

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 633 988**

51 Int. Cl.:

C08K 5/10 (2006.01)

C08K 5/12 (2006.01)

C08K 5/06 (2006.01)

C07C 69/82 (2006.01)

C08L 101/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **03.07.2013 PCT/KR2013/005916**

87 Fecha y número de publicación internacional: **27.02.2014 WO14030838**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **03.07.2013 E 13831714 (4)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **19.04.2017 EP 2840113**

54 Título: **Composición de plastificante**

30 Prioridad:

23.08.2012 KR 20120092362

10.05.2013 KR 20130052920

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

26.09.2017

73 Titular/es:

**LG CHEM, LTD. (100.0%)
128 Yeoui-daero Yeongdeungpo-gu
Seoul 150-721, KR**

72 Inventor/es:

**KIM, HYUN KYU;
EOM, SUNG SHIK;
LEE, MI YEON;
KO, DONG HYUN y
JUNG, DA WON**

74 Agente/Representante:

CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel

ES 2 633 988 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

Composición de plastificante

Campo técnico

- 5 La presente invención se refiere a una composición de plastificante. Más específicamente, la presente invención se refiere a una composición de plastificante que comprende un plastificante a base de éster y un compuesto de éter, y presenta pérdida de calor y trabajabilidad mejorada en proporción al contenido del compuesto de éter.

Antecedentes de la técnica

- 10 En general, un plastificante se prepara mediante reacción de esterificación entre un ácido y un alcohol. Los ejemplos de catalizadores frecuentemente usados para la reacción de esterificación incluyen compuestos organometálicos incluyendo compuestos de titanio, compuestos de estaño y similares, resinas de intercambio iónico, zeolita, heteropoliácidos, ácido sulfúrico, ácido para-toluenosulfónico y similares.

- 15 Hay diferencias en la velocidad de reacción y producción de subproductos entre estos catalizadores debido a las características de los catalizadores respectivos. Una reacción de esterificación para la síntesis de plastificantes se realiza usando un catalizador óptimo seleccionado teniendo en consideración estos puntos. Este catalizador se selecciona en vista de la velocidad de reacción así como la facilidad de eliminación y estabilidad del procedimiento durante la purificación. En realidad, los catalizadores sólidos tienen la ventaja de que la purificación de productos a través de filtración sencilla se simplifica en el procedimiento de purificación y los catalizadores homogéneos tienen la ventaja de una velocidad de reacción aumentada. Sin embargo, la reacción de esterificación se realiza usando catalizadores óptimos en consideración de todas las circunstancias.

- 20 Recientemente, con la selección de catalizadores, se hacen intentos de desarrollar y aplicar catalizadores que puedan garantizar un procedimiento de preparación respetuoso con el medio ambiente y están en marcha investigaciones asociadas con el mismo.

- 25 El desarrollo de catalizadores se centra en el aumento de la velocidad de reacción, la minimización de subproductos y la simplificación de procedimientos de purificación. Hay una necesidad de una investigación continua, que garantice condiciones óptimas de síntesis de plastificantes al tiempo que aumenten la velocidad de reacción y eviten efectos de subproductos sobre la calidad del producto, cuando se usan diversos catalizadores.

El documento WO2008/027435A1 da a conocer una composición de copolímero de etileno-acetato de vinilo que comprende el 5% o el 10% de una composición de plastificante que comprende una mezcla 50:50 de un plastificante a base de éster y una combinación de compuestos que contienen grupos éter.

- 30 El documento WO99/29778A1 da a conocer una composición de polímero que comprende PVC, un éster de pentaeritritol y un éster aromático halogenado que incluye como máximo el 0,1% en peso de compuestos de éter. El documento WO2008/140177A1 da a conocer una composición de plastificante que comprende el 37,6% en moles de éster bis(2-etilhexílico) del ácido 1,4-benzenodicarboxílico, el 47,9% en moles de éster 1-(2-etilhexil)-4-isononílico del ácido 1,4-benzenodicarboxílico y el 14,5% en moles de éster bis(isononílico) del ácido 1,4-benzenodicarboxílico.

- 35 Divulgación

[Problema técnico]

- 40 Por tanto, los presentes inventores han completado la presente invención a través de investigación asociada con plastificantes. Un objeto de la presente invención es proporcionar una composición de plastificante que comprende un plastificante a base de éster y un compuesto de éter y garantiza propiedades físicas tales como trabajabilidad y pérdida de calor.

[Solución técnica]

- 45 Según un aspecto de la presente invención, los objetivos anteriores y otros pueden lograrse proporcionando una composición de plastificante que comprende un plastificante a base de éster y un compuesto de éter, en el que el compuesto de éter es uno o más seleccionado del grupo que consiste en: bis(2-etilhexil) éter, butil (2-etilhexil) éter y dibutil éter, y en el que el compuesto de éter está presente en una cantidad del 0,01 al 20% en peso, basándose en el peso total de la composición de plastificante.

En las reivindicaciones dependientes se dan a conocer realizaciones preferidas.

A continuación en el presente documento, se describirá la presente invención en detalle.

En primer lugar, una característica técnica de la presente invención es proporcionar una composición de plastificante que comprende contenidos específicos de un plastificante a base de éster y un compuesto de éter.

5 Específicamente, el contenido del compuesto de éter es del 0,01 al 20% en peso, del 0,1 al 9,5% en peso o del 1,5 al 6,5% en peso, basándose en el peso total de la composición de plastificante. Dentro de este intervalo, la capacidad de fusión (trabajabilidad) y la pérdida de calor de la composición pueden mejorarse.

10 Se representa gráficamente un pico de tiempo de retención de cromatografía de gases del compuesto de éter en el medio de un pico de tiempo de retención del producto de éster y un pico de tiempo de retención del alcohol según el punto de ebullición y la polaridad del compuesto de éter. Para referencia, cuando se usan alcoholes alifáticos y aromáticos que tienen 10 o más átomos de carbono, el tiempo de retención se desplaza hacia atrás, y cuando se usan alcoholes alifáticos y aromáticos que tienen 8 o más átomos de carbono, el tiempo de retención se desplaza relativamente hacia delante. Además, el pico de tiempo de retención de cromatografía de gases puede cambiarse según las condiciones de análisis de cromatografía de gases (CG).

15 Por ejemplo, el compuesto de éter puede tener un pico de tiempo de retención a de 6,5 minutos a 14 minutos, o a de 6,8 minutos a 13 minutos, tras el análisis en una columna HP-5 y en presencia de helio como gas portador usando Agilent 7890 GC (nombre de modelo) como aparato de cromatografía de gases.

20 El compuesto de éter puede derivarse del producto obtenido a través de reacción de esterificación, o puede ser un compuesto de éter preparado por separado *per se*. Además, el compuesto de éter puede tener un grupo alquilo que es igual que o diferente de un grupo alquilo del plastificante a base de éster o un grupo alquilo de un alcohol añadido durante la reacción de esterificación del plastificante a base de éster.

Mientras tanto, el plastificante a base de éster puede tener un pico de tiempo de retención a de 15 minutos a 20 minutos, de 16 minutos a 19 minutos o de 17 minutos a 19 minutos, tras el análisis en una columna HP-5 y en presencia de helio como gas portador usando Agilent 7890 GC (nombre de modelo) como aparato de cromatografía de gases.

25 El plastificante a base de éster puede derivarse del producto obtenido a través de reacción de esterificación de un ácido y un alcohol en un catalizador de esterificación, o puede ser un compuesto de éster preparado por separado *per se*. En un ejemplo específico, el plastificante a base de éster puede seleccionarse de uno o más de un compuesto alifático que tiene un grupo alquilo C1-C20, un compuesto aromático que tiene un grupo alquilo C1-C20, y un compuesto que contiene un resto alifático que tiene un grupo alquilo C1-C20 y un resto aromático que tiene un grupo alquilo C1-C20.

El ácido, por ejemplo, puede seleccionarse de uno o más de un ácido carboxílico tal como ácido tereftálico, ácido (iso)ftálico, anhídrido ftálico, ftalato hidrocíclico, ácido succínico, ácido cítrico, ácido trimelítico, ácido (iso)butírico, anhídrido maleico, ácido 2-etilhexanoico, ácido benzoico, ácido adípico y ácido azélico, ácido fosfórico y ácido fosforoso.

35 Por ejemplo, el alcohol puede seleccionarse de uno o más de un alcohol alifático que tiene un grupo alquilo C1-C20 y un alcohol aromático que tiene un grupo alquilo C1-C20.

En un ejemplo específico, el alcohol puede tener un pico de tiempo de retención a de 1 a 6,4 minutos o de 1 a 6 minutos, tras el análisis en una columna HP-5 y en presencia de helio como gas portador usando Agilent 7890 GC (nombre de modelo) como aparato de cromatografía de gases.

40 En otro ejemplo, el alcohol puede seleccionarse de uno o más de alcoholes alifáticos monovalentes a trivalentes que tienen un grupo alquilo C1-C20 e isómeros de los mismos, tales como metanol, etanol, propanol, n-butanol, iso-butanol, terc-butanol, pentanol e isómeros del mismo, hexanol e isómeros del mismo, heptanol e isómeros del mismo, octanol e isómeros del mismo, nonanol e isómeros del mismo, decanol e isómeros del mismo, undecanol e isómeros del mismo y dodecanol e isómeros del mismo, alcoholes aromáticos monovalentes a trivalentes que tienen un grupo alquilo C1-C20 tales como fenol, alcohol bencílico e hidroquinone, y alcoholes aromáticos que tienen una cadena hidrocarbonada.

En otro ejemplo, el alcohol puede comprender del 10 al 40% en peso de un alcohol alifático o aromático que tiene un grupo alquilo C3-C4 y del 90 al 60% en peso de un alcohol alifático o aromático que tiene un grupo alquilo C8-C10.

50 El catalizador, por ejemplo, puede seleccionarse de uno o más de catalizadores de ácido tales como ácido sulfúrico, ácido clorhídrico, ácido fosfórico, ácido nítrico, ácido paratoluenosulfónico, ácido metanosulfónico, ácido etanosulfónico, ácido propanosulfónico, ácido butanosulfónico y ácido alquilsulfúrico, sales de metal tales como

lactato de aluminio, fluoruro de litio, cloruro de potasio, cloruro de cesio, cloruro de calcio, cloruro de hierro y fosfato de aluminio, óxidos de metal tales como heteropoliácidos, zeolitas naturales/sintéticas, resinas de intercambio catiónico y aniónico, y compuestos organometálicos tales como titanato de tetraalquilo y polímeros de los mismos.

5 En un ejemplo específico, cuando se usa al menos un catalizador a base de ácido sulfónico seleccionado de ácido paratoluenosulfónico, ácido metanosulfónico, ácido etanosulfónico, ácido propanosulfónico y ácido butanosulfónico en forma líquida como catalizador, es posible mejorar la velocidad de reacción y reducir la temperatura de reacción durante la reacción de esterificación, inhibir la corrosión en un reactor, reducir la pegajosidad y de ese modo mejorar la manipulación.

10 El catalizador a base de ácido sulfónico puede usarse secuencial o simultáneamente en combinación con al menos un catalizador no a base de ácido sulfónico. El catalizador no a base de ácido sulfónico es por ejemplo ácido sulfúrico, ácido clorhídrico, ácido fosfórico, ácido nítrico, alquilo ácido sulfúrico, lactato de aluminio, fluoruro de litio, cloruro de potasio, cloruro de cesio, cloruro de calcio, cloruro de hierro, fosfato de aluminio, óxidos de metal tales como heteropoliácidos, zeolitas naturales/sintéticas, resinas de intercambio catiónico y aniónico, y titanato de tetraalquilo y un polímero de los mismo. La cantidad del catalizador usado es por ejemplo, para un catalizador
15 homogéneo, de 0,001 a 5 partes en peso, basándose en 100 partes en peso del ácido y, para un catalizador heterogéneo, de 5 a 200 partes en peso, basándose en 100 partes en peso del ácido.

Por ejemplo, la reacción de esterificación puede realizarse a una temperatura de 80 a 300°C usando un reactor discontinuo, un reactor de flujo mixto o un reactor tubular.

20 En un ejemplo específico, la reacción de esterificación se realiza a una temperatura de 100 a 300°C durante de 2 a 14 horas.

Cuando la temperatura de reacción es menor que el intervalo definido anteriormente, la velocidad de reacción es excesivamente baja y la reacción es ineficaz, y cuando la temperatura de reacción es mayor que el intervalo, los productos se descomponen térmicamente y el color del producto puede degradarse. En otro ejemplo, la temperatura de reacción es de 130 a 280°C o de 130 a 240°C.

25 Además, cuando el tiempo de reacción es más corto que el intervalo definido anteriormente, la reacción es insuficiente y la razón de conversión y el rendimiento pueden ser por tanto bajos, y cuando el tiempo de reacción excede este intervalo, la razón de conversión alcanza aproximadamente un nivel disponible termodinámicamente y la reacción adicional puede por tanto no tener sentido. En un ejemplo específico, el tiempo de reacción puede ser de 4,5 a 8 horas.

30 La reacción de esterificación puede realizarse además usando un compuesto de arrastre como sustancia que funciona descargando el agua producida durante la reacción de esterificación al exterior de un sistema de reacción. En un ejemplo específico, la reacción de esterificación se lleva a cabo alimentando de 1 a 20 partes en peso de un compuesto de arrastre líquido o un compuesto de arrastre gaseoso, con respecto a 100 partes en peso del reactante de esterificación total a una velocidad de flujo de 0,1 a 100 veces el volumen de reactor por hora.

35 El compuesto de arrastre puede ser por ejemplo un disolvente orgánico incluyendo n-hexano, tolueno o xileno, o un gas inerte tal como nitrógeno.

40 Tras la finalización de la reacción de esterificación, por ejemplo, se retira el material de partida sin reaccionar mediante destilación a presión reducida o similar, y se neutraliza con una disolución básica tal como una disolución acuosa de NaOH, KOH o Na₂CO₃. La sustancia neutralizada se lava con agua, se seca opcionalmente mediante deshidratación a presión reducida y se filtra a través de un material absorbente.

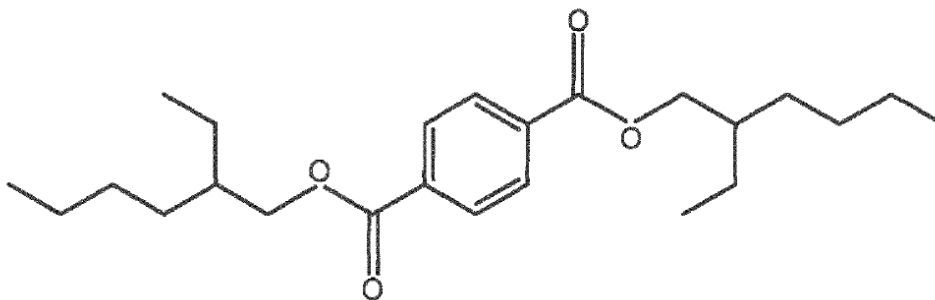
La composición de plastificante puede obtenerse preparando y combinando los componentes respectivos, o puede ser una mezcla combinada a través de esterificación de una mezcla de alcohol adecuado con ácido tereftálico.

45 En otro ejemplo, el compuesto de éter puede ser una composición de éter que comprende del 20 al 70% en peso o del 40 al 70% en peso de bis(2-etilhexil) éter, del 10 al 70% en peso o del 10 al 50% en peso de butil (2-etilhexil) éter, y del 0,1 al 50% en peso o del 10 al 20% en peso de dibutil éter.

Además, el plastificante a base de éster puede seleccionarse por ejemplo de uno o más de plastificantes de ácido tereftálico, citrato, benzoato, adipato, fosfato, fosfito, azelato y trimelitato.

En un ejemplo específico, el plastificante a base de éster puede ser un plastificante de tereftalato representado por la siguiente fórmula 1:

50 [Fórmula 1]

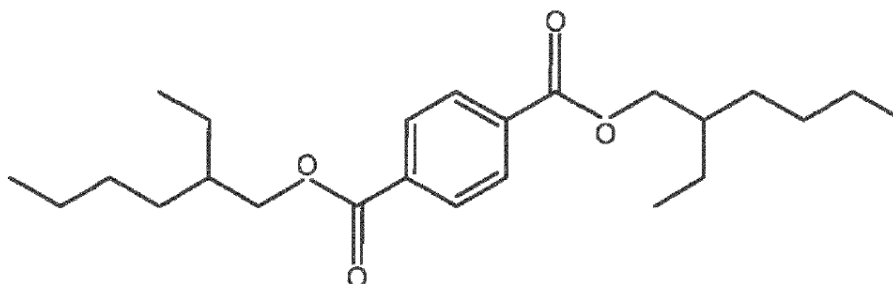


5 El plastificante a base de éster se obtiene por ejemplo mediante el siguiente método que incluye: mezclar un disolvente de alcohol con ácido tereftálico; añadir un catalizador a la mezcla, seguido por reacción bajo una atmósfera de nitrógeno; retirar el alcohol sin reaccionar y neutralizar el ácido sin reaccionar; y realizar deshidratación mediante destilación a presión reducida, seguido por filtración, para obtener un compuesto de tereftalato.

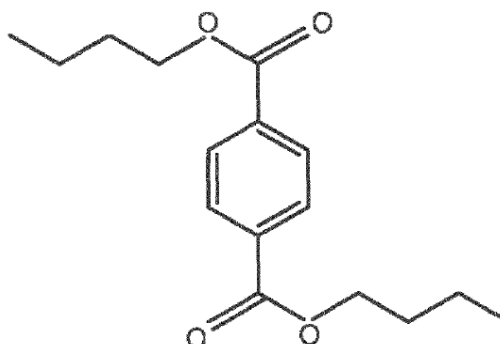
El disolvente de alcohol puede ser un alcohol C10 tal como alcohol 2-propilheptílico, un alcohol C9 tal como alcohol 2-isononílico o un alcohol C8 tal como alcohol 2-etilhexílico, y el ácido puede ser ácido tereftálico y puede usarse en combinación de ácido carboxílico, ácido policarboxílico o un anhídrido de los mismos.

10 En otro ejemplo, el plastificante a base de éster puede ser una composición de plastificante que comprende: del 20 al 70% en peso de un compuesto de tereftalato representado por la siguiente fórmula 1; del 0,1 al 50% en peso de un compuesto de tereftalato representado por la siguiente fórmula 2; y del 10 al 70% en peso de un compuesto de tereftalato representado por la siguiente fórmula 3.

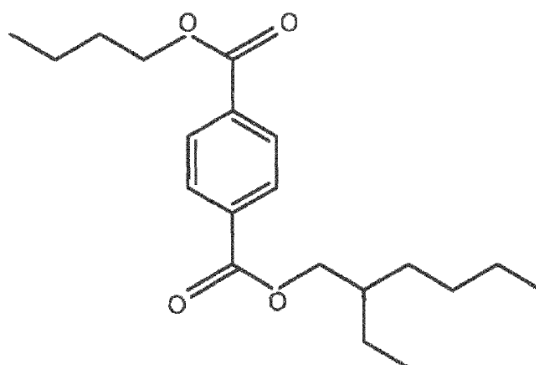
[Fórmula 1]



15 [Fórmula 2]



[Fórmula 3]



Por ejemplo, el plastificante a base de éster se obtiene por ejemplo mediante el siguiente método que incluye: mezclar ácido tereftálico en un disolvente de alcohol mixto; añadir un catalizador a la mezcla, seguido por reacción bajo una atmósfera de nitrógeno; retirar el alcohol sin reaccionar y neutralizar el ácido sin reaccionar; y realizar deshidratación mediante destilación a presión reducida, seguido por filtración, para obtener una composición de tereftalato que comprende el compuesto de tereftalato representado por la fórmula 1, el compuesto de tereftalato representado por la fórmula 2 y el compuesto de tereftalato representado por la fórmula 3.

En un ejemplo específico, el disolvente de alcohol mixto puede comprender del 10 al 80% en peso de alcohol C3-C4 tal como n-butanol y del 90 al 20% en peso de alcohol C8-C10 tal como alcohol 2-etilhexílico, y el ácido puede ser ácido tereftálico y puede usarse en combinación de ácido carboxílico, poliácido carboxílico o un anhídrido de los mismos. La razón de contenido de productos puede controlarse controlando la razón molar de los alcoholes, y la razón de contenido de los compuestos de fórmulas 1, 2 y 3 puede ser por ejemplo una razón en peso de 40 a 70:5 a 10:10 a 50.

La composición de plastificante según la presente invención puede estar presente en una cantidad de 5 a 150 partes en peso, o de 10 a 100 partes en peso, con respecto a 100 partes en peso de la resina. La resina puede seleccionarse por ejemplo de una o más de resinas tales como etileno-acetato de vinilo, polietileno, polipropileno, poli(cloruro de vinilo), poliestireno, poliuretano, elastómeros termoplásticos y poli(ácido láctico).

Opcionalmente, la composición de resina puede comprender además de 0,5 a 7 partes en peso de un estabilizador, de 0,5 a 3 partes en peso de un lubricante y al menos un aditivo seleccionado de un plastificante, un retardante de la llama, un agente de reticulación y una carga tal como negro de carbono.

La composición de resina puede aplicarse mediante fórmula de compuesto o fórmula de lámina. La composición de resina proporciona una pérdida de calor y trabajabilidad adecuadas para su aplicación a la fabricación de productos tales como cables, materiales interiores de automóviles, láminas o tubos, en proporción al contenido de éter en la composición.

[Efectos ventajosos]

Ventajosamente, la presente invención proporciona una composición de plastificante que comprende un plastificante a base de éster y un compuesto de éter y tiene una pérdida de calor y trabajabilidad mejorada.

[Mejor modo]

A continuación, la presente invención se describirá en más detalle con referencia a los siguientes ejemplos. Estos ejemplos se proporcionan sólo para ilustrar la presente invención.

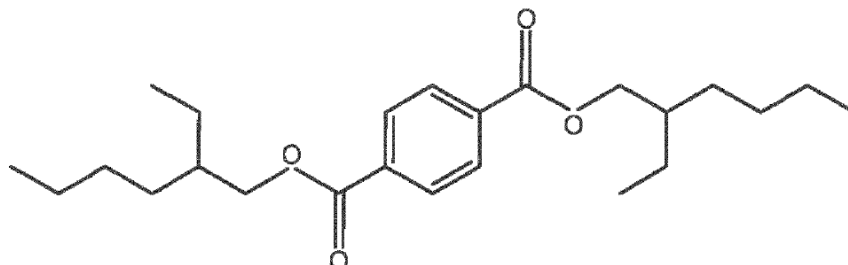
Ejemplo 1

Se añadieron 332,2 g de ácido tereftálico y 781,2 g de alcohol 2-etilhexílico a un matraz de fondo redondo de cuatro bocas de 2 litros equipado con un agitador, una columna para eliminar el agua producida y un condensador, se añadieron al mismo 8,1 g de ácido para-toluenosulfónico, y se realizó la reacción de transesterificación a una temperatura elevada hasta 200°C mientras se añadía nitrógeno a la misma a una velocidad de 100 ml/min para obtener un producto de reacción.

El tiempo de reacción total fue de aproximadamente 6 horas y se analizó el producto de reacción con un espectrómetro de CG-masas (Agilent 7890, mantenimiento a una temperatura inicial de 70°C durante 3 minutos, y luego elevación de la temperatura hasta 280°C a una velocidad de 10°C/min y mantenimiento durante 5 minutos,

columna: HP-5, gas portador: helio). Como resultado, se identificó que el producto de reacción comprendía el 3,358% de bis(2-etilhexil) éter y el 96,642% de un compuesto de tereftalato de di-2-etilhexilo representado por la fórmula 1.

[Fórmula 1]



5

Además, cuando se analizó el producto de reacción usando un aparato de cromatografía de gases producido por Agilent Technologies (nombre de modelo: Agilent 7890 GC, columna: HP-5, gas portador: helio), se identificaron picos de tiempo de retención a 5,36 minutos, 10,30 minutos y 18,13 minutos. Se identificó que el pico a un tiempo de retención de 5,36 minutos corresponde al pico del alcohol 2-etilhexílico usado para la reacción, y el pico a 18,13 minutos corresponde al pico de un producto de reacción de esterificación producido por la reacción de esterificación. Por consiguiente, se identificó que el pico a 10,30 minutos corresponde al pico de un compuesto de éter producido durante la reacción.

10

Ejemplo 2

15

Se repitió el mismo procedimiento que en el ejemplo 1 excepto porque se cambió la cantidad de ácido para-toluenosulfónico a 16,2 g.

El tiempo de reacción total fue de 4,5 horas. Como resultado del análisis de un producto de reacción usando un espectrómetro de CG-masas tras la reacción, se identificó que el producto de reacción comprendía el 3,505% de bis(2-etilhexil) éter y el 96,495% del compuesto de tereftalato de di-2-etilhexilo de fórmula 1.

Ejemplo 3

20

Se repitió el mismo procedimiento que en el ejemplo 2 excepto porque se usó ácido metanosulfónico, en lugar del ácido para-toluenosulfónico.

El tiempo de reacción total fue de 10 horas. Como resultado del análisis de un producto de reacción usando un espectrómetro de CG-masas, se identificó que el producto de reacción comprendía el 6,563% de bis (2-etilhexil) éter y el 93,437% del compuesto de tereftalato de di-2-etilhexilo de fórmula 1.

25

Ejemplo 4

Se añadieron 332,2 g de ácido tereftálico y 1,300 g de alcohol 2-etilhexílico a un matraz de fondo redondo de cuatro bocas de 3 litros equipado con un agitador, una columna para eliminar el agua producida y un condensador, se añadieron al mismo 32,6 g de ácido para-toluenosulfónico, y se realizó la reacción de transesterificación a una temperatura elevada de 200°C.

30

El tiempo de reacción total fue de 24 horas. Como resultado del análisis de un producto de reacción usando un espectrómetro de CG-masas, se identificó que el producto de reacción comprendía el 9,562% de bis(2-etilhexil) éter y el 90,438% del compuesto de tereftalato de di-2-etilhexilo representado por la fórmula 1.

Ejemplo 5

35

Se añadieron 332,2 g de ácido tereftálico y 2,600 g de alcohol 2-etilhexílico a un matraz de fondo redondo de cuatro bocas de 5 litros equipado con un agitador, una columna para eliminar el agua producida y un condensador, se añadieron al mismo 65,2 g de ácido para-toluenosulfónico, y se realizó la reacción de transesterificación a una temperatura elevada de 200°C.

El tiempo de reacción total fue de 24 horas. Como resultado del análisis de un producto de reacción usando un espectrómetro de CG-masas, se identificó que el producto de reacción comprendía el 17,852% de bis(2-etilhexil)

éter y el 82,148% del compuesto de tereftalato de di-2-etilhexilo representado por la fórmula 1.

Ejemplo 6

Se repitió el mismo procedimiento que en el ejemplo 1 excepto porque se añadieron 4,0 g (0,36%) de titanato de tetraisopropilo (TiPT), en lugar del ácido para-toluenosulfónico, se realizó la reacción durante 2 horas y entonces se añadió adicionalmente el 1% de ácido metanosulfónico.

El tiempo de reacción total fue de aproximadamente 6 horas. Como resultado del análisis de un producto de reacción usando un espectrómetro de CG-masas, se identificó que el producto de reacción comprendía el 0,72% de bis(2-etilhexil) éter y el 99,28% del compuesto de tereftalato de di-2-etilhexilo representado por la fórmula 1.

Ejemplo 7

Se repitió el mismo procedimiento que en el ejemplo 1 excepto porque se añadieron 4,0 g (0,36%) de titanato de tetraisopropilo (TiPT), en lugar del ácido para-toluenosulfónico.

El tiempo de reacción total fue de 8 horas. Como resultado del análisis de un producto de reacción usando un espectrómetro de CG-masas, se identificó que el producto de reacción comprendía una cantidad extremadamente pequeña (inferior al 0,01%) de bis(2-etilhexil) éter y el resto del compuesto de tereftalato de di-2-etilhexilo representado por la fórmula 1. Se añadió adicionalmente un compuesto de bis (2-etilhexil) éter hasta que la concentración de bis(2-etilhexil) éter en el producto final alcanzó el 3,5%.

Ejemplo 8

Se repitió el mismo procedimiento que en el ejemplo 1 excepto porque se añadieron 4,0 g (0,36%) de titanato de tetraisopropilo (TiPT), en lugar del ácido para-toluenosulfónico.

El tiempo de reacción total fue de 8 horas. Como resultado del análisis de un producto de reacción usando un espectrómetro de CG-masas, se identificó que el producto de reacción comprendía una cantidad extremadamente pequeña (inferior al 0,01%) de bis(2-etilhexil) éter y el resto del compuesto de tereftalato de di-2-etilhexilo representado por la fórmula 1. Se añadió adicionalmente compuesto de bis(2-etilhexil) éter hasta que la concentración de bis(2-etilhexil) éter en el producto final alcanzó el 6,56%.

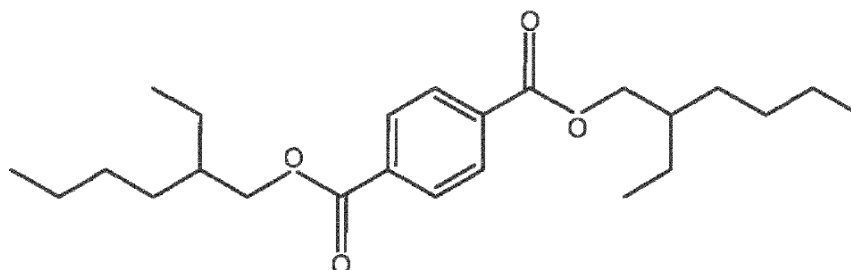
Ejemplo 9

Se hicieron reaccionar 440 g de ácido tereftálico, 302 g de n-butanol y 530 g de 2-etilhexanol usando 32 g de ácido metanosulfónico al 70% a de 140 a 200°C en un matraz de fondo redondo de cinco bocas equipado con un sensor de temperatura, un agitador mecánico, un condensador, un decantador y un aparato de inyección de nitrógeno, seguido por neutralización con Na₂CO₃, lavado con agua una vez, calentamiento a presión reducida y desalcoholización, para obtener un producto de reacción.

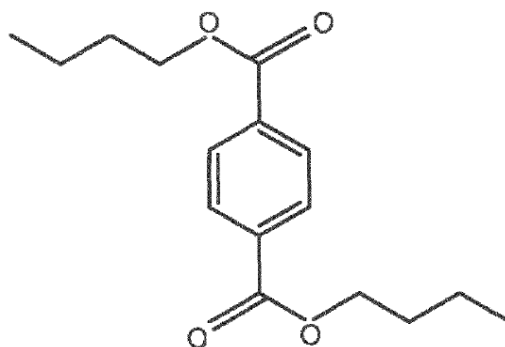
El tiempo de reacción total fue de aproximadamente 5 horas. Como resultado del análisis del producto de reacción usando un espectrómetro de CG-masas, se identificó que el producto de reacción comprendía el 3,2% de tres tipos de éteres, es decir, bis(2-etilhexil) éter, butil(2-etilhexil) éter y dibutil éter, y el 96,8% de tres tipos de compuestos de tereftalato representados por las siguientes fórmulas 1, 2 y 3.

La razón en peso de bis(2-etilhexil) éter, butil(2-etilhexil) éter y dibutil éter era de 60:10:30 y la razón en peso de tres compuestos de tereftalato de las siguientes fórmulas 1, 2 y 3 era de 40:10:50.

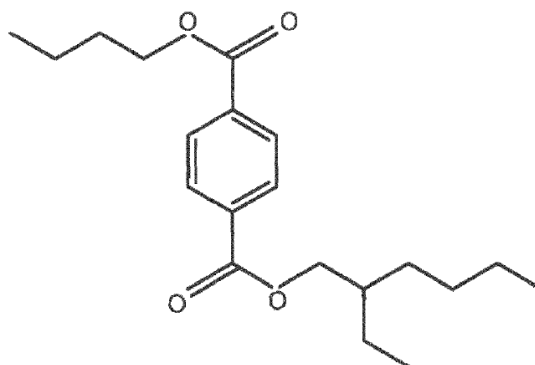
[Fórmula 1]



[Fórmula 2]



[Fórmula 3]



- 5 Además, cuando se analizó el producto de reacción usando un aparato de cromatografía de gases producido por Agilent Technologies (nombre de modelo: Agilent 7890 GC, columna: HP-5, gas portador: helio), se identificó que los picos de tiempo de retención a 6,8 minutos, 8,9 minutos y 10,30 minutos corresponden a picos de tres tipos de compuestos de éteres producidos durante la reacción.

Ejemplo 10

- 10 Se repitió el mismo procedimiento que en el ejemplo 9 excepto porque las cantidades de ácido tereftálico, n-butanol y 2-etilhexanol se cambiaron a 498,3 g, 111,0 g y 976,5 g, respectivamente, y se realizó la reacción de transesterificación mientras se elevaba lentamente la temperatura desde 140°C hasta 180°C, para obtener un producto de reacción.

- 15 El tiempo de reacción total fue de aproximadamente 5 horas. Como resultado del análisis del producto de reacción usando un espectrómetro de CG-masas, se identificó que el producto de reacción comprende el 3,5% de tres tipos de éteres, es decir, bis(2-etilhexil) éter, butil(2-etilhexil) éter y dibutil éter, y el 96,5% de tres tipos de compuestos de tereftalato representados por las siguientes fórmulas 1, 2 y 3.

La razón en peso de bis(2-etilhexil) éter, butil(2-etilhexil) éter y dibutil éter era de 60:10:30 y la razón en peso de tres compuestos de tereftalato de las siguientes fórmulas 1, 2 y 3 era de 19,2:5,1:75,7.

20 Ejemplo comparativo 1

- Se repitió el mismo procedimiento que en el ejemplo 1 excepto porque se añadieron 4,0 g (0,36%) de titanato de tetraisopropilo (TiPT), en lugar del ácido para-toluenosulfónico, se realizó la reacción durante 2 horas y entonces se añadió adicionalmente el 1% de ácido metanosulfónico. El tiempo de reacción total fue de 8 horas. Se identificó mediante cromatografía de gases que el compuesto de éter estaba presente en una cantidad extremadamente pequeña inferior al 0,01%. Se identificó que la cantidad extremadamente pequeña de éter producido era bis(2-etilhexil) éter.

Cuando se analizó el producto de reacción obtenido usando un aparato de cromatografía de gases producido por

- Agilent Technologies (nombre de modelo: Agilent 7890 GC, columna: HP-5, gas portador: helio), se observaron picos a los tiempos de retención de 5,36 minutos y 18,13 minutos. Se identificó que el pico a un tiempo de retención de 5,36 minutos corresponde al pico de alcohol 2-etilhexílico usado para la reacción, y el pico a 18,13 minutos corresponde al pico de un producto de esterificación obtenido mediante la reacción de esterificación. Estos resultados concuerdan con el hecho de que el compuesto de éter estaba presente en una cantidad extremadamente pequeña inferior al 0,01%.

Ejemplo comparativo 2

Se repitió el mismo procedimiento que en el ejemplo 1 excepto porque se añadieron 4,0 g (0,36%) de titanato de tetraisopropilo (TiPT) en lugar del ácido para-toluenosulfónico.

- El tiempo de reacción total fue de 8 horas. Se identificó mediante cromatografía de gases que el compuesto de éter estaba presente en una cantidad extremadamente pequeña inferior al 0,01%. Se identificó que la cantidad extremadamente pequeña de éter producido era bis(2-etilhexil) éter. Se añadió adicionalmente bis(2-etilhexil) éter de manera que el contenido de bis (2-etilhexil) éter en el producto final era del 25%.

- Se produjeron muestras usando las composiciones de plastificante de los ejemplos 1 a 10, y los ejemplos comparativos 1 a 2 y se sometieron a prueba las propiedades físicas de las muestras. Con el fin de confirmar los efectos del contenido en éter sobre la calidad del producto final, se evaluó la trabajabilidad mediante la velocidad de absorción (prueba de fusión) y se midió la pérdida de calor a una alta temperatura según el siguiente método.

- <Velocidad de absorción (prueba de fusión, s)>: se fijó previamente la temperatura de la mezcladora a 80°C, se añadió una cantidad predeterminada de resina y se realizó el mezclado durante 5 minutos. Entonces, se añadió una cantidad predeterminada de plastificante y se midió el tiempo al que el plastificante se absorbía completamente.

<Pérdida de calor (%) a alta temperatura>: Se procesaron los productos de los ejemplos y ejemplos comparativos junto con resinas para producir muestras con un grosor de 1 mm, se midió el nivel de pérdida a 100°C durante 168 horas y los resultados se muestran en la siguiente tabla 1.

TABLA 1

Artículos	Velocidad de absorción (s)	Pérdida de calor (%)
Ej. 1	143	0,48
Ej. 2	121	0,48
Ej. 3	108	0,50
Ej. 4	96	1,05
Ej. 5	82	3,26
Ej. 6	140	0,46
Ej. 7	125	0,50
Ej. 8	115	0,42
Ej. 9	110	0,53
Ej. 10	88	2,56
Ej. comp. 1	145	0,48
Ej. comp. 2	75	Medición imposible

- Tal como puede observarse a partir de la tabla 1, se demostró que, en los ejemplos 1 a 10, un aumento en el contenido en éter mejoró la trabajabilidad (como resultado de la prueba de fusión).

Mientras tanto, se observó que los ejemplos 1 a 3 y 6 presentaban una pérdida de calor sustancialmente idéntica y que los ejemplos 4 y 5 presentaban una trabajabilidad superior, pero una pérdida de calor relativamente alta.

- Además, el ejemplo 6 en el que se usan sustancialmente dos tipos diferentes de catalizadores proporcionó un intervalo adecuado de contenido en éter. Además, se observó que los ejemplos 7 y 8, en los que un plastificante a base de éster y un compuesto de éter se combinan por separado, proporcionaron una mejora en la pérdida de calor y trabajabilidad que se encuentran dentro de los intervalos definidos en la presente invención.

- Mientras tanto, los ejemplos 9 y 10 que comprenden tres tipos de plastificantes a base de éster y tres tipos de compuestos de éter presentaban una velocidad de absorción similar o alta a pesar de los contenidos en éter relativamente bajos, en comparación con el ejemplo 3. Se cree que esto se ve afectado por éter que contiene butanol o alcohol con un peso molecular bajo.

Mientras tanto, el ejemplo comparativo 1 que tiene un contenido en éter extremadamente bajo presentó una pérdida

de calor similar, pero mala trabajabilidad, en comparación con el ejemplo 1 a 3. Esto es porque el contenido en éter era relativamente bajo, lo que indica que el éter afecta a la trabajabilidad.

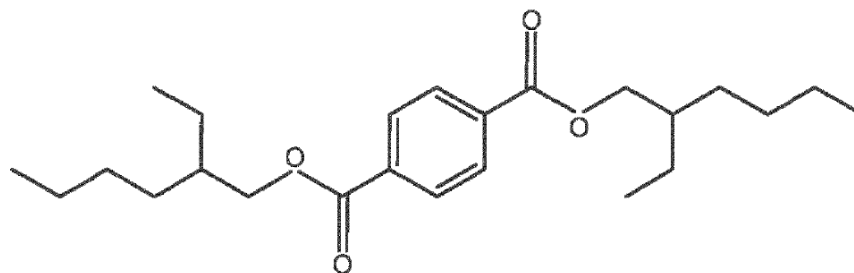
5 Además, en el ejemplo comparativo 2 que tiene un contenido en éter que excede el 20% en peso, puesto que el compuesto de éter tiene un punto de ebullición mucho más bajo que el compuesto de éster que constituye el plastificante a base de éster, aumenta la evaporación durante el procesamiento de la resina, la calidad del producto no puede satisfacerse hasta un grado tal que la medición de pérdida de calor es imposible, y puede producirse deterioro en la resistencia a la intemperie provocado por migración y sangrado en el procedimiento de obtención de productos finales.

10 En consecuencia, se demostró que, cuando se controla el contenido en éter hasta un nivel óptimo, la trabajabilidad puede mejorarse sin afectar a la pérdida de calor, en comparación con productos que comprenden éster solo, polipropileno, poli(cloruro de vinilo), poliestireno, poliuretano, elastómeros termoplásticos y poli(ácido láctico).

REIVINDICACIONES

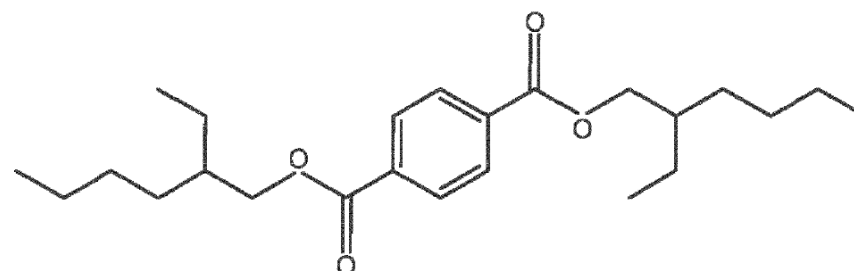
1. Composición de plastificante que comprende un plastificante a base de éster y un compuesto de éter, en la que el compuesto de éter es uno o más seleccionado del grupo que consiste en: bis(2-etilhexil) éter, butil (2-etilhexil) éter y dibutil éter, y
- 5 en la que el compuesto de éter está presente en una cantidad del 0,01 al 20% en peso, basándose en el peso total de la composición de plastificante.
2. Composición de plastificante según la reivindicación 1, en la que el compuesto de éter tiene un pico de tiempo de retención a de 6 minutos a 14 minutos, tras el análisis en una columna HP-5 y en presencia de helio como gas portador usando Agilent 7890 GC como aparato de cromatografía de gases.
- 10 3. Composición de plastificante según la reivindicación 1, en la que el compuesto de éter está presente en una cantidad del 0,1 al 9,5% en peso, basándose en el peso total de la composición de plastificante.
4. Composición de plastificante según la reivindicación 1, en la que el plastificante a base de éster se selecciona de uno o más de un compuesto alifático que tiene un grupo alquilo C1-C20, un compuesto aromático que tiene un grupo alquilo C1-C20 y un compuesto que contiene un resto alifático que tiene un grupo alquilo C1-C20 y un resto
- 15 aromático que tiene un grupo alquilo C1-C20.
5. Composición de plastificante según la reivindicación 1, en la que el plastificante a base de éster tiene un pico de tiempo de retención a de 15 minutos a 20 minutos, tras el análisis en una columna HP-5 y en presencia de helio como gas portador usando Agilent 7890 GC como aparato de cromatografía de gases.
6. Composición de plastificante según la reivindicación 1, en la que el plastificante a base de éster se selecciona de uno o más de plastificantes de ácido tereftálico, citrato, benzoato, adipato, fosfato, fosfito, azelato y trimelitato.
- 20 7. Composición de plastificante según la reivindicación 1, en la que el plastificante a base de éster es un plastificante de tereftalato representado por la siguiente fórmula 1

[Fórmula 1]

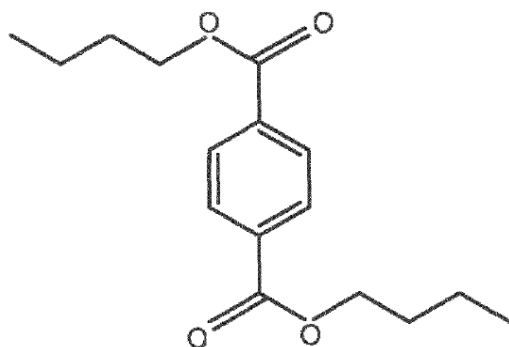


- 25 8. Composición de plastificante según la reivindicación 1, en la que el plastificante a base de éster comprende del 20 al 70% en peso de un compuesto de tereftalato representado por la siguiente fórmula 1, del 0,1 al 50% en peso de un compuesto de tereftalato representado por la siguiente fórmula 2 y del 10 al 70% en peso de un compuesto de tereftalato representado por la siguiente fórmula 3

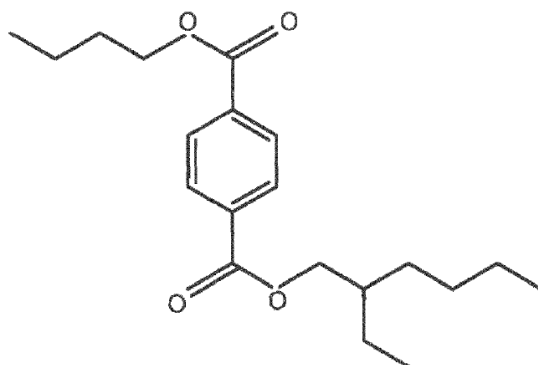
[Fórmula 1]



[Fórmula 2]



[Fórmula 3]



- 5 9. Composición de plastificante según la reivindicación 1, en la que el compuesto de éter es una composición de éter que comprende del 20 al 70% en peso de bis(2-etilhexil) éter, del 10 al 70% en peso de butil (2-etilhexil) éter y del 0,1 al 50% en peso de dibutil éter.
- 10 10. Composición de plastificante según la reivindicación 1, en la que la composición de plastificante se aplica a al menos una resina seleccionada de etileno-acetato de vinilo, polietileno, polipropileno, poli(cloruro de vinilo), poliestireno, poliuretano, elastómeros termoplásticos y poli(ácido láctico).