

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 651 449**

51 Int. Cl.:

**C08G 63/12** (2006.01)

**C08L 67/00** (2006.01)

**C08L 27/06** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **21.02.2014 PCT/IB2014/059160**

87 Fecha y número de publicación internacional: **12.02.2015 WO15019200**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **21.02.2014 E 14708689 (6)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **13.09.2017 EP 3030597**

54 Título: **Composición polimérica con terminación de cadena, uso de la misma y procedimiento de preparación**

30 Prioridad:

**09.08.2013 EP 13179915**

**13.09.2013 EP 13184406**

**02.10.2013 EP 13187147**

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

**26.01.2018**

73 Titular/es:

**SILGAN HOLDINGS INC. (100.0%)**

**4 Landmark Square, Suite 400**

**Stamford, CT 06901, US**

72 Inventor/es:

**KINTSCHER, JUERGEN**

74 Agente/Representante:

**CARPINTERO LÓPEZ, Francisco**

Observaciones :

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

**ES 2 651 449 T3**

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre Concesión de Patentes Europeas).

## DESCRIPCIÓN

Composición polimérica con terminación de cadena, uso de la misma y procedimiento de preparación

5 La invención se refiere a una novedosa composición polimérica con terminación de cadena, que comprende poliésteres terminados en hidroxilo y a un procedimiento para preparar la composición. La invención también se refiere al uso (aplicación) de la composición polimérica con terminación de cadena como un aditivo para una composición polimérica, tal como cloruro de polivinilo (PVC), y al uso (aplicación) de la composición polimérica con terminación de cadena como un plastificante. También se sugieren una composición de resina termoplástica y un compuesto para un cierre.

10 Los polímeros se pueden usar en una amplia variedad de aplicaciones. A menudo, la suavidad y la flexibilidad son propiedades importantes de estas composiciones. Con el fin de conseguir esto se usan comúnmente plastificantes, véase el documento US 4.122.057 (Emery).

15 Las composiciones a base de poliéster y éster alifático y aromático son bien conocidas como plastificantes. Estas composiciones se aplican en diversas aplicaciones, tales como cubiertas de cable y alambre, suelos y muros. Además, los plastificantes se usan ampliamente en dispositivos médicos y aplicaciones de envasado de alimentos. Por ejemplo, se usan en una película adherente así como en juntas obturadoras para tapas en la industria alimentaria.

20 Los ortoésteres de ftalato de uso general, tales como ftalato de di(2-etilhexilo) (DEHP), ftalato de diisononilo (DINP) y ftalato de diisododecilo (DIDP), que se derivan de combustible crudo, son los plastificantes de PVC más comúnmente usados en todo el mundo. Sin embargo, los ortoésteres de ftalato están bajo escrutinio ya que se sospecha que tienen efectos adversos sobre la salud humana. En Europa, estos ftalatos están sujetos a restricciones por la legislación. Especialmente en aplicaciones de envasado de alimentos, los usuarios finales son cada vez más reticentes en aceptar el uso de ftalatos. Por lo tanto, es esencial identificar plastificantes alternativos que respeten el medio ambiente, sean altamente compatibles, tengan un buen rendimiento y sean seguros.

25 En términos de sostenibilidad a largo plazo, el desarrollo de nuevos plastificantes puede considerar los recursos renovables y la biodegradabilidad con el fin de asegurar una eliminación segura al final de la vida útil y una reducción de la huella de carbono.

30 El uso de plastificantes monoméricos comestibles de base biológica, tales como ésteres de glicerol, en particular los monoglicéridos acetilados de ácidos grasos en composiciones de resinas termoplásticas se ha desvelado en la patente de los Estados Unidos 4.426.477 (Riken). No obstante, especialmente los plastificantes monoméricos lipófilos en juntas que están en contacto con productos alimenticios grasos o aceitosos pueden entrar en conflicto con las rigurosas restricciones de migración en áreas tales como Europa, principalmente debido a su bajo peso molecular y alta compatibilidad con productos alimenticios grasos o aceitosos.

35 Otros plastificantes poliméricos conocidos presentan mejoras significativas en comparación con los plastificantes monoméricos en términos de su resistencia a la migración. Ciertos plastificantes poliméricos están autorizados para aplicaciones en contacto con alimentos de acuerdo con el Reglamento 10/2011 de la UE, sin embargo, se aplica una restricción específica de la migración que puede neutralizar las ventajas de plastificantes poliméricos antes mencionadas.

40 La resina polimérica plastificada, tal como PVC, desempeña un papel predominante en el campo de los cierres metálicos al vacío, tales como los cierres de apertura por giro (*Twist-Off*) y de apertura por presión y giro (*Press-On-Twist-Off*). El rendimiento de sellado de estos cierres depende principalmente de las propiedades físicas de la junta de estanqueidad, que se determinan fuertemente por la composición química de los plastificantes usados en la misma. Los criterios de selección esenciales con respecto a la idoneidad de los plastificantes en aplicaciones en contacto con alimentos son propiedades tales como baja volatilidad del plastificante, baja viscosidad de plastisol, compatibilidad de PVC, suavidad y resiliencia de la junta, así como la no toxicidad y alta resistencia a la migración del plastificante.

45 Se conocen oligoésteres de poliglicerol a partir del documento WO 2012/007754 A1, que pueden obtenerse por reacción de poliglicerol con un ácido carboxílico dibásico y un ácido carboxílico monobásico. Los oligoésteres desvelados se pueden usar como un solubilizante.

50 El documento WO 2008/059234 A2 desvela oligoésteres que incluyen anhídrido alqu(en)ilo succínico, un ácido o derivado reactivo del mismo, un poliol y, opcionalmente, residuos esterificados de un ácido graso o un ácido graso monocarboxílico o un derivado reactivo. Estos oligoésteres se usan como tensioactivos, por ejemplo, en aplicaciones de yacimientos petrolíferos como agentes de espumación, inhibidores cinéticos para la formación de hidrato de gas o en fluidos de perforación.

55 El documento EP 1 683 781 A2 desvela ésteres parciales obtenidos por reacción de una mezcla de poliglicerol, ácido poliricinoleico, un ácido carboxílico dibásico o tribásico y un ácido graso. Estos ésteres se usan para la producción de emulsiones y dispersiones.

A partir del documento WO 2000/35297 A1 se conocen poliésteres que se obtienen por reacción de un alcohol, un ácido y un ingrediente monofuncional, tal como alcohol, ácido, cloruro o éster, para la protección terminal. Los poliésteres desvelados se usan en bases de goma (de mascar).

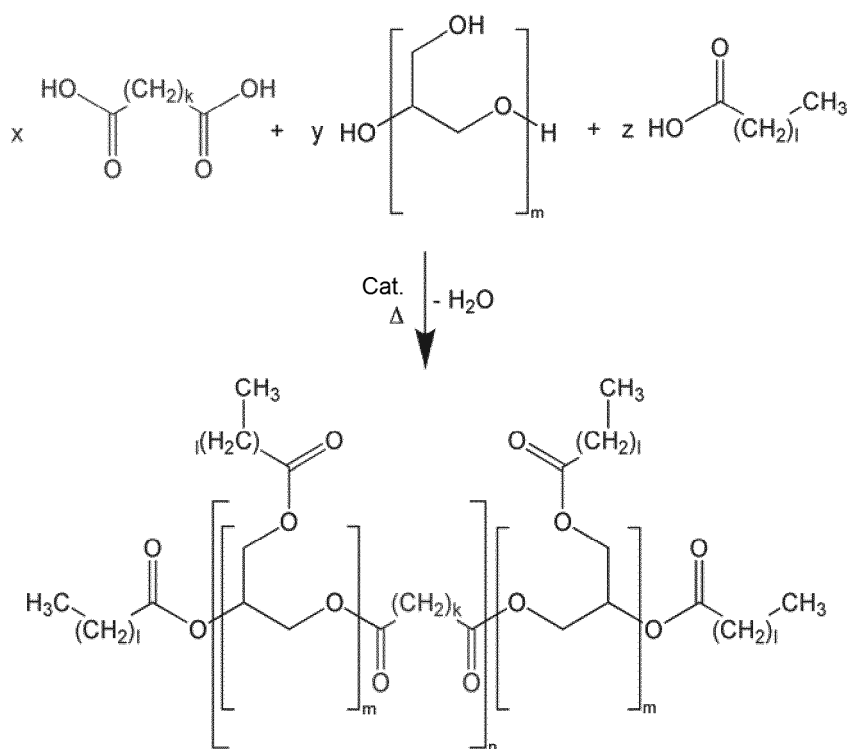
5 El documento US 3.331.802 desvela poliésteres que se pueden usar como un plastificante para PVC. Los poliésteres desvelados se obtienen por reacción de un ácido dibásico, un ácido carboxílico dibásico, un alcohol trihidrico y un glicol.

Los criterios antes mencionados son las **necesidades u objetivos de la invención**. Para resolver los objetivos identificados, la invención proporciona una novedosa composición polimérica con terminación de cadena según la reivindicación 1.

10 La novedosa composición polimérica con terminación de cadena se obtiene por reacción de condensación de relaciones apropiadas de ácido carboxílico dibásico con glicerol o poliglicerol para formar la cadena principal de la composición y reacción de condensación de la cadena principal con ácido carboxílico monobásico como agente de terminación hidroxilo.

15 La reacción se describe por la siguiente ecuación química (1) para la obtención de la novedosa composición polimérica con terminación de cadena. El mecanismo de reacción no limitante para la producción de la composición polimérica con terminación de cadena de la presente invención incluye la reacción de glicerol o poliglicerol con los anhídridos, ésteres o halogenuros de ácidos carboxílicos dibásicos y monobásicos apropiados. También se incluye la reacción de ésteres monocarboxílicos parciales de glicerol o poliglicerol con los anhídridos, ésteres o halogenuros de ácidos carboxílicos dibásicos y monobásicos apropiados.

20 Ecuación química 1:



25 El procedimiento que forma la composición polimérica con terminación de cadena se lleva a cabo por procedimientos conocidos como la técnica anterior e incluye la aplicación de temperaturas de reacción elevadas que oscilan entre aproximadamente 100 y 220 °C, así como el uso no limitativo de catalizadores respectivos, tales como ácido p-toluenosulfónico, oxalato de estaño (II) o titanato de tetrabutilo.

30 En donde x, y y z son las relaciones estequiométricas de ácido carboxílico dibásico (DCA), glicerol o poliglicerol (GPG) y ácido carboxílico monobásico (MCA). k es el número de grupos metileno en el ácido carboxílico dibásico, (k+2) es el número de átomos de carbono en el mismo, m es el grado de polimerización de poliglicerol usado, (m+2) describe la funcionalidad hidroxilo del mismo, l es el número de grupos metileno en el ácido carboxílico monobásico, (l+2) es el número de átomos de carbono en el ácido carboxílico monobásico y n es el grado de polimerización del poliéster formado por glicerol o poliglicerol y el ácido carboxílico dibásico.

## ES 2 651 449 T3

Cuando se usan mezclas de diferentes ácidos carboxílicos monobásicos como agentes de terminación,  $l$  es el valor medio del número de grupos metileno y  $(1+2)$  es el valor medio del número de átomos de carbono en los ácidos carboxílicos monobásicos. En este caso,  $l$  se determina por

$$l = (z_1 * l_1 + z_2 * l_2 + \dots + z_i * l_i) / z,$$

5 donde  $z_1$  es el coeficiente estequiométrico del primer ácido carboxílico monobásico,  $l_1$  es el número de grupos metileno del primer ácido carboxílico monobásico,  $z_2$  es el coeficiente estequiométrico del segundo ácido carboxílico monobásico,  $l_2$  es el número de grupos metileno del segundo ácido carboxílico monobásico y  $z$  es la suma de los coeficientes estequiométricos ( $z_1 + z_2 + \dots + z_i$ ).

10 En la ecuación anterior, para la determinación de  $l$  ( $l$  minúscula) se pueden usar hasta 2 o  $i > 2$  ácidos carboxílicos monobásicos diferentes.

15 La estructura mostrada en la ecuación química 1 está simplificada al ser  $l$  un número entero. No se puede visualizar un valor medio de número no entero de  $l$  en la ecuación química, pero se puede crear un número racional cuando se usan combinaciones de ácidos carboxílicos monobásicos de diferentes longitudes de cadena y por lo tanto diferentes valores de  $l$  de número entero. En dicho caso,  $l_1$ ,  $l_2$  y otros participan de acuerdo con sus proporciones  $z_1$ ,  $z_2$  y otras en la ecuación química.

La composición polimérica con terminación de cadena obtenida de acuerdo con la ecuación química 1 se caracteriza por una estructura de poliéster, que comprende glicerol o poliglicerol y unidades de ácido carboxílico dibásico de  $C_4$  a  $C_{12}$  unidas por enlaces éster. En grupos hidroxilo libres restantes de la cadena principal, el agente de terminación (es decir, ácido carboxílico monobásico de  $C_2$  a  $C_{22}$ ) se une por medio de enlaces éster.

20 El ácido carboxílico dibásico contiene de 4 a 12 ( $k$  de 2 a 10) átomos de carbono, preferentemente 4 a 10 ( $k$  de 2 a 8) átomos de carbono, más preferentemente un número par de átomos de carbono, entre e incluyendo 4 y 10. Los mejores resultados se obtienen si se usa el ácido adípico, ácido sebácico y sus mezclas.

25 El glicerol ( $m$  es igual a 1) se puede usar como poliol. También es adecuado el poliglicerol con un grado medio de polimerización de 1 a 4. Se obtienen excelentes propiedades de la composición polimérica si el grado medio de polimerización de poliglicerol es de 1 a 3 o de 2 a 3.

30 Los grupos hidroxilo libres restantes de la cadena principal se terminan mediante el agente de terminación, que comprende ácido carboxílico monobásico de  $C_2$  a  $C_{22}$ , preferentemente ácidos carboxílicos monobásicos que tienen un número par de átomos de carbono, más preferentemente que comprenden ácido carboxílico monobásico de  $C_2$  a  $C_{14}$ . Además, los grupos hidroxilo libres pueden ser terminados por un agente de terminación que comprende el mismo ácido carboxílico monobásico de  $C_2$  a  $C_8$  o al menos dos ácidos carboxílicos monobásicos de  $C_2$  a  $C_{22}$  diferentes. Se obtienen excelentes resultados usando al menos un ácido carboxílico monobásico de  $C_6$  a  $C_{14}$  y ácido carboxílico monobásico  $C_2$ . Además, el agente de terminación puede comprender al menos dos ácidos carboxílicos monobásicos de  $C_2$  a  $C_{12}$  diferentes o preferentemente, por lo menos, un ácido carboxílico monobásico de  $C_8$  a  $C_{12}$  y  $C_2$ . Los agentes de terminación especialmente útiles comprenden ácido acético, ácido caproico, ácido caprílico, ácido cáprico, ácido láurico y ácido mirístico, y combinaciones de los mismos. También se puede usar como agente de terminación ácido carboxílico monobásico de  $C_6$  a  $C_{12}$ , más preferentemente ácido carboxílico monobásico que tiene un número par de átomos de carbono entre y que incluye  $C_6$  y  $C_{12}$ .

40 Una propiedad característica importante de la composición polimérica con terminación de cadena es un valor de equilibrio hidrófilo-lipófilo (HLB) de 4,5 hasta e incluyendo 7,5. Preferentemente, el valor de HLB es de 5 hasta e incluyendo 7. Se reciben mejores resultados para valores de HLB entre e incluyendo 5 y 6,5. Los valores de HLB se determinan de acuerdo con Griffin usando la siguiente fórmula...

$$HLB = 20 * M_0 / M$$

en donde  $M_0$  es la masa molar de la suma de átomos de oxígeno en la composición objetivo y  $M$  es la masa molar total de la composición objetivo.

45 De acuerdo con la ecuación química 1, la composición objetivo se define por la relación estequiométrica  $x$ :  $y$ :  $z$  del ácido carboxílico dibásico, glicerol o poliglicerol y el ácido carboxílico monobásico. Preferentemente, los poliésteres obtenidos según la presente invención prácticamente no contienen grupos carboxilo o grupos hidroxilo libres, por ello tienen índices de hidroxilo y ácido bajos. Por lo tanto,  $x$ ,  $y$  y  $z$  se eligen de manera que la suma de los grupos carboxílicos y la suma de los grupos hidroxilo sean iguales, es decir

50 
$$y * (m+2) = 2 * x + z$$

donde  $y * (m+2)$  es la suma de grupos hidroxilo de la fracción de glicerol o poliglicerol y  $2 * x + z$  es la suma de los grupos carboxílicos del ácido carboxílico dibásico y la fracción de ácido carboxílico monobásico.

## ES 2 651 449 T3

De acuerdo con la ecuación química 1, la cadena principal de poliéster se forma en las condiciones  $x = n$   $y = n + 1$ . Dadas estas condiciones previas, el número de los grupos carboxílicos en el ácido carboxílico monobásico es

$$z = (n + 1) (m + 2) - 2n$$

5 En consecuencia, la relación estequiométrica  $x : y : z$  del ácido carboxílico dibásico, glicerol o poliglicerol y el ácido carboxílico monobásico es

$$x : y : z = n : (n+1) : ((n+1) (m+2) - 2n)$$

en donde

$n$  es un número positivo hasta y que incluye 5, preferentemente un número entero de 1 a 5

$m$  es un número racional entre y que incluye 1 y 4.

10 Si se usan dos o más ácidos carboxílicos monobásicos diferentes (MCA1, MCA2, ... MCAi),  $z$  es la suma de los coeficientes estequiométricos respectivos ( $z_1, z_2, \dots z_i$ ).

Es posible llevar a cabo la poliesterificación de los materiales de partida en un procedimiento de una etapa o en un procedimiento de dos etapas. En un procedimiento de una etapa, los materiales de partida ácido dibásico, glicerol o poliglicerol y ácido carboxílico monobásico se entremezclan y se dejan reaccionar simultáneamente. En el procedimiento de dos etapas, la fracción de ácido carboxílico monobásico se esterifica con glicerol o poliglicerol formando un éster parcial que tiene grupos hidroxilo libres que, en una etapa posterior de la reacción, se transforman con el ácido carboxílico dibásico en un poliéster. Como alternativa, la fracción de ácido carboxílico dibásico se esterifica con glicerol o poliglicerol formando primero la cadena principal del poliéster y, en una segunda etapa, los grupos hidroxilo libres de la cadena principal se transforman con el ácido carboxílico monobásico en un poliéster. El último tipo de poliesterificación es particularmente preferido, si los ácidos carboxílicos monobásicos volátiles, tales como el ácido acético, ácido propiónico o ácido butírico, son difíciles de incorporar en el poliéster diana. En tales casos, es aconsejable hacer uso del anhídrido o halogenuro respectivo del ácido carboxílico monobásico que, debido a su alta reactividad, se puede emplear fácilmente a una temperatura de reacción significativamente más baja.

25 Las composiciones poliméricas con terminación de cadena (de la invención reivindicada) son novedosas y proporcionan propiedades únicas. Esto es una consecuencia de la combinación particular de reactivos y proporciones a las que se emplean.

Las propiedades clave a conseguir son bajas viscosidades de plastificante y plastisol, buena compatibilidad de PVC y alta resistencia a la migración del plastificante en medios lipófilos, tales como productos alimenticios grasos y aceitosos. Al mismo tiempo, los reactivos deberán seleccionarse de tal manera que no se esperen riesgos adversos para los seres humanos.

30 La viscosidad del plastificante y del plastisol es consecuencia del peso molecular de la composición polimérica con terminación de cadena. Esta propiedad se determina principalmente por el grado de polimerización  $n$  de la cadena principal de la composición polimérica con terminación de cadena así como el grado de polimerización  $m$  del componente de glicerol o poliglicerol GPG, la longitud de la cadena ( $k + 2$ ) del ácido carboxílico dibásico DCA y la longitud de la cadena ( $1 + 2$ ) del ácido carboxílico monobásico MCA de terminación de cadena.

35 La compatibilidad del PVC se refleja por la suavidad y las propiedades de tracción de una composición de resina termoplástica preparada a partir de una resina de PVC termoplástico y de la composición polimérica con terminación de cadena. Esta propiedad depende principalmente de la polaridad (valor HLB) de la composición polimérica con terminación de cadena y es ajustable mediante la selección del ácido carboxílico monobásico.

40 La resistencia a la migración del plastificante es una consecuencia del peso molecular y la polaridad (valor HLB) de la composición polimérica con terminación de cadena. Esta propiedad se determina principalmente por el grado de polimerización  $n$  de la propia composición polimérica con terminación de cadena así como el grado de polimerización  $m$  del componente de glicerol o poliglicerol GPG, la longitud de la cadena ( $k + 2$ ) del ácido carboxílico dibásico DCA y la longitud de la cadena ( $1 + 2$ ) del ácido carboxílico monobásico MCA de terminación de cadena.

45 Un equilibrio ventajoso entre (al menos) las propiedades en conflicto, viscosidad de plastisol, compatibilidad de PVC (Shore A, tracción) y la resistencia a la migración se puede adaptar mediante la selección apropiada de los parámetros  $m, n, k$  y  $l$  para conseguir el rendimiento global óptimo para la aplicación deseada.

50 Dependiendo de la extensión del uso de fuentes de materia prima renovable, el contenido de base biológica de la composición polimérica con terminación de cadena puede alcanzar hasta el 100 %.

Una gran variabilidad en la selección de los reactantes DCA, GPG y MCA permite ajustar las propiedades del material y el rendimiento del material. Los reactantes DCA, GPG y MCA usados para la preparación de la composición polimérica con terminación de cadena se pueden seleccionar de manera que se sabe que ya están

presentes en aditivos de alimentos autorizados o en productos alimenticios. Así, cuando se usa la composición polimérica con terminación de cadena resultante como aditivo en el envasado de alimentos, no se esperan riesgos adversos para la salud humana.

La seguridad y la sostenibilidad son efectos adicionales, logrados por la composición reivindicada.

5 La composición polimérica con terminación de cadena tiene pesos moleculares medios, dependiendo de los grados de polimerización m y n, y del número de átomos de carbono en el ácido carboxílico monobásico y dibásico k y l de aproximadamente 500 amu a 10000 amu, se obtienen las mejores propiedades si el promedio del peso molecular es de aproximadamente 750 amu a 1500 amu. Naturalmente, los pesos moleculares son pesos moleculares promedios y pueden variar considerablemente dentro de la distribución de los compuestos obtenidos.

10 La composición reivindicada tiene una viscosidad a 20 °C de aproximadamente 200 m Pa s a 2500 m Pa s.

En caso de que cualquiera de los compuestos (ácido carboxílico dibásico, glicerol o poliglicerol, o ácido carboxílico monobásico) se usen puramente para el inicio de la síntesis de la composición polimérica, la variable k, m o l respectiva es un número entero.

15 Si se usan las mezclas de los compuestos (ácidos carboxílicos dibásicos, glicerol o poligliceroles, o ácidos carboxílicos monobásicos) para el inicio de la síntesis de la composición polimérica, la respectiva variable k, m o l es un número racional, donde k y l representan el número medio de grupos metileno en la mezcla y m representa el grado medio de polimerización del poliglicerol usado.

Un procedimiento para la preparación de la composición polimérica con terminación de cadena comprende varias etapas.

20 Una etapa es mezclar glicerol o poliglicerol y ácido carboxílico dibásico que tiene de 4 a 12 átomos de carbono como dos monómeros y un agente de terminación que comprende ácido carboxílico monobásico que tiene de 2 a 22 átomos de carbono, para terminar grupos hidroxilo libres. Esto proporciona la composición polimérica con terminación de cadena objetivo como poliéster.

25 La composición polimérica objetivo tiene un valor de equilibrio hidrófilo-lipófilo (HLB) que oscila entre 4,5 y 7,5, determinado según el procedimiento de Griffin de acuerdo con la convención

$$HLB = 20 * (M_o/M).$$

En la misma, Mo es la masa molar de la suma de átomos de oxígeno en la composición objetivo y M es la masa molar total de la composición objetivo.

30 La composición polimérica con terminación de cadena es fácilmente procesable con resinas poliméricas, donde la invención tiene, en una invención adicional, menos del 50 % en peso y actúa como plastificante. Se puede añadir otro plastificante a la composición, que comprende una resina polimérica y la novedosa composición polimérica como primer plastificante, donde el primer plastificante tiene más de 30 % en peso de la cantidad total del primer y segundo plastificante. Además, se puede añadir un estabilizador térmico a las composiciones con uno o dos plastificantes.

35 La invención es preferentemente procesable con resinas poliméricas, tales como PVC.

La composición polimérica con terminación de cadena se puede usar como plastificante. Una resina polimérica usada con la composición polimérica con terminación de cadena puede ser PVC, mejorando las propiedades físicas de la resina polimérica y, al mismo tiempo, mostrando propiedades de migración superiores a fases lipófilas, tales como alimentos grasos.

40 Debido a ello y a la naturaleza de tipo alimenticio de los componentes de la composición, la composición polimérica con terminación de cadena está predestinada para el uso en juntas de estanqueidad de PVC polimérico para aplicaciones de industria de envasado de alimentos, especialmente para alimentos grasos.

Las juntas de estanqueidad muestran propiedades superiores si la composición polimérica con terminación de cadena (el plastificante) tiene de 30 a 45 % en peso.

45 Las juntas de estanqueidad también muestran propiedades superiores si las juntas de estanqueidad tienen de 45 a 65 % en peso de PVC de la masa total del compuesto. Se desvela cualquier combinación de estos dos intervalos siempre que no excedan del 100 % en peso. Para completar finalmente el 100 % en peso, se añaden estabilizadores, pigmentos y aditivos adicionales hasta no más del 10 % en peso, como es común en este campo.

50 Los resultados aún aceptables se obtienen en una especificación de rango más amplio si los compuestos de junta de estanqueidad tienen menos del 40 % en peso de la composición polimérica con terminación de cadena o, por lo menos, 60 % en peso de PVC.

También se desvela cualquier combinación de estos dos intervalos más amplios.

El valor de ácido de las composiciones poliméricas con terminación de cadena reivindicadas es preferentemente inferior a 100, más preferentemente inferior a 50 e incluso más preferentemente inferior a 10.

5 El valor de hidroxilo de las composiciones poliméricas con terminación de cadena reivindicadas es preferentemente inferior a 50 y más preferentemente inferior a 10.

Los **ejemplos** explican y detallan la invención tal como se reivindica.

Tabla 1:

Sustancias de partida (monómeros), relaciones estequiométricas y cantidades usadas para la preparación de composiciones poliméricas con terminación de cadena obtenidas mediante procedimientos de preparación generales A a F, explicados más adelante.

Ejemplo	Procedimiento	Código	Estructura principal		Terminador		Relación estequiométrica						DCA [mol]
			DCA (k+2)	GPG m	MCA1 (1+2)	MCA2 (1+2)	DCA X	GPG y	MCA z	MCA1 z1	MCA2 z2	w	
I	A	418	4	1	8		1	2	4		4		0,2
II	B	418/2_50	4	1	8	2	1	2	4		2	2	0,2
III	A	618	6	1	8		1	2	4		4		0,2
IIIb	C	618	6	1	8		1	2	4		4		0,2
IIIc	E	618	6	1	8		1	2	4		4		0,2
IV	B	6112/2_50	6	1	12	2	1	2	4		2	2	0,2
V	A	618	6	1	8		3	4	6		6		0,1
VI	B	618/2_50	6	1	8	2	1	2	4		2	2	0,15
VIb	D	618/2_50	6	1	8	2	1	2	4		2	2	0,15
VIc	F	618/2_50	6	1	8	2	1	2	4		2	2	0,15
VII	B	618/2_50	6	1	8	2	2	3	5		2,5	2,5	0,15
VIII	A	918	9	1	8		1	2	4		4		0,15
IX	A	1018	10	1	8		1	2	4		4		0,15
X	A	1018	10	1	8		3	4	6		6		0,1
XI	B	1018/2_50	10	1	8	2	1	2	4		2	2	0,2
XII	D	1012	10	1	0	2	1	2	4		0	4	0,25
XIII	D	1212	12	1	0	2	1	2	4		0	4	0,25
XIV	A	628	6	2	8		1	2	6		6		0,1
XV	B	6212/2_33	6	2	12	2	1	2	6		2	4	0,1
XVI	B	10212/2_33	10	2	12	2	1	2	6		2	4	0,1
XVII	B	438/2_50	4	3	8	2	1	2	8		4	4	0,15
XVIII	B	638/2_50	6	3	8	2	1	2	8		4	4	0,1
XVI11 b	D	638/2_50	6	3	8	2	1	2	8		4	4	0,1
XVIIc	F	638/2_50	6	3	8	2	1	2	8		4	4	0,1
XIX	B	6312/2_40	6	3	12	2	1	2	8		3,2	4,8	0,1



(continuación)

Sustancias de partida (monómeros), relaciones estequiométricas y cantidades usadas para la preparación de composiciones poliméricas con terminación de cadena obtenidas mediante procedimientos de preparación generales A a F, explicados más adelante.

Ejemplo	Procedimiento	Código	Estructura principal		Terminador				Relación estequiométrica				DCA [mol]
			DCA	GPG	MCA1	MCA2	DCA	GPG	MCA	MCA1	MCA2	MCA2	
XX	B	10312/2_33	(k+2)	m	(1+2)	(1+2)	X	y	z	z1	z2	w	0,1
			10	3	12	2	1	2	8	2,7	5,3		

El código define el ejemplo respectivo  
 DCA ácido carboxílico dibásico  
 k+2 número de átomos de carbono de DCA  
 GPG glicerol o poliglicerol  
 m grado de polimerización de poliglicerol  
 MCA ácido carboxílico monobásico  
 (1+2) número de átomos de carbono de MCA  
 Z = Z1 + Z2

Tabla 2:

<b>Propiedades</b> de las composiciones poliméricas con terminación de cadena de la Tabla 1.							
<b>Ejemplo</b>	<b>Código</b>	<b>n</b>	<b>Valor de saponificación</b>	<b>Valor de ácido</b>	<b>Valor de hidroxilo</b>	<b>Viscosidad</b>	<b>HLB</b>
I	418	1	435,1	28,2	28,5	193	5,0
II	418/2_50	1	559,8	9,6	10,0	514	6,4
III	618	1	417,4	17,8	31,9	214	4,8
IIb	618	1	426,7	3,1	27,5	251	4,8
IIIc	618	1	417,0	3,7	22,6	194	4,8
IV	6112/2_50	1	459,4	8,45	14,3	435	5,2
V	618	3	462,2	19,8	29,0	1400	5,3
VI	618/2_50	1	520,9	13,6	52,9	658	6,1
VIb	618/2_50	1	533,7	1,6	0,0	291	6,1
VIc	618/2_50	1	529,7	1,7	0,0	292	6,1
VII	618/2_50	2	547,6	28,2	10,3	1560	6,3
VIII	918	1	391,7	16,7	28,3	277	4,6
IX	1018	1	387,4	16,5	30,9	253	4,5
X	1018	3	414,1	17,5	27,5	1872	4,7
XI	1018/2_50	1	487,1	6,8	8,0	438	5,6
XII	1012	1	640,9	7,2	0,2	800	7,4
XIII	1212	1	610,5	14,4	1	1000	7,0
XIV	628	1	365,8	19,4	28,6	419	4,8
XV	6212/2_33	1	478,1	41,4	1	420	5,9
XVI	10212/2_33	1	446,6	38,1	1	660	5,6
XVII	438/2_50	1	457,7	55,1	20,7	830	6,2
XVIII	638/2_50	1	453,1	21,3	1	930	6,1
XVIIIb	638/2_50	1	444,9	7,2	1	500	6,1
XVIIIc	638/2_50	1	465,2	1,5	0,0	1187	6,1
XIX	6312/2_40	1	433,9	37,6	1,1	510	5,6
XX	10312/2_33	1	390,0	24,7	36,0	2230	5,6

El código define el ejemplo respectivo (como en la tabla 1)  
n número entero de 1 a 5  
Resistencia a la viscosidad de la composición polimérica en respuesta al esfuerzo cortante a 20 °C, expresada en m Pa s, medida de acuerdo con DIN 53019  
El valor de saponificación representa la masa (en mg) de hidróxido potásico (KOH) requerida para saponificar 1 g de un éster, medido de acuerdo con DIN 53401  
Masa de valor de ácido de hidróxido potásico (KOH) en mg que se requiere para neutralizar 1 g de sustancia química. Es una medida de la cantidad de grupos ácido carboxílico libre en un compuesto químico o en una mezcla de compuestos medida de acuerdo con DIN EN ISO 2114  
Medida del valor de hidroxilo del contenido de grupos hidroxilo libres en un compuesto, típicamente un éster natural o sintético. Este valor es una medida útil del grado de esterificación en síntesis de éster, medida de acuerdo con DIN 53240

El valor de HLB se determina de acuerdo con el procedimiento de Griffin  $HLB = 20 * (M_o / M)$ , en donde  $M_o$  es la masa molar de la suma de átomos de oxígeno en la composición objetivo y  $M$  es la masa molar total de la composición objetivo.

El valor de ácido y el valor de hidroxilo de las composiciones poliméricas con terminación de cadena es inferior a 100.

**Tabla 3 (siguiente página):**

5 Propiedades de composiciones de **resina termoplástica** preparadas con composiciones poliméricas con terminación de cadena de los ejemplos I a XIX (no para las Columnas "viscosidad de plastisol" y "HLB").

Propiedades de composiciones de resina termoplástica comparativa preparadas con composiciones monoméricas comercialmente disponibles (ésteres de glicerol de ácidos carboxílicos monobásicos) REF\_A A REF\_D, que representan

REF\_ A Unimoll AGF RT (monoglicérido acetilado de ácidos grasos, Lanxess)

10 REF\_ B Acetem 95 CO (monoglicérido acetilado de ácidos grasos, Danisco)

REF\_ C Softenol 3107 (gliceroltriheptanoato, Unichema)

REF\_ D Edenol 1215 (plastificante polimérico convencional de Emery).

15 La propiedad "Viscosidad de Plastisol" de composiciones de resinas termoplásticas fluidas (plastisol) preparadas con composiciones poliméricas con terminación de cadena de los ejemplos I a XIX anteriores se muestran únicamente en la columna "Viscosidad de Plastisol". Esta columna de "Viscosidad de Plastisol" no proporciona propiedades de las composiciones de resina termoplástica.

La propiedad "HLB" de las composiciones poliméricas con terminación de cadena de los ejemplos I a XIX anteriores usados para el ejemplo de esta tabla se muestran únicamente en la columna "HLB" y sirven como referencia para la tabla 1.

Ejemplo	Código	n	Shore A	Resistencia a tracción	Alargamiento	Migración	Viscosidad de Plastisol	HLB
REF_A	0112/2_33	0	79	13,9	323	20,0	440	5,4
REF_B	01818/2_33	0	79	13,4	327	20,0	510	5,4
REF_C	017	0	77	11,1	298	19,5	400	4,5
REF_D	1215		83	14,7	270	0,8	12120	5,4
I	418	1	92	11,4	329	11,8	1660	5,0
II	418/2_50	1	85	17,2	272	0,7	7000	6,4
III	618	1	88	12,6	517	9,0	2040	4,8
IIIb	618	1	86	13,9	513	6,5	2360	4,8
IIIc	618	1	85	15,1	507	7,1	1760	4,8
IV	6112/2_50	1	89	13,0	229	8,0	3900	5,2
V	618	3	89	6,5	106	3,2	13600	5,3
VI	618/2_50	1	87	16,3	288	1,4	8870	6,1
VIb	618/2_50	1	82	16,0	324	1,5	3200	6,1
VIc	618/2_50	1	81	15,9	309	1,2	3000	6,1
VII	618/2_50	2	82	9,9	162	0,8	16700	6,3
VIII	918	1	87	13,6	276	8,2	4920	4,6
IX	1018	1	87	12,5	468	9,4	4680	4,5
X	1018	3	87	7,9	277	4,7	29700	4,7
XI	1018/2_50	1	81	14,7	241	1,2	6300	5,6

(continuación)

Ejemplo	Código	n	Shore A	Resistencia a tracción	Alargamiento	Migración	Viscosidad de Plastisol	HLB
XII	1012	1	83	12,7	217	0,2	9600	7,4
XIII	1212	1	82	13,9	257	0,2	7470	7,0
XIV	628	1	94	7,9	108	12,5	4900	4,8
XV	6212/2_33	1	91	12,9	199	1,3	6700	5,9
XVI	10212/2_33	1	86	16,2	293	1,6	13000	5,6
XVII	438/2_50	1	96	10,9	169	0,6	4680	6,2
XVIII	638/2_50	1	90	15,5	277	1,4	7200	6,1
XVIIIb	638/2_50	1	87	13,2	253	1,7	8600	6,1
XVIIIc	638/2_50	1	87	14,3	252	1,5	7400	6,1
XIX	6312/2_40	1	96	10,6	159	4,1	7200	5,6
XX	10312/2_33	1	96	10,0	137	2,8	11800	5,6

Shore A la dureza Shore A es la dureza relativa de la composición de resina termoplástica determinada con un durómetro Shore A, medida de acuerdo con DIN EN ISO 868

Resistencia a tracción fuerza requerida para tirar de la composición de resina termoplástica hasta un punto en el que se rompe, expresada como N/mm<sup>2</sup>, medida de acuerdo con DIN 53455

Alargamiento tensión sobre la composición de resina termoplástica cuando se rompe, expresado en tanto por ciento, medido de acuerdo con DIN 53455

Migración simulación de migración global donde la composición de resina termoplástica se pone en contacto con isooctano a una temperatura de 20 °C durante 2 días, expresado como mg/cm<sup>2</sup>

Viscosidad de Plastisol medida de la resistencia de la composición de resina termoplástica fluida (plastisol) a esfuerzo cortante a 40 °C expresada como m Pa s, medida de acuerdo con DIN53019, pero no siendo válida para la composición de resina termoplástica

El valor de HLB se determina de acuerdo con el procedimiento de Griffin  $HLB = 20 * (M_o / M)$ , en donde  $M_o$  es la masa molar de la suma de átomos de oxígeno en la composición objetivo y M es la masa molar total de la composición objetivo.

## 5 Procedimiento del Preparación A:

### Preparación de los Ejemplos I, III, V, VIII, IX, X y XIV.

$$w * x \text{ mol DCA}-(k+2),$$

$$w * y \text{ mol GPG}-(m),$$

10  $w * z1$  mol MCA-(1+2) y 0,25 g de monohidrato de ácido p-toluenosulfónico se añaden a un matraz de fondo redondo de 250 ml. El matraz está diseñado para ser calentado y es suficientemente fuerte para exponerse a vacío. Un matraz de vidrio estándar es suficiente para esta tarea.

El matraz está equipado con un termómetro y una barra de agitación magnética, que se impulsa desde abajo.

Se agita la mezcla continuamente tras añadir los componentes usando la barra de agitación magnética.

15 Se aplica al matraz un vacío de 500 mbar (50 kPa) y se calienta la mezcla mediante un calentador (dispositivo de calentamiento) a una temperatura de 100 °C.

Dependiendo del progreso de la reacción se aumenta la temperatura hasta 120 °C y se reduce la presión continuamente a 50 mbar (5 kPa) para eliminar el agua que se forma durante el procedimiento de reacción.

Se proporciona una etapa de destilación hasta que no se observa más evaporación del agua (típicamente durante 2 a 4 horas).

20 El producto de la composición polimérica con terminación de cadena se obtiene en forma de un líquido amarillo con un rendimiento prácticamente del 100 %.

Este producto bruto resultante se caracteriza en sus propiedades sin purificación.

**Procedimiento del Preparación B:**

**Preparación de los Ejemplos II, IV, VI, VII, XI, XV, XVI, XVII, XVIII, XIX y XX.**

$$w^* \text{ x mol DCA-(k+2),}$$

5

$$w^* \text{ y mol GPG-(m),}$$

$w^* \geq 1$  mol MCA-(1+2) y 0,25 g de monohidrato de ácido p-toluenosulfónico se añaden a un matraz de fondo redondo de 250 ml. El matraz está diseñado para ser calentado y es suficientemente fuerte para exponerse a vacío. Un matraz de vidrio estándar es suficiente para esta tarea.

10

El matraz está equipado con un termómetro y una barra de agitación magnética, que se impulsa desde abajo. La mezcla se agita continuamente tras añadir los componentes usando la barra de agitación magnética.

Se aplica al matraz un vacío de 500 mbar (50 kPa) y se calienta la mezcla mediante un calentador (dispositivo de calentamiento) a una temperatura de 100 °C.

Dependiendo del progreso de la reacción, se aumenta la temperatura hasta 120 °C y se reduce la presión continuamente a 50 mbar (5 kPa) para eliminar el agua que se forma durante el procedimiento de reacción.

15

Se proporciona una etapa de destilación hasta que no se observa más evaporación del agua (típicamente durante 2 a 4 horas).

El calentador se apaga y se deja enfriar la mezcla hasta una temperatura de 100 °C.

El vacío se libera después de esto o de la etapa anterior. La mezcla permanece en el matraz. Un embudo de goteo se une al mismo.

20

A través del embudo de goteo se añade lentamente  $1,1 \times z_2$  mol de anhídrido de ácido acético a la mezcla enfriada de manera que la temperatura de reacción permanezca entre 100 °C y 120 °C. Después de que se complete la adición, se mantiene la temperatura entre 100 °C y 120 °C durante 2 horas adicionales mediante el calentador.

25

Para eliminar el exceso de anhídrido de ácido acético y ácido acético de la mezcla, se aplica de nuevo un vacío de 500 mbar (50 kPa) al matraz con la mezcla. La presión se reduce continuamente hasta 50 mbar (5 kPa) hasta que no se observa ninguna evaporación adicional del ácido acético.

El producto de la composición polimérica con terminación de cadena se obtiene en forma de un líquido amarillo con un rendimiento prácticamente del 100 %.

Este producto bruto resultante se caracteriza en sus propiedades sin purificación.

**Procedimiento del Preparación C:**

## 30

**Preparación de los Ejemplos IIIb.**

$$w^* \text{ x mol DCA-(k+2),}$$

$$w^* \text{ y mol GPG-(m),}$$

35

$w^* \geq 1$  mol MCA-(1+2) y 0,2 g de oxalato estañoso (oxalato de estaño (II)) se añaden a un matraz de fondo redondo de 250 ml. El matraz está diseñado para ser calentado y es suficientemente fuerte para exponerse a vacío. Un matraz de vidrio estándar es suficiente para esta tarea.

El matraz está equipado con un termómetro y una barra de agitación magnética, que se impulsa desde abajo.

Se agita la mezcla continuamente tras añadir los componentes usando la barra de agitación magnética.

Se aplica al matraz un vacío de 500 mbar (50 kPa) y se calienta la mezcla a una temperatura de 160 °C con agitación continua. Se destila la mezcla durante 6 horas.

40

Dependiendo del progreso de la reacción, se aumenta la temperatura hasta 180 °C y se reduce la presión continuamente a 50 mbar (5 kPa) para eliminar el agua que se forma durante el procedimiento de reacción.

Se proporciona una etapa de destilación hasta que no se observa más evaporación del agua (típicamente durante 4 a 6 horas).

El producto de la composición polimérica con terminación de cadena se obtiene en forma de un líquido amarillo con un rendimiento prácticamente del 100 %.

Este producto bruto resultante se caracteriza en sus propiedades sin purificación.

**Procedimiento del Preparación D:**

5 **Preparación de los Ejemplos VIb, XII, XIII y XVIIIb.**

$$w^* \text{ x mol DCA-(k+2),}$$

$$w^* \text{ y mol GPG-(m),}$$

10  $w^* \text{ z1 mol MCA-(1+2)}$  y 0,2 g de oxalato estañoso (oxalato de estaño (II)) se añaden a un matraz de fondo redondo de 250 ml. El matraz está diseñado para ser calentado y es suficientemente fuerte para exponerse a vacío. Un matraz de vidrio estándar es suficiente para esta tarea.

El matraz está equipado con un termómetro y una barra de agitación magnética, que se impulsa desde abajo. Se agita la mezcla continuamente tras añadir los componentes usando la barra de agitación magnética.

Se aplica al matraz un vacío de 500 mbar (50 kPa) y se calienta la mezcla mediante un calentador (dispositivo de calentamiento) a una temperatura de 160 °C.

15 Dependiendo del progreso de la reacción, se aumenta la temperatura hasta 180 °C y se reduce la presión continuamente a 50 mbar (5 kPa) para eliminar el agua que se forma durante el procedimiento de reacción.

Se proporciona una etapa de destilación hasta que no se observa más evaporación del agua (típicamente durante 4 a 6 horas).

Se apaga el calentador y se deja enfriar la mezcla hasta una temperatura de 120 °C.

20 Se libera el vacío después de esto o de la etapa anterior. La mezcla permanece en el matraz. Un embudo de goteo se une al mismo.

A través del embudo de goteo se añade lentamente  $1,1 * \text{z2 mol}$  de anhídrido de ácido acético a la mezcla enfriada de manera que la temperatura de reacción se mantiene en 120 °C. Después de que se complete la adición, la temperatura se mantiene en 120 °C durante 4 horas adicionales mediante el calentador.

25 Para eliminar el exceso de anhídrido de ácido acético y ácido acético de la mezcla, se aplica de nuevo un vacío de 500 mbar (50 kPa) al matraz con la mezcla. La presión se reduce continuamente hasta 50 mbar (5 kPa) hasta que no se observa ninguna evaporación adicional del ácido acético.

El producto de la composición polimérica con terminación de cadena se obtiene en forma de un líquido amarillo con un rendimiento prácticamente del 100 %.

30 Este producto bruto resultante se caracteriza en sus propiedades sin purificación.

**Procedimiento del Preparación E:**

**Preparación de los Ejemplos IIIc.**

$$w^* \text{ x mol DCA-(k+2),}$$

$$w^* \text{ y mol GPG-(m),}$$

35  $w^* \text{ z1 mol MCA-(1+2)}$  y 0,1 g de titanato de tetrabutilo se añaden a un matraz de fondo redondo de 250 ml. El matraz está diseñado para ser calentado y es suficientemente fuerte para exponerse a vacío. Un matraz de vidrio estándar es suficiente para esta tarea.

El matraz está equipado con un termómetro y una barra de agitación magnética, que se impulsa desde abajo.

Se agita la mezcla continuamente tras añadir los componentes usando la barra de agitación magnética.

40 Se aplica al matraz un vacío de 500 mbar (50 kPa) y se calienta la mezcla a una temperatura de 160 °C con agitación continua. Se destila la mezcla durante 6 horas.

Dependiendo del progreso de la reacción, se aumenta la temperatura hasta 180 °C y se reduce la presión continuamente a 50 mbar (5 kPa) para eliminar el agua que se forma durante el procedimiento de reacción.

Se proporciona una etapa de destilación hasta que no se observa más evaporación del agua (típicamente durante 4 a 6 horas).

El producto de la composición polimérica con terminación de cadena se obtiene en forma de un líquido amarillo con un rendimiento prácticamente del 100 %.

- 5 Este producto bruto resultante se caracteriza en sus propiedades sin purificación.

**Procedimiento del Preparación F:**

**Preparación de los Ejemplos VIc y XVIIc.**

$w^* \times \text{mol DCA}-(k+2),$

$w^* \times \text{mol GPG}-(m),$

- 10  $w^* \times z1 \text{ mol MCA}-(1+2)$  y se añaden 0,1 g de titanato de tetrabutilo se añaden a un matraz de fondo redondo de 250 ml. El matraz está diseñado para ser calentado y es suficientemente fuerte para exponerse a vacío. Un matraz de vidrio estándar es suficiente para esta tarea.

El matraz está equipado con un termómetro y una barra de agitación magnética, que se impulsa desde abajo. La mezcla se agita continuamente tras añadir los componentes usando la barra de agitación magnética.

- 15 Se aplica al matraz un vacío de 500 mbar (50 kPa) y la se calienta mezcla mediante un calentador (dispositivo de calentamiento) a una temperatura de 160 °C.

Dependiendo del progreso de la reacción, se aumenta la temperatura hasta 180 °C y se reduce la presión continuamente a 50 mbar (5 kPa) para eliminar el agua que se forma durante el procedimiento de reacción.

- 20 Se proporciona una etapa de destilación hasta que no se observa más evaporación del agua (típicamente durante 4 a 6 horas).

Se apaga el calentador y se deja enfriar la mezcla hasta una temperatura de 120 °C.

Se libera el vacío después de esto o de la etapa anterior. La mezcla permanece en el matraz. Un embudo de goteo se une al mismo.

- 25 A través del embudo de goteo se añade lentamente  $1,1 \times z2 \text{ mol}$  de anhídrido de ácido acético a la mezcla enfriada de manera que la temperatura de reacción se mantiene en 120 °C. Después de que se complete la adición, la temperatura se mantiene en 120 °C durante 4 horas adicionales mediante el calentador.

Para eliminar el exceso de anhídrido de ácido acético y ácido acético de la mezcla, se aplica de nuevo un vacío de 500 mbar (50 kPa) al matraz con la mezcla. Se reduce la presión continuamente hasta 50 mbar (5 kPa), hasta que no se observa ninguna evaporación adicional del ácido acético.

- 30 El producto de la composición polimérica con terminación de cadena se obtiene en forma de un líquido amarillo con un rendimiento prácticamente del 100 %.

Este producto bruto resultante se caracteriza en sus propiedades sin purificación.

Las composiciones de resinas termoplásticas de PVC están compuestas de composiciones poliméricas (plastificante como se detalla anteriormente en la tabla 1), aditivos y cloruro de polivinilo (PVC) de acuerdo con la siguiente tabla

- 35 4.

**Tabla 4:**

Ingredientes usados para la preparación de composiciones de resinas termoplásticas.		
No.	Ingrediente	Porcentaje en peso
1	Composición polimérica con terminación de cadena (Ejemplos I - XIX)	37,6
2	Polidimetilsiloxano	0,5
3	Estabilizador término	2,0
4	Dióxido de titanio	0,5
5	Resina A de cloruro de polivinilo	9,0
6	Resina B de cloruro de polivinilo	48,4

## ES 2 651 449 T3

Las composiciones de resinas termoplásticas contienen 37,6 % en peso de composición polimérica con terminación de cadena (uno de los ejemplos I-XIX de la tabla 1 explicados anteriormente), 0,5 % en peso de polidimetilsiloxano (Wacker AK 350), 2,0 % en peso de estabilizador térmico (Lamberti-CZ8), 0,5 % en peso de pigmento de dióxido de titanio (Kronos 1001), 48,4 % en peso de PVC A (Vinnolit P70) y 9,0 % en peso de PVC B (Vinnolit C65V).

5 Se usa el siguiente procedimiento para preparar composiciones de resinas termoplásticas:

Se pesan los ingredientes n.º de 1 a 4 y se agitan en un recipiente usando un distribuidor de pequeña escala a aproximadamente 500 rpm durante 5 min. Se eleva la velocidad de rotación a 1000 rpm y se añaden los ingredientes 5 y 6 usando una espátula.

10 La agitación continúa durante aproximadamente 20 min. Se reduce la velocidad de rotación a 300 rpm y se desairea la mezcla a 20 mbar durante aproximadamente 20 min. El plastisol de PVC se obtiene como un fluido pastoso blanco.

Después de la determinación de la viscosidad del plastisol a 40 °C se vierten 30 g del plastisol sobre una placa de hojalata de 0,15 mm de espesor. Se usa una rasqueta para extender el plastisol dejando una película de plastisol homogénea de aproximadamente 1 mm de espesor sobre la superficie de la placa de hojalata.

15 La placa de hojalata se transfiere a un horno acondicionado con aire, en donde la película de plastisol se cura a 205 °C durante 200 s. Se deja enfriar sustancialmente a temperatura ambiente la película curada sobre la placa de hojalata. La composición de resina termoplástica (PVC plastificado) se obtiene como una película sólida de aproximadamente 1 mm de espesor.

20 La composición polimérica obtenida por este procedimiento como plastisol o composición de resina termoplástica comprende, por tanto, una composición polimérica con terminación de cadena como se describe en la tabla 1, y una resina polimérica, en donde la composición polimérica con terminación de cadena tiene menos de 50 % en peso.

En estas composiciones, pero sin limitarse a estas composiciones, la invención actúa como aditivo y plastificante, respectivamente.

25 La composición polimérica con terminación de cadena es compatible con plastificantes de uso general conocidos así como plastificantes de base biológica. Las mezclas de estos plastificantes y de la composición polimérica con terminación de cadena podrían proporcionar sinergias deseables entre los plastificantes.

Se puede añadir un segundo plastificante y/o un estabilizador térmico en donde, según se describe, cualquiera de las composiciones poliméricas con terminación de cadena es el primer plastificante y tiene más de 30 % en peso de la cantidad total del primer y segundo plastificantes.

30 Los plastificantes adicionales típicos que son útiles incluyen plastificantes de los grupos de monoglicéridos acetilados, adipatos, citratos, sebacatos y ésteres de ácidos grasos epoxidados.

Los estabilizadores térmicos especialmente adecuados pero no limitativos incluyen estabilizadores térmicos de metales mixtos libres de plomo, estabilizadores térmicos orgánicos, epóxidos, sales de ácidos monocarboxílicos, antioxidantes fenólicos, fosfitos orgánicos, hidrotalcitas y zeolitas.

35 Un compuesto puede tener PVC y la composición polimérica con terminación de cadena de la tabla 1. Este compuesto es adecuado como junta de estanqueidad para un cierre. Preferentemente, el plastificante en el mismo tiene menos de 40 % en peso y/o cloruro de polivinilo tiene al menos 55 % en peso en el mismo.

40 La junta de estanqueidad se puede aplicar al cierre mediante inyección por boquilla. Por lo tanto, una composición de resina termoplástica fluida (plastisol) de acuerdo con el procedimiento que describe la preparación de las composiciones de resina termoplástica se aplica a un canal sobre la superficie interior (la superficie de sellado) de una tapa por inyección por boquilla.

Posteriormente, la tapa con la composición de resina termoplástica fluida anular (plastisol) se hace pasar a través de un horno de curado, por lo que se forma la composición de resina termoplástica sólida (plastificada) mediante curado y puede actuar como junta de estanqueidad en el cierre (tapa) cuando se aplica el cierre a un recipiente de vidrio.

45 Este cierre puede ser un cierre metálico de vacío, como un cierre *twist-off* o un cierre *press-on-twist-off* (PT).



## REIVINDICACIONES

- 5 1. **Una composición polimérica con terminación de cadena** derivada de dos monómeros por reacción de condensación, comprendiendo uno de los dos monómeros glicerol o poliglicerol, comprendiendo el otro un ácido carboxílico dibásico de C<sub>4</sub> a C<sub>12</sub>, proporcionando así una cadena principal de poliéster que tiene grupos hidroxilo libres; estando los grupos hidroxilo libres terminados por reacción de condensación de los grupos hidroxilo libres con un agente de terminación, comprendiendo dicho agente al menos un ácido carboxílico monobásico de C<sub>2</sub> a C<sub>22</sub>, proporcionando la composición polimérica; teniendo la composición polimérica un valor de equilibrio hidrófilo-lipófilo de 4,5 a 7,5 que se determina de acuerdo con el procedimiento de Griffin según la convención

$$\text{HLB} = 20 * (M_0 / M);$$

- 10 en la que Mo es la masa molar de la suma de átomos de oxígeno en la composición objetivo y M es la masa molar total de la composición objetivo; teniendo la composición polimérica un valor de hidroxilo inferior a 100 que se determina de acuerdo con DIN 53240.
2. La composición polimérica con terminación de cadena de la reivindicación 1, en la que dicha composición polimérica tiene un valor de equilibrio hidrófilo-lipófilo de 5 a 7, preferentemente de 5,6 a 6,5.
- 15 3. La composición polimérica con terminación de cadena de cualquiera de las reivindicaciones 1 o 2, en la que el poliglicerol tiene un grado medio de polimerización de 1 a 4, preferentemente de 1 o 2 a 3.
4. La composición polimérica con terminación de cadena de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en la que el otro de los dos monómeros comprende un ácido carboxílico dibásico de C<sub>4</sub> a C<sub>10</sub>, preferentemente ácidos carboxílicos dibásicos que tienen un número par de átomos de carbono.
- 20 5. La composición polimérica con terminación de cadena de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en la que el otro de los dos monómeros se selecciona del grupo que consiste en ácido adípico, ácido sebácico y combinaciones de los mismos.
6. La composición polimérica con terminación de cadena de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en la que el agente de terminación comprende los mismos ácidos carboxílicos monobásicos de C<sub>2</sub> a C<sub>8</sub>.
- 25 7. La composición polimérica con terminación de cadena de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en la que los grupos hidroxilo libres se terminan mediante, al menos, dos ácidos carboxílicos monobásicos C<sub>2</sub> a C<sub>22</sub> diferentes, preferentemente un ácido carboxílico monobásico de C<sub>6</sub> a C<sub>14</sub> y un ácido carboxílico monobásico C<sub>2</sub>.
8. La composición polimérica con terminación de cadena de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en la que el agente de terminación comprende al menos dos ácidos carboxílicos monobásicos de C<sub>2</sub> a C<sub>12</sub> diferentes, preferentemente un ácido carboxílico monobásico de C<sub>8</sub> a C<sub>12</sub> y un ácido carboxílico monobásico C<sub>2</sub>.
- 30 9. La composición polimérica con terminación de cadena de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en la que el agente de terminación comprende un ácido carboxílico monobásico seleccionado del grupo que consiste en ácido acético, ácido caproico, ácido caprílico, ácido cáprico, ácido láurico, ácido mirístico y combinaciones de los mismos.
10. La composición polimérica con terminación de cadena de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en la que los grupos hidroxilo libres se terminan mediante el agente de terminación que comprende ácidos carboxílicos monobásicos de C<sub>6</sub> a C<sub>12</sub>, preferentemente ácidos carboxílicos monobásicos que tienen un número par de átomos de carbono.
- 35 11. La composición polimérica con terminación de cadena de una de las reivindicaciones 1 a 10, en la que el valor de ácido, que se determina de acuerdo con DIN EN ISO 2114, es inferior a 100, preferentemente inferior a 50, más preferentemente inferior a 10.
- 40 12. La composición polimérica con terminación de cadena de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11, en la que el valor de hidroxilo, determinado de acuerdo con DIN 53240, es inferior a 50, preferentemente inferior a 10.
13. La composición polimérica con terminación de cadena de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 12, en la que el agente de terminación comprende, al menos, un tipo de ácido carboxílico monobásico que tiene de dos a catorce átomos de carbono.
- 45 14. La composición polimérica con terminación de cadena de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, en la que los ácidos carboxílicos monobásicos tienen un número par de átomos de carbono.
15. **Una composición** que comprende una composición polimérica con terminación de cadena de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 14 y una resina polimérica, en la que la composición polimérica con terminación de cadena tiene menos de 50 % en peso.
- 50

16. La composición de la reivindicación 15, que tiene un segundo plastificante, en la que la composición polimérica con terminación de cadena de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 14 es el primer plastificante y tiene más de 30 % en peso de la cantidad total del primer y segundo plastificante.