

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 639 043**

51 Int. Cl.:

C07D 307/68 (2006.01)

C08K 5/12 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **27.01.2012 PCT/EP2012/051315**

87 Fecha y número de publicación internacional: **30.08.2012 WO12113608**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **27.01.2012 E 12701510 (5)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **19.07.2017 EP 2678322**

54 Título: **Ésteres pentílicos del ácido furandicarboxílico como plastificantes**

30 Prioridad:
24.02.2011 DE 102011004676

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
25.10.2017

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

Observaciones:

**Véase nota informativa (Remarks, Remarques o
Bemerkungen) en el folleto original publicado por
la Oficina Europea de Patentes**

ES 2 639 043 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

Ésteres pentílicos del ácido furandicarboxílico como plastificantes

5 La presente invención se refiere al uso de ésteres pentílicos del ácido furandicarboxílico como o en plastificantes, así como en composiciones, en particular en aquellas que contienen polímeros, en particular PVC. Además, son objeto de la invención composiciones de materiales sintéticos que contienen estos ésteres pentílicos, así como cuerpos moldeados o láminas producidos a partir de éstas o bien utilizando estas composiciones.

10 Poli(cloruro de vinilo) (PVC) es uno de los polímeros industrialmente más importantes y se emplea tanto como PVC duro al igual que también como PVC blando en múltiples aplicaciones. Sectores de aplicación importantes son, por ejemplo, revestimientos de cables, revestimientos de suelos, papeles pintados y marcos de ventanas de material sintético. Para aumentar la elasticidad y para la mejor aptitud para el tratamiento se añaden al PVC plastificantes. A estos plastificantes habituales pertenecen, por ejemplo, ésteres del ácido ftálico tales como ftalato de di-2-etilhexilo (DEHP), ftalato de diisononilo (DINP) y ftalato de diisododecilo (DIDP). Debido a sus propiedades toxicológicas, se pretenden reemplazar los ésteres del ácido ftálico por otros plastificantes. Como plastificantes alternativos se han descrito por lo tanto en los últimos tiempos, por ejemplo, ésteres del ácido ciclohexanodicarboxílico tales como ésteres del ácido di-isononilciclohexanocarboxílico (DINCH).

15 Además, en el estado de la técnica se describieron también ésteres del ácido tereftálico como plastificantes alternativos.

20 En relación con la base de materia prima, la particularidad de la presente invención radica en el aprovechamiento opcional de materias primas renovables para la preparación de los ésteres del ácido furandicarboxílico conformes a la invención. En este caso, en el sentido de la presente invención se entienden 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 se forman o bien preparan a base de biomasa. El término "biomasa" y las expresiones "basado en material biológico" o "basado en" o bien "preparado a partir de materias primas renovables" comprenden todos los materiales de origen biológico que proceden del denominado "ciclo corto de carbono", por consiguiente no son componente de formaciones geológicas o capas fósiles. La identificación y cuantificación de materias primas renovables tiene lugar conforme al método ASTM D6866. Lo característico de materias primas renovables es, entre otros, su proporción en el isótopo de carbono ¹⁴C a diferencia de las materias primas petroquímicas.

30 Es conocido que con una longitud de la cadena de alquilo creciente de los ésteres aumenta su incompatibilidad con polímeros, en particular con PVC. Esto puede tener, por ejemplo, como consecuencia el que composiciones de PVC que contienen moléculas de este tipo, p. ej., como plastificantes, muestren cursos de viscosidad atípicos y no previsible que dificultan el tratamiento. En el caso de la producción de láminas se manifiesta a menudo el que éstas aparezcan no transparentes de manera creciente y se manifieste una coloración de la lámina que se refleje, por ejemplo, en un índice de amarilleamiento incrementado el cual es indeseado en la mayoría de las aplicaciones. Mediante una menor compatibilidad de plastificantes y PVC se reduce también la permanencia del plastificante, es decir, estos plastificantes escapan de forma relativamente rápida del producto semi-acabado de PVC, del producto acabado o bien del producto, lo cual conduce a una fragilidad del producto y, con ello, a una fuerte reducción de la función y del valor del producto correspondiente. El comportamiento del plastificante se designa también como "sangrado" o "exudación".

40 Por otra parte, es también conocido el que ésteres con cadenas de alquilo cortas presenten, por norma general, por una parte, una elevada volatilidad, pero por otra parte, también, particularmente cuando se trata de ésteres con una elevada capacidad de gelificación, en el caso del tratamiento de pastas de PVC conducen a pastas con una escasa estabilidad al almacenamiento, cuya viscosidad de cizallamiento depende a menudo muy intensamente de la velocidad de cizallamiento, lo cual conduce de nuevo a una capacidad de tratamiento limitada.

45 En el caso de la producción de plastisoles de PVC se ha de tener particularmente cuidado de que en el caso del tratamiento se mantenga una viscosidad lo más baja posible, con el fin de alcanzar una distribución uniforme del plastificante en el PVC. Además de ello, se desea también una elevada estabilidad al almacenamiento del plastisol de PVC, así como una baja dependencia de la viscosidad de cizallamiento de la pasta de la velocidad de cizallamiento. Láminas (no cargadas) producidas a partir de plastisoles de PVC deben ser transparentes y deben presentar un índice de amarilleamiento lo más bajo posible. El plastificante debe presentar, además, una elevada permanencia.

50 En el estado de la técnica, se han dado a conocer diferentes plastificantes alternativos para el empleo en PVC. El documento EP 1 808 457 A1 describe el empleo de ésteres dialquílicos del ácido tereftálico, que se caracterizan porque los radicales alquilo presentan una cadena de carbonos más larga de al menos 4 átomos de carbono y presentan un número total de átomos de carbono por radical alquilo de 5. Se describe, además, que ésteres del

ácido tereftálico con 4 a 5 átomos de carbono en la cadena de carbonos más larga del alcohol son bien adecuados como plastificantes de rápida gelificación para PVC.

Además, a partir del documento EP 1864964B1 también es conocido el uso de ésteres alquílicos C5 del ácido cítrico como plastificantes con buenas propiedades de gelificación.

- 5 Muchos de los ésteres del ácido furandicarboxílico son sólidos cristalinos a temperatura ambiente, los cuales, en virtud de su propiedad de sólido, sólo se pueden emplear con dificultad para la preparación de composiciones líquidas, en particular de plastisoles (poliméricos). Así, la producción de pastas poliméricas o bien plastisoles a escala industrial sólo se puede realizar con plastificantes líquidos. Los plastificantes sólidos deben disolverse previamente en disolventes correspondientes, lo cual hace complejo y costoso al procedimiento, y en muchas aplicaciones conduce, como consecuencia de la evaporación de los disolventes utilizados durante el tratamiento, a problemas con las propiedades del material.

- 10 El problema técnico de la invención era, por lo tanto, proporcionar compuestos que puedan emplearse como o en plastificantes, que se puedan tratar también para formar plastisoles, que posean buenas propiedades de gelificación, que muestren en plastisoles una escasa dependencia de la viscosidad del plastisol de la velocidad de cizallamiento y que presenten un índice de amarilleamiento bajo y una elevada transparencia en el caso del tratamiento para formar láminas. Un problema adicional era resolver el problema de este planteamiento técnico en relación con una sustancia o bien compuesto que pueda ser preparado, al menos en parte, a partir de materias primas renovables.

Este problema técnico se resuelve mediante el uso de ésteres dipentílicos del ácido furandicarboxílico, cuya viscosidad propia 25°C asciende como máximo a 60 mPa*s, como plastificantes.

- 20 En particular, el problema técnico se resuelve mediante ésteres pentílicos del ácido furandicarboxílico que presentan al menos una de las siguientes propiedades:

- la densidad a 20°C asciende como máximo a 1,06 g/cm³;
- al medir con un calorímetro diferencial no se manifiesta señal de fusión alguna a temperaturas > 25°C.

- 25 En otra forma de realización, el éster pentílico presenta al menos dos de las propiedades antes mencionadas.

Una ventaja particularmente económica y al mismo tiempo ecológica de la presente invención estriba en el aprovechamiento simultáneo de materias primas renovables y petroquímicas para la preparación de los ésteres del ácido furandicarboxílico conformes a la invención, lo cual posibilita, por una parte, una preparación particularmente económica y una amplia aplicabilidad, pero por otra parte conduce también a productos particularmente "duraderos".

- 30 Sorprendentemente, se comprobó que ésteres pentílicos de este tipo, a diferencia de los ésteres butílicos y hexílicos homólogos correspondientes, no son sólidos y como líquidos se pueden tratar bien a temperatura ambiente. Los correspondientes furandicarboxilatos de di-n-butilo y furandicarboxilatos de di-n-hexilo homólogos son sólidos a temperatura ambiente y poseen puntos de fusión en el intervalo de 30-40 °C. Por lo tanto, éstos no se pueden emplear a escala industrial para la producción de pastas poliméricas o bien plastisoles.

- 35 El furandicarboxilato de di-n-butilo y el furandicarboxilato de di-n-hexilo son conocidos de los trabajos de Sanderson at al (R.D. Sanderson, D.F. Schneider, I. Schreuder; J. Appl. Polym. Sci.; 53 (1991); 1785-1793). En este caso, se trata de sólidos cristalinos con puntos de fusión de aprox. 42 °C (furandicarboxilato de di-n-butilo) y aprox. 32 °C (furandicarboxilato de di-n-hexilo) que no se pueden emplear convenientemente para numerosas aplicaciones tales como, p. ej., la producción de pastas poliméricas.

- 40 Ésteres dipentílicos del ácido furandicarboxílico no han sido descritos hasta ahora, en particular no existen indicios para el uso de ésteres dipentílicos del ácido furandicarboxílico en composiciones poliméricas y/o como plastificantes.

Sorprendentemente, se encontró ahora que los ésteres pentílicos conformes a la invención se pueden preparar en forma líquida sin solidificación, y se pueden emplear ventajosamente como componente en formulaciones poliméricas, p. ej., como plastificantes en formulaciones de PVC.

- 45 Se comprobó, además, que los ésteres pentílicos conformes a la invención presentan excelentes propiedades de gelificación cuando son elaborados con PVC. Estas propiedades de gelificación son incluso mejores que las propiedades de gelificación de los correspondientes ésteres dialquílicos del ácido tereftálico.

- 50 Las pastas de PVC a base de los ésteres pentílicos de acuerdo con la invención presentan sólo una escasa dependencia de la viscosidad de las pastas de la velocidad de cizallamiento. Por lo tanto se pueden elaborar en un amplio intervalo de velocidades de cizallamiento y con los más diversos métodos de tratamiento.

En virtud del favorable comportamiento de gelificación, las correspondientes pastas de PVC pueden ser elaboradas con mayor rapidez o bien a temperaturas más bajas.

5 Se comprobó, además, que láminas transparentes a base de PVC, que contienen el plastificante conforme a la invención, presentan una muy elevada transparencia que, en parte, es mayor que la de películas que se produjeron con tereftalato de dibutilo como plastificante.

En una forma de realización preferida, el éster pentílico es un dipentilfuran-2,5-dicarboxilato. Éste puede estar presente también en forma de al menos dos dipentilfuran-2,5-dicarboxilatos isoméricos.

10 En una forma de realización preferida, se emplean también ésteres a base de dipentilfuran-2,5-dicarboxilatos isoméricos, conteniendo éstos grupos pentilo que se eligen a partir de: grupos n-pentilo, 2-pentilo, 3-pentilo, 2-metilbutilo, 3-metilbutilo, 3-metilbut-2-ilo, 2-metilbut-2-ilo.

De manera particularmente preferida se emplean mezclas a base de n-pentanol y 2-metilbutanol en una relación en masa de 99,9 a 70% de pentanol y 0,1 a 30% de 2-metilbutanol.

15 Los radicales alquilo de los ésteres del ácido furandicarboxílico son preferiblemente en más del 60% radicales n-pentilo. Preferiblemente, los radicales alquilo de los ésteres dialquílicos del ácido tereftálico son de 70 a 99,9% radicales n-pentilo y de 30 a 0,1% de radicales metilbutilo, en particular radicales 2-metilbutilo, de manera particularmente preferida de 85 a 98% radicales n-pentilo y de 15 a 2% radicales metilbutilo, en particular radicales 2-metilbutilo y de manera muy particularmente preferida de 90 a 96% radicales n-pentilo y de 10 a 4% radicales metilbutilo, en particular radicales 2-metilbutilo. Preferiblemente, los radicales metilbutilo son en más del 50%, preferiblemente en más del 75% y de manera particularmente preferida en más del 95% radicales 2-metilbutilo. La determinación de la distribución porcentual de los radicales alquilo C₅ puede tener lugar de manera sencilla mediante saponificación de los ésteres, separación del alcohol obtenido y por análisis de cromatografía de gases (GC) del alcohol. Por ejemplo, la separación por cromatografía de gases en una columna de polidimetilsiloxano (p. ej., DB 5) puede llevarse a cabo como fase estacionaria con una longitud de 60 m, un diámetro interno de 0,25 mm y un grosor de película de 0,25 µm.

25 En otra forma de realización particular, preferida, en el caso de los ésteres pentílicos conformes a la invención se trata de un éster di-n-pentílico. Esto tiene la ventaja de que se trata de un compuesto con una estructura molecular inequívoca que puede ser preparado de manera no problemática a partir de la materia prima industrialmente disponible n-pentanol.

30 En otra forma de realización particular preferida, en el caso de al menos uno de los dos grupos éster del éster pentílico conforme a la invención se trata de un grupo 2-metilbutilo o 3-metilbutilo. Esto tiene la ventaja de que los ésteres pentílicos presentan una estabilidad al almacenamiento particularmente elevada, tanto por sí mismos como también en composiciones poliméricas.

35 En otra forma de realización preferida, en el caso de los ésteres pentílicos conformes a la invención se trata de mezclas de ésteres de pentanoles isoméricos. Esto tiene la ventaja de que con ello se pueden preparar mezclas con una tendencia a la cristalización muy baja, que en composiciones poliméricas conduzcan a buenas propiedades de temperatura baja.

40 Preferiblemente, para la preparación de los ésteres pentílicos conformes a la invención pueden emplearse alcoholes primarios o mezclas de alcoholes tal como se pueden obtener, por ejemplo, mediante hidroformilación de un alqueno con subsiguiente hidrogenación. Precursores de pentanoles son preferiblemente mezclas hidrocarbonadas técnicas que contienen una o varias olefinas con 4 átomos de carbono. La fuente más importante de olefinas C₄ es el corte C₄ de la gasolina de craqueo a base de craqueadores de vapor. A partir de ella, tras la (destilación por) extracción del butadieno o de su hidrogenación selectiva para formar una mezcla de n-buteno se prepara una mezcla hidrocarbonada (refinado I o craqueo C₄ hidrogenado) que contiene isobuteno, 1-buteno y los dos 2-butenos. Otra materia prima para olefinas C₄ es el corte C₄ de instalaciones de FCC que puede ser elaborada tal como se ha descrito arriba. Olefinas C₄, preparadas mediante síntesis de Fischer-Tropsch, tras la hidrogenación selectiva del butadieno en ellas contenido para formar n-butenos, son asimismo un material de partida adecuado. Además de ello, mezclas de olefinas que se obtienen mediante deshidrogenación de hidrocarburos C₄ o mediante reacción de metátesis, u otras corrientes de olefinas técnicas pueden ser materiales de partida adecuados. Junto al refinado I son adecuados como precursores para los pentanoles también el refinado II y/o el refinado III, una corriente que se obtiene mediante separación de la mayor parte de 1-buteno a partir del refinado II, y el denominado butano bruto que precipita después de una oligomerización del refinado II y que presenta, junto a alcanos como olefina, prácticamente de forma exclusiva 2-buteno. La ventaja del uso de refinado II, refinado III o butano bruto como precursor para pentanoles estriba en que estos precursores no presentan o casi no presentan isobuteno, con lo cual los pentanoles obtenidos no presentan o bien sólo presentan pequeñas cantidades (menores que 0,5% en masa con relación los pentanoles) de 3-metilbutanol.

Debido a la a menudo muy elevada complejidad de separación para la separación de las mezclas de partida, puede ser ventajoso no separar las olefinas presentes en la mezcla técnica a emplear como mezcla de partida, sino emplear directamente las mezclas.

5 En las composiciones conformes a la invención pueden estar contenidos preferiblemente otros plastificantes adicionales, exceptuando ésteres pentílicos del ácido furandicarboxílico.

10 Plastificantes adicionales de este tipo se eligen, por ejemplo, de la siguiente lista: ésteres dialquílicos del ácido ftálico, preferiblemente con 4 a 13 átomos de C en la cadena de alquilo; ésteres trialquílicos del ácido trimelítico, preferiblemente con 4 a 9 átomos de C en la cadena lateral; ésteres dialquílicos del ácido adípico, preferiblemente con 4 a 9 átomos de C en la cadena lateral; ésteres dialquílicos del ácido tereftálico, en cada caso preferiblemente con 4 a 13 átomos de C, en particular 4 a 9 átomos de C en la cadena lateral; ésteres alquílicos del ácido 1,2-diclohexanodioico, ésteres alquílicos del ácido 1,3-ciclohexanodioico y ésteres alquílicos del ácido 1,4-ciclohexanodioico, en este caso preferiblemente ésteres alquílicos del ácido 1,2-ciclohexanodioico, en cada caso preferiblemente con 4 a 10 átomos de carbono en la cadena lateral; ésteres del ácido dibenzoico de glicoles; ésteres del ácido alquilsulfónico de fenol con preferiblemente un radical alquilo que contiene 8 a 22 átomos de C; ésteres de glicerol, ésteres de isosorbida, en particular diésteres de isosorbida, aceites vegetales epoxidados; ésteres de ácidos grasos saturados o insaturados que pueden estar epoxidados también parcialmente o por completo; triésteres del ácido cítrico con un grupo OH libre o carboxilado y, por ejemplo, radicales alquilo de 4 a 8 átomos de C, derivados de alquilpirrolidona con radicales alquilo de 4 a 18 átomos de C, así como ésteres alquílicos del ácido benzoico, preferiblemente con 7 a 13 átomos de C en la cadena de alquilo. En todos los casos, los radicales alquilo pueden ser lineales o ramificados e iguales o diferentes.

De manera particularmente, en las mezclas conformes a la invención no se emplea un *orto*-ftalato como plastificante adicional.

25 En una forma de realización particular, en el caso de al menos un plastificante adicional utilizado en la composición conforme a la invención se trata de un éster trialquílico del ácido trimelítico. Preferiblemente, este éster trialquílico del ácido trimelítico presenta cadenas laterales de éster con 4 a 9 átomos de carbono, pudiendo presentar los grupos éster el mismo o un número distinto entre sí de átomos de carbono. De manera particularmente preferida, en el caso de al menos uno de los grupos éster presentes se trata de un grupo con como máximo 8 átomos de carbono por cada grupo éster, en particular preferiblemente de un grupo con como máximo 7 átomos de carbono y de manera muy particularmente preferida de un grupo con como máximo 6 átomos de carbono. La combinación de los ésteres pentílicos conformes a la invención con ésteres trialquílicos del ácido trimelítico conduce, en el caso del uso de plastisoles de PVC, en particular a productos que presentan una baja proporción de componentes volátiles y una buena estabilidad frente a la temperatura.

35 En otra forma de realización particular, en el caso de al menos uno de los plastificantes adicionales utilizados en la composición conforme a la invención se trata de un éster dialquílico del ácido adípico. Preferiblemente, este éster dialquílico del ácido adípico presenta cadenas laterales éster con 4 a 9 átomos de carbono, pudiendo presentar también aquí los grupos éster el mismo o un número distinto entre sí de átomos de carbono. De manera particularmente preferida, en el caso de al menos uno de los grupos éster presentes se trata de un grupo con como máximo 8 átomos de carbono por grupo éster, en particular preferiblemente de un grupo con como máximo 7 átomos de carbono. En particular, en el caso de al menos uno de los ésteres dialquílicos del ácido adípico utilizados se trata de adipato de dioctilo. La combinación de los ésteres dipentílicos del ácido furandicarboxílico de acuerdo con la invención con ésteres dialquílicos del ácido adípico conduce, en el caso del uso en plastisoles de PVC, en particular a productos que presentan una baja viscosidad del plastisol así como, en estado elaborado, buenas propiedades a baja temperatura (p. ej., una temperatura de transición vítrea muy baja).

45 En otra forma de realización particular, en el caso del al menos un plastificante adicional utilizado en la composición conforme a la invención se trata de un éster dialquílico del ácido tereftálico. Preferiblemente, este éster dialquílico del ácido tereftálico presenta cadenas laterales éster con 4 a 13 átomos de carbono, pudiendo presentar de nuevo los grupos éster el mismo o un número distinto entre sí de átomos de carbono. De manera particularmente preferida, en el caso del al menos uno de los grupos éster presentes se trata de un grupo con como máximo 10 átomos de carbono por grupo éster, en particular preferiblemente de un grupo con como máximo 9 átomos de carbono y de manera muy particularmente preferida, de un grupo con como máximo 8 átomos de carbono. En particular, en el caso del al menos un éster dialquílico del ácido tereftálico utilizado se trata de tereftalato de di-(isononilo), tereftalato de di-(2-etilhexilo), tereftalato de di-*n*-heptilo, tereftalato de di-iso-heptilo, tereftalato de di-*n*-butilo, tereftalato de di-(3-metilbutilo) o tereftalato de di-*n*-pentilo. La combinación de los ésteres dipentílicos del ácido furandicarboxílico conformes a la invención con ésteres dialquílicos del ácido tereftálico conduce, en el caso de uso en plastisoles de PVC, en particular a productos que (en función de la longitud de las cadenas éster de los ésteres dialquílicos del ácido tereftálico utilizados) presentan una muy buena termoestabilidad y buenas propiedades a baja temperatura con simultáneamente componentes poco volátiles.

En otra forma de realización particular, en el caso de al menos un plastificante adicional utilizado en la composición conforme a la invención se trata de un éster dialquílico del ácido ciclohexanodicarboxílico, de manera particularmente preferida de un éster dialquílico del ácido 1,2-ciclohexanodicarboxílico. Preferiblemente, este éster dialquílico del ácido ciclohexanodicarboxílico presenta cadenas laterales éster con 4 a 10 átomos de carbono, en donde de nuevo los grupos éster pueden presentar el mismo o un número distinto entre sí de átomos de carbono. De manera particularmente preferida, en el caso de al menos uno de los grupos éster presentes se trata de un grupo con como máximo 9 átomos de carbono por grupo éster, de manera particularmente preferida de un grupo con como máximo 8 átomos de carbono y de manera muy particularmente preferida de un grupo con como máximo 7 átomos de carbono. En particular, en el caso de al menos uno de los ésteres dialquílicos del ácido ciclohexanodicarboxílico utilizados se trata de éster di-isononílico del ácido 1,2-ciclohexanoico, éster di-2-etílico del ácido 1,2-ciclohexanoico, éster di-*n*-pentílico del ácido 1,2-ciclohexanoico, éster di-*n*-heptílico del ácido 1,2-ciclohexanoico, éster di-iso-heptílico del ácido 1,2-ciclohexanoico, éster di-*n*-butílico del ácido 1,2-ciclohexanoico, éster di-*n*-butílico del ácido 1,4-ciclohexanoico, éster di-*n*-butílico del ácido 1,3-ciclohexanoico o éster di(-3-metilbutílico) del ácido 1,2-ciclohexanoico. La combinación de los ésteres dipentílicos del ácido furandicarboxílico de acuerdo con la invención con ésteres dialquílicos del ácido ciclohexanodicarboxílico conduce, en el caso del uso en plastisoles de PVC, en particular a productos que se distinguen especialmente por una muy elevada estabilidad frente a la hidrólisis y una muy baja viscosidad del plastisol con propiedades de gelificación simultáneamente buenas.

En otra forma de realización particular, en el caso de al menos un plastificante adicional utilizado en la composición conforme a la invención se trata de un éster de glicerol, de manera particularmente preferida de un triéster de glicerol. Los grupos éster pueden ser en este caso tanto de estructura alifática como también aromática. Preferiblemente, este éster de glicerol presenta cadenas laterales éster con 1 a 24 átomos de carbono, en donde de nuevo los grupos éster pueden presentar el mismo o un número distinto entre sí de átomos de carbono. De manera particularmente preferida, en el caso de al menos uno de los grupos éster se trata de ácido hidroxiesteárico, estando la función hidroxilo de preferencia asimismo esterificada, de manera particularmente preferida mediante un grupo acetilo. Además, de manera particularmente preferida, en el caso de al menos uno de los grupos éster presentes se trata de un grupo con como máximo 9 átomos de carbono por grupo éster, de manera particularmente preferida de un grupo con como máximo 8 átomos de carbono y de manera muy particularmente preferida de un grupo con como máximo 7 átomos de carbono. En particular, en el caso de al menos uno de los ésteres de glicerilo utilizados se trata de un triacetato de glicerilo. La combinación de los ésteres dipentílicos del ácido furandicarboxílico de acuerdo con la invención con ésteres de glicerilo conduce a productos particularmente duraderos que se pueden preparar en una gran proporción a base de materias primas renovables.

En otra forma de realización particular, en el caso de al menos un plastificante adicional utilizado en la composición conforme a la invención se trata de un triéster del ácido cítrico con grupo OH libre o carboxilado. Los grupos éster pueden ser en esta caso también aquí tanto de estructura alifática como aromática. De manera particularmente preferida se trata de un éster trialquílico del ácido cítrico con grupo OH carboxilado. Preferiblemente, este éster trialquílico del ácido cítrico presenta cadenas laterales éster con 1 a 9 átomos de carbono, en donde de nuevo los grupos éster pueden presentar el mismo o un número distinto entre sí de átomos de carbono. De manera particularmente preferida, en el caso de al menos uno de los grupos éster presentes se trata de un grupo con como máximo 9 átomos de carbono por grupo éster, de manera particularmente preferida de un grupo con como máximo 8 átomos de carbono y de manera muy particularmente preferida de un grupo con como máximo 7 átomos de carbono. En particular, en el caso de al menos uno de los ésteres del ácido cítrico utilizados se trata de acetil-citrato de tributilo, acetil-citrato de tri-*n*-butilo, acetil-citrato de tri-*n*-pentilo o acetil-citrato de tri-*iso*-heptilo. La combinación de los ésteres dipentílicos del ácido furandicarboxílico de acuerdo con la invención con triésteres del ácido cítrico con grupo OH libre o carboxilado conduce, en particular, a plastisoles que poseen una capacidad de gelificación particularmente buena, en particular a bajas temperaturas.

En una forma de realización preferida, la relación en masa a base de plastificantes adicionales empleados y ésteres pentílicos del ácido furandicarboxílico oscila entre 1:20 y 20:1, preferiblemente entre 1:10 y 20:1, de manera particularmente preferida entre 1:5 y 20:1 y, de manera particularmente preferida entre 1:1 y 15:1.

Los ésteres pentílicos conformes a la invención o bien los plastificantes producidos a partir de ellos pueden presentarse en todas las formas de administración posibles, p. ej., en forma de líquido, en particular en forma de líquido bombeable (a temperatura ambiente), en forma de pasta, masa protectora, plastisol, polvo, sólido o cuerpo sólido. De manera particularmente preferida, se presentan en forma de líquido y, de manera particularmente preferida, en forma de líquido bombeable (a temperatura ambiente).

Se reivindica el uso de los ésteres dipentílicos como plastificantes para polímeros. En el caso del polímero se trata preferiblemente de PVC.

El éster pentílico conforme a la invención puede utilizarse, de manera particularmente ventajosa, en adhesivos, masas para juntas, barnices, pinturas, plastisoles, cuero artificial, revestimientos de suelos, protección anticorrosiva de los bajos, revestimientos de tejidos, papeles pintados o tintas.

Además de ello, se reivindican composiciones de materiales sintéticos que contienen un plastificante precedentemente descrito.

Los plastificantes de acuerdo con la invención pueden emplearse en composiciones que contienen polímeros. Estos polímeros se eligen, en particular, del grupo consistente en: poli(cloruro de vinilo) (PVC), poli(cloruro de vinilideno) (PVDC), poliacrilatos, en particular poli(metacrilato de metilo) (PMMA), poli(metacrilato de alquilo) (PAMA), fluoropolímeros, en particular poli(fluoruro de vinilideno) (PVDF), politetrafluoroetileno (PTFE), poli(acetato de vinilo) (PVAc), poli(alcohol vinílico) (PVA), polivinilacetales, en particular polivinilbutiral (PVB), polímeros de poliestireno, en particular poliestireno (PS), poliestireno expandible (EPS), copolímeros de acrilonitrilo-estireno-acrilato (ASA), copolímeros de estireno-acrilonitrilo (SAN), copolímeros de acrilonitrilo-butadieno-estireno (ABS), copolímeros de estireno-anhídrido del ácido maleico (SMA), copolímeros de estireno-ácido metacrílico, poliolefinas y/o copolímeros de poliolefina, en particular polietileno (PE) o polipropileno (PP), poliolefinas termoplásticas (TPO), copolímeros de polietileno-acetato de vinilo (EVA), policarbonatos, poli(tereftalato de etileno) (PET), poli(tereftalato de butileno) (PBT), polioximetileno (POM), poliamida (PA), polietilenglicol (PEG), poliuretano (PU), poliuretano termoplástico (TPU), polisulfuros (PSu), biopolímeros, en particular poli(ácido láctico) (PLA), polihidroxibutiral (PHB), ácido polihidroxi valerianico (PHV), poliésteres, almidón, celulosa y derivados de celulosa, en particular nitrocelulosa (NC), etilcelulosa (EC), acetato de celulosa (CA), acetato/butirato de celulosa (CAB), caucho vulcanizado o siliconas, así como mezclas o copolímeros de los polímeros mencionados o de sus unidades monómeras. Preferiblemente, las composiciones poliméricas conformes a la invención contienen PVC u homo- o co-polímeros a base de etileno, propileno, butadieno, acetato de vinilo, acrilato de glicidilo, metacrilato de glicidilo, metacrilatos, acrilatos de etilo, acrilatos de butilo o metacrilatos con radicales alquilo unidos al átomo de oxígeno del grupo éster de alcoholes ramificados o no ramificados con uno a diez átomos de carbono, estireno, acrilonitrilo u olefinas cíclicas.

De manera particularmente preferida, las composiciones de materiales sintéticos conformes a la invención contienen como tipo de PVC, PVC en suspensión, en masa, en micro-suspensión o en emulsión.

Referido a 100 partes en masa de polímero, las composiciones de materiales sintéticos conformes a la invención contienen 5 a 200, preferiblemente de 10 a 150 partes en masa de plastificante.

Las composiciones de materiales sintéticos conformes a la invención pueden contener, junto a los componentes mencionados, otros componentes que se eligen particularmente del grupo consistente en materiales de carga, pigmentos, termoestabilizadores, co-estabilizadores, antioxidantes, reguladores de la viscosidad y agentes deslizantes.

Los termoestabilizadores neutralizan, por ejemplo durante y/o después del tratamiento de PVC, el ácido clorhídrico disociado e impiden una degradación térmica del polímero. Como termoestabilizadores entran en consideración todos los estabilizadores habituales en forma sólida y líquida, por ejemplo a base de Ca/Zn, Ba/Zn, Pb, Sn o compuestos orgánicos (OBS), así como silicatos estratificados fijadores de ácidos tales como hidrotalcita. Las mezclas conformes a la invención pueden presentar un contenido de 0,5 a 10, preferiblemente 1 a 5, de manera particularmente preferida de 1,5 a 4 partes en masa por cada 100 partes en masa de polímero de termoestabilizador.

Como los denominados co-estabilizadores (es decir, sustancias que prolongan, mejoran y/o complementan el efecto de los termoestabilizadores) pueden emplearse, p. ej., derivados de ácidos vegetales tales como, p. ej., aceite de soja epoxidado o aceite de lino epoxidado.

Como pigmentos pueden emplearse en el marco de la presente invención tanto pigmentos inorgánicos como orgánicos. El contenido en pigmentos oscila entre 0,01 y 10% en masa, preferiblemente entre 0,05 y 5% en masa, de manera particularmente preferida entre 0,1 y 3% en masa por cada 100 partes en masa de polímero. Ejemplos de pigmentos inorgánicos son TiO_2 , CdS, $\text{CoO/Al}_2\text{O}_3$, Cr_2O_3 . Pigmentos orgánicos conocidos son, por ejemplo, colorantes azo, pigmentos de ftalocianina, pigmentos de dioxazina, así como pigmentos de anilina.

Las composiciones de materiales sintéticos conformes a la invención pueden contener todas las cargas correspondientes del estado de la técnica. Ejemplos de cargas de este tipo son materiales minerales y/o sintéticos y/o naturales, orgánicos y/o inorgánicos tales como, p. ej., óxido de calcio, óxido de magnesio, carbonato de calcio, sulfato de bario, dióxido de silicio, silicato estratificado, negro de carbono industrial, betún, madera, (p. ej., pulverizada, como granulada, micro-granulado, fibras, etc.), papel, fibras naturales y/o sintéticas, etc. De manera particularmente preferida, en el caso de al menos una de las cargas empleadas se trata de un carbonato de calcio o de un carbonato de calcio-magnesio.

Como reactivos reductores de la viscosidad pueden emplearse hidrocarburos alifáticos o aromáticos, pero también alcoholes y/o derivados de ácido carboxílico tales como, por ejemplo, diisobutirato de 2,2,4-trimetil-1,3-pentanodiol. Reactivos reductores de la viscosidad se añaden a las composiciones conformes a la invención, en particular en proporciones de 0,5 a 50, preferiblemente de 1 a 30, de manera particularmente preferida de 2 a 10 partes en masa por cada 100 partes en masa de polímero.

Otro objeto de la invención son cuerpos moldeados o láminas producidos a partir de o bien que contienen una composición de materiales sintéticos conforme a la invención.

5 Estos cuerpos moldeados o láminas son preferiblemente un revestimiento de suelos, un revestimiento de paredes, una película/una lámina, una manguera, un perfil, un material en rollo para sellado de tejados, una capa impermeable, una envolvente de cable o de alambre, una lona, un estandarte publicitario, cuero artificial, lámina de embalaje, un artículo médico, un juguete, una junta o un bien de equipo.

10 Los ésteres pentílicos conformes a la invención poseen en su uso como plastificantes numerosas ventajas frente a plastificantes conocidos del estado de la técnica. Así, estos compuestos, a diferencia de los furanodicarboxilatos de di-n-butilo y furanodicarboxilatos de di-n-hexilo homólogos, los cuales se presentan ambos como sólido cristalino con puntos de fusión bastante por encima de la temperatura ambiente, son líquidos a elaborar bien (entre otros, a dosificar bien).

15 La preparación de las composiciones líquidas, en particular composiciones poliméricas tales como pastas poliméricas y plastisoles a escala técnica se puede realizar óptimamente con plastificantes líquidos, dado que aquí no es necesario o bien sólo lo es en una forma fuertemente reducida el empleo de disolventes. Los disolventes conducen, por norma general, también a una "dilución" del efecto plastificante y, por lo tanto, deben ser separados de nuevo durante la preparación. Dado que esto puede suceder de forma cuantitativa en los casos más raros, en los productos semi-acabados o acabados están contenidas elevadas porciones (orgánicas) volátiles los denominados "VOC's" que de nuevo son prohibitivos para el empleo de este tipo de productos, en particular en el sector de interiores, así como en vehículos. A ello se añade el riesgo de la cristalización de plastificantes sólidos en el producto semi-acabado o bien acabado, lo cual conduce a un empeoramiento intenso de las propiedades del material hasta el fallo del material. La resolución del problema existente, alternativamente al uso de disolventes, de emplear plastificantes sólidos en estado fundido (es decir, a temperatura elevada) no puede realizarse técnicamente en muchos casos. También existe el riesgo de un deterioro térmico de otros componentes de la formulación.

25 La cristalinidad de los ésteres conformes a la invención, así como la disposición y el tipo de las señales de punto de fusión (pico) y de las señales de transición vítrea (etapa) en el termograma DSC depende del grado de ramificación de las cadenas éster y de la composición de los ésteres y se puede ajustar a través de los alcoholes utilizados para la producción de ésteres. En el caso de la medición de los ésteres pentílicos conformes a la invención (pureza de acuerdo con análisis GC, al menos 98% de superficie) en un calorímetro diferencial (DSC) no se manifiesta después del enfriamiento a -150°C , en el primer calentamiento, un punto de fusión a temperaturas por encima de 25°C , preferiblemente un punto de fusión a temperaturas por encima de 22°C , de manera particularmente preferida un punto de fusión a temperaturas por encima de 18°C y, de manera particularmente preferida, un punto de fusión a temperaturas por encima de 16°C .

30 En una forma de realización particular, en el caso de la medición descrita mediante DSC se detecta una temperatura de transición vítrea a $< 0^{\circ}\text{C}$, preferiblemente a $< -10^{\circ}\text{C}$, de manera particularmente preferida a $< -20^{\circ}\text{C}$ y, de manera particularmente preferida, a $< -30^{\circ}\text{C}$.

35 La viscosidad de cizallamiento (viscosidad propia) de los ésteres conformes a la invención depende asimismo del grado de ramificación de las cadenas éster y de la composición de los ésteres y se puede ajustar a través de los alcoholes utilizados para la preparación del éster. La viscosidad de cizallamiento determinada a 20°C de los ésteres pentílicos conformes a la invención líquidos (pureza conforme a análisis por GC al menos 98% de área) depende del grado de ramificación de las cadenas éster y de la composición de los ésteres. Se encuentra, en particular, en como máximo $60 \text{ mPa}\cdot\text{s}$, preferiblemente en como máximo $55 \text{ mPa}\cdot\text{s}$, de manera particularmente preferida en como máximo $50 \text{ mPa}\cdot\text{s}$ y de manera particularmente preferida en menos de $46 \text{ mPa}\cdot\text{s}$.

40 La densidad de los ésteres conformes a la invención depende asimismo del grado de ramificación de las cadenas éster y de la composición de los ésteres y se puede ajustar a través de los alcoholes utilizados para la preparación de los ésteres. La densidad determinada a 20°C de los ésteres conformes a la invención (pureza conforme a análisis por GC, min. 99% de área) asciende en particular a como máximo $1,06 \text{ g/cm}^3$, preferiblemente a como máximo $1,05 \text{ g/cm}^3$, de manera particularmente preferida a como máximo $1,03 \text{ g/cm}^3$, y de manera particularmente preferida, a como máximo $1,01 \text{ g/cm}^3$.

45 Otra ventaja es que los ésteres pentílicos conformes a la invención presentan una capacidad de gelificación excelente para polímeros, en particular para PVC y, de manera sorprendente, también poseen una temperatura de disolución claramente menor para PVC que, por ejemplo, dicarboxilato de di-n-butilo. Pastas de PVC a base de los ésteres del ácido furandicarboxílico conformes a la invención presentan, además, también una temperatura de gelificación claramente menor que, por ejemplo, las pastas de tereftalato de dibutilo conocidas del uso industrial, a pesar de que los ésteres conformes a la invención presentan cadenas laterales éster más largas que tereftalato de dibutilo. Por consiguiente, pueden ser elaboradas más rápidamente y a temperaturas menores.

50

55

Los plastisoles de PVC / pastas de PVC que contienen los ésteres pentílicos conformes a la invención en una proporción de al menos 10% en masa referido a los plastificantes utilizados en total, alcanzan (en función del tipo y cantidad de los plastificantes y disolventes empleados adicionalmente) en el ensayo de gelificación llevado a cabo mediante reometría oscilante con una realización dinámica de la temperatura (tasa de caldeo constante), en particular a una viscosidad de las pastas de $> 1.000 \text{ Pa}\cdot\text{s}$ a temperaturas de como máximo $100 \text{ }^\circ\text{C}$, preferiblemente de como máximo $95 \text{ }^\circ\text{C}$, de manera particularmente preferida de como máximo $90 \text{ }^\circ\text{C}$, de manera particularmente preferida de como máximo $85 \text{ }^\circ\text{C}$ y de manera especialmente preferida de como máximo $82 \text{ }^\circ\text{C}$.

La temperatura a la que se alcanza la viscosidad máxima en el ensayo de gelificación arriba descrito se encuentra en particular como máximo en $130 \text{ }^\circ\text{C}$, preferiblemente como máximo en $120 \text{ }^\circ\text{C}$, de manera particularmente como máximo en $118 \text{ }^\circ\text{C}$, de manera especialmente preferida como máximo en $115 \text{ }^\circ\text{C}$ y de manera particularmente preferida como máximo en $112 \text{ }^\circ\text{C}$.

Se puede comprobar, además, que pastas de PVC a base de un éster pentílico conforme a la invención presentan una menor dependencia de la viscosidad de la pasta de la velocidad de cizallamiento que pastas equiparables. Con ello, estas composiciones poliméricas se pueden utilizar en un amplio intervalo de velocidades de cizallamiento y con los más diversos métodos de tratamiento.

Sorprendentemente, también se pudo comprobar que películas de PVC no cargadas, transparentes, que contienen un éster pentílico conforme a la invención como plastificante presentan una muy baja opacidad y, con ello, una elevada transparencia. Ésta se encuentra, en parte, claramente más baja que en el caso de láminas que se producen a base de plastificantes estándares o en las que se emplea tereftalato de dibutilo como plastificante.

En particular, en el caso de la producción de láminas transparentes (grosor de lámina $0,9 - 1,1 \text{ mm}$) a base de plastisoles de PVC / pastas de PVC que contienen un éster pentílico conforme a la invención en una proporción de al menos 10% en masa, referido a los plastificantes utilizados en conjunto, se alcanzan índices de opacidad de como máximo 15, preferiblemente de como máximo 14, de manera particularmente preferida de como máximo 13, de manera especialmente preferida de como máximo 12 y de manera particularmente preferida de como máximo 11. El índice de amarilleamiento (índice YD 1925) de las láminas transparentes arriba descritas se encuentra en particular en como máximo 18, preferiblemente en como máximo 16, de manera particularmente preferida en como máximo 15 y de manera especialmente preferida en como máximo 14.

Los siguientes ejemplos han de explicar la invención sin limitar su campo de aplicación que resulta de la descripción y de las reivindicaciones.

30 EJEMPLOS

Ejemplo 1

Preparación de dicloruro del ácido furano-2,5-dicarboxílico (II)

Los ésteres de acuerdo con la invención se prepararon en una síntesis en dos etapas partiendo de ácido furano-2,5-dicarboxílico a través del dicloruro. En un matraz de tres bocas de 250 mL , con refrigerador de reflujo y embudo de goteo se dispusieron, bajo argón, $72,1 \text{ g}$ (462 mmol) de ácido furano-2,5-dicarboxílico. En un espacio de tiempo de 10 min se añadieron 165 g ($1,39 \text{ mol}$) de cloruro de tionilo, mezclados con algunas gotas de N,N-dimetilformida. La suspensión se calentó a la temperatura de reflujo y el gas resultante se derivó mediante frascos lavadores con disolución de KOH acuosa. Después se calentó a reflujo durante 4 h hasta finalizar el desprendimiento de gas y la disolución completa del sólido. El aislamiento del producto tuvo lugar, después de eliminar cloruro de tionilo en exceso, mediante purificación destilativa ($T = 110 \text{ }^\circ\text{C}$, $p = 0,0012 \text{ MPa}$). Con ello resultaron $79,4 \text{ g}$ de dicloruro en forma de un sólido cristalino incoloro (rendimiento 89%) con un punto de fusión de $79,5 - 80,0 \text{ }^\circ\text{C}$. Dicloruro de ácido furano-2,5-dicarboxílico se almacenó en la oscuridad a temperatura ambiente hasta su uso posterior bajo gas protector (argón).

45 Preparación de los ésteres del ácido furano-2,5-dicarboxílico a partir de dicloruro de ácido furano-2,5-dicarboxílico (II)

Bajo argón, en un matraz de tres bocas con refrigerador de reflujo y embudo de goteo, se dispuso el dicloruro y se fundió mediante calentamiento. Al líquido se añadieron lentamente gota a gota $2,4$ equivalentes de n-pentanol, produciéndose una reacción exotérmica con desprendimiento de gas. El gas resultante se condujo a través de frascos lavadores con disolución acuosa de KOH. Después de completarse la adición, se agitó durante 16 h a una temperatura de $80 - 100 \text{ }^\circ\text{C}$.

El alcohol en exceso se separó a presión reducida en presencia de perlas de ebullición, y el producto bruto se purificó por destilación. Se obtiene dipentilfuran-2,5-dicarboxilato que se emplea para los ensayos ulteriores.

Caracterización del dipentilfuran-2,5-dicarboxilato

1.1 Determinación de la pureza del éster mediante análisis por cromatografía de gases (GC)

La determinación de la pureza de los ésteres preparados mediante GC 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 la película 0,25 µm) de J&W Scientific, y un detector de ionización a la llama a las siguientes condiciones marco:

- 5 Temperatura de arranque del horno: 150 °C Temperatura final del horno: 350 °C
 (1) Tasa de caldeo 150-300 °C: 10 K/min (2) Isotherma: 10 min a 300 °C
 (3) Tasa de caldeo 300-350 °C: 25 K/min
 Tiempo total de funcionamiento: 27 min.
- 10 Temperatura de entrada del bloque de inyección: 300 °C Relación de separación: 200:1
 Caudal de separación: 512,2 ml/min Caudal total: 517,7 ml/min.
 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 reposición: helio Caudal del gas de reposición: 45 ml/min.

- 15 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 > 98%, el error a esperar por calibrado ausente de la sustancia de muestra respectiva es bajo.

La medición proporcionó una pureza del éster preparado bajo el Ejemplo 1 de 98,9% de área.

20 1.2 Determinación de la densidad del éster preparado

La determinación de la densidad de los ésteres preparados tiene lugar mediante resonador de flexión conforme a la norma DIN 51757 – procedimiento 4.
 La medición proporcionó una densidad de 1,0468 g/cm³.

1.3 Determinación del índice cromático APHA del éster preparado

- 25 La determinación del índice cromático de los ésteres preparados tuvo lugar conforme a la norma DIN EN ISO 6271-2. La medición proporcionó un índice cromático APHA de 41.

1.4 Determinación del índice de acidez del éster preparado

La determinación del índice de acidez de los ésteres preparados tuvo lugar conforme a la norma DIN EN ISO 2114. La determinación proporcionó un índice de acidez de 0,16 mg de KOH/g.

30 1.5 Determinación del contenido en agua del éster preparado

La determinación del contenido en agua de los ésteres preparados tuvo lugar conforme a la norma DIN 5177 parte 1 (procedimiento directo)
 La determinación proporcionó un contenido en agua de 0,042%.

1.6 Determinación de la viscosidad propia del éster preparado

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

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

- 40 1. un cizallamiento previo de 100 s⁻¹ durante el espacio de tiempo de 60 s, en el que no se recogieron valores de medición (para la nivelación de efectos tixotrópicos que eventualmente se presenten y para una mejor distribución de la temperatura).
- 45 2. Una rampa de descenso de la frecuencia, comenzando a 500 s⁻¹ y finalizando en 10 s⁻¹, distribuida en una serie logarítmica con 20 etapas con en cada caso una duración del punto de medición de 5 s (verificación del comportamiento newtoniano).

El éster mostró un comportamiento de flujo newtoniano.

La medición proporcionó una viscosidad de cizallamiento (a 42 s^{-1}) de $44 \text{ mPa}\cdot\text{s}$.

1.7 Determinación de la temperatura de transición vítrea y de la temperatura de fusión del éster preparado mediante DSC

5 La determinación de la temperatura de transición vítrea y de la temperatura de fusión tiene lugar a través de calorimetría diferencial (DSC) conforme a la norma DIN 51007 (intervalo de temperaturas de $-150 \text{ }^\circ\text{C}$ a $+200 \text{ }^\circ\text{C}$) a partir de la primera curva de calentamiento a una tasa de caldeo de 10 K/min . El punto de inflexión de la curva de flujo de calor se evalúa como temperatura de transición vítrea.

10 La medición proporcionó una temperatura de transición vítrea de $-34 \text{ }^\circ\text{C}$ y una temperatura de fusión de $+12 \text{ }^\circ\text{C}$, la muestra había sido almacenada en forma líquida previamente durante 7 días a la temperatura ambiente.

Ejemplo 2

Temperatura de disolución de los plastificantes

15 La temperatura de disolución indica a partir de qué temperatura se disuelve un polvo de PVC dispersado en un exceso de plastificante calentado de forma continua (96 g de plastificante, 4 g de polímero), y permite sacar conclusiones sobre el comportamiento de gelificación. 2,5-dicarboxilato de di-n-butilfurano (DNBFDC) y 2,5-dicarboxilato de di-n-hexilfurano (DNHFDC) se prepararon análogamente al Ejemplo 1 utilizando n-butanol o bien n-hexanol. Los sólidos 2,5-dicarboxilato de di-n-butilfurano y 2,5-dicarboxilato de di-n-hexilfurano se fundieron primeramente a 50°C , el 2,5-dicarboxilato de di-n-pentilfurano (DNPFC) conforme a la invención se reguló en temperatura a $50 \text{ }^\circ\text{C}$ antes de dispersar el polvo de PVC en el líquido y la temperatura se elevó.

20 Realización del ensayo:

En un vaso de precipitados de 150 ml se pesan 96 g del plastificante correspondiente y 4 g del PVC Lacovyl PB 1704 H (razón social Arkema). A la mezcla se añaden una varilla de agitación magnética y un termómetro interno fijado a un soporte (intervalo: $0 \text{ }^\circ\text{C} - 250 \text{ }^\circ\text{C}$, precisión de indicación: $0,5 \text{ }^\circ\text{C}$). Con un alambre o cinta adhesiva se fija en el dorso del vaso una tira de papel con la leyenda "Temperatura de disolución" en el tipo de letra "Times New Roman", tamaño de letra 12, de modo que la leyenda se puede ver a través del vaso de precipitados. Después, la placa calefactora de un aparato de agitación de laboratorio caldeable (MR-Hei-Standard) se ajusta a 200°C y el número de revoluciones a 600 rpm. Después de alcanzar una temperatura interna del líquido de 140°C , la temperatura nominal se reguló al alza de nuevo hasta 250°C . La temperatura de disolución se alcanza cuando la leyenda a través del líquido ha podido ser leída claramente.

30 Para DNBFDC, DNPFC y DNHFDC se determinaron los siguientes valores (determinación doble) que se representan en la Tabla 1:

Tabla 1: Resultados de los ensayos con respecto a la temperatura de disolución

Plastificante	Temperatura de disolución [$^\circ\text{C}$]
DNBFDC	117
DNPFC*	96
DNHFDC	104

* de acuerdo con la invención

35 De manera totalmente sorprendente, la temperatura de disolución del DNPFC conforme a la invención se encuentra claramente por debajo del DNBFDC homólogo. Como demuestran los siguientes ensayos, DNPFC muestra una capacidad de gelificación claramente mejor.

Ejemplo 3 Uso de los ésteres dipentílicos del ácido furandicarboxílico conformes a la invención en un plastisol de PVC para la producción de películas de cubrición para revestimientos de suelos: Preparación de los plastisoles

40 Las propiedades ventajosas alcanzables con los plastificantes conformes a la invención deben indicarse en lo que sigue como plastisoles/pastas tal como se utilizan, por ejemplo, para la producción de una capa de recubrimiento transparente (la denominada "capa de cubrición") en revestimientos de suelos constituidos por varias capas. Los pesos netos utilizados en gramos de los componentes para las distintas pastas se pueden deducir de la siguiente
 45 Tabla 2. Los Ejemplos 3 y 6 son conforme a la invención, los otros Ejemplos 1, 2, 4, 5, 7 y 8 son ejemplos comparativos.

Tabla 2: Recetas (todos los datos en partes en masa)

Receta de la pasta	1	2	3*	4	5	6*	7	8
Vestolit B 7021 - Ultra	100	100	100	100	100	100	100	100
Vestinol® 9	50				25	25	25	
DNBFDC		50			25			
DNPFDC			50			25		
DNHFDC				50			25	
Eastman DBT								50
Drapex 39	3	3	3	3	3	3	3	3
Mark CZ 149	2	2	2	2	2	2	2	2

* = conforme a la invención

Las sustancias utilizadas se describen en lo que sigue:

- 5 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.
 DNBFDC: 2,5-dicarboxilato de di-n-butilfurano (preparado con n-butanol análogamente al Ejemplo 1)
 10 DNPFDC: éster dipentílico del ácido furandicarboxílico conforme a la invención de acuerdo con el Ej. 1
 DNHFDC: 2,5-dicarboxilato de di-n-hexilfurano (preparado con n-hexanol análogamente al Ejemplo 1)
 Eastman DBT: tereftalato de dibutilo, plastificante con rápida gelificación, razón social Eastman Chemicals)
 Drapex 39: aceite de soja epoxidado; co-estabilizador con efecto plastificante; razón social Galata Chemicals.
 Mark CZ 149: estabilizador de Ca/Zn, razón social Galata Chemicals

- 15 Los componentes líquidos se pesaron antes de los componentes sólidos en un vaso de PE. La mezcla se incorporó con agitación con una espátula para pomada, de modo que ya no había presente polvo no humectado. El vaso de mezcladura se sujetó entonces en el dispositivo de apriete de un disolventador-agitador. Con un disco mezclador se homogeneizó la muestra. En este caso, el número de revoluciones se aumentó de 330 rpm a 2000 rpm y se agitó hasta que la temperatura en el indicador digital del termosensor alcanzó 30,0 °C. Con ello se aseguró que se alcanzara la homogeneización de la pasta a una incorporación definida de energía. Después, la pasta se reguló
 20 inmediatamente a una temperatura de 25,0 °C.

- Las recetas 2 y 4 sólo se pudieron preparar mediante calentamiento de los furanodicarboxilatos presentes en forma de un sólido. A continuación de la preparación, las pastas solidificaron sin embargo de forma tan intensa que no pudo llevarse a cabo tratamiento ulterior alguno.
 25 La pasta 6 muestra el modo de acción de un furanodicarboxilato de di-n-pentilo conforme a la invención en mezclas con otro plastificante.

Ejemplo 4 Uso de los ésteres dipentílicos del ácido furandicarboxílico conformes a la invención en un plastisol de PVC para la producción de películas de cubrición para revestimientos de suelos: medición de la viscosidad de las pastas

- 30 La medición de las viscosidades de las pastas producidas en el Ejemplo 3 se llevó a cabo con un reómetro Physica MCR 101 (razón social Anton Paar) como sigue.
 La pasta almacenada después de la preparación durante 24 h a 25 °C se homogeneizó de nuevo con una espátula y se midió en el sistema de medición Z3 (diámetro 25 mm) conforme a las instrucciones de uso. La medición se llevó a cabo de modo isotérmico a 25 °C. Se controlaron los siguientes puntos.
 35 Un cizallamiento previo de 100 s⁻¹ durante un espacio de tiempo de 60 s, en el que no se recogieron valores de medición (nivelación de efectos tixotrópicos).
 Una rampa de descenso isotérmica, comenzando a una velocidad de cizallamiento de 200 s⁻¹ hasta 0,1 s⁻¹, dividida en una serie logarítmica con 30 etapas, en cada caso con 5 s de duración del punto de medición. Los resultados de la medición están representados en la Tabla 3.

Tabla 3: Resultados de las mediciones de la viscosidad (perfil de velocidad de cizallamiento)

Receta de plastisol conforme al Ej. 3	1	2	3*	4	5	6*	7	8
Viscosidad de cizallamiento a velocidad de cizallamiento = 100/s [Pa*s]	9,8	n.bb.	15,8	n.bb.	8,1	6,9	6,5	3,9

Receta de plastisol conforme al Ej. 3	1	2	3*	4	5	6*	7	8
Viscosidad de cizallamiento a velocidad de cizallamiento = 10/s [Pa*s]	4,7	n.bb.	10,3	n.bb.	4,6	3,7	3,6	2,2
Viscosidad de cizallamiento a velocidad de cizallamiento = 1/s [Pa*s]	4,6	n.bb.	10	n.bb.	4,4	3,5	3,5	2,4
Viscosidad de cizallamiento a velocidad de cizallamiento = 0,1/s [Pa*s]	3,4	n.bb.	13,4	n.bb.	5,5	4,4	4,4	3,4
Amplitud de oscilaciones [%] (Visco Máx. – Visco Mín. / Visco Min) *100	188	n.bb.	58	n.bb.	84	97	85	77

n.bb.: no determinable; pasta fuertemente consolidada; medición imposible

* = conforme a la invención

- 5 En comparación con las pastas que sólo contienen una sustancia plastificante (pastas 1, 2, 3, 4, 8), la pasta conforme a la invención presenta, con diferencia, la menor amplitud de oscilaciones de la viscosidad de la pasta. Este resultado es particularmente sorprendente en comparación entre el éster dipentílico del ácido furandicarboxílico conforme a la invención y el tereftalato de dibutilo estructuralmente similar. Una mezcla del plastificante estándar Vestinol 9 con el éster dipentílico del ácido furandicarboxílico conforme a la invención (pasta 6) conduce a una reducción muy intensa de la amplitud de oscilaciones en comparación con una pasta que contiene sólo Vestinol 9 como plastificante (pasta 1). El nivel de viscosidad generalmente elevado de las pastas conformes a la invención puede adaptarse fácilmente por el experto en la materia, p. ej., mediante la adición de aditivos de viscosidad o disolventes a las particularidades presentes en el tipo de tratamiento respectivo.

Ejemplo 5 Uso de los ésteres dipentílicos del ácido furandicarboxílico conformes a la invención en un plastisol de PVC para la producción de películas de cubrición para revestimientos de suelos: determinación del comportamiento de gelificación (velocidad de gelificación).

- 15 El examen del comportamiento de gelificación de los plastisoles se llevó a cabo en un aparato Physica MCR 101 en modo de oscilación con un sistema de medición placa-placa (PP25), que fue hecho funcionar de forma controlada por la tensión de empuje. Una campana de regulación de la temperatura adicional se conectó al aparato con el fin de alcanzar una distribución homogénea del calor.

Parámetros de medición:

- 20 Modo: gradiente de temperatura (rampa de temperatura)
 temperatura de inicio: 25 °C
 temperatura final: 180 °C
 tasa de calentamiento/enfriamiento: 5 K/min
 frecuencia de oscilación: rampa de 4 – 0,1 Hz (logarítmica)
- 25 frecuencia angular omega: 10 1/s
 número de puntos de medición: 63
 duración del punto de medición: 0,5 min
 seguimiento automático de la rendija F: 0 N
 duración del punto de medición constante
- 30 anchura de la rendija 0,5 mm

Realización de la medición:

- 35 Sobre la placa del sistema de medición inferior se aplicó de modo exento de burbujas de aire una gota de la receta de plastisol a medir. En este caso, se tuvo cuidado de que después de la introducción del sistema de medición pudiera salir uniformemente del sistema de medición algo de plastisol (no más de aprox. 6 mm en total). A continuación, la campana de regulación de la temperatura se colocó sobre la muestra y se inició la medición. Se determinó la denominada viscosidad compleja del plastisol en función de la temperatura. Un inicio del proceso de gelificación se podía reconocer en un aumento fuerte 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 había alcanzado una viscosidad compleja de 1000 Pa·s o bien 10.000 Pa·s. Adicionalmente, mediante el método de la tangente se determinó la viscosidad del plastisol alcanzada como máximo en la presente estructura del ensayo, así como mediante precipitación de un material de soldadura se midió

la temperatura a partir de la cual se manifiesta la viscosidad máxima del plastisol. Los resultados están recopilados en la Tabla 4.

Tabla 4: Resultados de los ensayos de gelificación

Receta de plastisol (conforme al Ej. 3)	1	2	3*	4	5	6*	7	8
Alcanzar una viscosidad de plastisol de 1.000 Pa*s a [°C]	87	n.bb.	63	n.bb.	68	72	75	65
Alcanzar una viscosidad de plastisol de 10.000 Pa*s a [°C]	97	n.bb.	66	n.bb.	73	76	80	68
Viscosidad máxima del plastisol [Pa*s]	26.900	n.bb.	120.000	n.bb.	71.900	63.000	46.700	91.400
Temperatura al alcanzar la viscosidad máxima de plastisol [°C]	137	n.bb.	82	n.bb.	85	87	90	83

n.bb.: no determinable; pasta fuertemente consolidada; medición imposible

* = conforme a la invención

5

En comparación con las pastas que sólo contienen una sustancia plastificante (pastas 1, 2, 3, 4, 8), la pasta conforme a la invención presenta la gelificación más rápida (es decir, también aquí la gelificación a las temperaturas más bajas). En comparación con el plastificante estándar Vestinol® 9, el 2,5-furanodicarboxilato de di-n-pentilo (DNPFD) conforme a la invención se manifiesta como "gelificante rápido", es decir, como compuesto que, en comparación con plastificantes estándares, posee una capacidad de gelificación a temperaturas claramente más bajas. La pasta de DNPFD gelifica incluso algo más rápidamente que la pasta que contiene Eastman DBT, una sustancia con una estructura similar y cadenas éster más cortas. Esto es tanto más sorprendente, dado que la capacidad de gelificación en el caso de ésteres de ácidos dicarboxílicos aromáticos (p. ej. ortoftalatos, tereftalatos, etc.) en general con una longitud decreciente de la cadena. Mediante mezclado de los ésteres dipentílicos del ácido furandicarboxílico conformes a la invención con el plastificante estándar Vestinol 9 se posibilita una aceleración intensa (en comparación con el Vestinol ® 9 puro) del proceso de gelificación (en particular en relación con la temperatura a la que se alcanza la viscosidad máxima).

10

15

Se puede reconocer también claramente que el proceso de gelificación de la pasta 3 conforme a la invención conduce a una viscosidad final mucho más elevada que lo que es el caso en todas las otras pastas. El uso del éster dipentílico del ácido furandicarboxílico conforme a la invención conduce, en estado gelificado, por consiguiente, también a extraordinarias propiedades de los materiales (en particular resistencia), en el caso del producto semi-acabado o bien acabado/cuerpo moldeado producido.

20

Ejemplo 6: Uso de los ésteres dipentílicos del ácido furandicarboxílico conformes a la invención en un plastisol de PVC para la producción de películas de cubrición para revestimientos de suelos: determinación de la dureza Shore A de piezas elementales coladas (eficiencia del plastificante)

25

La dureza Shore es una medida de la blandura de una probeta. Cuanto más profundamente pueda penetrar una aguja normalizada en la probeta en un tiempo de medición determinado, tanto más bajo será el valor de medición. El plastificante con la mayor eficiencia proporciona, con una cantidad de plastificante igual, el valor más bajo para la dureza Shore. Dado que en la práctica formulaciones / recetas se ajustan o bien optimizan a menudo a una determinada dureza Shore, en el caso de plastificantes muy eficientes puede ahorrarse según ello una determinada proporción en la receta, lo cual significa, p. ej., una reducción de costes para el operario.

30

Para la determinación de las durezas Shore se vertieron plastisoles producidos conforme al Ejemplo 3 en moldes de colada redondos de latón con un diámetro de 42 mm (peso neto: 20,0 g). Después, los plastisoles se gelificaron en los moldes en el armario de secado por aire circulante durante 30 min a 200 °C, después del enfriamiento se retiraron 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 5.

35

Tabla 5:

Receta de plastisol (conforme al Ej. 3)	1	2	3*	4	5	6*	7	8
Shore A	82	n.bb.	72	n.bb.	75	76	77	73

n.bb.: no determinable; pasta fuertemente consolidada; pieza elemental colada producible.

* = conforme a la invención

40

En comparación con las pastas que sólo contienen sustancia plastificante (pastas 1, 2, 3, 4, 8), la pieza elemental colada producida a partir de la pasta 3 conforme a la invención presenta la dureza Shore A más baja y, por consiguiente, es la "más blanda". Es decir, también la eficiencia de los ésteres dipentílicos del ácido furandicarboxílico conformes a la invención en relación con la plastificación de PVC es, de manera sorprendente, la más elevada, como también mayor que la de tereftalato de dibutilo (pasta 8). Esto es sorprendente en la medida en que - de manera similar a la capacidad de gelificación - el efecto plastificante en el caso de ésteres de ácido dicarboxílico aromáticos (p. ej., ortoftalatos, tereftalatos, etc.) aumenta en general con una longitud decreciente de la cadena.

Ejemplo 7: Uso de los ésteres dipentílicos del ácido furandicarboxílico conformes a la invención en un plastisol de PVC para la producción de películas de cubrición para revestimientos de suelos: determinación de la transparencia y del valor de amarilleamiento de las láminas de cubrición transparentes

La producción de las láminas tuvo lugar después de un tiempo de maduración de los plastisoles de 24 horas (a 25 °C). Para la producción de las láminas se ajustó en la rasqueta rotativa de un dispositivo de revestimiento de laboratorio Mathis (fabricante: razón social W. Mathis AG) una ranura de la rasqueta de 1,40 mm. Ésta se controló con una galga de espesores y eventualmente se ajustó. Las pastas producidas se aplicaron mediante rasqueta sobre un papel muy transparente tensado de forma plana en un bastidor (Ultracast Patent: razón social Sappi Ltd.) mediante la rasqueta rotativa del dispositivo de revestimiento de laboratorio Mathis. El plastisol aplicado mediante rasqueta se gelificó entonces durante 2 min en la estufa Mathis a 200 °C. Después del enfriamiento, el grosor de la lámina se determinó con ayuda de un medidor rápido del grosor (KXL047; razón social Mitutoyo) con una precisión de 0,01 mm. El grosor de esta lámina ascendió en el caso de la ranura de la rasqueta indicada en todos los casos a entre 0,95 y 1,05 mm. La medición del grosor se llevó a cabo en tres puntos diferentes de la lámina.

La transparencia es un criterio esencial para la evaluación de la calidad de las 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 lámina de cubrición de PVC sirve también como medida para la compatibilidad de los componentes de la receta utilizados para la producción de la lámina, en particular como medida para evaluar la compatibilidad de la matriz de PVC y del plastificante. Una elevada transparencia (= escasa opacidad) significa, por norma general, una buena compatibilidad. 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. Las mediciones se llevaron a cabo en 3 puntos diferentes de las muestras y se evaluaron automáticamente (valor medio).

El índice de amarilleamiento es otro criterio importante de la calidad. Una coloración amarilla en la capa de cubrición puede conducir a un perjuicio óptico considerable de una decoración de suelos, por lo cual en el caso de la capa de cubrición de PVC se pueden tolerar por norma general sólo muy bajos valores de amarilleamiento. La coloración amarilla puede provocarse, por una parte, por los componentes de la receta (al igual que también por sus productos secundarios y de degradación), por otra parte mediante la degradación (p. ej., termo-oxidativa) durante el proceso de producción y/o durante el uso de la capa de cubrición o bien del revestimiento de suelos.

El índice de amarilleamiento (índice YD 1925) es una medida de la coloración amarilla 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 del color se utilizó una baldosa de referencia blanca. Se ajustaron los siguientes parámetros:

- Tipo de luz: C/2°
- Número de mediciones: 3
- Índice: CIE L*a*b*
- Índice de medición: YD1925

Las mediciones propiamente dichas se llevaron a cabo en 3 puntos diferentes de las muestras. Se sacó la media de los valores de las 3 mediciones. La Tabla 6 muestra los resultados.

Tabla 6: Opacidad e índices de amarilleamiento de láminas de cubrición transparentes

Receta de plastisol (conforme al Ej. 3)	1	2	3*	4	5	6*	7	8
Opacidad [-]	10,2	-	10,6	-	10,4	10,3	10,1	12,1
Índice de amarilleamiento [-]	9,4	-	13,0	-	10,7	10,7	8,8	8,9

*= conforme a la invención

Los Ejemplos 2 y 4 no pudieron determinarse, dado que los plastisoles eran demasiado duros (es decir, inadecuados) como para producir láminas de cubrición. En comparación con las sustancias individuales (1, 3 y 8), la

lámina de cubrición producida a partir de la pasta de DNPFDC (3) conforme a la invención muestra una muy elevada transparencia (escasa opacidad), en particular en comparación con la producida a base de Eastman DBT. Esto es sorprendente en la medida en que – de manera similar a la capacidad de gelificación – la compatibilidad del plastificante con la matriz de PVC (determinante para la transparencia) en el caso de ésteres de ácidos dicarboxílicos aromáticos (p. ej., ortoftalatos, tereftalatos, etc.) aumenta en general con una longitud decreciente de la cadena, dado que al mismo tiempo se reduce la porción no polar. Particularmente notoria es la escasa diferencia con respecto al plastificante estándar DINP (1) que apunta a una compatibilidad extraordinaria del DNPFDC conforme a la invención con la matriz de PVC. El índice de amarilleamiento ligeramente incrementado en el caso de la lámina de cubrición producida a partir de DNPFDC conforme a la invención se ha de atribuir a las materias primas renovables utilizadas para la producción del producto conforme a la invención (azúcares o bien derivados de hidratos de carbono), y se puede fácilmente reducir por parte del experto en la materia mediante una optimización ulterior del procedimiento de preparación o de la elección de un estabilizador optimizado (adicional).

Ejemplo 8 Uso de los ésteres dipentílicos del ácido furandicarboxílico conformes a la invención en un plastisol de PVC para la producción de espumas poliméricas para revestimientos de suelos: fabricación de los plastisoles

En el siguiente ejemplo se presentan mezclas de los ésteres dipentílicos del ácido furandicarboxílico conformes a la invención con otros plastificantes en formulaciones tal como se utilizan, p. ej., para la producción de revestimientos de suelos constituidos en varias capas. Se prepararon pastas con la composición tal como se indica en la siguiente Tabla 7. La producción de las pastas tuvo lugar análogamente al modo de proceder representado en el Ejemplo 3.

20

Tabla 7: Recetas de pastas (todos los datos en partes en masa)

Pastas	1	2	3	4	5	6
Vinnolit MP 6852	100	100	100	100	100	100
Vestinol® 9	59					
DINFDC		54	49	44		
DINT					44	
Hexamoll ® DINCH						44
DNPFDC *		5	10	15	15	15
Unifoam AZ Ultra 7043	3	3	3	3	3	3
Tanda ZnO 1:2 DINP	2	2	2	2	2	2

* = plastificante conforme a la invención

Las sustancias utilizadas se explican más detalladamente en lo que sigue:

- 5 Vinnolit MP 6852: PVC de micro-suspensión (homopolímero) con un valor K (conforme a la norma DIN EN ISO 1628-2) de 68; razón social Vinnolit GmbH & Co KG.

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

Unifoam AZ Ultra 7043: azodicarbonamida; agente propulsor térmicamente activable; razón social Hebron S.A.

- 10 Óxido de zinc: ZnO; catalizador de descomposición para agente propulsor térmico; reduce la temperatura de descomposición propia de la sustancia del agente propulsor; actúa al mismo tiempo también como estabilizador; "Zinkoxid aktiv®"; razón social Lanxess AG. El óxido de zinc se mezcló previamente con una cantidad (parcial) suficiente del plastificante utilizado en cada caso y a continuación se añadió.

DINFDC: éster del ácido diisononilfuranodicarboxílico, producto de laboratorio; preparación análogamente al Ejemplo 1, pero utilizando alcohol isononílico (razón social Evonik Oxeno GmbH)

- 15 DINT: tereftalato de diisononilo; producto de laboratorio; producido conforme al documento WO 2009/095126 A1 a partir de alcohol isononílico (razón social Evonik Oxeno GmbH)

Hexamol ® DINCH: éster del ácido diisononilciclohexanocarboxílico; razón social BASF SE

DNPFDC: 2,5-dicarboxilato de di-n-pentilfurano conforme al Ej. 1.

- 20 **Ejemplo 9 Uso de los ésteres dipentílicos del ácido furandicarboxílico conformes a la invención en un plastisol de PVC para la producción de espumas poliméricas para revestimientos de suelos: determinación de la viscosidad de las pastas**

La determinación de la viscosidad de las pastas tuvo lugar tal como se describe en el Ejemplo 4, los resultados están representados en la Tabla 8.

Receta de plastisol conforme al Ej. 8	1	2*	3*	4*	5*	6*
Viscosidad de cizallamiento a velocidad de cizallamiento = 100/s [Pa*s]	3,1	6,4	6,6	7,1	3,3	2,6
Viscosidad de cizallamiento a velocidad de cizallamiento = 10/s [Pa*s]	2,5	5,3	5,6	6,1	2,6	2,3
Viscosidad de cizallamiento a velocidad de cizallamiento = 1/s [Pa*s]	2,9	5,8	6,2	6,9	2,9	2,9
Viscosidad de cizallamiento a velocidad de cizallamiento = 0,1/s [Pa*s]	4,3	8,1	8,8	10,1	4,2	4,7

* = conforme a la invención

- 25 Los resultados demuestran que, en particular mezclas con plastificantes tales como el tereftalato DINT y con DINCH conducen a viscosidades de pastas bajas y a muy buenas propiedades de tratamiento. Éstas son claramente mejores que para el producto comparativo Vestinol® 9, en particular mediante mezcladura con DINCH se puede ajustar una viscosidad de las pastas muy baja, que también es adecuada para procedimientos de tratamiento que discurren rápidamente (p. ej., en el caso de la aplicación con rasqueta). Estas mezclas reúnen de manera

particularmente ventajosa una buena capacidad de tratamiento, la libertad de ftalatos y una durabilidad particularmente elevada (en relación con la base de materia prima de éster dipentílico del ácido furandicarboxílico conforme a la invención).

5 **Ejemplo 10: Uso de los ésteres dipentílicos del ácido furandicarboxílico de acuerdo con la invención en un plastisol de PVC para la producción de espumas poliméricas para revestimientos de suelos: determinación de las propiedades de gelificación (velocidad de gelificación)**

La determinación de las propiedades de gelificación tuvo lugar tal como se describe en el Ejemplo 5, pero en los plastisoles producidos conforme al Ejemplo 8. Los resultados están representados en la Tabla 9.

Receta de plastisol (conforme al Ej. 8)	1	2*	3*	4*	5*	6*
Alcanzar una viscosidad de plastisol de 1.000 Pa*s a [°C]	83	78	76	74	81	78
Alcanzar una viscosidad de plastisol de 10.000 Pa*s a [°C]	88	82	80	78	97	83
Viscosidad máxima del plastisol [Pa*s]	26.300	32.500	38.300	46.600	23.100	22.600
Temperatura al alcanzar la viscosidad máxima de plastisol [°C]	130	100	90	86	128	125

* = conforme a la invención

- 10 En comparación con el plastificante estándar Vestinol® 9, todas las mezclas de los ésteres del ácido furandicarboxílico conformes a la invención muestran un comportamiento de gelificación claramente mejorado, con una gelificación a temperaturas en parte claramente bajas. Con una concentración creciente de éster conforme a la invención aumenta claramente la velocidad de gelificación y la viscosidad máxima alcanzable o disminuye claramente la temperatura de gelificación. Mediante mezclado del DINCH (que gelifica muy lentamente) (pasta 5)
- 15 con el éster conforme a la invención se ajusta un comportamiento de gelificación que es muy similar al del plastificante estándar Vestinol® 9. Mediante la adición del éster de ácido furandicarboxílico conforme a la invención se mejora con ello claramente la capacidad de tratamiento, en particular se pueden elaborar pastas de este tipo más rápidamente o bien a temperaturas más bajas.

20 **Ejemplo 11 Uso de los ésteres dipentílicos del ácido furandicarboxílico conformes a la invención en un plastisol de PVC para la producción de espumas poliméricas para revestimientos de suelos: determinación del comportamiento de formación de espuma**

- 25 El comportamiento de formación de espuma se determinó con ayuda de un medidor rápido del grosor con idoneidad para mediciones de PVC blando (KXL047, razón social Mitutoyo) con una precisión de 0,01 mm. Para la producción de láminas se ajustó en la rasqueta rotativa de un dispositivo de revestimiento de laboratorio Mathis (tipo: LTE-TS; fabricante: razón social W. Mathis AG) una ranura de la rasqueta de 1 mm. Esto se controló con una galga de espesores y eventualmente se ajustó. Las pastas se aplicaron mediante rasqueta sobre un papel de separación sujeto de forma plana en un bastidor (Warran Release Paper; razón social Sappi Ltd.) mediante la rasqueta rotativa del dispositivo de revestimiento de laboratorio Mathis. Con el fin de poder calcular el porcentaje de formación de espuma, se produjo a 200 °C / tiempo de permanencia de 30 segundos primeramente una lámina gelificada y no
- 30 espumada. El grosor de la lámina (= grosor de partida) de ésta lámina ascendió en el caso de la ranura de la rasqueta indicada, en todos los casos entre 0,74 y 0,77 mm. La medición del grosor se llevó a cabo en tres puntos distintos de la lámina. A continuación, se prepararon asimismo con el o en el dispositivo de laboratorio Mathis, las láminas espumadas (espumas) a tiempos de permanencia en la estufa (60 s, 90 s, 120 s y 150 s). Después del enfriamiento de las espumas, se midieron los espesores asimismo en tres puntos diferentes. El valor medio de los espesores y el grosor de partida se requerían para el cálculo de la expansión. (Ejemplo: (grosor de la espuma – grosor de partida) / grosor de partida * 100% = expansión). Los resultados están representados en la Tabla 10.

Tabla 10: Comportamiento de expansión de las láminas de espuma

Receta de plastisol (conforme al Ej. 8)	1	2*	3*	4*	5*	6*
Expansión tras 60 s a 200°C [%]	22	8	8	8	8	1
Expansión tras 90 s a 200°C [%]	305	299	278	292	285	265
Expansión tras 120 s a 200°C [%]	386	414	407	414	407	393
Expansión tras 150 s a 200°C [%]	407	441	414	427	414	407

* = conforme a la invención

La espumación de las pastas que contienen ésteres del ácido furandicarboxílico conformes a la invención discurre, en comparación con el plastificante estándar Vestinol® 9, claramente de forma más rápida y conduce a alturas de la espuma mayores. Esto es también válido para la mezcla con DINCH y el tereftalato DINT.

5 **Ejemplo 12: Uso de los ésteres dipentílicos del ácido furandicarboxílico conformes a la invención en una mezcla con plastificantes adicionales para la fabricación de lonas: producción de los plastisoles**

10 En lo que sigue se han de aclarar las ventajas de las pastas conformes a la invención con ayuda de pastas de PVC con contenido en carga y pigmento, que se adecúan para la producción de lonas (p. ej. como capa base para impregnación en cadena). En la correspondiente aplicación, la presente receta puede ser adaptada sencillamente a los respectivos requisitos, p. ej., mediante la adición de inductores de la adherencia y/o agentes protectores frente a la llama. La producción de las pastas tuvo lugar análogamente al Ejemplo 3, pero con una receta modificada. Los pesos netos utilizados de los componentes para las distintas pastas se pueden deducir de la siguiente Tabla 11. Todos los datos en partes en masa.

Tabla 11: Recetas de plastisoles

	1	2*	3*	4*	5*	6*
Receta:						
Vestolit P 1430 K70	100	100	100	100	100	100
Vestinol® 9	50					
DINFDC		45	40	35		
DINT					35	
Hexamoll ® DINCH						35
DNPFDC		5	10	15	15	15
Calcilit 6G	15	15	15	15	15	15
Kronos 2220	3	3	3	3	3	3
Drapex 39	3	3	3	3	3	3
Mark BZ 561	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5

* = conforme a la invención

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

Vestolit P 1430 K70: PVC de micro-suspensión de la razón social Vestolit GmbH

DNPFDC: éster dipentílico del ácido furandicarboxílico conforme a la invención conforme al Ej. 1

20 Calcilit 6G: carga; carbonato de calcio

Kronos 2220: pigmento de rutilo razón social Kronos

Mark BZ 561: estabilizador de Ba/Zn, razón social Galata Chemicals

Ejemplo 13 Uso de los ésteres dipentílicos del ácido furandicarboxílico conformes a la invención en una mezcla con plastificantes adicionales para la producción de lonas: determinación de la viscosidad del plastisol

25 La determinación de la viscosidad del plastisol tuvo lugar tal como se describe en el Ejemplo 4, los resultados están representados en la Tabla 12.

30

Tabla 12: Resultados de las mediciones de la viscosidad (perfil de velocidades de cizallamiento)

Receta de plastisol conforme al Ej. 12	1	2*	3*	4*	5*	6*
Viscosidad de cizallamiento a velocidad de cizallamiento = 100/s [Pa*s]	8,9	15	14,9	15,8	9,3	5,7
Viscosidad de cizallamiento a velocidad de cizallamiento = 10/s [Pa*s]	5,1	9	9,1	10,1	5,1	4
Viscosidad de cizallamiento a velocidad de cizallamiento = 1/s [Pa*s]	6,3	9,7	9,9	11,4	6	5,1
Viscosidad de cizallamiento a velocidad de cizallamiento = 0,1/s [Pa*s]	11,7	15,1	15,7	18,5	11,2	9,8

*= conforme a la invención

5 En mezclas con el tereftalato DINT y con DINCH se alcanzan, en comparación con el plastificante estándar Vestinol® 9, viscosidades del plastisol en parte claramente más bajas, por lo tanto, es posible elaborar de forma claramente más rápida estos plastisoles en el tratamiento de aplicación que, por ejemplo, puramente sobre plastisoles basados en Vestinol® 9.

Ejemplo 14 Uso de los ésteres dipentílicos del ácido furandicarboxílico conformes a la invención en una mezcla con plastificantes adicionales para la producción de lonas: determinación del comportamiento de gelificación

10 La determinación de las propiedades de gelificación tuvo lugar tal como se describe en el Ejemplo 5, pero en los plastisoles producidos conforme al Ejemplo 12. Los resultados están representados en la Tabla 13.

Tabla 13: Resultados de los ensayos de gelificación

Receta de plastisol (conforme al Ej. 12)	1	2*	3*	4*	5*	6*
Alcanzar una viscosidad de plastisol de 1.000 Pa*s a [°C]	83	78	75	73	78	76
Alcanzar una viscosidad de plastisol de 10.000 Pa*s a [°C]	88	82	79	77	86	83
Viscosidad máxima del plastisol [Pa*s]	33.900	39.300	44.600	56.600	29.300	26.900
Temperatura al alcanzar la viscosidad máxima de plastisol [°C]	136	126	88	85	132	134

* = conforme a la invención

15 La gelificación tiene lugar en todos los casos de forma claramente más rápida que en el caso del plastificante estándar Vestinol® 9. Con una porción creciente de éster dipentílico del ácido furandicarboxílico conforme a la invención se produce, en particular en combinación con éster diisononílico del ácido furandicarboxílico (muestras 2-4) una aceleración muy intensa del proceso de gelificación tal como se puede reconocer, en particular, en la temperatura a la que se alcanza la viscosidad máxima. En combinación con el tereftalato DINT y con DINCH se alcanzan propiedades de gelificación que siempre son todavía mejores que las del plastificante estándar Vestinol® 9.

20 Ejemplo 15 Uso de los ésteres dipentílicos del ácido furandicarboxílico conformes a la invención en una mezcla con plastificantes adicionales para la producción de lonas: determinación de la eficiencia del plastificante (Shore A)

La producción de las piezas elementales coladas y la medición de la dureza Shore se llevaron a cabo análogamente al modo de proceder descrito en el Ejemplo 6. Los resultados están representados en la Tabla 14.

25 Tabla 14: Recetas de plastisol

Receta de plastisol (conforme al Ej. 12)	1	2*	3*	4*	5*	6*
Shore A	81	78	77	75	78	77

* = conforme a la invención

30 Todas las mezclas alcanzan valores Shore A que se encuentran por debajo del valor para el plastificante estándar Vestinol 9. El efecto plastificante de todas las muestras con contenido en éster pentílico conforme a la invención es, por consiguiente, mayor que el del plastificante estándar. El efecto plastificante aumenta, además, claramente con la concentración de los ésteres pentílicos conformes a la invención. También en mezclas con el tereftalato DINT y con DINCH se alcanzan valores Shore A más bajos que con Vestinol® 9. Por consiguiente, para el experto en la materia se ofrece la posibilidad de reducir claramente la cantidad total de plastificante mediante el uso de los ésteres pentílicos conformes a la invención.

REIVINDICACIONES

1. Uso de ésteres dipentílicos del ácido furandicarboxílico, cuya viscosidad propia a 25°C es como máximo 60 mPa*s, en calidad de plastificantes.
- 5 2. Uso según la reivindicación 1, caracterizado por que el éster dipentílico presenta, además, la siguiente propiedad: su densidad a 20°C asciende como máximo a 1,06 g/cm³.
3. Uso según la reivindicación 1, caracterizado por que el éster dipentílico se utiliza como plastificante para PVC.
4. Uso según una de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado por que el éster dipentílico es un dipentilfurano-2,5-dicarboxilato.
- 10 5. Uso según una de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado por que el dipentilfurano-2,5-dicarboxilato está presente en forma de al menos dos dipentilfurano-2,5-dicarboxilatos isoméricos.
6. Uso según la reivindicación 5, caracterizado por que los dipentilfurano-2,5-dicarboxilatos isoméricos contienen grupos pentilo isoméricos.
7. Uso según la reivindicación 6, caracterizado por que los grupos pentilo isoméricos se eligen del grupo n-pentilo, 2-pentilo, 3-pentilo, 2-metilbutilo, 3-metilbutilo, 3-metilbut-2-ilo, 2-metilbut-2-ilo.
- 15 8. Uso según una de las reivindicaciones 1 a 7, caracterizado por que el éster dipentílico del ácido furanodicarboxílico es parte de una composición de plastificantes, y la composición de plastificantes contiene un plastificante adicional elegido del grupo benzoatos de alquilo, adipatos de dialquilo, ésteres de glicerol, ésteres trialquílicos del ácido cítrico, ésteres trialquílicos del ácido cítrico acilados, melitatos de trialquilo, glicoldibenzoatos, tereftalatos de dialquilo, ftalatos de dialquilo, ésteres dialcanoílicos de la isosorbita, ésteres dialquílicos del ácido 20 1,2-, 1,3- o 1,4-ciclohexanodicarboxílico.
9. Uso según una de las reivindicaciones 1 o 2, en adhesivos, masas para juntas, barnices, pinturas, plastisoles, pastas, cuero artificial, revestimientos de suelos, protección anticorrosiva de los bajos, revestimientos de tejidos, papeles pintados o tintas.
- 25 10. Composición de material sintético que contiene un éster dipentílico del ácido furandicarboxílico, cuya viscosidad propia a 25°C asciende como máximo a 60 mPa*s, como plastificante, caracterizada por que el plastificante está contenido en una cantidad de 5 a 200 partes en masa por cada 100 partes en masa de polímero.
- 30 11. Composición de material sintético según la reivindicación 10, caracterizada por que está contenido al menos un polímero elegido de: poli(cloruro de vinilo) (PVC), poli(cloruro de vinilideno) (PVDC), poli(acrilatos), en particular poli(metacrilato de metilo) (PMMA), poli(metacrilato de alquilo) (PAMA), fluoropolímeros, en particular poli(fluoruro de vinilideno) (PVDF), politetrafluoroetileno (PTFE), poli(acetato de vinilo) (PVAc), poli(alcohol vinílico) (PVA), polivinilacetales, en particular polivinilbutiral (PVB), polímeros de poliestireno, en particular poliestireno (PS), poliestireno expandible (EPS), copolímeros de acrilonitrilo-estireno-acrilato (ASA), estireno-acrilonitrilo (SAN), acrilonitrilo-butadieno-estireno (ABS), copolímero de estireno-anhídrido del ácido maleico (SMA), copolímero de estireno-ácido metacrílico, poliolefinas, en particular polietileno (PE) o polipropileno (PP), poliolefinas termoplásticas (TPO), polietileno-acetato de vinilo (EVA), policarbonatos, poli(tereftalato de etileno) (PET), poli(tereftalato de butileno) (PBT), polioximetileno (POM), poliamida (PA), polietilenglicol (PEG), poliuretano (PU), poliuretano termoplástico (TPU), polisulfuros (PSu), biopolímeros, en particular poli(ácido láctico) (PLA), polihidroxibutiral (PHB), ácido polihidroxivaleriano (PHV), poliésteres, almidón, celulosa y derivados de celulosa, en particular nitrocelulosa (NC), etilcelulosa (EC), acetato de celulosa (CA), acetato/butirato de celulosa (CAB), caucho vulcanizado o siliconas, así como mezclas o copolímeros de los polímeros mencionados o de sus unidades monómeras.
- 35 40 12. Composición de material sintético según una de las reivindicaciones 10 u 11, caracterizada por que al menos uno de los polímeros contenidos es un copolímero de cloruro de vinilo con uno o más monómeros elegidos del grupo que se compone de cloruro de vinilideno, acetato de vinilo, propionato de vinilo, butirato de vinilo, benzoato de vinilo, acrilato de metilo, acrilato de etilo o acrilato de butilo.
- 45 13. Cuerpo moldeado o lámina que contiene una composición de material sintético según una de las reivindicaciones 10 a 12.
- 50 14. Cuerpo moldeado o lámina según la reivindicación 13, en donde la película o el cuerpo moldeado es revestimiento de suelos, un revestimiento de paredes, una manguera, un perfil, un material en rollo para sellado de tejados, una capa impermeable, una envolvente de cable o de alambre, una lona, un estandarte publicitario, cuero artificial, lámina de embalaje, un artículo médico, un juguete, una junta, un bien de equipo.