 100% en moles.

- 5 El ácido succínico se puede preparar tanto por vía petroquímica (p. ej., mediante hidrogenación de ácido maleico) como por vía biotecnológica, pudiendo emplearse en este último caso, de manera particularmente ventajosa, materias primas renovables para la obtención del ácido succínico.

10 Preferiblemente, la proporción de ácido succínico que se obtuvo utilizando materias primas renovables asciende como mínimo a 10% en moles, de manera particularmente preferida como mínimo a 30% en moles, de manera especialmente preferida como mínimo a 50% en moles y de manera especialmente preferida como mínimo a 70% en moles del ácido succínico empleado para la preparación de las mezclas de ésteres de acuerdo con la invención.

15 En relación con la base de materias primas de esta forma de realización, la particularidad de la presente invención se encuentra en el aprovechamiento de materias primas renovables para la preparación de las mezclas de ácido succínico. En este caso, en el sentido de la presente invención se entiende por materias primas renovables, a diferencia de materias primas petroquímicas que se basan en fuentes fósiles tales como p. ej., petróleo o hulla, aquellas materias primas que resultan o bien se preparan a base de biomasa. El término "biomasa" y las expresiones "de base biológica" o "basado en" o bien "preparado a partir de materias primas renovables" comprenden todos los materiales de origen biológico que proceden del denominado "ciclo de tiempo corto de carbono", por consiguiente no son componente de formaciones geológicas o capas de fósiles. En particular, por 20 "basado en materias primas renovables" y "a base de materias primas renovables" que mediante el método ASTM D6866-08 (método de ^{14}C) se puede detectar la correspondiente proporción de isótopos de ^{14}C en la mezcla de ácido succínico o bien en la mezcla de los ésteres del ácido succínico,

25 La identificación y cuantificación de materias primas renovables puede tener lugar conforme al método ASTM D6866. Lo característico es, entre otros, para las materias primas renovables su proporción de isótopos de carbono ^{14}C a diferencia de las materias primas petroquímicas. Con ayuda del método de radiocarbono se puede determinar la proporción de isótopos ^{14}C y, por consiguiente, también la proporción de moléculas que se basan en materias primas renovables.

30 Un éster noílico del ácido succínico presenta en total 22 átomos de carbono, 2 por 9 de los radicales alquilo y 4 del ácido succínico. En el caso de una proporción de ácido succínico de base biológica de 100% en moles resulta, por consiguiente, una proporción, referida a todos los átomos de carbono en el éster de $4/22 = 0,1819$. Este factor varía con el número correspondiente de átomos de carbono de los radicales alquilo y, por consiguiente, con las mezclas de alcoholes empleadas para la esterificación. La mezcla de alcohol puede analizarse para la determinación de su composición con los procedimientos de análisis habituales (p. ej., mediante cromatografía de gases con subsiguiente espectroscopía de masas / "GC-MS"). Asimismo, también es posible determinar el número de átomos de carbono en 35 los radicales alquilo del ácido succínico, también después de la esterificación (p. ej., en donde el éster es primeramente saponificado por completo y, a continuación, se analizan los alcoholes que se liberan). Sobre la proporción máxima posible de ácido succínico de base biológica se puede calcular entonces la proporción real de ácido succínico de base biológica en la mezcla de ésteres.

40 Una ventaja económica y al mismo tiempo ecológica particular de esta forma de realización estriba en el aprovechamiento simultáneo de materias primas renovables, como fuente para el componente de ácido, y materias primas petroquímicas como fuente para la mezcla de alcoholes, para la preparación de los ésteres del ácido succínico lo cual posibilita, por una parte, una preparación particularmente económica y una amplia aplicabilidad, pero por otra parte, también conduce a productos particularmente "sostenibles".

45 En otra forma de realización, la proporción de los ésteres del ácido succínico que contienen al menos un radical 3,5,5-trimetilhexilo asciende como máximo a 5% en moles.

En otra forma de realización, la mezcla contiene una proporción de radicales alquilo con 9 átomos de carbono que presenta una ramificación metilo en el segundo átomo de carbono después del oxígeno del grupo carboxilo de como máximo 49,5% en moles.

En otra forma de realización, el punto de ebullición de la mezcla es mayor que 180°C.

En otra forma de realización, la viscosidad propia de la mezcla, determinada mediante reometría por cizallamiento con una tasa de cizallamiento de 1/s a una temperatura de 20°C asciende como máximo a 40 mPa*s.

5 Se prefieren las mezclas de ésteres preparadas a partir de alcoholes noñlicos isoméricos y ácido succínico, presentando la mezcla de alcoholes utilizada para la preparación de los ésteres una proporción de componentes alcohol con menos de 9 átomos de carbono de como máximo 15% en masa y una proporción de componentes alcohol con más de 9 átomos de carbono de como máximo 25% en masa, encontrándose al mismo tiempo el contenido en 3,5,5-trimetil-1-hexanol como máximo en 5% en moles y el contenido en n-nonanol lineal en como máximo 15% en moles, y el ácido succínico utilizado para la esterificación se preparó a base de materias primas renovables o se obtuvo a partir de materias primas renovables.

10 Otro objeto de la presente invención son composiciones que contienen las mezclas de acuerdo con la invención.

En una forma de realización, la proporción de ésteres del ácido succínico a base de alcoholes noñlicos isoméricos se encuentra en al menos 60% en masa, preferiblemente en al menos 70% en masa, de manera particularmente preferida en al menos 80% en masa.

15 En otra forma de realización, la proporción de ésteres del ácido succínico a base de alcoholes noñlicos isoméricos se encuentra en como máximo 70% en masa, preferiblemente ente 1 y 65% en masa, de manera particularmente preferida entre 2 y 55% en masa y de manera especialmente preferida entre 5 y 50% en masa.

Asimismo objeto de la presente invención son composiciones de PVC, en particular plastisoles de PVC, caracterizadas porque, junto a al menos un homo- o co-polímero de PVC, contienen 5 a 250 partes en masa de la mezcla de ésteres de acuerdo con la invención por cada 100 partes en masa de PVC.

20 Asimismo objeto de la presente invención son productos, productos semi-acabados o acabados, revestimientos para suelos, revestimientos de paredes, toldos, películas, perfiles, mangueras, masas protectoras, adhesivos, selladores, aislamientos y revestimientos que contienen los ésteres del ácido succínico de acuerdo con la invención.

25 Los ésteres del ácido succínico de acuerdo con la invención presentan un componente ácido, es decir, ácido succínico, que se obtiene preferiblemente a partir de materias primas renovables. Materias primas renovables en el sentido de la presente invención pueden ser en este caso todas las materias primas orgánicas que proceden, por ejemplo, de la producción agrícola y del cultivo forestal. De manera particularmente preferida, en este caso se trata de hidratos de carbono, en particular de azúcares. La preparación del ácido succínico tiene lugar en este caso preferiblemente a través de un proceso de fermentación tal como es conocido, por ejemplo, por el documento EP 1005562. Esto tiene la ventaja de que los procesos bioquímicos utilizados para la preparación trabajan de manera energéticamente eficaz.

35 De manera particularmente preferida, los ésteres del ácido succínico de acuerdo con la invención se componen de un componente ácido (ácido succínico) preparado (p. ej., por vía biotecnológica) a base de materias primas renovables y dos componentes alcohol (p. ej., alcoholes noñlicos isoméricos) preparados sobre una base petroquímica. Esto tiene la ventaja de que de este modo se pueden proporcionar ésteres del ácido succínico que reúnen en una medida muy particular una sostenibilidad y eficiencia de costes en la preparación.

Preferiblemente, el componente alcohol se obtiene a través del proceso oxo tal como se conoce, por ejemplo, por el documento US 2327066.

40 La composición de las mezclas de alcoholes empleadas para la preparación de los ésteres del ácido succínico de acuerdo con la invención se puede variar a través de la elección del/de los catalizador/es, las condiciones de reacción, p. ej., en la oligomerización, las materias primas utilizadas, la realización del proceso, p. ej., mediante retorno de corrientes parciales, así como mediante un tratamiento por destilación y/o extracción correspondiente de la corriente de producto de alcohol y se puede ajustar de manera preestablecida dentro de determinados límites.

45 Las mezclas de alcoholes empleadas para la preparación de los ésteres del ácido succínico de acuerdo con la invención presentan, en particular, una proporción de componentes alcohol con menos de 9 átomos de carbono de como máximo 15% en masa, preferiblemente de como máximo 14% en masa, de manera particularmente preferida de como máximo 13% en masa y de manera especialmente preferida de 0 a 12% en masa, encontrándose otros límites inferiores entre 0 y 7% en masa, entre 5 y 9% en masa y entre 7 y 11% en masa. Esto tiene la ventaja de que la proporción de componentes volátiles superiores se minimiza y, con ello, se reduce la volatilidad total de los ésteres del ácido succínico de acuerdo con la invención.

Además, las mezclas de alcoholes empleadas para la preparación de los ésteres del ácido succínico de acuerdo con la invención presentan una proporción de componentes alcohol con más de 9 átomos de carbono de como máximo 25% en masa, preferiblemente de como máximo 23% en masa, de manera particularmente preferida de como máximo 21% en masa y de manera especialmente preferida de 0 a 20% en masa, encontrándose otros límites inferiores entre 0 y 12% en masa, entre 6 y 15% en masa y entre 9 y 20% en masa. Esto tiene la ventaja de que se minimiza la proporción de componentes moleculares superiores y la viscosidad propia de los ésteres del ácido succínico de acuerdo con la invención es baja.

Además, las mezclas de alcoholes empleadas para la preparación de los ésteres del ácido succínico de acuerdo con la invención presentan, en particular, una proporción de n-nonanol lineal de como máximo 15% en moles, preferiblemente de como máximo 14% en moles, de manera particularmente preferida de como máximo 13% en moles y de manera especialmente preferida de 0 a 13% en moles, encontrándose otros límites inferiores entre 2 y 12% en moles, entre 3 y 11% en moles, entre 2 y 5% en moles, así como entre 4 y 10% en moles. Esto tiene la ventaja de que se minimiza la proporción de ésteres del ácido succínico lineales que presentan una compatibilidad muy limitada con PVC y aditivos de la formulación, así como una mayor volatilidad dentro de los ésteres del ácido succínico de acuerdo con la invención.

Además, las mezclas de alcoholes empleadas para la preparación de los ésteres del ácido succínico de acuerdo con la invención presentan, en particular, una proporción de alcoholes isoméricos con 9 átomos de carbono que presentan una ramificación metilo en el átomo de carbono β del alcohol de como máximo 49,5% en moles, preferiblemente de como máximo 48% en moles, de manera particularmente preferida de como máximo 47% en moles y de manera especialmente preferida de 0 a 45% en moles, encontrándose otros límites inferiores entre 0 y 18% en moles, entre 10 y 44% en moles, entre 12 y 42% en moles, entre 14 y 41% en moles, entre 15 y 35% en moles, así como entre 32 y 42% en moles. Esto tiene la ventaja de que es pequeña la proporción de alcoholes que, en virtud del impedimento estérico, sólo esterifican lentamente.

Además, las mezclas de alcoholes empleadas para la preparación de los ésteres del ácido succínico de acuerdo con la invención presentan, en particular, una proporción de alcoholes isoméricos con 9 átomos de carbono que presentan dos ramificaciones metilo de como máximo 49,5% en moles, preferiblemente como máximo 48% en moles, de manera especialmente preferida como máximo 47% en moles, y de manera particularmente preferida entre 0 y 45% en moles, encontrándose otros grupos inferiores entre 5 y 44% en moles, entre 12 y 25% en moles, entre 14 y 34% en moles, así como entre 36 y 44% en moles. Esto tiene la ventaja de que se minimiza la proporción de alcoholes que conducen a ésteres del ácido succínico con una elevada viscosidad propia.

Además, las mezclas de alcoholes noílicos isoméricos de la fórmula empírica $C_8H_{17}CH_2OH$, empleadas para la preparación de los ésteres del ácido succínico de acuerdo con la invención, contienen, en particular, menos de 10% en moles, preferiblemente menos de 5% en moles, de preferencia menos de 1% en moles y en particular de 0 a 0,5% en moles, preferiblemente menos de 0,1% en moles, en particular de 0,0001 a 0,1% en moles y de manera particularmente preferida menos de 0,05% en moles, en particular de 0,01 a 0,05% en moles de 3,5,5-trimetilhexanol u otros alcoholes noílicos tres veces sustituidos con la fórmula empírica $C_8H_{17}CH_2OH$, en particular aquellos con átomos de C cuaternarios. Esto tiene la ventaja de que se minimiza la proporción de alcoholes que conducen a ésteres del ácido succínico con una elevada viscosidad propia.

Las distribuciones de isómeros de los alcoholes noílicos isoméricos en las mezclas pueden determinarse con los métodos de medición usuales, habituales para el experto en la materia, tales como espectroscopía RMN, espectroscopía GC o GC/MS, preferiblemente después de la transformación en los ésteres silílico o metílico, eventualmente después de una previa purificación o bien separación mediante métodos de cromatografía líquida (p. ej., HPLC).

Una muy buena fluidez y una baja viscosidad propia se pueden entonces alcanzar cuando se puede mantener lo más baja posible en particular la proporción de moléculas varias veces ramificadas, en particular de trimetil-1-hexanol. Los ésteres ácido succínico de acuerdo con la invención contienen, por lo tanto, sólo muy pequeñas cantidades de ésteres que, como componente alcohol, contienen trimetil-1-hexanol tal como, p. ej., 3,5,5-trimetilhexanol u otros componentes alcohólicos con átomos de C cuaternarios. En particular, en las mezcla de ésteres de acuerdo con la invención, la proporción de éster de ácido succínico que contiene al menos un radical 3,5,5-trimetilhexilo, se encuentra como máximo en 10% en masa, preferiblemente en como máximo 8% en masa, de manera particularmente preferida en como máximo 6% en masa y de manera especialmente preferida en como máximo 5% en masa.

Los ésteres de ácido succínico de acuerdo con la invención se componen de un componente ácido (ácido succínico) y un componente alcohol (mezcla de alcoholes noílicos isoméricos). Con el fin de obtener un éster de ácido succínico con una viscosidad propia lo más baja posible, la mezcla de alcoholes noílicos isoméricos empleada para la ésteres de ácido succínico presenta, en particular, una viscosidad de cizallamiento máxima (a 20°C) de 20 mPa*s, preferiblemente de como máximo 15 mPa*s y de manera particularmente preferida de como máximo 12 mPa*s.

Las mezclas de acuerdo con la invención de succinatos de diisononilo o bien los succinatos de diisononilo propiamente dichos pueden prepararse todos según los modos conocidos por el estado de la técnica, preferiblemente con el procedimiento descrito en lo que sigue.

Junto a la mezcla propiamente dicha, también se reivindica un procedimiento para su preparación.

10 Un procedimiento de este tipo para la preparación de las mezclas precedentemente descritas comprende la puesta en contacto de ácido succínico o éster dimetílico del ácido succínico con una mezcla de alcoholes C9 isoméricos, liberándose con ello agua o metanol, encontrando uso un exceso de hasta 50% estequiométrico de la mezcla de alcoholes C9 isoméricos y la reacción tiene lugar utilizando un catalizador, en particular elegido del grupo que comprende titanato de butilo, titanato de nonilo.

15 En una variante del procedimiento, la proporción del ácido succínico o derivados del ácido succínico que se emplea para la preparación del éster y que se basa en materias primas renovables, asciende como mínimo a 10% en moles.

En una variante del procedimiento, el ácido succínico se esterifica con una mezcla de nonanoles isoméricos, en lo que sigue denominada isononanol, opcionalmente en presencia de un catalizador bajo la liberación de agua.

20 En otra variante del procedimiento, éster dimetílico del ácido succínico se transesterifica con una mezcla de nonanoles isoméricos, bajo la liberación de metanol, opcionalmente utilizando un catalizador, para formar una mezcla de ésteres noílicos isoméricos del ácido succínico.

25 Una forma de realización particular del procedimiento de acuerdo con la invención se caracteriza porque la proporción de diésteres del ácido succínico del n-nonanol en la mezcla de ésteres obtenida se encuentra en como máximo 20% en masa, y la proporción de diésteres del ácido succínico del 3,5,5-trimetilhexanol en la mezcla de ésteres obtenida se encuentra en como máximo 10% en masa.

El procedimiento de acuerdo con la invención para la preparación de ésteres noílicos isoméricos del ácido succínico se distingue, en una variante del procedimiento, en particular porque ácido succínico o un éster del ácido dialquilsuccínico, en particular éster dimetílico del ácido succínico, se hace reaccionar con una mezcla de nonanoles isoméricos, pasando a emplearse un catalizador. De manera particularmente preferida, en la reacción de ácido succínico o bien derivados del ácido succínico se trabaja con un exceso estequiométrico del 50% de alcoholes isononílicos. Como catalizadores pueden emplearse, p. ej. ácido de Brønsted y/o de Lewis, particularmente preferido es el empleo de ácido sulfúrico, ácido metilsulfónico, titanatos y oxalatos. En una forma de realización particular preferida se emplea titanato de butilo o titanato de nonilo como catalizador de esterificación, siendo particularmente preferido el empleo de titanato de nonilo y presenta la ventaja de que se pueden formar menos productos secundarios mediante transesterificación. La temperatura de reacción durante la esterificación oscila entre 150 y 35 250°C, teniendo lugar durante la esterificación una separación continua de productos de reacción de bajo peso molecular tales como, p. ej., agua. La realización de la esterificación tiene lugar de forma continua o discontinua, p. ej., en un modo de proceder en tandas, de manera particularmente preferida, la esterificación tiene lugar de forma discontinua. Como recipiente de reacción pueden utilizarse (después de una correspondiente adaptación) en principio todos los tipos de reactor conocidos del estado de la técnica, particularmente preferido, en el caso de una 40 realización discontinua de la reacción, es el uso de una caldera con agitador. Para el caso de la realización continua de la reacción pasan a emplearse preferiblemente cascadas de calderas con agitador y/o reactores de tubos, en donde, en el caso de utilizar estos últimos, los productos de reacción de bajo peso molecular deben ser separados en una o varias etapas de procedimiento separadas (p. ej., mediante combinación del tubo de flujo con una caldera con agitador con columna de destilación o mediante el empleo de evaporadores. En una forma de realización particularmente preferida, para la transferencia cuantitativa del o de los componentes de bajo peso molecular se aporta dosificadamente un adyuvante, siendo particularmente preferida la adición por dosificación de gas nitrógeno. El progreso de la reacción se vigila mediante la determinación del índice de acidez (conforme a la norme DIN EN ISO 2114), así como a través de cromatografía de gases, sirviendo un índice de acidez de < 0,1 mg de KOH/g como medida para alcanzar una conversión completa de ácido succínico. La duración de la reacción asciende (a partir del instante del comienzo de ebullición de la mezcla de reacción), en particular, a entre 60 y 500 minutos, preferiblemente entre 70 y 400 minutos, de manera particularmente preferida entre 80 y 300 minutos y de manera

especialmente preferida entre 90 y 250 minutos. A continuación de la esterificación tiene lugar el tratamiento de la mezcla de reacción que comprende la descomposición y/o separación del catalizador de esterificación utilizado así como la purificación (p. ej., destilativa) de la mezcla de reacción.

5 Además, como sustancia de partida para la preparación de los ésteres diisonílicos se puede emplear también el dicloruro de ácido succínico que se puede obtener mediante reacción del ácido succínico con agentes de cloración tales como, por ejemplo, cloruro de tionilo.

10 En una forma de realización especialmente preferida, como sustancias de partida para la preparación de los ésteres del ácido succínico de acuerdo con la invención se emplea ácido succínico y/o éster metílico del ácido succínico y una mezcla de alcoholes noílicos isoméricos - que proceden de un proceso oxo - . Especialmente preferidos en este caso son aquellos alcoholes noílicos isoméricos que se preparan mediante un proceso oxo a base de butenos, p. ej., a base de los denominados cortes de refinería C₄ por craqueo.

Preferiblemente, se emplea una mezcla de nonanoles isoméricos que presenta al menos dos nonanoles de la fórmula empírica C₈H₁₇CH₂OH con diferente fórmula constitutiva, no presentando ninguno de los alcoholes noílicos presentes en la mezcla una proporción de más de 50% en moles, preferiblemente al menos 49,5% en moles.

15 Las mezclas de acuerdo con la invención presentan una escasa volatilidad que en la aplicación final y/o durante el proceso de preparación, minimizan las pérdidas de plastificante por evaporación. El punto de ebullición de una mezcla de isómeros se determina también mediante su composición y, en este sentido, es un rasgo característico. El punto de ebullición bajo la presión atmosférica de los ésteres de ácido succínico de acuerdo con la invención, determinado mediante calorimetría de barrido diferencial (medio tangencial) se encuentra en este caso, en particular, 20 por encima de 180°C, preferiblemente por encima de 190°C, de manera particularmente preferida por encima de 200°C y de manera especialmente preferida por encima de 210°C.

25 Las mezclas de acuerdo con la invención presentan una baja viscosidad propia, lo cual es particularmente ventajoso para la preparación de pastas de PVC blando, dado que esto conduce también a una baja viscosidad de la pasta y, con ello, a una fluidez particularmente buena de las pastas y a propiedades de tratamiento particularmente buenas. La viscosidad propia de los ésteres del ácido succínico de acuerdo con la invención se encuentra claramente por 30 debajo de los ftalatos preparables con el mismo componente alcohólico. En particular, la viscosidad propia de los ésteres del ácido succínico, determinada mediante reometría con cizallamiento con una tasa de cizallamiento de 1/s a una temperatura de 20°C a como máximo 40 mPa*s, preferiblemente a como máximo 35 mPa*s y de manera especialmente preferida a como máximo 25 mPa*s. En particular, la viscosidad propia determinada por la reometría con cizallamiento (20°C, tasa de cizallamiento: 1/s) oscila entre 5 y 30 mPa*s, de manera particularmente preferida 35 entre 7 y 28 mPa*s y de manera especialmente preferida entre 9 y 25 mPa*s. Esto es particularmente ventajoso, en la medida en que existe una clara diferencia de viscosidades, por ejemplo, con el actual plastificante estándar ftalato de diisonilo (viscosidad propia > 70 mPa*s), que conduce en el caso de utilizarlo en formulaciones (p. ej., en pastas de PVC) a viscosidades de las pastas claramente reducidas y, por consiguiente, posibilita velocidades de la máquina mayores (p. ej., en el caso de un tratamiento mediante recubrimiento).

40 Las mezclas de acuerdo con la invención son, de manera particularmente preferida, incoloras y transparentes y, por consiguiente, se adecuan particularmente (pero no de forma exclusiva) para el uso en aplicaciones de PVC blancas (pigmentadas o no pigmentadas) y/o transparentes (p. ej., capa de cubrición, películas de calandria, etc.). En particular, los ésteres del ácido succínico de acuerdo con la invención presentan un índice de color determinado 45 fotométricamente según la escala de índice de colores Hazen/APHA de como máximo 50, preferiblemente de como máximo 45, de manera particularmente preferida de como máximo 40 y, de manera especialmente preferida de como máximo 30. En una forma de realización particular, el índice de color determinado fotométricamente según la escala de índices de color Hazen/APHA oscila entre 1 y 30, preferiblemente entre 2 y 25, de manera particularmente preferida entre 3 y 20 y de manera especialmente preferida entre 4 y 15. Esto tiene la ventaja de que los ésteres del 50 ácido succínico de acuerdo con la invención con índices de color Hazen/APHA muy bajos (es decir, < 20) se adecuan particularmente para el empleo en aplicaciones ópticas muy valiosas. Los índices de color bajos se realizan en este caso, en particular, mediante el proceso de preparación de acuerdo con la invención así como las etapas de tratamiento (destilativa) pertenecientes al mismo.

Los ésteres del ácido succínico de acuerdo con la invención, preparados según el procedimiento de acuerdo con la 55 invención (incluidos tratamiento destilativo y separación del catalizador) presentan de manera particularmente preferida un contenido en ácido residual bajo con el fin de impedir transesterificaciones, disociaciones de ésteres y/o reacciones secundarias (p. ej., con estabilizadores, aditivos, etc.), en particular en formulaciones de PVC complejas. En particular, los ésteres del ácido succínico de acuerdo con la invención presentan un índice de acidez,

determinado según la norma DIN EN ISO 2114, de como máximo 1 mg de KOH/g, preferiblemente de como máximo 0,5 mg de KOH/g, de manera particularmente preferida de como máximo 0,25 mg de KOH/g y de manera especialmente preferida de como máximo 0,1 mg de KOH/g.

5 Los ésteres del ácido succínico de acuerdo con la invención preparados según el procedimiento de acuerdo con la invención (incluido el tratamiento destilativo) presentan de manera particularmente preferida un contenido en humedad residual (contenido en agua) bajo, con el fin de impedir reacciones de descomposición y/o secundarias. El contenido en agua determinado según la norma DIN 51777 se encuentra, para los ésteres del ácido succínico de acuerdo con la invención preparados según el procedimiento de acuerdo con la invención, en como máximo 1%, preferiblemente en como máximo 0,5%, de manera particularmente preferida en como máximo 0,1% y de manera especialmente preferida en como máximo 0,075%.

15 La pureza de los ésteres del ácido succínico de acuerdo con la invención se puede determinar según el estado de la técnica mediante cromatografía de gases. En este caso, en virtud de la presente distribución de isómeros, se ha de integrar a través de la superficie de los picos de la zona de picos correspondiente. La pureza de los ésteres del ácido succínico de acuerdo con la invención preparados según el procedimiento de acuerdo con la invención (incluido el tratamiento destilativo) se encuentra, por norma general, en > 98%, preferiblemente en > 98,5%, de manera particularmente preferida en > 99% y de manera especialmente preferida en > 99,25%. Con ello se consigue que exclusivamente se empleen sustancias claramente identificadas para el tratamiento ulterior (p. ej., en pastas de PVC), lo cual es particularmente ventajoso en la valoración de la toxicología así como de fenómenos de compatibilidad (p. ej., manifestaciones de exudación).

20 Mediante la estructura especial de los ésteres del ácido succínico de acuerdo con la invención, se proporcionan moléculas que presentan una densidad más bien baja. Esto es particularmente ventajoso dado que, por una parte, en el caso de utilizar, p. ej., en formulaciones de PVC, el plastificante se aporta dosificadamente en partes en masa, pero por otra parte son de elevada relevancia fenómenos de volumen tales como, p. ej., las propiedades de flujo, en particular para el tratamiento de pastas. Cuanto menor sea por lo tanto la densidad de un plastificante, tanto más colaborará (en el caso de una viscosidad propia simultáneamente baja) en una viscosidad de la pasta menor. Los ésteres del ácido succínico de acuerdo con la invención presentan una densidad determinada según la norma DIN 51757, a 20°C de como máximo 0,96 g/cm³, preferiblemente de como máximo 0,95 g/cm³, de manera especialmente preferida de como máximo 0,94 g/cm³ y de manera especialmente preferida de como máximo 0,93 g/cm³.

30 Con respecto a los ésteres del ácido succínico conocidos del estado de la técnica a base de alcoholes lineales, los ésteres isononílicos de acuerdo con la invención presentan una volatilidad mucho menor. También con respecto a los ésteres del ácido succínico conocidos por el estado de la técnica a base de alcoholes ramificados, los ésteres isononílicos de acuerdo con la invención presentan una capacidad de tratamiento mejor y (en muchos casos) también una menor volatilidad. Con respecto a los ésteres del ácido succínico conocidos del estado de la técnica a base de 2-etilhexanol, los ésteres isononílicos de acuerdo con la invención presentan, p. ej., una volatilidad claramente menor de la película de cubrición, así como, en plastisoles, un aumento menor de la viscosidad (factor de espesamiento) con el tiempo y, por consiguiente, una estabilidad frente al envejecimiento mejorada. La gelificación retardada en comparación con los ésteres del ácido succínico preparados a partir de 2-etilhexanol, procura una aplicabilidad más larga a temperaturas elevadas y puede adaptarse, mediante la adición por mezcla de pequeñas porciones de un gelificante rápido tal como, p. ej., benzoatos de alquilo, derivados de pirrolidona, citratos, etc., a las presentes necesidades técnicas. El efecto plastificante, determinado por la dureza Shore "A" determinada después de 24 h, se encuentra en este caso sólo un poco por debajo que en el caso de disuccinato de (2-etilhexilo), el índice de amarilleamiento y la opacidad son equiparables.

45 Con respecto a los ésteres del ácido succínico conocidos del estado de la técnica a base de 3,5,5-trimetil-1-hexanol, los ésteres isononílicos de acuerdo con la invención presentan una viscosidad propia claramente menor. También en plastisoles la viscosidad de los ésteres diisononílicos de acuerdo con la invención es menor, de modo que los ésteres de acuerdo con la invención se adecuan extraordinariamente para la preparación de plastisoles poco viscosos, en particular también en mezcla con otros ésteres. Además de ello, con respecto a los disuccinatos de 3,5,5-trimetil-hexilo conocidos por el estado de la técnica se consigue una gelificación y un efecto plastificante mejorados en o durante la preparación de materiales sintéticos o bien composiciones de materiales sintéticos.

50 Sorprendentemente, las mezclas de acuerdo con la invención presentan propiedades centrales para el usuario, también propiedades mejoradas con respecto al ftalato correspondiente tales como, por ejemplo, una viscosidad propia y viscosidad de la pasta claramente menores, un factor de espesamiento menor (es decir, aumento de la viscosidad de la pasta en el caso de almacenamiento de la pasta, p. ej., durante 2 h, 24 h y 7 días), en particular a velocidades de cizallamiento elevadas, una termoestabilidad claramente mejorada, medida en el aumento del valor de amarilleamiento YI, así como el tiempo de permanencia máximo a la temperatura de tratamiento (al menos

160°C) hasta la coloración de negro, siendo el efecto plastificante, determinado por la dureza Shore "A" determinada después de 24 h, así como la opacidad y el valor de amarilleamiento en recetas de capa de cubrición a concentraciones de plastificante iguales.

Junto a las mezclas, se reivindican también composiciones que contienen estas mezclas.

5 En una forma de realización, la composición presenta un polímero elegido de poli(cloruro de vinilo), polivinilbutiral y/o poli(metacrilato de alquilo).

En una forma de realización de la invención, la relación (partes en masa) de la mezcla de acuerdo con la invención al polímero se encuentra en un intervalo de 1 a 25 hasta 25 a 1.

10 En otra forma de realización de la invención, la relación de mezcla de éster de ácido succínico de acuerdo con la invención a otros plastificantes no de acuerdo con la invención se encuentra en un intervalo de 1 a 10 hasta 10 a 1.

15 Las mezclas de acuerdo con la invención se emplean solas o en mezclas con otros plastificantes, por ejemplo gelificantes rápidos, en forma de composiciones tales como, p. ej., en pastas de PVC blando. Si el empleo tiene lugar junto con otros plastificantes, entonces la proporción de los ésteres del ácido succínico de acuerdo con la invención en la mezcla de plastificantes se encuentra en el menos 5% en masa, preferiblemente en al menos 15% en masa, de manera particularmente preferida en al menos 25% en masa y de manera especialmente preferida en al menos 30% en masa. Esto tiene la ventaja de que mediante el empleo preestablecido de los ésteres del ácido succínico de acuerdo con la invención se puede reducir de manera preestablecida, en particular, la viscosidad de la pasta de una pasta de PVC blando.

20 En un caso de realización particular, la proporción de las mezclas de acuerdo con la invención en la mezcla de plastificantes empleada se encuentra en al menos 50% en masa, de manera particularmente preferida en al menos 60% en masa y de manera especialmente preferida en al menos 70% en masa. Esto tiene la ventaja de que mediante el empleo preestablecido de los ésteres del ácido succínico de acuerdo con la invención, se pueden preparar, en particular, pastas de PVC con una viscosidad baja de las pastas, cuyas propiedades de tratamiento, por ejemplo de la gelificación, pueden ser ajustadas mediante la adición de otros plastificantes tales como, p. ej., gelificadores rápidos en una ancha amplitud de banda.

30 Los compuestos (plastificantes) que se desvían de los ésteres diisononílicos del ácido succínico pueden ser tanto de bajo peso molecular como también de alto peso molecular y pueden presentar, en particular, tanto parámetros de materiales monoméricos como también poliméricos. Para mezclas que contienen ésteres adicionales, éstos se eligen de ésteres trialquílicos del ácido cítrico, ésteres trialquílicos del ácido cítrico acilados, ésteres de glicerol, aceites vegetales epoxidados, ésteres de ácidos grasos saturados o insaturados que también pueden estar parcial o totalmente epoxidados, dibenzoatos de glicol, benzoatos de alquilo, adipatos de dialquilo, trimelitatos de trialquilo tereftalatos de dialquilo, ftalatos de dialquilo o los ésteres dialquílicos de los ácidos 1,2-, 1,3- ó 1,4-ciclohexanodicarboxílicos, presentando los radicales alquilo de 4 a 13, preferiblemente 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11 ó 13 átomos de carbono. Los plastificantes pueden ser también ésteres de dianhidrohexitol, preferiblemente diésteres de isosorbida de ácidos carboxílicos tales como, por ejemplo, ácido n- o iso-butírico, ácido valérico o ácido 2-etilhexanoico o ácido isononanoico.

40 Polímeros que pueden estar contenidos en la composición de acuerdo con la invención son, p. ej., poli(cloruro de vinilo) (PVC), poliácido láctico (PLA), polihidroxibutiral (PHB), poliácido hidroxivalérico (PHV), poliésteres, almidón, celulosa y derivados de celulosa, en particular nitrocelulosa (NC), etilcelulosa (EC), acetato de celulosa (CA), acetato/butirato de celulosa (CAB), polivinilbutiral (PVB) y los poli(metacrilatos de alquilo (PAMA), así como mezclas o copolímeros de los polímeros mencionados. Particularmente preferido es el polímero poli(cloruro de vinilo) (PVC).

Composiciones conforme a la invención se caracterizan, particularmente, por que la relación de ésteres del ácido succínico de acuerdo con la invención a polímero oscila entre 1:25 y 25:1 partes en peso, preferiblemente entre 1:20 y 20:1, de manera particularmente preferida entre 1:25 y 10:1 y de manera especialmente preferida entre 1:22 y 5:1.

45 El contenido del ésteres del ácido succínico de acuerdo con la invención en las composiciones se orienta a la aplicación objetivo respectiva. Así, para pastas de PVC blando asciende, en particular, a entre 5 y 70 partes en peso por cada 100 partes en peso de PVC, preferiblemente entre 7 y 65 partes en peso, de manera particularmente preferida ente 9 y 60 partes en peso y de manera especialmente preferida entre 10 y 58 partes en peso, oscilando otros grupos inferiores entre 10 y 25 partes en peso, entre 20 y 35 partes en peso, así como entre 30 y 55 partes en peso.

50

5 Para mezclas secas, las "Dryblends", la proporción de los ésteres del ácido succínico de acuerdo con la invención en las composiciones asciende entre 10 y 65 partes en peso por cada 100 partes en peso de PVC, preferiblemente entre 12 y 62 partes en peso, de manera particularmente preferida entre 15 y 60 partes en peso y de manera especialmente preferida entre 17 y 58 partes en peso, encontrándose otros grupos inferiores entre 18 y 30 partes en peso, entre 25 y 42 partes en peso así como entre 32 y 56 partes en peso.

10 En mezclas preferidas, que contienen ésteres diisononílicos del ácido succínico y, al mismo tiempo, plastificantes que se desvían estructuralmente de los mismos, la relación en masa de plastificantes, en particular de benzoatos de alquilo, adipatos de dialquilo, ésteres trialquílicos del ácido cítrico, ésteres trialquílicos del ácido cítrico acilados, trimelitados de trialquilo, dibenzoatos de glicol, ésteres de glicerol, tereftalatos de dialquilo, ftalatos de dialquilo, ésteres dialcanólicos de la isosorbida y/o los ésteres dialquílicos de los ácidos 1,2-, 1,3- ó 1,4-ciclohexanodicarboxílicos a succinatos de diisononilo asciende hasta 1 a 10 a hasta 10 a 1, preferiblemente 1 a 5 hasta a 5 a 1.

15 Las formulaciones o bien mezclas de acuerdo con la invención que contienen los ésteres del ácido succínico de acuerdo con la invención pueden contener, junto a polímero o polímeros y/u otros plastificantes o bien ésteres, también además otros componentes. Estos otros componentes se eligen particularmente de pigmentos, cargas, disolventes, estabilizadores, co-estabilizadores (p. ej., aceites vegetales epoxidados), aditivos de reología, agentes de matizado, propulsores, catalizadores de descomposición, aditivos de ventilación, fungicidas e ignífugos.

20 Asimismo objeto de la presente invención son productos que contienen los ésteres del ácido succínico de acuerdo con la invención, en particular revestimientos para suelos a base de PVC, revestimientos de paredes (p. ej., papeles pintados) a base de PVC, así como mangueras, láminas, productos semi-acabados, productos acabados y toldos a base de PVC. Estos productos presentan, en virtud del uso de los ésteres del ácido succínico de acuerdo con la invención, en particular propiedades de tratamiento particularmente favorables, o bien en virtud de la proporción de materias primas renovables en los ésteres del ácido succínico de acuerdo con la invención utilizados, en particular índices del medio ambiente mejorados (p. ej., balance de CO₂).

25 En una forma de realización particular, en el caso de las películas de acuerdo con la invención se trata de películas para envasado, en particular de aquellas que se emplean para el envasado de alimentos, siendo particularmente ventajosas las buenas propiedades toxicológicas de los ésteres del ácido succínico de acuerdo con la invención.

Junto a las mezclas también se reivindican usos de las mismas.

30 En otra forma de realización particular, se utilizan las láminas que contienen las mezclas de acuerdo con la invención para la producción de bolsas de almacenamiento para líquidos corporales (en particular sangre u orina) siendo particularmente ventajosas las buenas propiedades toxicológicas de las mezclas de acuerdo con la invención.

35 En otra forma de realización particular, en el caso de los productos semi-acabados o bien productos acabados se trata de componentes de juguetes para niños que se distinguen, en particular, por sus buenas propiedades toxicológicas. Particularmente preferida es, en el caso de utilizar las mezclas de acuerdo con la invención en composiciones que se utilizan para la fabricación de juguetes para niños, la combinación de las mezclas de acuerdo con la invención con estabilizadores que no contienen metales pesados.

40 En otra forma de realización particular, en el caso de los productos semi-acabados o bien productos acabados se trata de productos que se utilizan para el cuidado médico de personas y o bien animales (p. ej., máscara de respiración, tubo, conexión de catéter, etc.), siendo particularmente ventajosas la buena capacidad de esterilización de los productos así como las buenas propiedades toxicológicas de las mezclas de acuerdo con la invención.

Se reivindica también el uso de la composición de acuerdo con la invención.

Preferiblemente, la composición de acuerdo con la invención se utiliza como plastificante.

45 En una forma de realización, la composición se utiliza como plastificante en la fabricación de pinturas, tintas, adhesivos o componentes de adhesivos, barnices, plastisoles, masas protectoras y/o masas selladoras.

En una forma de realización, la composición se utiliza como disolvente en la producción de pinturas, tintas, adhesivos o componentes adhesivos, barnices, plastisoles y/o masas selladoras.

En una forma de realización, la composición se utiliza como componente de aceite lubricante.

En una forma de realización, la composición se utiliza como coadyuvante en el tratamiento de metales.

Otro objeto de la presente invención es el uso de las mezclas de acuerdo con la invención, así como de composiciones que contienen las mezclas de acuerdo con la invención.

- 5 El uso de las mezclas o de la composición puede tener lugar en este caso en o como pinturas, tinta(s) o barniz(ces), en plastisol(es), adhesivo(s) o componente(s) de adhesivos, en masas selladoras, en o como plastificante(s) para materiales sintéticos o componentes de materiales sintéticos, como disolvente, como componente de aceite lubricante y como coadyuvante en el tratamiento de metales.

Analítica:

- 10 **1. Determinación del contenido de 3,5,5-trimetilhexanol y n-nonanol a través de la determinación de isómeros mediante análisis por cromatografía de gases (GC)**

La determinación del contenido de 3,5,5-trimetilhexanol y n-nonanol de las mezclas utilizadas para la preparación de los ésteres de acuerdo con la invención en alcoholes no álicos ramificados (= isononanol) mediante cromatografía de gases (GC) tuvo lugar con un dispositivo automático de GC "HP 5896" de Hewlett Packard utilizando una columna DB-FFAP (longitud 30 m, diámetro interior 0,25 mm, grosor de película 0,25 μm) de Agilent y un detector de ionización de la llama a las siguientes condiciones marco:

Temperatura del horno de GC: 145°C Temperatura del inyector: 250°C
Temperatura del detector: 250°C
Tiempo de funcionamiento total: 50 minutos

- 20 Gas portador: helio (1 bar) Caudal de disociación: 100 ml/min
Volumen de inyección: 0, 2 μl

La asociación de las señales de CG a los dos isómeros tuvo lugar con ayuda de comparaciones del tiempo de funcionamiento con correspondientes sustancias comparativas.

2. Determinación de la pureza de los ésteres mediante análisis por cromatografía de gases (GC)

- 25 La determinación de la pureza de los ésteres preparados mediante CG tiene lugar con un dispositivo automático de GC "6890N" de Agilent Technologies utilizando una columna DB-5 (longitud 20 m, diámetro interno 0,25 mm, grosor de película 0,25 μm) de J&W Scientific y un detector de ionización de la llama a las siguientes condiciones marco:

Temperatura de inicio del horno: 150°C Temperatura final del horno: 350°C
(1) Tasa de caldeo 150-300°C 10K/min (2) Isotherma: 10 min. a 300°C
30 (3) Tasa de caldeo 300-350°C: 25 K/min
Tiempo total de funcionamiento: 27 min.

- Temperatura de entrada del bloque de inyección: 300°C Relación de disociación: 200:1
Caudal de disociación: 121,1 ml/min Caudal total: 124,6 ml/min.
35 Gas portador: helio Volumen de inyección: 3 microlitros

Temperatura del detector: 350°C Gas de combustión: hidrógeno
Caudal de hidrógeno: 40 ml/min. Caudal de aire: 440 ml/min.
Gas de constitución: helio Caudal del gas de constitución: 45 ml/min

- 40 La evaluación de los cromatogramas de gases obtenidos tiene lugar manualmente frente a sustancias comparativas presentes, el dato de la pureza tiene lugar en porcentaje de superficie. En virtud de los elevados contenidos finales de sustancia objetivo de > 99,4% es bajo el error a esperar por un calibrado ausente a la sustancia de muestra respectiva.

3. Determinación del índice de color APHA

La determinación del índice de color de los ésteres preparados tuvo lugar conforme a la norma DIN EN ISO 6271-2.

4. Determinación de la densidad

La determinación de la densidad de los ésteres preparados tiene lugar mediante oscilantes en U conforme a la norma DIN 51757 - Procedimiento 4.

5 **5. Determinación del índice de acidez**

La determinación del índice de acidez de los ésteres preparados tuvo lugar conforme a la norma DIN EN ISO 2114.

6. Determinación del contenido en agua

La determinación del contenido en agua de los ésteres preparados tuvo lugar conforme a la norma DIN 51777 Parte 1 (procedimiento directo).

10 **7. Determinación de la viscosidad propia de los ésteres del ácido carboxílico**

La determinación de la viscosidad propia (viscosidad de cizallamiento) de los ésteres preparados tuvo lugar utilizando un aparato Physia MCR 101 (razón social Anton-Paar) con sistema de medición Z3 (DIN 25 mm) en modo de rotación a través del siguiente procedimiento:

15 Los ésteres y el sistema de medición se atemperaron primeramente a una temperatura de 20°C y a continuación se controlaron los siguientes puntos:

1. Un cizallamiento previo de 100 s⁻¹ durante un espacio de tiempo de 60 s, en el que no se recogieron valores de medición (para la nivelación de efectos tixotrópicos eventualmente presentes y para una mejor distribución de la temperatura).

20 2. Una rampa de descenso de la frecuencia, comenzando en 500 s⁻¹ y finalizando en 0,1 s⁻¹, dividida en una serie logarítmica con 20 pasos de en cada caso 5 s de duración del punto de medición (verificación del comportamiento newtoniano).

Todos los ésteres mostraron un comportamiento de flujo newtoniano. Los datos de los valores de viscosidad tuvieron lugar a modo ejemplo a una velocidad de cizallamiento de 1 s⁻¹.

8. Determinación de la pérdida de masa después de 10 minutos a 200°C

25 La determinación de la pérdida de masa de los ésteres preparados a 200°C tuvo lugar con ayuda de un secador de halógeno del tipo "HB43S" (razón social Mettler). Se ajustaron los siguientes parámetros de medición:

Rampa de temperatura: constante 200°C

Registro del valor de medición: 30 s

Tiempo de medición: 10 min.

30 Cantidad de muestra: 5 g.

Para la medición se utilizaron placas desechables de aluminio (razón social Mettler) y filtros de fibras HS1 (velo de vidrio razón social Mettler). Después de la nivelación y el tarado de la balanza, las muestras (5 g) se distribuyeron uniformemente sobre el filtro de fibras y se inició la medición. Para cada una de las muestras se llevó a cabo una determinación doble, y los valores de medición se promediaron. El último valor de medición al cabo de 10 min se indica como "pérdida de masa después de 10 minutos a 200°C".

35

9. Realización y evaluación de la analítica térmica (DSC y TGA)

La determinación de la entalpía de fusión y la temperatura de transición vítrea tiene lugar a través de calorimetría diferencial (DSC) conforme a la norma DIN 51007 (intervalo de temperaturas de -100°C a +200°C a partir de la primera curva de calentamiento a una tasa de calentamiento de 10 K/min. El punto de inflexión de la curva de flujo de calor se evalúa como temperatura de transición vítrea. La determinación de la entalpía de fusión tiene lugar mediante integración de la o de las superficies pico.

40

La realización de la medición termogravimétrica (TGA) tuvo lugar conforme a la norma DIN 51006 (intervalo de temperaturas: 25°C a 310°C) a una tasa de caldeo de 10 K/min.

10. Determinación de la viscosidad del plastisol

5 La medición de la viscosidad de los plastisoles de PVC se llevo a cabo con un aparato Physica MCR 101 (razón social Anton-Paar) utilizándose el modo de rotación y el sistema de medición "Z3" (DIN 25 mm).

El plastisol se homogenizó manualmente primero en el recipiente de carga con una espátula, a continuación se introdujo en el sistema de medición y se midió isotérmicamente a 25°C. Durante la medición se controlaron los siguientes puntos:

10 1. Un cizallamiento previo de 100 s^{-1} durante un espacio de tiempo de 60 s, en el que no se registraron valores de medición (para la nivelación de efectos tixotrópicos eventualmente presentes).

2. Una rampa de descenso de la frecuencia, comenzando en 200 s^{-1} y terminando en $0,1 \text{ s}^{-1}$, dividida en una serie logarítmica con 30 pasos de en cada caso una duración del punto de medición de 5 segundos.

Las mediciones se llevaron a cabo, por norma general (si no se indica de otro modo) tras un almacenamiento/maduración de los plastisoles de 24 h (a 25°C).

15 11. Determinación de la velocidad de gelificación

El examen del comportamiento de gelificación de los plastisoles se realizó en un aparato Physica MCR 101 en el modo de oscilación con un sistema de medición de placa-placa (PP25), que se hizo funcionar de manera controlada por la tensión de avance. Se conectó una campana de atemperamiento adicional al aparato con el fin de alcanzar la distribución mejor posible del calor.

20 Parámetros de medición:

Modo: Gradiente de temperatura (rampa de temperatura)
 Temperatura de inicio: 25°C
 Temperatura final: 180°C
 Tasa de calentamiento/enfriamiento: 5 K/min.
 25 Frecuencia de oscilación: rampa de 4-0,1 Hz (logarítmica)
 Frecuencia angular omega: 10 1/s
 Número de puntos de medición: 63
 Duración del punto de medición: 0,5 min.
 Restitución de la disociación automática F: 0 N
 30 Duración constante del punto de medición
 Anchura de la rendija 0,5 mm

Realización de la medición:

35 Sobre la placa del sistema de medición inferior se aplicó, sin burbujas de aire, una gota de la receta de plastisol a medir. En este caso, se tuvo en cuenta que después de la conducción del sistema de medición podía fluir uniformemente del sistema de medición algo de plastisol (no más de aprox. 6 mm en conjunto). A continuación, se posicionó la campana de atemperamiento por encima de la muestra y se inició la medición.

Se determinó la denominada viscosidad compleja del plastisol en función de la temperatura. Se podía reconocer un inicio del proceso de gelificación en un fuerte aumento repentino de la viscosidad compleja. Cuanto antes se iniciaba este aumento de la viscosidad, tanto mejor era la capacidad de gelificación del sistema.

40 A partir de las curvas de medición obtenidas se determinaron, mediante interpolación, para cada uno de los plastisoles las temperaturas a las que se alcanzaba una viscosidad compleja de $1000 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ o bien $10.000 \text{ Pa} \cdot \text{s}$. Adicionalmente, mediante el método tangencial se determinó la viscosidad del plastisol máxima alcanzada en la presente estructura de ensayo, así como mediante la caída de una plomada, la temperatura a partir de la cual se manifiesta la viscosidad máxima del plastisol.

12. Determinación del valor de amarilleamiento en películas de espuma y de cubrición

El valor de amarilleamiento (índice YD 1925) es una medida de la coloración de amarillo de una probeta. La medición del color tuvo lugar con un aparato "Spectro Guide" de la razón social Byk-Gardner. Como fondo para las mediciones de color se utilizó una baldosa de referencia blanca. Se ajustaron los siguientes parámetros:

Tipo de luz: C/2

5 Número de mediciones: 3

Indicación: CIE L*a*b

Índice de medición: YD1925

Las propias mediciones se llevaron a cabo en 3 lugares diferentes de las muestras (para espumas de efecto y lisas en el caso de un grosor de rasqueta de plastisol de 200 µm). Se promediaron los valores de las 3 mediciones.

10 13. Determinación de la dureza Shore (eficiencia del plastificante)

Las mediciones de dureza se llevaron a cabo según la norma DIN 53505 con un aparato de medición Shore-A de la razón social Zwick-Roell, el valor de medición se leyó en cada caso después de 3 segundos. En cada una de las probetas (p. ej., pieza elemental colada) se llevaron a cabo mediciones en tres puntos diferentes, y se formó un valor medio.

15 14. Determinación de la opacidad de películas de cubrición

La determinación de la opacidad tuvo lugar con un aparato "Spectro Guide" de la razón social Byk Gardner. Como fondo para las mediciones de opacidad se utilizó una baldosa blanca y una baldosa negra. A través del menú en el aparato de medición del color se eligió la medición de opacidad. Las mediciones propiamente dichas se llevaron a cabo en tres puntos diferentes de las muestras y se evaluaron automáticamente.

20 Ejemplo 1

Análisis del alcohol isononílico utilizado para la preparación de los ésteres del ácido succínico en relación con el contenido en 3,5,5-trimetilhexanol y n-nonanol

La determinación de la distribución de los isómeros tuvo lugar mediante GC a través del método descrito bajo Analítica, punto 1. Los resultados están recopilados en la Tabla 1.

Tabla 1: Distribuciones de isómeros

	3,5,5-trimetilhexanol [% en masa]	n-nonanol [% en masa]	Alcoholes con más de 9 átomos de carbono [% en masa]	Alcoholes con 9 de átomos de carbono [% en masa]	Alcoholes con menos de 9 átomos de carbono [% en masa]	Proporción de alcoholes con ramificación en el átomo de C β [% en masa]	Proporción de alcoholes con 1 ramificación en el átomo de C β [% en masa]	Proporción de alcoholes con 2 ramificaciones en el átomo de C β [% en masa]
VESTINOL 9	0,03	7,6	< 1	< 1	< 1	15,8	< 1	< 1
Exxal 9	0,11	1,3	24,8	2,5	2,5	18,67	< 1	< 1
Exxal 9 S	0,13	1,5	4,7	1,6	1,6	18,85	< 1	< 1

Ejemplo 2**Preparación de los ésteres del ácido carboxílico****2.1 Preparación de adipato de diisononilo (DINA) a partir de ácido adípico e isononanol de la razón social Evonik Oxeno GmbH (ensayo comparativo)**

5 En un matraz agitado de 4 litros con separador de agua, refrigerador intenso insertado, agitador, tubo de inmersión, embudo de goteo y termómetro se dispusieron 730 g (5 moles) de ácido adípico (razón social Sigma Aldrich), 0,44 g (0,06 % en masa referido al ácido adípico) de ortotitanato de tetrabutilo (Vertec TNBT, razón social Johnson Matthey Catalysts) y 1872 g (13 moles) de un isononanol preparado a través del proceso OCTOL (razón social Evonik Oxeno GmbH) y se esterificó hasta 240°C. Después de 3 horas, la reacción había finalizado. Después, el alcohol en exceso se separó por destilación hasta 180°C y 3 mbar. A continuación, se enfrió hasta 80°C y se neutralizó con 17 ml de una disolución de NaOH acuosa al 10% en masa. A continuación, a una temperatura de 180°C y una presión entre 20 y 5 mbar se llevó a cabo una destilación con vapor de agua. Después, la tanda se enfrió hasta 130°C y se secó a esta temperatura a 5 mbar. Después de enfriar hasta < 100°C, la tanda se filtró a través de coadyuvantes de filtración. De acuerdo con GC resultó un contenido en éster (pureza) de > 99,9%.

15 2.2 Preparación de succinato de di-2-etilhexilo (D2EHS) a partir de ácido succínico y 2-etilhexanol (ensayo comparativo)

En un matraz agitado de 4 litros con separador de agua, refrigerador intenso insertado, agitador, tubo de inmersión, embudo de goteo y termómetro se dispusieron 826 g (7 moles) de ácido succínico (razón social Sigma Aldrich), 2,07 g (0,25 % en masa referido al ácido succínico) de ortotitanato de tetrabutilo (Vertec TNBT, razón social Johnson Matthey Catalysts) y 2210 g (17 moles) de 2-etilhexanol (razón social Sigma Aldrich) y se esterificó hasta 220°C. Después de 3 horas, la reacción había finalizado. Después, el alcohol en exceso se separó por destilación hasta 180°C y 3 mbar. A continuación, se enfrió hasta 80°C y se neutralizó con 7,5 ml de una disolución de NaOH acuosa al 10% en masa. A continuación, a una temperatura de 140°C y una presión 40 mbar la tanda se purificó haciendo pasar nitrógeno. Acto seguido, la tanda se enfrió hasta 90°C y mediante la adición de 11,5 g (0,5% referido a la cantidad de éster remanente) de carbón activo (CAP Super de la razón social Norit) se aclaró a esta temperatura. De acuerdo con GC resultó un contenido en éster (pureza) de 99,46%.

2.3 Preparación de succinato de di-isononilo (DINS) a partir de ácido succínico e isononanol de la razón social Evonil Oxeno GmbH (conforme a la invención)

30 En un matraz agitado de 4 litros con separador de agua, refrigerador intenso insertado, agitador, tubo de inmersión, embudo de goteo y termómetro se dispusieron 826 g (7 moles) de ácido succínico (razón social Sigma Aldrich), 2,07 g (0,25 % en masa referido al ácido succínico) de ortotitanato de tetrabutilo (Vertec TNBT, razón social Johnson Matthey Catalysts) y 2248 g (17 moles) de un isononanol preparado a través del proceso OCTOL (razón social Evonik Oxeno GmbH) y se esterificó hasta 220°C. Después de 3 horas, la reacción había finalizado. Después, el alcohol en exceso se separó por destilación hasta 180°C y 3 mbar. A continuación, se enfrió hasta 80°C y se neutralizó con 2 ml de una disolución de NaOH acuosa al 10% en masa. A continuación, a una temperatura de 160°C y una presión 40 mbar la tanda se purificó haciendo pasar nitrógeno. Después, la tanda se enfrió hasta 90°C y mediante la adición de 11,5 g (0,5% referido a la cantidad de éster remanente) de carbón activo (CAP Super de la razón social Norit) se aclaró a esta temperatura. A continuación, la tanda se filtró a < 90°C a través de un coadyuvante de filtración. De acuerdo con GC resultó un contenido en éster (pureza) de 99,84%.

Parámetros material característicos de los ésteres obtenidos en el Ejemplo 2 están recopilados en la Tabla 2.

Tabla 2: Parámetros materiales de los ésteres de ácido carboxílico.

Producto (conforme al Ejemplo)	Purezza (GC) [% l[íq.]	Grado de ramificación (RMN) [-]	Color APHA [-]	Densidad [g/cm ³]	Índice de acidez [mg de KOH/g]	Contenido en agua [%]	Viscosidad propia [mPa*s]	Pérdida de masa TGA hasta 300 °C [%]	Pérdida de masa después de 10 minutos a 200 °C [% en masa]	DSC	
										T _g [°C]	ΔH _M [J/g]
Ftalato de di(isononilo), VESTINOL® 9, razón social Evonik Oxeno GmbH (Ejemplo comparativo)	99,95	1,29	5	0,9741	0,016	0,023	76	7,5	3,7	-86	0
Adipato de di(isononilo) conforme al Ejemplo 2.1 (Ejemplo comparativo)	99,9	n.d.	8	0,9216	0,019	0,01	19	21,1	7,3	-106	19,2
Succinato de di(2-ethylhexilo) conforme al Ejemplo 2.2 (Ejemplo comparativo)	99,46	n.d.	4	0,932	0,03	0,02	13	34,8	28,9	-103	0
Succinato de di(isononilo) conforme al Ejemplo 2.3 (conforme a la invención)	99,84	n.d.	18	0,9269	0,02	0,005	18	14,5	13,8	-104	0
n.d. = no determinado											

Ejemplo 3**Formulaciones ilustrativas que contienen los ésteres de ácido succínico de acuerdo con la invención**

En lo que sigue, los ésteres del ácido succínico de acuerdo con la invención se emplean en formulaciones de PVC generales con el fin de explicar la amplitud de aplicación de los ésteres de acuerdo con la invención. Las formulaciones representadas en lo que sigue pueden o deben ser adaptadas por el experto en la materia a los requisitos específicos de tratamiento y uso existentes en el sector de aplicación respectivo.

3.1 Capa de cubrición transparente (revestimiento para suelos)

64,5 partes en peso de PVC en suspensión con un valor K (conforme a la norma DIN EN ISO 1628-2) de 60-75 (p. ej. VESTOLIT B 7021-1-Ultra)
 32,3 partes en peso de ésteres del ácido succínico de acuerdo con la invención conforme al Ejemplo 2.3
 1,9 partes en peso de aceite de soja epoxidado como (co)estabilizador (p. ej. DRAPEX 39)
 1,3 partes en peso de estabilizador (p. ej. MARK C/Z 149)

Preparación del plastisol

La preparación del plastisol tuvo lugar con un disolvedor Kreiss VDKV30-3 (razón social Niemann). Antes de los componentes sólidos, los componentes líquidos de la receta se pesaron en una cubeta de mezcla. Manualmente, la mezcla se agitó con una espátula para la aplicación de pomada de modo que ya no había presente polvo no humectado. La cubeta de mezcla se colocó en el dispositivo de apriete del agitador-disolvedor. Con el disco de mezcla adecuado (D: 50 mm) se homogeneizó la muestra. Durante la homogeneización se creó un vacío en el recipiente de mezcla con ayuda de una bomba de vacío. La presión en el recipiente de mezcla se controló con un medidor de vacío (DVR 2 razón social Vakkubrand). Se alcanzó una presión (abs.) inferior a 10 mbar. Además de ello, se aumentó el número de revoluciones de 330 rpm a 2000 rpm y se agitó hasta que la temperatura en el indicador digital del termosensor alcanzó los 30°C. Con ello se aseguró que se había alcanzado la homogeneización del plastisol a una incorporación definida de energía. Después, el plastisol se agitó durante otros 10 min a un número de revoluciones de 330 rpm y se ventiló. Después del acabado del plastisol, se atemperó inmediatamente a 25°C.

Producción de las películas

La preparación de las películas tiene lugar, por norma general, después de un tiempo de maduración de 24 horas (a 25°C). Para la producción de las películas se ajustó en la rasqueta rodante de un revestidor de laboratorio Mathis (fabricante: razón social W. Mathis AG) una separación de la rasqueta de 1,40 mm. Ésta se controló con una galga de espesores y eventualmente se ajustó. Los plastisoles producidos se aplicaron mediante la rasqueta rodante del revestidor de laboratorio Mathis sobre un papel de alto brillo tensado en plano en un bastidor (Ultracast Patent; razón social Sappi Ltd). El plastisol aplicado con rasqueta se gelificó entonces durante 2 min en la estufa Mathis a 200°C. Después del enfriamiento, el grosor de la película se determinó con ayuda de un medidor rápido de espesores (KXL047; razón social Mitutoyo) con una precisión de 0,01 mm. El grosor de esta película osciló, en el caso de la separación de rasqueta indicada, en todos los casos entre 0,95 y 1,05 mm. La medición del espesor se llevó a cabo en tres puntos diferentes de la película.

3.2 Espuma de la cara dorsal (revestimiento de suelo)

61,5 partes en peso de PVC con un valor K (conforme a la norma DIN EN ISO 1628-2) de 65-75 (p. ej. VINNOLIT MP6852)
 36 partes en peso de ésteres del ácido succínico de acuerdo con la invención conforme al Ejemplo 2.3
 1,5 partes en peso de agente propulsor térmicamente activable
 1 partes en peso de óxido de zinc

Preparación del plastisol

La preparación del plastisol tuvo lugar como se describe en el Ejemplo 3.1, pero utilizando la receta recogida en el Ejemplo 3.2.

Producción de las películas

La preparación de las películas tiene lugar, por norma general, después de un tiempo de maduración del plastisol de 24 horas (a 25°C). Para la producción de las películas se ajustó en la rasqueta rodante de un revestidor de laboratorio Mathis (fabricante: razón social W. Mathis AG) una separación de la rasqueta de 1,00 mm. Ésta se controló con una galga de espesores y eventualmente se ajustó. Los plastisoles producidos se aplicaron mediante la rasqueta rodante del revestidor de laboratorio Mathis sobre un papel de separación tensado en plano en un bastidor (Warren Release Paper – Stripkote EHR; razón social Sappi Ltd). El plastisol aplicado con rasqueta se gelificó entonces durante 30 s en la estufa Mathis a 200°C. Después del enfriamiento, el grosor de la película se determinó con ayuda de un medidor rápido de espesores (KXL047; razón social Mitutoyo) con una precisión de 0,01 mm. El grosor de esta película osciló, en el caso de la separación de rasqueta indicada, en todos los casos entre 0,74 y 0,77 mm. La medición del espesor se llevó a cabo en tres puntos diferentes de la película. A continuación, asimismo con o en el revestidor de laboratorio Mathis se produjeron las películas esponjadas (espumas) a diferentes tiempos de permanencia en la estufa (p. ej., 60 s, 90 s, 120 s y 150 s).

3.3 Capa de espuma para el revestimiento (revestimiento para suelos)

15 35 partes en peso de PVC con un valor K (conforme a la norma DIN EN ISO 1628-2) de 65-75 (p. ej. VESTOLIT P 1352 K)
 24,5 partes en peso de ésteres del ácido succínico de acuerdo con la invención conforme al Ejemplo 2.3
 25 partes en peso de carbonato de calcio (p. ej. Calcilit 8 G)
 2,5 partes en peso de dióxido de titanio (p. ej. Kronos 2220)
 20 1 parte en peso de agente propulsor térmicamente activable (p. ej., a base de azodicarbonamida)
 1 parte en peso de óxido de zinc
 1 parte en peso de isopropanol

Preparación del plastisol

25 La preparación del plastisol tuvo lugar como se describe en el Ejemplo 3.1, pero utilizando la receta recogida en el Ejemplo 3.3.

Preparación de la película

La preparación de las películas tuvo lugar como se describe en el Ejemplo 3.2, pero utilizando un plastisol producido conforme al Ejemplo 3.3.

3.4 Revestimiento para suelos calandrado (Dryblend)

30 65 partes en peso de PVC en suspensión con un valor K (conforme a la norma DIN EN ISO 1628-2) de 65-75 (p. ej., SolVin 271 PC)
 31 partes en peso de ésteres del ácido succínico de acuerdo con la invención conforme al Ejemplo 2.3
 0,5 partes en peso de estabilizador (p. ej., estabilizador orgánico exento de metales tal como Mark OBS 1100)
 35 1 parte en peso de estabilizador (p. ej., estabilizador orgánico exento de metales tal como Mark OBX 1360)
 2 partes en peso de aceite de soja epoxidado como (co)estabilizador (p. ej., DRAPEX 39)
 0,5 partes en peso de estearato de calcio (como coadyuvante del proceso / agente deslizante)

Preparación de las Dryblends

40 La preparación de las Dryblends tuvo lugar en un mezclador planetario Brabender. El recipiente de mezclado del mezclador planetario se atemperó a una temperatura constante de 90°C. Se ajustaron en el mezclador planetario por parte de software los siguientes parámetros.

Programa del número de revoluciones: sí
 Perfil: número de revoluciones 5 rpm; tiempo de parada: 9 min; tiempo de ascenso 1 min
 Número de revoluciones 100 rpm; tiempo de parada 20 min
 45 Temperatura del amasador: 88°C
 Intervalo de medición: 2 Nm
 Amortiguación: 3

Mediante pérdidas de calor que se manifiestan, la temperatura en el recipiente mezclador alcanzó los 88°C. Después de que el mezclador planetario había realizado un calibrado propio, se aportaron al recipiente de mezcla los componentes sólidos a través de un embudo. El programa se inició y la mezcla de polvo se agitó durante 10 minutos en el recipiente de mezcla, antes de añadir los componentes líquidos. Los componentes líquidos se pesaron previamente. La mezcla se agitó entonces durante otros 20 minutos en el mezclador planetario. Después de finalizado el programa, se retiró la mezcla seca final y a temperatura ambiente. El diagrama momento de giro-tiempo se evaluó a través del software. Después de la adición de los componentes líquidos se puede reconocer un claro ascenso de la curva. Sólo cuando la curva cae claramente de nuevo ha concluido la absorción de plastificante. La diferencia de tiempo de estos dos puntos es el tiempo de absorción de plastificante (tiempo de Dryblend). El momento de giro máximo es evaluado automáticamente por el programa.

Tratamiento de las Dryblends

Producción de las chapas laminadas

La producción de las chapas laminadas tuvo lugar en una calandria W150 AP de la razón social Collin. Para ello, se ajustaron en la calandria los siguientes parámetros:

15 Temperatura de los rodillos: 165°C
 Separación entre rodillos: 0,5 mm
 Tiempo de laminación: 5 min

Programa en cinco etapas para la producción de la chapa laminada

Después de alcanzar la temperatura de los rodillos, se calibró la separación entre rodillos. Para el inicio de la medición, la separación entre rodillos se ajustó a 0,2 mm. La Dryblend se pesó en ... (por norma general, aprox. 160 g de masa total) y con los rodillos parados se añadió a la separación entre rodillos. Se inició el programa. Los rodillos empezaron a funcionar con un número de revoluciones de 5 rpm y una fricción de 20%. Después de aprox. 1 min, la plastificación había concluido en su mayor parte, y la separación entre rodillos se aumentó hasta 0,5 mm. Tuvo lugar una homogeneización triple mediante una unidad de cambio de posición automática en la calandria. Después de 5 min, la capa laminada se retiró del rodillo y se enfrió.

Producción de las planchas prensadas

Las planchas prensadas se produjeron en una prensa de laboratorio de la razón social Collin. Las chapas laminadas pre-acabadas (véase arriba) se utilizaron para la producción de las planchas prensadas. Los bordes laterales de las chapas laminadas se retiraron con ayuda de una máquina cortadora, a continuación, la chapa laminada se cortó en trozos de aprox. 14,5 x 14,5 cm de tamaño. Para planchas prensadas de 1 mm de espesor se dispusieron en cada caso 2 trozos de chapas laminadas en el bastidor de prensa de acero noble de 15 x 15 cm de tamaño. En la prensa de laboratorio se ajustaron los siguientes parámetros:

Programa trifásico:

35 Fase 1: ambas planchas 165°; presión de la plancha de prensado: 5 bares; tiempo de fases: 60 segundos
 Fase 2: ambas planchas 165°; presión de la plancha de prensado: 200 bares; tiempo de fases: 120 segundos
 Fase 3: ambas planchas 40°; presión de la plancha de prensado: 200 bares; tiempo de fases: 270 segundos

El labio de prensado en exceso se retiró después de la producción de las planchas prensadas.

3.5 Receta para papeles pintados espuma-Boucle (espuma de efecto)

40 48 partes en peso de partes en peso de PVC con un valor K (conforme a la norma DIN EN ISO 1628-2) de 65-75 (p. ej. VESTOLIT E 7012 K)
 26 partes en peso de ésteres del ácido succínico de acuerdo con la invención conforme al Ejemplo 2.3
 2,5 partes en peso de agente propulsor térmicamente activable (p. ej., a base de azodicarbonamida)
 15 partes en peso de carbonato de calcio (p. ej. Calcilit 8 G)
 4 partes en peso de dióxido de titanio (p. ej. Kronos 2220)
 45 1,5 partes en peso de catalizador de descomposición / "Kicker" a base de K/Zn (p. ej. Baerostaba KK 48)
 1,5 partes en peso de disolvente parafínico (p. ej., Isopar J)
 1,5 partes en peso de isopropanol

Preparación de los plastisoles

La preparación de los plastisoles tuvo lugar con un agitador de laboratorio "Eurostar" (razón social IKA). En el agitador se montó un disco mezclador dentado con un diámetro de 50 mm. Antes de los componentes sólidos, los componentes líquidos de la receta se pesaron en una cubeta de mezcla de PE en una báscula (Mettler XS6002S).

- 5 La mezcla se agitó manualmente con una espátula para pomadas de modo que ya no había presente polvo no humectado. El agitador de laboratorio se sumergió entonces en la mezcla y el número de revoluciones del agitador se aumentó en el espacio de 15 s de 0 a 2000 rpm. Durante otros 45 s, la mezcla se homogeneizó a un número de revoluciones de 2000 rpm, de modo que para todos los plastisoles se mantuvo un tiempo de mezcladura de 60 s. Después del acabado del plastisol, éste se atemperó inmediatamente a 25,0°C.

10 Tratamiento de los plastisoles/producción de las espumas para papeles pintados

Después de un tiempo de almacenamiento de al menos dos horas y como máximo 24 horas, los plastisoles se espumaron en una estufa Mathis (tipo LTE-TS). Como soporte se eligió un papel pintado revestido (razón social Ahlstrom GmbH). Con una unidad de revestimiento por rasqueta, los plastisoles se aplicaron en 3 grosores diferentes (300 µm, 200 µm y 100 µm). En cada caso, se aplicaron uno junto a otro 3 plastisoles. A 3 temperaturas diferentes (200°C, 210°C y 220°C), los plastisoles se espumaron a un tiempo de permanencia de 60 segundos. Después del enfriamiento de las espumas, los papeles pintados se cortaron para el tratamiento ulterior.

15

3.6 Receta para papeles pintados espuma lisa

18 partes en peso de partes en peso de PVC con un valor K (conforme a la norma DIN EN ISO 1628-2) de 65-75 (p. ej. VESTOLIT E 7012 K)

20 16 partes en peso de PVC en emulsión con un valor K (conforme a la norma DIN EN ISO 1628-2) de 65-75 (p. ej. VINNOLIT E 67 ST)

13,5 partes en peso de PVC en microsuspensión con un valor K (conforme a la norma DIN EN ISO 1628-2) de 55-67 (p. ej. VESTOLIT B 6021-Ultra)

25 25 partes en peso de ésteres del ácido succínico de acuerdo con la invención conforme al Ejemplo 2.3

1,5 partes en peso de agente propulsor térmicamente activable (p. ej., a base de azodicarbonamida)

3 partes en peso de aceite de soja epoxidado como (co)estabilizador (p. ej. DRAPEX 39)

2 partes en peso de dióxido de titanio (p. ej. Kronos 2220)

20 partes en peso de carbonato de calcio-magnesio (p. ej. Microdol A 1)

1 parte en peso de catalizador de descomposición / "Kicker" a base de K/Zn (p. ej. Baerostaba KK 48)

30 Preparación del plastisol

La preparación del plastisol tuvo lugar como se describe en el Ejemplo 3.5, pero utilizando la receta recogida en el Ejemplo 3.6.

Producción de la película

35 La preparación de los papeles pintados tuvo lugar como se describe en el Ejemplo 3.5, pero utilizando un plastisol producido conforme al Ejemplo 3.6.

3.7 Receta para papeles pintados compacto-mate

28 partes en peso de PVC con un valor K (conforme a la norma DIN EN ISO 1628-2) de 65-75 (p. ej., VESTOLIT E 7012 S)

40 26 partes en peso de ésteres del ácido succínico de acuerdo con la invención conforme al Ejemplo 2.3

37 partes en peso de carbonato de calcio no revestido, precipitado (p. ej., SOCAL N2R)

4,5 partes en peso de dióxido de titanio (p. ej., Kronos 2220)

3 partes en peso de aceite de soja epoxidado como (co)estabilizador (p. ej., DRAPEX 39)

1,5 partes en peso de estabilizador (p. ej., Mark B/Z 562)

Preparación del plastisol

45 La preparación del plastisol tuvo lugar como se describe en el Ejemplo 3.5, pero utilizando la receta recogida en el Ejemplo 3.7.

Producción de la película

La preparación de los papeles pintados tuvo lugar como se describe en el Ejemplo 3.5, pero utilizando un plastisol producido conforme al Ejemplo 3.7.

3.8 Masa de revestimiento para toldos de PVC

- 5 55 partes en peso de PVC con un valor K (conforme a la norma DIN EN ISO 1628-2) de 65-75 (p. ej., VESTOLIT P 1430 K70)
 33 partes en peso de ésteres del ácido succínico de acuerdo con la invención conforme al Ejemplo 2.3
 8 partes en peso de carbonato de calcio (p. ej., Calcilit 8G)
 1,5 partes en peso de dióxido de titanio (p. ej., Kronos 2220)
 10 1,5 partes en peso de aceite de soja epoxidado como (co)estabilizador (p. ej., DRAPEX 39)
 1 parte en peso de estabilizador (p. ej., Mark B/Z 561)

Preparación del plastisol

La preparación del plastisol tuvo lugar como se describe en el Ejemplo 3.1, pero utilizando la receta recogida en el Ejemplo 3.8.

15 **Producción de la película**

La preparación de los toldos tuvo lugar como se describe en el Ejemplo 3.1, pero utilizando un plastisol producido conforme al Ejemplo 3.8.

3.9 Material en rollo para sellado de tejados de PVC

- 20 65 partes en peso de PVC en suspensión con un valor K (conforme a la norma DIN EN ISO 1628-2) de 65-75 (p. ej., SolVin 271PC)
 31,5 partes en peso de ésteres del ácido succínico de acuerdo con la invención conforme al Ejemplo 2.3
 2 partes en peso de aceite de soja epoxidado como (co)estabilizador (p. ej., DRAPEX 39)
 1 parte en peso de estabilizador (p. ej., Mark B/Z 561)
 0,5 partes en peso de estearato de calcio

25 **Producción de la Dryblend**

La producción de las Dryblends tuvo lugar como se describe en el Ejemplo 3.4, pero utilizando la receta recogida en el Ejemplo 3.9.

Preparación de las planchas prensadas

- 30 La producción de las planchas prensadas tuvo lugar como se describe en el Ejemplo 3.4, pero utilizando una Dryblend producida conforme al Ejemplo 3.9.

3.10 Receta para mangueras de PVC (con carga)

- 35 65 partes en peso de PVC en suspensión con un valor K (conforme a la norma DIN EN ISO 1628-2) de 65-75 (p. ej., SolVin 271PC)
 20 partes en peso de ésteres del ácido succínico de acuerdo con la invención conforme al Ejemplo 2.3
 12,5 partes en peso de carbonato de calcio (p. ej., Omya EXH1-OM)
 1,5 partes en peso de dióxido de titanio (p. ej., Kronos 2220)
 0,5 partes en peso de estabilizador (p. ej., Baerostab MC 8763-1 CP)
 0,5 partes en peso de agente deslizante a base ésteres del ácido graso (p. ej., Loxiol G40)

Producción de la Dryblend

- 40 La producción de las Dryblends tuvo lugar como se describe en el Ejemplo 3.4, pero utilizando la receta recogida en el Ejemplo 3.10.

Preparación de las planchas prensadas

La producción de las planchas prensadas tuvo lugar como se describe en el Ejemplo 3.4, pero utilizando una mezcla seca producida conforme al Ejemplo 3.10.

3.11 Revestimiento de cables

- 5 46,5 partes en peso de PVC en suspensión con un valor K (conforme a la norma DIN EN ISO 1628-2) de 65-75 (p. ej., SolVin 271PC)
 29 partes en peso de ésteres del ácido succínico de acuerdo con la invención conforme al Ejemplo 2.3
 23 partes en peso de carbonato de calcio (p. ej. OMYA BSH)
 1,5 partes en peso de estabilizador (p. ej. Baeropan MC KA 83/5)

10 **Producción de la Dryblend**

La producción de la mezcla seca tuvo lugar como se describe en el Ejemplo 3.4, pero utilizando la receta recogida en el Ejemplo 3.11.

Preparación de las planchas prensadas

- 15 La producción de las planchas prensadas tuvo lugar como se describe en el Ejemplo 3.4, pero utilizando una Dryblend producida conforme al Ejemplo 3.11.

3.12 Masa aislante de cables

- 43 partes en peso de PVC en suspensión con un valor K (conforme a la norma DIN EN ISO 1628-2) de 65-75 (p. ej., SolVin 271PC)
 21 partes en peso de ésteres del ácido succínico de acuerdo con la invención conforme al Ejemplo 2.3
 20 34 partes en peso de carbonato de calcio (p. ej. OMYA BSH)
 2 partes en peso de estabilizador (p. ej. Baeropan MC KA 83/5)

Producción de la Dryblend

La producción de las Dryblends tuvo lugar como se describe en el Ejemplo 3.4, pero utilizando la receta recogida en el Ejemplo 3.12.

25 **Preparación de las planchas prensadas**

La producción de las planchas prensadas tuvo lugar como se describe en el Ejemplo 3.4, pero utilizando una mezcla seca producida conforme al Ejemplo 3.12.

3.13 Masa protectora (UBS)

- 30 32 partes en peso de PVC en suspensión con un valor K (conforme a la norma DIN EN ISO 1628-2) de 65-75 (p. ej., VESTOLIT E7031)
 41 partes en peso de ésteres del ácido succínico de acuerdo con la invención conforme al Ejemplo 2.3
 21,5 partes en peso de carbonato de calcio revestido (p. ej. SOCAL 312)
 2 partes en peso cal fina (blanca)/cal viva (p. ej. PRECAL 30S)
 1 parte en peso de adhesivo (p. ej. Nouribond 323; razón social Air Products)
 35 0,5 partes en peso de óxido de zinc (p. ej. óxido de zinc activo)
 2 partes en peso de disolvente alifático con punto de ebullición > 180°C (p. ej. Shellsol D70)

Preparación del plastisol

La preparación del plastisol tuvo lugar como se describe en el Ejemplo 3.1, pero utilizando la receta recogida en el Ejemplo 3.13.

- 40 En lo que sigue, los ésteres del ácido succínico de acuerdo con la invención se emplean en formulaciones de PVC elegidas y se examinan extensamente en relación con las propiedades de los materiales, tratamiento y producto con

el fin de indicar en detalle las ventajas obtenidas. Las formulaciones representadas en lo que sigue se mantienen en este caso asimismo en general y pueden/deben ser adaptadas por el experto en la materia a los requisitos de tratamiento y uso específicos existentes en el sector de aplicación respectivo.

Ejemplo 4:

5 **Uso de ésteres diisononílicos del ácido succínico (succinatos de diisononilo) en formulación de capa de revestimiento de PVC (plastisol)-preparación de los plastisoles para cubrición**

10 La siguiente formulación es a modo de ejemplo para el uso de los ésteres del ácido succínico de acuerdo con la invención en capas de cubrición transparentes tal como se emplean, p. ej., en la producción de revestimientos para suelos de PVC (multicapa). La preparación de los plastisoles tuvo lugar conforme al Ejemplo 3.1, pero con una receta modificada. Las cantidades pesadas utilizadas de los componentes para los distintos plastisoles se pueden deducir de la siguiente tabla (3).

Tabla 3: Recetas de cubrición de PVC
[Todos los datos en phr (= partes en masa por 100 partes en masa de PVC)]

Receta de plastisol	1**	2**	3**	4*
Vestolit B 7021 --Ultra	100	100	100	100
VESTINOL® 9	50			
Adipato de di(isononilo) conforme al Ej. 2.1		50		
Succinato de di(2-etilhexilo) conforme al Ej. 2.2			50	
Succinato de di(isononilo) conforme al Ej. 2.3				50
Drapex 39	3	3	3	3
Mark CZ 149	2	2	2	2

15 ** = Ejemplo comparativo * = conforme a la invención

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

Vestolit B 7021-Ultra: PVC en microsuspensión (homopolímero) con un valor K (determinado conforme a la norma DIN EN ISO 1628-2) de 70; razón social Vestolit GmbH.

VESTINOL®9: (orto)ftalato de diisononilo (DINP), plastificante; razón social Evonik Oxeno GmbH.

20 **Drapex 39:** aceite de soja epoxidado; co-estabilizador con efecto plastificante; razón social Chemkura/Galata Chemicals.

Mark CZ 149: estabilizador de calcio/zinc; razón social Chemkura / Galata Chemicals.

Ejemplo 5:

25 **Determinación de la viscosidad de los plastisoles de cubrición que contienen succinatos de diisononilo después de un tiempo de almacenamiento de 24 h (a 25°C).**

La medición de las viscosidades de los plastisoles producidos en el Ejemplo 4 tuvo lugar con un reómetro Physica MCR 101 (razón social Paar-Physica), conforme al modo de proceder descrito en Analítica, Punto 11. Los resultados se representan en la siguiente Tabla (4) a modo de ejemplo para las velocidades de cizallamiento 100/s, 10/s, 1/s y 0,1/s)

30 Tabla 4: viscosidad de cizallamiento de los plastisoles del Ejemplo 4 después de almacenamiento durante 24 h a 25°C.

Receta de plastisol conforme al Ej. 4	1**	2**	3**	4*
---------------------------------------	-----	-----	-----	----

Receta de plastisol conforme al Ej. 4	1**	2**	3**	4*
Viscosidad de cizallamiento a velocidad de cizallamiento = 100/s [Pa*s]	6,8	1	0,7	1
Viscosidad de cizallamiento a velocidad de cizallamiento = 10/s [Pa*s]	3,2	0,63	0,46	0,58
Viscosidad de cizallamiento a velocidad de cizallamiento = 1/s [Pa*s]	2,8	0,65	0,48	0,58
Viscosidad de cizallamiento a velocidad de cizallamiento = 0,1/s [Pa*s]	3,19	0,82	0,63	0,73

** = Ejemplo comparativo

* = conforme a la invención

n.bb. = no determinable

5 En comparación con el plastisol estándar DINP (1), todos los otros plastisoles presentan una viscosidad de cizallamiento claramente menor, encontrándose ésta – como era de esperar – en el caso del plastisol de acuerdo con la invención (4) a un valor ligeramente superior que en el caso del plastisol análogo a base de succinato de di(2-
10 etilhexilo). Por consiguiente, se proporcionan plastisoles conformes a la invención que presentan una viscosidad del plastisol muy baja y, con ello, poseen una aptitud de tratamiento claramente mejor que los plastisoles de DINP conocidos. En comparación con los plastisoles asimismo conocidos a base de di(adipato de isononilo) se han de mencionar como ventaja para los plastisoles de acuerdo con la invención la accesibilidad más sencilla a partir de materias primas renovables, así como la ventaja de precio del ácido succínico frente al ácido adípico. La viscosidad del plastisol claramente menor ofrece al experto en la materia, además, la posibilidad de reducir claramente la cantidad de plastificante total mediante correspondientes adaptaciones de la receta.

Ejemplo 6:

Determinación del comportamiento de gelificación de los plastisoles de cubrición de PVC producidos en el Ejemplo 4

15 El examen del comportamiento de gelificación de los plastisoles de cubrición de PVC producidos en el Ejemplo 4 tuvo lugar como se describe en Analítica, Punto 12 (véase arriba), con un aparato Physica MCR 101 en modo de oscilación tras un almacenamiento de los plastisoles a 25°C durante 24 h. Los resultados se representan en la siguiente Tabla (5).

20 Tabla 5: Vértices determinados a partir de las curvas de gelificación (curvas de viscosidad) del comportamiento de gelificación de los plastisoles de recubrimiento de PVC producidos conforme al Ejemplo 4.

Receta del plastisol (conforme al Ej. 4)	1**	2**	3**	4*
Alcanzar una viscosidad del plastisol de 1.000 Pa*s a [°C]	89	123	101	122
Alcanzar una viscosidad del plastisol de 10.000 Pa*s a [°C]	103	139	126	140
Viscosidad del plastisol máxima [Pa*s]	29.300	13.500	20.600	13.700
Temperatura al alcanzar la viscosidad del plastisol máxima [°C]	137	146	137	145

** = Ejemplo comparativo

* = conforme a la invención

25 La gelificación del plastisol de acuerdo con la invención discurre de forma claramente más lenta que la del plastisol estándar DINP, pero casi de forma coincidente con el plastisol basado en adipato de di(isononilo). El plastisol que se basa en succinato de di(2-etilhexilo) adopta una posición media. La gelificación más lenta significa, por otra parte, que también a temperaturas elevadas es posible un tratamiento conformador reversible de los plastisoles sin consolidación. El déficit en la velocidad de gelificación con respecto a los plastisoles estándar DINP puede compensarse, en caso necesario, por el experto en la materia sencillamente mediante la adición de otros plastificantes, en particular de plastificantes de rápida gelificación (p. ej., tereftalatos con cadenas éster C₄ o C₅ o bien benzoatos con grupos éster C₅ a C₁₃).

Ejemplo 7:

Determinación del efecto plastificante o bien de la eficiencia del plastificante en piezas elementales coladas mediante determinación de la dureza Shore (Shore A)

30 La dureza Shore es una medida para la blandura de una probeta. Cuanto más pueda penetrar una aguja normalizada en la probeta en el caso de un tiempo de medición determinado, tanto más bajo será el valor de

medición. El plastificante con la mayor eficiencia proporciona, en el caso de una cantidad igual de plastificante, el valor más bajo para la dureza Shore. Dado que en la práctica las formulaciones/recetas son ajustadas o bien optimizadas frecuentemente a una dureza Shore determinada, en el caso de plastificantes muy eficientes puede ahorrarse según ello una denominada proporción en la receta, lo cual significa una reducción de costes para el usuario. Para la determinación de las durezas Shore, los plastisoles preparados conforme al Ejemplo 4 se vertieron en moldes de colada redondos de latón con un diámetro de 42 mm (cantidad pesada: 20,0 g). Después, los plastisoles en los moldes se gelificaron en el armario de aire circulante durante 30 min a 200°C, se retiraron después del enfriamiento y se almacenaron antes de la medición durante al menos 24 horas en el armario de secado (25°C). El grosor de los discos ascendió a aprox. 12 mm. Los resultados de la determinación de la dureza están recopilados en la Tabla 6.

Tabla 6: dureza según Shore A en piezas elementales coladas (preparadas conforme al Ejemplo 7) a partir de los plastisoles de revestimiento con contenido en succinatos de diisononilo de acuerdo con la invención (conforme al Ejemplo 4).

Receta de plastisol conforme al Ej. 4	1**	2**	3**	4*
Shore A	80	79	75	80

** = Ejemplo comparativo

* = conforme a la invención

Los succinatos de di(isononilo) de acuerdo con la invención presentan la misma eficiencia plastificante (referida a la masa de plastificante) que el DINP (= plastificante estándar) conocido. Por consiguiente, se proporcionan ésteres de acuerdo con la invención que, en el caso de una viscosidad propia claramente menor, presentan un efecto plastificante equiparable al DINP estándar, pero están exentos de ftalato y se pueden preparar a base de materias primas renovables.

Ejemplo 8:

Determinación de la opacidad, valor de amarilleamiento y comportamiento de exudación de las películas de cubrición.

La producción de las películas de cubrición tuvo lugar tal como se describe en el Ejemplo 3.1, pero utilizando los plastisoles del Ejemplo 4.

La transparencia es un criterio esencial para la valoración de la calidad de capas de cubrición de PVC en el sector de los suelos, dado que sólo en el caso de una elevada transparencia (= escasa opacidad) se puede alcanzar un aspecto global óptimo. La transparencia de una película de cubrición de PVC es también válida como medida de la compatibilidad de los componentes de la receta utilizados para la producción de la película, en particular como medida para la evaluación de la compatibilidad de matriz de PVC y plastificante. Elevada transparencia (= escasa opacidad) significa, por norma general, una buena compatibilidad. La determinación de la opacidad tuvo lugar tal como se describe en Analítica, Punto 14, utilizando películas de cubrición producidas en el Ejemplo 8. El valor de amarilleamiento es un criterio de calidad adicionalmente importante. Una coloración de amarillo en la capa de cubrición puede conducir a un perjuicio óptico considerable de una decoración de suelos, por lo que en el caso de la capa de cubrición de PVC sólo se pueden tolerar, por norma general, valores de amarilleamiento muy bajos. La coloración de amarillo puede ser provocada, por una parte, por componentes de la receta (al igual que también mediante sus productos secundarios y de degradación), por otra parte puede manifestarse mediante la degradación (p. ej., termooxidativa) durante el proceso de producción y/o del uso de la capa de revestimiento o bien del revestimiento para suelos. La determinación del valor de amarilleamiento tuvo lugar tal como se describe en Analítica, Punto 12, utilizando las capas de cubrición producidas en el Ejemplo 8.

La evaluación del comportamiento de exudación de las películas de cubrición permite sacar conclusiones sobre la permanencia de los plastificantes utilizados y de otros componentes de la formulación en el sistema gelificado. Una intensa migración de componentes de la formulación (que se puede manifestar, p. ej., en la formación de películas lubricantes y/o gotitas sobre la superficie de la película) tiene, junto a inconvenientes ópticos y estéticos, también numerosos inconvenientes prácticos. Así, debido a la pegajosidad incrementada para la adherencia de polvo y/o suciedad, la cual no se puede eliminar de nuevo o al menos no por completo y, por consiguiente, conduce en muy corto tiempo a una imagen negativa. Además, se perjudica fuertemente la haptica de la superficie, existe adicionalmente un riesgo de resbalamiento incrementado. Además, mediante interacciones con adhesivos de fijación se puede producir un desprendimiento incontrolado del revestimiento para suelos. Para la evaluación del

comportamiento de exudación se utiliza el sistema de puntuación representado en la Tabla 7. Dado que en el caso de la exudación se trata, por norma general, de un criterio "K.O.", en el caso de la evaluación sólo tiene sentido una escasa clasificación. Las películas se almacenan a 25°C en el tiempo entre las evaluaciones.

5 Tabla 7: Sistema de evaluación para la evaluación del comportamiento de exudación en el caso de películas cubrición

Evaluación	Significado
1	Muy buena (ningún tipo de difusión o bien migración reconocible; ningún tipo de formación de película en la superficie).
3	Buena - Satisfactoria (ninguna difusión o bien migración evidente reconocible; mínima formación de película en la superficie).
5	Deficiente (claras manifestaciones migratorias; háptica "grasienta"; formación de gotitas; enturbiamiento por secreción).

Los resultados de la evaluación de las superficies y de la cara dorsal están recopiladas en la Tabla 8

Tabla 8: resultados de la evaluación de la superficie y de la cara dorsal de las capas de cubrición gelificadas del Ejemplo 8.

Receta de plastisol (conforme al Ej. 4)	1**	2**	3**	4*
Opacidad [-]	9,7	8,8	8,9	9
Valor de amarilleamiento [-]	8,4	7,4	7,3	7,7
Evaluación del comportamiento de exudación después de 24 h	1	1	1	1
Evaluación del comportamiento de exudación después de 4 semanas	1	3	3	3

** = Ejemplo comparativo

* = conforme a la invención

- 10 En relación con la opacidad y el valor de amarilleamiento, la película producida a base del plastisol de acuerdo con la invención presenta una clara ventaja con respecto a la de DINP estándar (1). Frente a ello, la compatibilidad (comportamiento de exudación) es ligeramente peor que en el caso de DINP. El ligero déficit en la compatibilidad con respecto a los plastisoles estándares de DINP puede ser compensado, en caso necesario, por el experto en la materia fácilmente de nuevo mediante la adición de otros plastificantes, en particular de plastificantes de rápida
- 15 gelificación (p. ej., tereftalatos con cadenas éster C₄ o C₅ o bien benzoatos con grupos éster C₅ a C₁₃ o bien mediante una adaptación de las condiciones de tratamiento (p. ej., mayor temperatura de gelificación).

Ejemplo 9:

Determinación de la termoestabilidad de las películas de cubrición

- 20 El examen de la termoestabilidad tuvo lugar utilizando una construcción marco desarrollada especialmente para esta problemática/en un dispositivo medidor de la temperatura Mathis (tipo LTE-TS; razón social Mathis AG). En este caso, el bastidor de examen se introduce primeramente por completo en la zona del horno y luego se extrae con un empuje determinado del horno de manera que en las tiras de muestra resultan zonas con tiempos de permanencia diferentes (= diferente sollicitación de la temperatura). Como base para la producción de las tiras de examen se
- 25 utilizó la película producida en el Ejemplo 8. Las muestras se cortaron a medida primeramente con una tijera de guillotina. En este caso, primeramente se retiraron los bordes laterales de la película, de manera que la película presentaba una anchura de 20 cm. Después, se cortaron en cada caso dos tiras (20 * 2 cm). Las tiras se dispusieron una tras otra en un carril del bastidor mencionado para la determinación de la termoestabilidad y se fijaron con una pinza metálica y una cinta adhesiva, de modo que resultó una longitud total de aprox. 40 cm. Los 4 carriles más
- 30 externos en el bastidor no se cubrieron (exclusión de una distribución no homogénea de la temperatura en la zona del borde del horno). En el medidor de la temperatura de Mathis (tipo LTE-TS razón social Mathis AG) se ajustaron los siguientes parámetros:
- Temperatura: 200°C
 Avance de intervalo del bastidor de examen: 28 mm
 Tiempo de intervalo. 1 min
- 35 Número de revoluciones del ventilador: 1800 rpm

Después de regulada la temperatura, el bastidor se encajó en la guía del medidor de la temperatura y se inició la medición:

5 Con ayuda de un aparato medidor del color Byk (Spectro Guide 45/0 razón social Byk Gardner) se determinó el L*a*b* incluido un valor de amarilleamiento Y según el índice D1925. El tipo de luz C/2° ajustado y el uso de un observador de muestras se utilizaron con el fin de alcanzar intervalos de medición óptimos. Las tiras de termoestabilidad se midieron entonces en el caso de cada avance (28 mm). Los valores de medición se determinaron detrás de una baldosa blanca. El color amarillo que ya se presenta inmediatamente después de la producción de las películas (véase la Tabla 8) se utilizó como "valor nulo", es decir, se restó de los valores determinados.

10 Tabla 9: Valores de amarilleamiento de las películas de cubrición producidas en el Ejemplo 8 después de sollicitación térmica de diferente duración a 200°C

Receta de plastisol (conforme al Ej. 4)	1**	2**	3**	4*
Valor de amarilleamiento [-] después de 2 min a 200 °C	0	0	0	0
Valor de amarilleamiento [-] después de 4 min. a 200 °C	2,7	1,2	0,1	0,6
Valor de amarilleamiento [-] después de 6 min. a 200 °C	17,1	29	5,8	7,4
Valor de amarilleamiento [-] después de 8 min. a 200 °C	59,4	86	26	28

** = Ejemplo comparativo

* = conforme a la invención

15 La película que se preparó a base del plastisol de acuerdo con la invención presenta, de manera sorprendente, una termoestabilidad claramente mejorada en comparación con la muestra estándar de DINP (1), pero también con la muestra de adipato de di(isononilo) (2). Por consiguiente, se proporcionan películas de PVC que presentan una tolerancia claramente superior frente a las oscilaciones de temperatura y una prolongación del tiempo de permanencia en el horno que lo que se conoce del estado de la técnica.

Ejemplo 10:

20 **Uso de ésteres diisononílicos del ácido succínico (succinatos de diisononilo) en la formulación de capa de revestimiento de PVC (plastisol) junto con otros plastificantes – preparación de los plastisoles de cubrición.**

25 Tal como se discute en los Ejemplos 4 a 9, una adaptación de determinados parámetros de material de las formulaciones de acuerdo con la invención, recetas o bien de los productos semi-acabados producidos a partir de éstas es en principio posible mediante la combinación de los ésteres del ácido succínico de acuerdo con la invención con otros plastificantes. Los siguientes ejemplos han de explicar con mayor detalle las ventajas de estas combinaciones de plastificante. La preparación de los plastisoles tuvo lugar conforme al Ejemplo 3.1, pero con una receta modificada. Las cantidades pesadas utilizadas de los componentes para los distintos plastisoles se pueden deducir la siguiente tabla (10).

Tabla 10: Recetas de cubrición de PVC con combinaciones de plastificante [todos los datos en phr (= partes en masa por cada 100 partes en masa de PVC)]

Receta del plastisol	1**	2*	3*	4*	5*	6*	7*	8*
Vestolit B 7021 –Ultra	100	100	100	100	100	100	100	100
VESTINOL® 9	50							
Succinato de di(nonilo) conforme al Ej. 2.3		50	45	40	30	20	20	20
Unimoll AGF					10	20		
Grindstedt's Soft'n Safe							20	
Éster diisononílico de isosorbida								20
Drapex 39	3	3	3	3	3	3	3	3
Mark CZ 149	2	2	2	2	2	2	2	2

30 ** = Ejemplo comparativo

* = conforme a la invención

Los materiales y sustancias utilizados que no resultan ya de los ejemplos precedentes, se describen en lo que sigue con detalle:

Unimoll AGF: mezcla de acetato de glicerol; plastificante; Lanxess AG.

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

Éster diisononílico de isosorbida: producto de laboratorio preparado conforme al documento DE 102007006442A1, Ejemplo 2.

Ejemplo 11:

10 **Determinación de la viscosidad de plastisol de plastisoles de cubrición que contienen succinatos de dinonilo y otros plastificantes después de un tiempo de almacenamiento de 24 h (a 25°C).**

La medición de las viscosidades de los plastisoles preparados en el Ejemplo 10 tuvo lugar con un reómetro Physica MCR 101 (razón social Para-Physica) conforme al modo de proceder descrito en Analítica, Punto 11. Los resultados se representan en la siguiente Tabla (11) a modo de ejemplo para las velocidades de cizallamiento 100/s, 10/s, 1/s y 0,1/s.

15 Tabla 11: Viscosidad de cizallamiento de los plastisoles del Ejemplo 10 después de almacenamiento durante 24 h a 25°C.

Receta del plastisol conforme al Ej. 10	1**	2*	3*	4*	5*	6*	7*	8*
Viscosidad de cizallamiento a velocidad de cizallamiento = 100/s [Pa*s]	6,2	0,95	1,5	2,7	3,5	5,5	12,2	12,7
Viscosidad de cizallamiento a velocidad de cizallamiento = 10/s [Pa*s]	2,9	0,58	0,77	1,1	1,3	1,9	3,3	2,8
Viscosidad de cizallamiento a velocidad de cizallamiento = 1/s [Pa*s]	2,7	0,62	0,82	1,2	1,5	2,3	3,2	2,3
Viscosidad de cizallamiento a velocidad de cizallamiento = 0,1/s [Pa*s]	3,3	0,87	1,2	1,8	2,5	4,4	5,1	3,3

** = Ejemplo comparativo

* = conforme a la invención

20 Los plastisoles de acuerdo con la invención que sólo contienen los succinatos de diisononilo de acuerdo con la invención ((2) a (4)) se encuentran en su viscosidad de plastisol todos mucho por debajo de los valores alcanzados por el plastisol estándar de DINP (1) y, a saber, también en el caso de una cantidad de plastificante significativamente reducida (en aprox. 20%). Esto significa, en particular, que estos plastisoles de acuerdo con la invención pueden ser aplicados más rápidamente en muchos procedimientos de aplicación técnicamente relevantes (p. ej., la aplicación con rasqueta). También en combinación a base de succinato de diisononilo de acuerdo con la invención y otros plastificantes ((5) a (8)) se obtienen, en una gran parte (además con la cantidad de plastificante global reducida en un 20%) viscosidades del plastisol claramente menores que en el caso del plastisol estándar de DINP. Únicamente la mezcla a base de succinato de diisononilo de acuerdo con la invención y el éster de glicerol Grindsted's Soft'n Safe (7) muestra una viscosidad del plastisol (ligeramente) elevada con respecto al plastisol estándar de DINP. Por consiguiente, se proporcionan plastisoles de acuerdo con la invención que presentan una aptitud para el tratamiento significativamente mejorada con respecto al DINP estándar conocido y, en particular, permiten una velocidad de tratamiento claramente mayor en muchos procesos de aplicación relevantes.

Ejemplo 12:

Determinación del comportamiento de gelificación de los plastisoles de cubrición de PVC preparados en el Ejemplo 10

35 El examen del comportamiento de gelificación de los plastisoles de cubrición de PVC producidos en el Ejemplo 10 tuvo lugar como se describe en Analítica, Punto 12, (véase arriba), con un Physica MCR 101 en el modo de oscilación después de un almacenamiento de los plastisoles a 25°C durante 24 h. Los resultados se representan en la siguiente Tabla (12).

Tabla 12: Vértices determinados de las curvas de gelificación (curvas de viscosidad) del comportamiento de gelificación de los plastisoles de cubrición de PVC producidos conforme al Ejemplo 10

Receta del plastisol (conforme al Ej. 10)	1**	2*	3*	4*	5*	6*	7*	8*
Alcanzar una viscosidad del plastisol de 1.000 Pa*s a [°C]	87	120	111	94	85	82	83	86
Alcanzar una viscosidad del plastisol de 10.000 Pa*s a [°C]	99	136	133	127	124	94	90	109
Viscosidad del plastisol máxima [Pa*s]	26700	14700	16300	15900	17300	29700	27900	27100
Temperatura al alcanzar la viscosidad del plastisol máxima [°C]	139	144	139	135	144	139	142	144

** = Ejemplo comparativo

* = conforme a la invención

5 Los succinatos de diisononilo de acuerdo con la invención solos determinan, sólo en el caso de una concentración de plastificante claramente menor en el plastisol (< 20% en comparación con el plastisol estándar de DINP (1)), una gelificación similar a DINP. En este caso, se alcanza una velocidad inicial similar (4) pero el transcurso ulterior de la gelificación, pero en particular la viscosidad del plastisol alcanzable en estado gelificado permanece sin embargo claramente por debajo del plastisol estándar de DINP. La combinación a base de succinatos de isononilo de acuerdo con la invención con otros plastificantes no puede sin más compensar no obstante, esta diferencia y conduce en algunos casos ((6) y (7)) incluso a una gelificación más rápida y a alcanzar viscosidades máximas mayores en estado gelificado. En particular, la combinación a base de plastificantes de succinato de acuerdo con la invención y otros plastificantes que se basan en ésteres de glicerol parece ser, por consiguiente, particularmente ventajosa, toda vez que en comparación con el plastisol estándar de DINP se puede alcanzar una reducción considerable de la concentración total de plastificante en el plastisol (y con ello una rentabilidad claramente mayor), no estando al mismo tiempo presentes ortoftalatos y pudiéndose preparar una proporción extraordinariamente elevada de los plastificantes a base de materias primas renovables.

Ejemplo 13:

Determinación de la absorción de agua y del comportamiento de lavado en probetas de cubrición

20 La absorción de agua y el comportamiento de separación por lavado son dos criterios esenciales en la valoración de la calidad de revestimientos para suelos de PVC. Si un suelo de PVC absorbe en gran proporción agua, entonces con ello se modifican, por una parte, sus propiedades materiales, pero por otra parte también su aspecto óptico (p. ej. enturbiamiento). Por ello, por norma general no se desea una elevada absorción de agua. El comportamiento de separación por lavado es un criterio adicional para la permanencia de los componentes de la formulación bajo condiciones de uso (p. ej., en el caso de revestimientos de suelos o materiales para sellado de tejados). Esto es válido en particular para estabilizadores, plastificantes y/o sus componentes, dado que una reducción de la concentración en los suelos de PVC en el caso de estos componentes de la receta, puede empeorar tanto las propiedades materiales como también reducir drásticamente la vida útil del revestimiento para suelos. En particular en las capas superiores del suelo – tal como, por ejemplo, en la capa de revestimiento transparente – son de particular importancia, por lo tanto, la absorción de agua y el comportamiento de separación por lavado.

30 Para la determinación de la estabilidad frente al agua se utilizaron películas poliméricas de 1 mm gelificadas (condiciones de gelificación en el horno de Mathis: 200°C/2 min.). Como probetas se cortaron de las películas discos con un diámetro de 3 cm. Antes del almacenamiento del agua, los discos se almacenaron a 25°C en un desecador dotado de un agente de secado (perlas de secado KC). El peso de partida (peso neto) se determinó con exactitud en una balanza de análisis a 0,1 mg. Los discos se almacenaron entonces en un baño con sacudimiento llenado con agua totalmente desalinizada (tipo: WNB (40 I); fabricante: razón social Memmert) a una temperatura de 30°C durante 24 horas con soportes de muestra adecuados debajo de la superficie del agua y se movieron continuamente. Después del almacenamiento, los discos se retiraron del baño de agua, se secaron y pesaron (peso después de 24 h). Los discos pesados se colocaron de nuevo en el baño de agua y después de 7 días se pesaron de nuevo en estado secado (peso después de 7 días). Después del segundo pesaje, los discos se almacenaron a 25°C de nuevo durante 24 horas en un desecador dotado de agente de secado (perlas de secado KC) y, a continuación, se pesaron de nuevo (cantidad pesada final = peso después del secado). Las variaciones en el peso se calcularon porcentualmente y se representan en la Tabla 13.

Tabla 13: Absorción de agua y comportamiento de separación por lavado determinado en probetas de cubrición producidas conforme al Ejemplo 13.

Receta del plastisol conforme al Ej. 10	1**	2*	3*	4*	5*	6*	7*	8*
Variación del peso después de 1 día [% en masa]	+ 0,9	+ 1,2	+ 1,1	+ 1,1	+ 0,9	+ 0,8	+ 1,1	+ 0,9
Variación del peso después de 7 días [% en masa]	+ 1,2	+ 1,6	+ 1,5	+ 1,5	+ 1,3	+ 1,1	+ 1,4	+ 1,2
Variación del peso después de secado [% en masa]	+ 0,2	+ 0,2	+ 0,1	+ 0,2	-0,1	-0,3	+ 0,1	± 0

** = Ejemplo comparativo

* = conforme a la invención

5 Las probetas que contienen los succinatos de diisononilo de acuerdo con la invención presentan esencialmente una absorción de agua similar al patrón de DINP o bien un comportamiento de separación por lavado similar, manifestándose en ambos casos sólo escasos efectos. La combinación a base de succinatos de diisononilo de acuerdo con la invención y ésteres de isosorbida presenta una absorción de agua particularmente baja y, al mismo tiempo, no muestra ni una unión del agua al sustrato ni una separación por lavado, lo cual se ha de valorar como particularmente ventajoso.

10 **Ejemplo 14:**

Determinación del efecto plastificante o bien de la eficiencia del plastificante en piezas elementales coladas mediante determinación de la dureza Shore (Shore A)

15 La preparación de las piezas elementales coladas tuvo lugar conforme al modo de proceder descrito en el Ejemplo 7, pero utilizando los plastisoles producidos conforme al Ejemplo 10. La determinación de la dureza Shore tuvo lugar conforme al modo de proceder descrito en Analítica, Punto 14 (véase arriba). Los resultados de la determinación de la dureza están recopilados en la siguiente Tabla (14).

Tabla 14: Dureza según Shore A en piezas elementales coladas producidas a partir de succinatos de diisononilo y otros plastisoles de cubrición que contienen plastificantes (conforme al Ejemplo 10).

Receta del plastisol conforme al Ej. 10	1**	2*	3*	4*	5*	6*	7*	8*
Shore A	81	79	83	87	86	85	86	89

** = Ejemplo comparativo

* = conforme a la invención

20 Los succinatos de diisononilo de acuerdo con la invención presentan, en el caso de un uso exclusivo ((2) a (4)) un efecto plastificante similar al de DINP, incluso en el caso de una reducción del plastificante en torno al 10% (3). En el caso de la reducción de la cantidad total de plastificante en un 20%, el efecto plastificante descendiendo ligeramente y tampoco puede ser elevado sin más al nivel de DINP mediante el uso de combinaciones de plastificante con ésteres de glicerol y ésteres de isosorbida. Como una posibilidad de resolver este problema, se ofrece al experto en la materia el empleo de plastificantes con una gelificación rápida (los denominados gelificantes rápidos), p. ej. de benzoatos, ésteres del ácido cítrico, sulfonatos de alquilo, etc.

25 **Ejemplo 15:**

30 **Determinación de la opacidad, valor de amarilleamiento y comportamiento de exudación de las películas de revestimiento.**

La producción de las películas de revestimiento tuvo lugar como se describe en el Ejemplo 3.1, pero utilizando los plastisoles producidos conforme al Ejemplo 10.

La determinación de la opacidad tuvo lugar conforme al modo de proceder descrito en Analítica, Punto 15 (véase arriba).

35 La determinación de los valores de amarilleamiento de las películas de revestimiento tuvo lugar conforme al modo de proceder descrito en Analítica, Punto 13 (véase arriba).

La evaluación del comportamiento de exudación tuvo lugar conforme al modo de proceder descrito en el Ejemplo 8 utilizando el sistema de puntuación representado en la Tabla 7.

Los resultados de la valoración de la superficie y de la cara dorsal están recopilados en la Tabla 15.

Tabla 15: Resultados de la evaluación de la superficie y de la cara dorsal de las películas de cubrición gelificadas del Ejemplo 15.

Receta del plastisol (conforme al Ej. 10)	1**	2*	3*	4*	5*	6*	7*	8*
Opacidad [-]	10,1	10	10,7	12,4	12,9	13,5	11,5	13,7
Valor de amarilleamiento [-]	8,5	8,3	9	9,7	10,1	10,3	9,2	10,3
Evaluación del comportamiento de exudación después de 24 h (a 25°C)	1	1	1	1	1	1	1	1
Evaluación del comportamiento de exudación después de 4 semanas (a 25 °C)	1	3	3	3	5	5	3	3

** = Ejemplo comparativo

* = conforme a la invención

5 Si se utilizaban sólo los succinatos de diisononilo ((2) a (4)) de acuerdo con la invención, entonces se alcanzan, tanto en relación con la opacidad/transparencia como también en relación con el valor de amarilleamiento, valores similares al caso del DINP estándar (1). En el caso de combinaciones a base de succinatos de diisononilo de acuerdo con la invención y otros plastificante se produce una reducción de la transparencia con un aumento simultáneo del valor de amarilleamiento. En este caso, las muestras se encuentran, sin embargo, todavía en el margen aceptable, toda vez que la cantidad total de plastificante se reduce claramente en comparación con la muestra de DINP. En relación con el comportamiento de exudación, todas las muestras, con excepción de la combinación a base de succinatos de diisononilo de acuerdo con la invención y Unimoll AGF, presentan un comportamiento aceptable. Los ligeros inconvenientes, tanto en el caso de la opacidad como también en el comportamiento de exudación pueden ser compensados por el experto en la materia fácilmente mediante medidas de técnicas de tratamiento y/o de formulación tales como, por ejemplo, mediante la adición de pequeñas cantidades de plastificantes (en comparación con los succinatos de diisononilo de acuerdo con la invención utilizados) con gelificación más rápida.

Ejemplo 16:

Preparación de los plastisoles de PVC con carga y pigmentados expandibles/espumables para uso para espumas de efecto

20 En lo que sigue se han de explicar las ventajas de los plastisoles de acuerdo con la invención con ayuda de plastisoles de PVC térmicamente expandibles que contienen cargas y pigmento, que se adecuan para la producción de espumas de efecto (espumas con una estructura superficial particular). Estas espumas se designan a menudo también como “espumas Boucle” según el modelo de aspecto conocido en el sector textil. Los plastisoles de acuerdo con la invención citados con posterioridad se encuentran en este caso, entre otros, a modo de ejemplo para
 25 plastisoles térmicamente expandibles que pasan a emplearse para la producción de revestimientos de paredes. En particular, los plastisoles de acuerdo con la invención que figuran a continuación son ilustrativos para capas de espuma que encuentran uso en papeles pintados de PVC.
 La preparación de los plastisoles tuvo lugar análogamente al Ejemplo 3.5, pero con una receta modificada. Las cantidades pesadas utilizadas de los componentes para los distintos plastisoles se pueden deducir de la siguiente
 30 Tabla (16).

Tabla 16: Composición de los plastisoles de PVC expandibles con carga y pigmentados del Ejemplo 10 [todos los datos en phr (= partes en masa por cada 100 partes en masa de PVC)]

Receta del plastisol	1**	2*	3*	4*	5*	6*	7*	8*
Vestolit E 7012 S	100	100	100	100	100	100	100	100
VESTINOL® 9	54							
Succinato de di(nonilo) conforme al Ej. 2.3		54	49	44	34	24	24	24
Unimoll AGF					10	20		
Grindstedt's Soft'n Safe							20	
Éster diisononílico de isosorbida								20
Unicell D200A	5	5	5	5	5	5	5	5
Calibrite-OG	30	30	30	30	30	30	30	30
Kronos 2220	8	8	8	8	8	8	8	8
Baerostab KK 48-1	3	3	3	3	3	3	3	3
Isopar J	3	3	3	3	3	3	3	3
Isopropanol	3	3	3	3	3	3	3	3

** = Ejemplo comparativo

* = conforme a la invención

- 5 Los materiales y sustancias utilizados que no resultan ya de los ejemplos precedentes se describen en lo que sigue con mayor detalle:

Vestolit E 7012 S: PVC en emulsión (homopolímero) con un valor K (determinado conforme a la norma DIN EN ISO 1628-2) de 67; razón social Vestolit GmbH.

Unicell D200A: azodicarbonamida; agente propulsor térmicamente activable; razón social Tramaco GmbH.

- 10 **Calibrite-OG:** carbonato de calcio; carga; razón social OMYA-AG.

KRONOS 2220: pigmento de rutilo estabilizado con Al y Si, (TiO₂); pigmento blanco; razón social Kronoes Woldwide Inc.

- 15 **Baerostab KK 48-1:** "Kicker" de potasio/zinc; catalizador de descomposición para agentes propulsores térmicos; reduce la temperatura de descomposición propia de la sustancia del agente propulsor; al mismo tiempo, también efecto estabilizante; razón social Baerlocher GmbH.

Isopar J: isoparafina, co-disolvente para la reducción de la viscosidad del plastisol; razón social Möller Chemie.

Isopropanol: co-disolvente para la reducción de la viscosidad del plastisol, así como aditivo para mejorar la estructura de la espuma (razón social Brennlag AG).

Ejemplo 17:

- 20 **Determinación de la viscosidad del plastisol de los plastisoles térmicamente expandibles con carga y pigmentados del Ejemplo 16 después de un tiempo de almacenamiento de 24 h (a 25°C).**

- 25 La medición de la viscosidad de los plastisoles producidos en el Ejemplo 16 tuvo lugar tal como se describe en Analítica, Punto 11 (véase arriba), con reómetro Physica MCR 101 (razón social Paar-Physica). Los resultados se representan en la siguiente tabla (17) a modo de ejemplo para las velocidades de cizallamiento 100/s, 10/s, 1/s y 0,1/s.

Tabla 17: Viscosidad de cizallamiento de los plastisoles del Ejemplo 16 después de almacenamiento durante 24 h a 25°C.

Receta del plastisol conforme al Ej. 16	1**	2*	3*	4*	5*	6*	7*	8*
Viscosidad de cizallamiento a velocidad de cizallamiento = 100/s [Pa*s]	4	1,1	1,4	1,9	2,1	2,5	3,8	3,3
Viscosidad de cizallamiento a velocidad de cizallamiento = 10/s [Pa*s]	4,9	1,5	2	2,6	3	3,4	4,7	3,9
Viscosidad de cizallamiento a velocidad de cizallamiento = 1/s [Pa*s]	9,1	3,5	4,6	6,2	7,1	8,1	10,5	8,5
Viscosidad de cizallamiento a velocidad de cizallamiento = 0,1/s [Pa*s]	22,5	10,8	14,4	19,7	23	26,8	32,8	25,9

** = Ejemplo comparativo

* = conforme a la invención

5 Todos los plastisoles que contienen los succinatos de diisononilo de acuerdo con la invención presentan, a partir de una velocidad de cizallamiento de 10^*s^{-1} , una viscosidad de cizallamiento claramente menor que el plastisol de DINP (= estándar). En este caso, es ventajoso tanto el empleo del succinato de diisononilo puro como también el empleo de combinaciones de plastificantes. En particular, se ha de tener en cuenta que incluso una cantidad de plastificante reducida en aprox. 20% ((4) en comparación con (1)) conduce todavía a una viscosidad del plastisol claramente más baja. Por consiguiente, se ha de asumir que en comparación con DINP se puede emplear una cantidad de plastificante claramente menor. Por consiguiente, se proporcionan plastisoles de acuerdo con la invención que, en comparación con el patrón (DINP) actual presentan una aptitud para el tratamiento claramente mejorada y, en particular, permiten velocidades de tratamiento claramente mayores, siendo posible al mismo tiempo una clara reducción de la cantidad de plastificante.

Ejemplo 18:

15 **Determinación del comportamiento de gelificación de los plastisoles térmicamente expandibles con cargas y pigmentados del Ejemplo 16**

El examen del comportamiento de gelificación de los plastisoles térmicamente expandibles con cargas y pigmentados producidos en el Ejemplo 16 tuvo lugar tal como se describe en Analítica, Punto 12 (véase arriba), con un Physica MCR 101 en modo de oscilación después de un almacenamiento de los plastisoles a 25°C durante 24 h. Los resultados se representan en la siguiente Tabla (18).

20 Tabla 18: Vértices determinados a partir de las curvas de gelificación (curvas de viscosidad) del comportamiento de gelificación de los plastisoles expandibles con cargas y pigmentados producidos conforme al Ejemplo 16.

Receta del plastisol (conforme al Ej. 16)	1**	2*	3*	4*	5*	6*	7*	8*
Alcanzar una viscosidad del plasrtisol de 1.000 Pa*s a [°C]	77	106	97	87	82	77	78	81
Alcanzar una viscosidad del plasrtisol de 10.000 Pa*s a [°C]	103	-	-	-	130	120	107	112
Viscosidad del plastisol máxima [Pa*s]	13800	4100	6000	8500	10700	10900	11600	11200
Temperatura al alcanzar la viscosidad del plastisol máxima [°C]	117	142	140	137	132	124	126	126

** = Ejemplo comparativo

* = conforme a la invención

25 En el caso de un contenido igual de plastificante (comparación (1) frente a (2)), la velocidad gelificación de los plastificantes de succinato de acuerdo con la invención se encuentran claramente por debajo de la velocidad del patrón de DINP, o bien la temperatura de gelificación de los plastificantes de succinato de acuerdo con la invención se encuentra claramente por encima de la temperatura de gelificación del patrón de DINP. La serie de concentración de plastificantes ((2) a (4)) muestra sin embargo claramente que la velocidad de gelificación o bien la temperatura de gelificación se puede desplazar, mediante una reducción del contenido de plastificante tal como se deduce ya de la viscosidad del plastisol (véase el Ejemplo 17), claramente en dirección al patrón de DINP. También la viscosidad máxima alcanzable del plastisol en estado espumado y gelificado se desplaza claramente en dirección al plastisol de DINP. Mediante una combinación con otros plastificantes ((5) a (8)) se pueden reajustar sin problemas los valores alcanzados por el patrón de DINP, siendo siempre todavía posible una reducción de la cantidad total de plastificante en aprox. un 20%. Por consiguiente, se proporcionan plastisoles de acuerdo con la invención que muestran, en el caso de una cantidad de plastificante claramente reducida, las buenas propiedades de gelificación conocidas por el patrón de DINP y, al mismo tiempo están o pueden estar libres de orto-ftalatos.

Ejemplo 19:**Producción y evaluación de la espuma de efecto a base de plastisoles térmicamente expandibles con cargas y pigmentados del Ejemplo 16.**

5 La producción de los papeles pintados con espuma de efecto se llevó a cabo utilizando los plastisoles producidos conforme al Ejemplo 16 de acuerdo con el modo de proceder descrito en el Ejemplo 3.5, almacenándose los plastisoles antes del tratamiento durante 2 h a 25°C. La determinación de los valores de amarilleamiento tuvo lugar en las muestras gelificadas tal como se describe en Analítica, Punto 13 (véase arriba).

10 En el caso de la evaluación del comportamiento de expansión, la muestra de DINP se toma como patrón comparativo. Un comportamiento de expansión normal (= "O. K.") corresponde por lo tanto al comportamiento de la muestra de DINP.

15 En el caso de la evaluación de la calidad de la superficie o bien de la estructura de la superficie se evalúa, ante todo, la igualdad o bien regularidad de las estructuras de la superficie. También se incluye el alargamiento dimensional de los distintos componentes del efecto para la evaluación. A ello se añade la *evaluación de la cara dorsal* (papel) en relación con una salida o bien una migración de componentes de la receta. El sistema de puntuación basado en la evaluación de la estructura de la superficie se representa en la siguiente tabla (19).

Tabla 19: Sistema de valoración para la evaluación de la calidad de la superficie de espumas de efecto

Evaluación	Significado
1	Estructura superficial muy buena (Regularidad y uniformidad muy altas de los efectos de la superficie; tamaño adecuado de los efectos individuales).
2	Buena estructura superficial (Regularidad y uniformidad altas de los efectos de la superficie; tamaño adecuado de los efectos individuales).
3	Estructura superficial satisfactoria (Regularidad y uniformidad aceptables de los efectos de la superficie; tamaño razonable de los efectos individuales).
4	Estructura superficial suficiente (ligeras irregularidades o desigualdades en la estructura superficial; tamaño de los efectos individuales ligeramente desequilibrado).
5	Estructura superficial deficiente (irregularidades o desigualdades en la estructura superficial; tamaño de los efectos individuales desequilibrado).
6	Estructura superficial insuficiente (fuertes irregularidades o desigualdades en la estructura superficial; tamaño de los efectos especiales inadecuado (demasiado grande / demasiado pequeño)).

El sistema de puntuación basado en la evaluación de las caras dorsales de los papeles pintados (migración) se representa en la siguiente Tabla (20).

Tabla 20: Sistema de valoración para la evaluación de la cara dorsal de espumas de efecto

20

Evaluación	Significado
1	Muy bueno (ningún tipo de difusión o bien migración reconocible; ninguna desviación del color en la zona del borde).
2	Bueno (ningún tipo de difusión o bien migración reconocible; mínima desviación del color en la zona del borde).
3	Satisfactorio (mínima difusión o bien migración reconocible; clara desviación del color en la zona de aplicación).
4	Suficiente (ligera difusión o bien migración reconocible; clara desviación del color en la zona de aplicación).
5	Deficiente (claras apariciones de migración; háptica ligeramente "grasienta"; intensa diferencia de color en toda la zona de aplicación).

Evaluación	Significado
6	Insuficiente (intensas apariciones de migración; háptica fuertemente "grasienta"; extrema diferencia de color en toda la zona de aplicación).

5 La estructura de la superficie de una espuma de efecto (es decir, de una espuma que debe presentar una estructuración superficial particular/particularmente marcada) se determina esencialmente mediante los componentes y las propiedades de tratamiento del plastisol empleado para la preparación. En particular, se han de mencionar aquí la viscosidad del plastisol, el comportamiento de igualación del plastisol (p. ej., caracterizado por la igualación de la viscosidad del plastisol de acuerdo con la invención como función de la velocidad de cizallamiento), el comportamiento de gelificación del plastisol de acuerdo con la invención (entre otros, determinante del tamaño y la distribución de las burbujas de gas), la influencia de los plastificantes utilizados sobre la descomposición del agente propulsor (denominados "efectos auto-kick"), así como la elección y combinación de agente o agentes propulsores y catalizador o catalizadores de descomposición. Éstos se ven influenciados esencialmente por la elección de las sustancias de partida, en particular de los plastificantes utilizados y de esta forma se pueden controlar de forma preestablecida.

10 La evaluación de la cara dorsal de papel revestido permite sacar conclusiones sobre la permanencia de los plastificantes utilizados y otros componentes de la formulación en el sistema gelificado. Una fuerte migración de componentes de la formulación tiene, junto a inconvenientes ópticos y estéticos, también numerosos inconvenientes prácticos. Así mediante la pegajosidad incrementada para la adherencia de polvo que no se puede de nuevo eliminar o eliminar por completo y, por consiguiente, conducen en un corto tiempo a una imagen negativa. A ello se añade que la migración de componentes de la formulación repercute por norma general de forma fuertemente negativa sobre la capacidad de estampación o bien la estabilidad de una estampación además, mediante interacciones con adhesivos de fijación (p. ej. adhesivos para papeles pintados) se puede producir un desprendimiento incontrolado de un revestimiento de pared:

15 En el caso de la evaluación de plastisoles térmicamente expandibles, el valor de amarilleamiento es de interés desde un doble punto de vista. Por una parte, muestra el grado de descomposición del agente propulsor (= amarillo en estado no descompuesto) y, por otra, es una medida para la termoestabilidad (coloraciones como consecuencia de una sollicitación térmica).

25 Los resultados de la evaluación de la superficie de la cara dorsal están recopilados en la Tabla 17.

Tabla 21: Resultados de la evaluación de la superficie de la cara dorsal de las espumas de efecto gelificadas del Ejemplo 19.

Receta del plastisol (conforme al Ej. 16)	1**	2*	3*	4*	5*	6*	7*	8*
Comportamiento de expansión	-	O.K.	O.K.	O.K.	O.K.	O.K.	O.K.	O.K.
Valor de amarilleamiento	9,1	9,3	10,1	10,1	10,2	10,9	9	10,8
Evaluación calidad / estructura de la superficie	1	4	4	4	3	3	2	3
Evaluación de la cara dorsal después de 24 h	1	1	1	1	1	1	1	1
Evaluación de la cara dorsal después de 168 h	1	2	2	2	2	2	2	2

** = Ejemplo comparativo

* = conforme a la invención

30 El comportamiento de expansión de todas las muestras es equiparable al de la muestra estándar de DINP (1). También los valores de amarilleamiento de las muestras se encuentran en un nivel similar, en donde, en función de la concentración de plastificante utilizada en el plastisol y del plastificante adicional utilizado se manifiesta una determinada amplitud de oscilación. Los dos plastisoles que contienen Unimoll AGF tienen en este sentido una cierta desventaja, dado que el Unimoll AGF propiamente dicho ya presenta una coloración pardo-amarillenta claramente reconocible. En el caso de la calidad de la superficie se ha de reconocer también potencial en relación con una optimización de la receta, dependiendo en este caso la calidad claramente del co-plastificante utilizado. En todos los casos no se puede reconocer migración alguna de componentes de la formulación al papel pintado. En conjunto, la combinación a base de succinato de isononilo de acuerdo con la invención y determinados ésteres de glicerol (7) tiene el mejor resultado y proporciona un resultado equiparable al del patrón DINP. Por consiguiente, se proporcionan plastisoles que, con una eficiencia del plastificante claramente aumentada (es decir, una cantidad de plastificante claramente menor) y una capacidad de tratamiento fuertemente mejorada, permiten la producción de

ES 2 625 280 T3

espumas de efecto con una calidad equiparable al actual DINP patrón, en donde al mismo tiempo una determinada proporción de los plastificantes utilizados (opcionalmente) se basa en materias primas renovables y (opcionalmente) puede ofrecer también una composición exenta de orto-ftalato.

REIVINDICACIONES

- 5 1. Mezcla de ésteres del ácido succínico, caracterizada por que el radical alquilo presenta una proporción de componentes alquilo con menos de 9 átomos de C de como máximo 15% en masa, el radical alquilo presenta una proporción de componentes alquilo con más de 9 átomos de C de como máximo 25% en masa, encontrándose la proporción en radicales 3,5,5-trimetilhexilo en como máximo 5% en moles y la proporción en radicales n-nonilo lineales en como máximo 15% en moles.
2. Mezcla según la reivindicación 1, caracterizada por que la proporción del ácido succínico, referida a todas las partes de ácido succínico que se presentan en la mezcla como ésteres, que se basa en materias primas renovables, asciende al menos a 10% en moles.
- 10 3. Mezclas según una de las reivindicaciones 1 ó 2, caracterizadas por que la proporción de los ésteres del ácido succínico que contienen al menos un radical 3,5,5-trimetilhexilo es como máximo de 5% en moles.
4. Mezclas según una de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizadas por que éstas contienen una proporción de radicales alquilo con 9 átomos de carbono, que presentan una ramificación metilo en el segundo átomo de carbono después del oxígeno del grupo carboxilo, de como máximo 49,5% en moles.
- 15 5. Mezclas según una de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizadas por que el punto de ebullición es mayor que 180°C.
6. Mezclas según una de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizadas por que la viscosidad propia determinada mediante reometría por cizallamiento con una tasa de cizallamiento de 1/s a una temperatura de 20°C asciende como máximo a 40 mPa·s.
- 20 7. Procedimiento para la preparación de mezclas según una de las reivindicaciones 1 a 6, caracterizado por que comprende la puesta en contacto de ácido succínico o derivados del ácido succínico con otra mezcla de alcoholes isomérica, con lo que con ello se libera agua o metanol; empleándose un exceso estequiométrico de hasta 50% de la mezcla de alcoholes; y la reacción tiene lugar utilizando un catalizador elegido del grupo que comprende titanato de butilo, titanato de nonilo.
- 25 8. Procedimiento según la reivindicación 7, en el que la proporción del ácido succínico o derivados del ácido succínico que se emplea para la producción del éster y que se basa en materias primas renovables, asciende al menos a 10% en moles.
9. Composición, que contiene mezclas según una de las reivindicaciones 1 a 6.
- 30 10. Composición según la reivindicación 9, en donde la composición contiene adicionalmente al menos un plastificante elegido del grupo de los benzoatos de alquilo, de los adipatos de dialquilo, de los ésteres de glicerol, de los ésteres trialquílicos del ácido cítrico, de los ésteres trialquílicos acilados del ácido cítrico, de los trimelitatos de trialquilo, de los dibenzoatos de glicol, de los tereftalatos de dialquilo, de los ftalatos de dialquilo, de los ésteres dialconoílicos de la isosorbida y/o de los ésteres dialquílicos de los ácidos 1,2-, 1,3- o 1,4-ciclohexanodicarboxílicos.
11. Uso de una mezcla según una de las reivindicaciones 1 a 6 como plastificante.
- 35 12. Pieza moldeada que contiene una mezcla según una de las reivindicaciones 1 a 6.
13. Revestimiento para suelos que contiene una mezcla según una de las reivindicaciones 1 a 6.
14. Revestimiento para paredes que contiene una mezcla según una de las reivindicaciones 1 a 6-
15. Masa protectora, masa selladora o adhesivo que contiene una mezcla según una de las reivindicaciones 1 a 6.
16. Película o toldo que contiene una mezcla según una de las reivindicaciones 1 a 6.