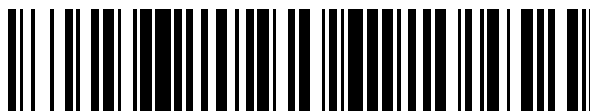


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 655 568**

51 Int. Cl.:

C08K 5/00 (2006.01)

C07D 317/30 (2006.01)

C08K 5/1565 (2006.01)

C08L 27/06 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **10.11.2014 PCT/EP2014/074208**

87 Fecha y número de publicación internacional: **14.05.2015 WO15067814**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **10.11.2014 E 14798781 (2)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **11.10.2017 EP 3068829**

54 Título: **Plastificantes para polímeros**

30 Prioridad:

11.11.2013 IT PN20130066

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
20.02.2018

73 Titular/es:

**FLUOS S.A.S. DI GIUSEPPE CHIARADIA&C.
(100.0%)
Via Giovanni Fattori 75
10141 Torino, IT**

72 Inventor/es:

CHIARADIA, GIUSEPPE

74 Agente/Representante:

ISERN JARA, Jorge

ES 2 655 568 T3

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

DESCRIPCIÓN

Plastificantes para polímeros

5 CAMPO DE LA INVENCION

La presente invención se refiere a plastificantes derivados de aceites vegetales para polímeros termoplásticos y resinas, en particular, plastificantes para Polivinilcloruro (PVC). Adicionalmente, la invención se refiere a un procedimiento para preparar dichos plastificantes.

10

Antecedentes de la invención

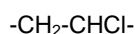
La resina de PVC se podría utilizar en forma rígida, no plastificada, para producción en tuberías generales, conexiones, perfilados. Para aumentar la flexibilidad del polímero, con el fin de ampliar las oportunidades de aplicación, es necesario mezclarlo con sustancias nombradas plastificantes; de esta manera se puede utilizar el polímero para elaborar diversos productos: películas, juguetes, cables eléctricos, tuberías flexibles, suelos, etc.

15

En general, los plastificantes son líquidos de alto peso molecular, con propiedades de solvencia para productos poliméricos. Con el fin de tener una buena plastificación, los plastificantes se deben mezclar con el polímero a temperatura caliente. De esta manera se puede absorber en la red amorfa del polímero.

20

En particular, la unidad monomérica repetida de PVC es la siguiente:



25

La presencia de cloro, con alta electronegatividad, en la estructura del monómero da polaridad al polímero. Las cadenas de $-\text{CH}_2-\text{CHCl}$ largas se unen débilmente a través de enlaces dipolo-dipolo entre los átomos de carbono unidos directamente a átomos de cloro, con una baja densidad electrónica, y átomos de cloro de otra cadena. Estos enlaces secundarios, menos fuertes respecto a los enlaces covalentes primarios, hacen el producto rígido y con una pobre resistencia a flexibilidad.

30

Por el contrario, las moléculas plastificantes se componen de un lado polar, representado normalmente por grupos aromáticos o carboxílicos, y un lado apolar, representado normalmente por cadenas de grupos metilo $-\text{CH}_2-$ de C_6 a C_{10} . Ejemplos típicos son di(2-etilhexil)ftalato (DEHP), ftalato de di-isononilo (DINP), adipatos de 2 etil ftalato de alcohol hexilo. En cualquier caso, existen cientos de otras sustancias con propiedades plastificantes, pero a menudo tienen aplicaciones específicas debido a una menor eficiencia de relación/costes.

35

La acción de plastificante como los ftalatos, que se refiere a PVC es la siguiente: grupos carboxílicos polares y compuestos aromáticos interactúan con las partes polares de la unidad monomérica del polímero; las partes apolares de plastificante se insertan entre la cadena polimérica aumentando la distancia entre ellas. La consecuencia es que el polímero obtiene propiedades de flexibilidad.

40

Los ftalatos, en particular DEHP, han sido durante mucho tiempo los más utilizados, debido a las buenas características mecánicas proporcionadas en la fabrica, la pobre tendencia a exudación, incluso bajo condiciones de alta humedad y temperatura, y bajos costes en comparación con todos los otros. Sin embargo, la clasificación de los ftalatos en el grupo de sustancias peligrosas (R60-R61 cat. 2) y la inserción en la lista de SVHC (sustancias de muy alta preocupación) han inducido a la industria a utilizar ftalatos con cadena de hidrocarburos más larga y por lo tanto con menor tendencia a migrar fuera del producto, como ftalato de iso nonilo, pero especialmente, para encontrar un nuevo plastificante con propiedades de no toxicidad y seguro para el entorno.

45

El documento WO 2012/018939 divulga procedimientos para la fabricación de acetales y cetales con alta selectividad para acetilization y cetalización sobre reacciones de esterificación o transesterificación. Estos procedimientos producen el producto deseado con alto rendimiento y alta productividad, libre de otros productos secundarios o contaminantes. El procedimiento se divulga para la fabricación de un glicerol cetal de levulinato de etilo. Sin embargo, los procedimientos divulgados aquí son bastante complejos y necesitan como sustancia de partida el levulinato de etilo, que es una molécula bastante complejo no particularmente adecuada como plastificante.

50

El documento WO 2010/036884 divulga compuestos que incluyen policarbonatos, monómeros alílicos y productos polimerizados o injertados de los mismos, monómeros funcionales de oxiranilo y productos polimerizados o injertados de los mismos, y monómeros de acrilato y metacrilato y productos polimerizados o injertados de los mismos, derivados de materias primas de biomasa renovable. Dichos compuestos se basan en precursor de carboxilato hidroxilo cetal, cuyos precursores se conocen por ser utilizados como plastificantes para PCV. Sin embargo, dichos compuestos y precursores son bastante complejos para ser sintetizados y, por lo tanto, costosos.

55

60

65

El documento JP 10095748 divulga un éster de ácido glicerol monograso de glicerol- α -polioxialquileno que se utiliza como surfactante.

5 El documento RO 128511 divulga un punto de fluidez y aditivo depresor de temperatura de filtrabilidad límite para gas-aceite y para un proceso para preparar el mismo. El aditivo consiste en una solución de solvente hidrocarbonado que contiene un copolímero que comprende dialquilmumarato acetato de vinilo, el solvente consiste de alcanos, cicloalcanos, hidrocarburos aromáticos mononucleares o aromáticos de alquilo o mezclas de los mismos, y éster de ácido C-C alifático con (2,2-dimetil-[1,3] dioxolan-4-il) metanol solcetal.

10 El documento WO 2009/010527 divulga un proceso para la preparación de acetales y cetales de glicerol o sus monoésteres y monoéteres con el fin de alcanzar altos rendimientos.

15 Los plastificantes derivados de aceites vegetales (triglicéridos), representan una alternativa interesante. Sin embargo, los aceites vegetales no son compatibles con el PVC, debido a su baja polaridad. Mediante tratamiento de epoxidación de enlaces dobles de cadenas de hidrocarburos, el oxígeno se introduce en la molécula, y esto aumenta la compatibilidad con polímeros polares. Por lo tanto, cuando más enlaces dobles están presentes en el triglicérido, mayor es la solubilidad del triglicérido epoxidado.

20 También, la propiedad de plastificación se aumenta por la longitud de la cadena de hidrocarburo. Entre más larga es la cadena, mejor es la flexibilidad del producto obtenido. Sin embargo, la longitud de la cadena de hidrocarburo reduce la solubilidad en la red polimérica. Este es el caso de los ácidos grasos, que tienen cadenas de C₁₂ a C₂₂: podían impartir buena flexibilidad, pero tienen una mala solubilidad en resina de PVC.

25 La epoxidación de los enlaces dobles de la cadena de hidrocarburo de los ácidos grasos permite aumentar la solubilidad en el polímero. La frecuencia de los enlaces dobles es un índice de la idoneidad de un ácido graso para ser utilizado como plastificante. Por ejemplo, el glicérido de ácido oleico, que se deriva de un ácido graso C₁₈ con un enlace doble, es menos compatible con aquel del ácido linolénico con dos enlaces dobles.

30 El aceite de soja es el más rico de insaturaciones entre los aceites vegetales más comunes. Sin embargo, no es posible introducir más de 15% phr (que significa 15 partes para 100 partes de polímero) de aceite de soja epoxidado en la resina de PVC. De hecho, durante esta concentración, el aceite comienza a exudar. Por esta razón, los aceites epoxidados solo se pueden utilizar como plastificantes secundarios (más aún, la función epoxi tiene también acción estabilizante sobre la resina de PVC).

35 El éster de metilo epoxidado de los ácidos grasos del aceite de soja, conocido como biodiesel, tiene una mayor compatibilidad con PVC respecto a otros aceites epoxidados, porque es un monoglicérido y por lo tanto tiene una mayor capacidad para penetrar en el interior del ovillo de cadenas poliméricas. Sin embargo, los aceites, que son triglicéridos, con un peso molecular tres veces mayor que los monoglicéridos, tienen problemas para introducirse dentro de la red polimérica. Adicionalmente, si los ésteres de metilo de un lado epoxidado tienen mayores propiedades de solvencia, en el otro lado, simplemente por su bajo peso molecular y estructura filiforme, migran más fácil a la parte exterior de polímero, dándole un aspecto aceitoso, y provocando el empeoramiento progresivo de la propiedad mecánica del producto (fragilización).

45 En resumen, para tener un buen plastificante origen vegetal es necesario alcanzar un equilibrio óptimo entre: a) la flexibilidad de la molécula (propiedad impartida por las cadenas de hidrocarburos lineales), y b) la compatibilidad con PVC (propiedad impartida por enlaces de éter o enlaces de oxirano, mientras que los grupos -OH son demasiado polar). Adicionalmente, la molécula no debe migrar fuera de la matriz de polímero (exudación). Sino que la buena flexibilidad está en contraste con ninguna exudación: de hecho, por ejemplo, los ésteres de metilo epoxidados de ácidos grasos dan una buena flexibilidad pero exudan demasiado.

50 RESUMEN DE LA INVENCION

Por lo tanto, el problema técnico resuelto por la presente invención es encontrar nuevos plastificantes de origen vegetal y amigables con el medio ambiente, que dan una buena flexibilidad al producto sin provocar fenómenos de exudación.

Este problema se resuelve mediante plastificantes origen vegetal que se derivan de aceites de origen natural, que tienen una estructura molecular que permite su inserción entre las cadenas poliméricas del producto final que se van a plastificar de una manera estable y funcional.

60 Por lo tanto, un primer objeto de la presente invención es plastificantes de origen vegetal para polímeros.

Un segundo objeto es un procedimiento para la producción de los plastificantes de la presente invención.

65 Un tercer objeto es el uso de dichos plastificantes para polímeros y resinas termoplásticas.

Un objeto adicional de la invención es un proceso para plastificar polímeros o resinas que comprenden el uso de dichos plastificantes.

5 Las características y ventajas adicionales de los plastificantes de la presente invención serán más evidentes a partir de la siguiente descripción de algunas realizaciones, dada sólo para propósito de ejemplificación y no de una manera limitante.

DESCRIPCIÓN DETALLADA DE LA INVENCIÓN

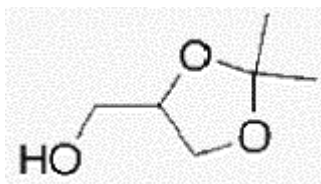
10 Después de diversos experimentos, se ha encontrado sorprendentemente que al esterificar ácidos grasos de aceites vegetales de origen natural con hidroxí acetales o hidroxí cetales cíclicos y posteriormente epoxidar los enlaces dobles contenidos en las cadenas de hidrocarburo de los ácidos grasos, es posible obtener un producto con propiedad plastificante y con una alta compatibilidad con, por ejemplo PVC.

15 En particular, se ha descubierto sorprendentemente que mediante la reacción de ácidos grasos a partir de aceites vegetales que contienen enlaces dobles en las cadenas de hidrocarburos con Glicerol Formal o Solketal, y, posteriormente epoxidar los enlaces dobles del éster obtenido de esta manera con los procedimientos habituales, el producto resultante proporciona una propiedad de plastificación comparable con aquella de los plastificantes convencionales petroquímicos, sin fenómenos de exudación sustancial.

20 El Glicerol Formal se puede definir como un hidroxí-acetal cíclico: este término aquí está destinado a indicar un acetal con una función hidroxí. Se compone de dos isómeros: 1,3-dioxano-5-ol (isómero con anillos de 6 átomos) y 1,3 dioxolano-4-metanol (isómero con anillo de 5 átomos). La estructura de los dos isómeros es la siguiente:



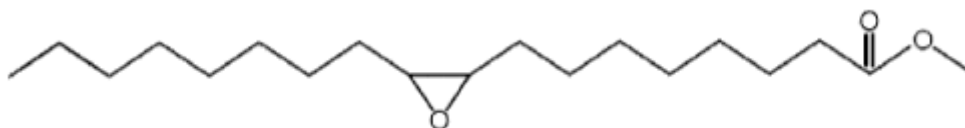
El Solketal tiene la siguiente fórmula estructural:



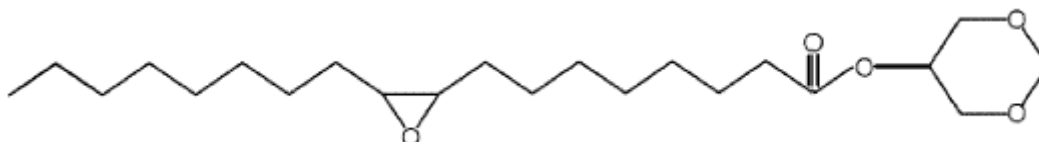
35 En particular, el Glicerol Formal se obtiene mediante reacción de Glicerol y Formaldehído, y se producen los isómeros con cantidades similares (el isómero con seis átomos, más estable, se forma con una cantidad ligeramente superior).

40 Entonces, debido a la polaridad de los enlaces de éter, los ésteres de Glicerol Formal son más compatibles con el PVC con respecto a los ésteres de alcoholes con cadena de hidrocarburo de peso molecular comparable. En consecuencia, los ésteres de Glicerol Formal migran en menor medida fuera de la resina con respecto a los ésteres con peso molecular similar pero más baja polaridad.

Por ejemplo el éster de metilo del ácido oleico epoxidado tiene la siguiente estructura:



Mientras que el éster epoxidado de Glicerol Formal con ácido oleico tiene la siguiente estructura:



Ambos ésteres tienen un grupo carboxílico polar, pero mientras que el primer éster tiene un átomo de oxígeno del grupo epoxi, el segundo éster tiene dos átomos de oxígeno adicionales del acetal grupo. Esto podría provocar que el éster epoxidado de Glicerol Formal tenga anclaje más fuerte en la matriz polimérica.

5 Otro problema importante que se ha encontrado es que los acetales o cetales unidos a ácidos grasos son anillos cíclicos, con 5 o 6 átomos, lo que hace que los movimientos de la molécula sean más difíciles a través del ovillo de cadenas de polímero, por consiguiente, la migración se reduce para el impedimento estérico. Sin embargo, si el impedimento estérico es excesivo se pierden las propiedades plastificantes y el producto final es rígido y quebradizo. Por ejemplo, se ha llevado a cabo un experimento mediante esterificación de ácido adípico con glicerol formal con el fin de obtener un diéster con una cadena de hidrocarburo C_6 y dos anillos cíclicos con dos átomos de oxígeno para cada anillo. El producto final se ha probado como plastificante y el resultado tuvo pobres propiedades plastificantes. En este caso el efecto de «anclaje» de anillos de acetales fue demasiado excesivo debido a la presencia de dos anillos cíclicos por molécula de plastificante, mientras que el efecto de «flexibilidad» de la cadena de los ácidos grasos fue demasiado pobre (longitud de cadena de hidrocarburo solo C_4). Por lo tanto, también se ha encontrado que también es muy importante equilibrar por un lado la presencia de acetales o cetales cíclicos y por otro lado el número de acetales y cetales cíclicos presentes en el plastificante, y también la longitud de la cadena de ácido graso, cuya cadena se conoce por ser apolar.

Adicionalmente, es de notar que si no se epoxida el éster insaturado de acuerdo con la presente invención, no puede ser un buen plastificante: de hecho se ha observado demasiados fenómenos de exudación porque el contenido de oxígeno en la molécula es muy bajo. Sin embargo, si los ésteres de la presente invención de ácidos grasos saturados se mezclan con ésteres de ácidos grasos insaturados se reduce la exudación. Por lo tanto, los ésteres de ácidos grasos de aceite de palma, con bajo contenido insaturado, son plastificantes menos válidos respecto a los ésteres de ácidos grasos de aceite de soja, con alto contenido insaturado.

Por lo tanto, la desventaja de la técnica anterior que se relaciona con el uso de aceite vegetal, provocada por la compatibilidad con el polímero (aceite de soja epoxidado) y la migración (ésteres de metilo de aceite de soja epoxidado), se supera por la presente invención.

Con respecto a los plastificantes basados en aceite de soja epoxidado convencional, que no se pueden utilizar con una concentración superior al 15% phr debido a los fenómenos de exudación, los plastificantes de la presente invención se pueden utilizar sin problemas de compatibilidad o de exudación hasta el 50% phr y más.

Más aún, en la misma forma de los aceites epoxidados conocidos, los compuestos de la presente invención pueden actuar como coestabilizadores térmicos, pero debido a su mayor contenido, la actividad estabilizante se aumenta proporcionalmente.

Los ésteres de ácidos grasos epoxidados y Glicerol Formal tienen la característica de ser casi completamente de origen vegetal. En particular, la parte carboxílica del éster se puede obtener a través de transesterificación de aceites vegetales, la transesterificación de los ésteres de metilo de aceites vegetales, o al dividir los aceites vegetales (ácidos grasos), y el Glicerol Formal se puede obtener a partir de Glicerol (un subproducto de la producción de biodiesel) mediante reacción de Glicerol con formaldehído. Dado que en los ésteres de acuerdo con la presente invención, la porción de origen no vegetal solo se deriva por el formaldehído utilizado para modificar el Glicerol, se ha calculado que aproximadamente el 96% de este éster es de origen vegetal. Consideraciones similares son válidas para los ésteres epoxidados de Solketal (2,2 dimetil-1,3 Dixolan 4-il)metanol.

Preferiblemente, sobre la base de diversos experimentos, se ha encontrado que cualquier hidroxiacetal, o hidroxicetal cíclico esterificado con ácidos carboxílicos epoxidados con cadena de hidrocarburo de C_{12} a C_{22} tiene propiedades plastificantes. Con referencia a los ácidos grasos C_{12} - C_{22} , se han llevado a cabo experimentos específicos con los aceites vegetales que comprenden diferentes cantidades de ácidos grasos esteárico, palmítico, oleico, linoleico, linolénico. En particular, los aceites vegetales se han seleccionado a partir de la tabla reportada en la figura 1 adjunta, en la que para cada aceite vegetal se ha especificado el tipo y cantidad de los ácidos grasos.

SÍNTESIS DE ÉSTERES DE ÁCIDOS GRASOS NATURALES EPOXIDADOS DE HIDROXI ACETALES E HIDROXI CETALES

Se pueden obtener ésteres epoxi entre los ácidos carboxílicos e hidroxí acetales o cetales de esta invención mediante esterificación directa del ácido graso, la transesterificación del éster de metilo o transesterificación de aceite vegetal. La transesterificación de aceites proporciona los ésteres de ácidos grasos, que son típicos para ese triglicérido.

La esterificación directa con hidroxilo acetales o hidroxí cetales podría ser complicada ya que el agua que viene de la reacción descompone los enlaces de éteres con posterior liberación del aldehído o cetona correspondiente. Sin embargo, al manejar la reacción con el fin de evaporar el agua inmediatamente, tan pronto como se forma, es insignificante la descomposición de hidroxí acetales.

Por lo tanto, para esterificar, la mejor solución es operar con vacío, sin embargo no hasta tener la evaporación del hidroxí-acetal. En particular, llevando a cabo la esterificación en presencia de un catalizador de ácido a una temperatura entre 60°C y 200°C, preferiblemente entre 80°C y 120°C, durante un tiempo que varía entre 8 y 10 horas, es suficiente mantener un vacío entre 0 y 100 mbar, preferiblemente de 0 mbar y 50 mbar, dependiendo de la temperatura de reacción seleccionada. La alícuota de hidroxí acetal que se evapora junto con el agua se recupera posteriormente mediante destilación. Cuando se utiliza Glicerol Formal, esta recuperación es simple, debido a que hierve a 192°-195°C, mientras que el agua hierve a 100°C, dicha diferencia hace fácil su separación. La destilación también se puede llevar a cabo durante la reacción, provocando que los vapores fluyan hacia la parte inferior de una placa o llenando la columna proporcionada con un sistema de condensación para los vapores superiores de la columna posicionada en el reactor: los vapores de condensación en la columna, representados por Glicerol Formal, caen abajo en el reactor, mientras que los vapores superiores representados por agua se condensan y se recogen separadamente.

Otros procedimientos útiles para eliminar el agua son la introducción en el reactor de un solvente que es capaz de hacer azeótropos con agua o soplar con un gas inerte como nitrógeno. También es posible combinar dichos procedimientos con el descrito anteriormente.

La transesterificación del éster de metilo se lleva a cabo al calentar bajo agitación un acetal o cetal cíclico y un éster de metilo de un aceite vegetal en presencia de una base o un ácido. La reacción se lleva a cabo durante 6-10 horas y el metanol producido se elimina mediante soplado de nitrógeno y bajo vacío. Al final de la reacción, la mezcla se neutraliza. Posteriormente, el exceso de Glicerol Formal sin reaccionar se evapora, calentando la mezcla bajo vacío. Finalmente, el Glicerol Formal se filtra con el fin de neutralizar las sales eventualmente producidas durante neutralización.

La transesterificación de aceite vegetal se lleva a cabo calentando bajo agitación un acetal o cetal cíclico y un aceite vegetal en presencia de un catalizador básico o ácido o un metal de transición (como titanato de 2-etil hexilo) a una temperatura comprendida entre 70°-120°C durante 6-12 horas, posteriormente enfriar la mezcla a una temperatura de aproximadamente 60°C y neutralizar el catalizador. Después, la mezcla se separa en una fase de aceite y una fase de glicerol por medio de decantación y, luego, la fase de aceite se lava con agua para eliminar el Glicerol Formal y glicerol. Por el contrario, la fase de glicerol se destila con el fin de separar el Glicerol Formal y glicerol. De esta manera, el Glicerol Formal se puede recuperar ventajosamente.

Una vez que se ha sintetizado el éster, la epoxidación se lleva a cabo con los procedimientos convencionales utilizados para la epoxidación de aceites vegetales o sus ésteres. Dichos procedimientos comprenden mantener una mezcla de ácidos grasos o éster de ácido graso, éster o aceite vegetal con ácido fórmico y peróxido de hidrógeno a una temperatura de 25-60°C durante 8-12 horas.

PRODUCCIÓN DE UN POLÍMERO O RESINA PLASTIFICADA

Una vez se obtiene el plastificante de acuerdo con la presente invención de acuerdo con el procedimiento anterior, con el fin de producir un polímero o resina plastificado, se puede llevar a cabo un proceso convencional. En particular, el procedimiento comprende la etapa de mezclar 100 phr de un polímero líquido o resina de 30-70 phr de un plastificante de acuerdo con la invención.

Por lo tanto, un objeto adicional de la presente invención es una composición que comprende un polímero termoplástico y un éster y/o un éster de epóxido como anteriormente.

En los siguientes ejemplos se reportan algunas síntesis de plastificantes de acuerdo con la presente invención y un ejemplo de comparación entre un plastificante conocido y un plastificante de acuerdo con la presente invención.

El aceite vegetal preferido es aceite de soja porque tiene un alto contenido de enlaces dobles y es el aceite vegetal más común. La composición típica de ácidos grasos de la soja es: poli-insaturados, ácido linolénico (C-18:3), 7-10% y ácido linoleico (C-18:2), 48-52%; mono-insaturados, ácido oleico (C-18:1), 19-30%; ácidos grasos saturados, ácido esteárico, (C-18:0), 2-5% y ácido palmítico, (C-16:0), 7-12%.

EJEMPLO 1

Esterificación de ácido graso de soja con Glicerol Formal

Un matraz de 2 litros de capacidad equipado con agitador, termómetro, manómetro y un condensador para destilados, se carga con 500 gramos de Glicerol Formal y 12 gramos de ácido p-tolueno sulfónico. La mezcla se agita y se calienta a 50°C y luego se agregan 1000 gramos de ácido graso de soja. Posteriormente, la mezcla se calienta a 90°C y se deja a esta temperatura durante 8-10 horas. Durante este tiempo, la eliminación de agua de la reacción de la mezcla se facilita mediante soplado de nitrógeno en la mezcla y manteniendo la presión en el matraz a 10-30 mbar con una bomba de vacío.

ES 2 655 568 T3

El progreso de la reacción se monitoriza mediante la determinación de la acidez en muestras extraídas durante la reacción. Cuando la acidez alcanza valores inferiores a 5 mgr de KOH/gr, la mezcla se enfría a 50°C y se agrega una cantidad suficiente de solución de soda cáustica al 50% para neutralizar la acidez. Luego la mezcla se calienta a 130°C bajo un vacío en el matraz de 20 mbar, con el fin de evaporar el exceso de Glicerol Formal sin reaccionar. Finalmente, el éster de Glicerol Formal se filtra con el fin de neutralizar las sales producidas durante la neutralización.

Epoxidación del éster

Un matraz de 2 litros de capacidad equipado con agitador y termómetro, colocado en un baño con el fin de controlar la temperatura de la mezcla de reacción, se carga con 700 gramos del éster obtenido anteriormente y 80 gramos de ácido fórmico en peso de 85%. Luego, la mezcla se agita y se calienta a 45°C y se agregan lentamente durante un período de 60 minutos 200 gramos de peróxido de hidrógeno al 50%, manteniendo la temperatura de reacción a 45°C mediante enfriamiento del baño. La mezcla se mantiene a 45°C durante 6 horas adicionales. Durante este tiempo el progreso de la reacción se sigue mediante la determinación del contenido de oxirano/oxígeno en las muestras de mezcla de reacción retiradas. Finalmente, la mezcla se coloca en un embudo separador y aquí se mantiene a 40-50°C durante 1 hora con el fin de obtener una fase de aceite (capa superior) y una fase acuosa (capa inferior) en el reactor. A partir de entonces, las dos fases se separan. La fase acuosa se drena y la fase de aceite se lava dos veces con 200 ml de solución de cloruro de sodio al 10% cada vez. Se obtuvo un éster epoxidado con número de oxirano de 4-4,5 y número de yodo de 4-10.

EJEMPLO 2

Transesterificación de aceite de soja con Glicerol Formal

Un matraz de 2 litros de capacidad equipado con agitador, termómetro, manómetro y un condensador para destilados, se carga con 850 gramos de Glicerol Formal y 50 gramos de metilato de sodio al 25%. La mezcla se agita y se calienta a 50°C y se agregan posteriormente 1000 gramos de aceite de soja. Por lo tanto, la mezcla se calienta a 90°C y se deja a esta temperatura.

Después de 8 horas la mezcla se enfría a 60°C. Luego se agrega una cantidad suficiente de solución de ácido sulfúrico diluido para neutralizar la basicidad. Más tarde, la mezcla se transfiere a un embudo separador donde se queda en decantación durante 2 horas. Durante la decantación la mezcla se enfría a 50°C. Luego se separa en dos fases. La mayoría del Glicerol generado durante la reacción se recolecta en la capa pesada. La capa ligera oleosa se lava con agua con el fin de eliminar el Glicerol y el Glicerol Formal que se disuelven, mientras que la capa pesada se destila: en la parte superior de la columna se recolecta el Glicerol Formal y en la parte inferior se recolecta el Glicerol.

Epoxidación del éster

El procedimiento es el mismo que el descrito en el Ejemplo 1.

EJEMPLO 3

Transesterificación de soyato de metilo con Glicerol Formal

Un matraz de 2 litros de capacidad equipado con agitador, termómetro, manómetro y un condensador para destilados, se carga con 800 gramos de Glicerol Formal y 50 gramos de una solución de metilato de sodio al 25%. La mezcla se calienta a 50°C y luego se agregan 1000 gramos de ácido graso de éster de metilo de aceite de soja. Posteriormente, la mezcla se calienta a 190°C y se deja a esta temperatura durante 4 horas. Durante este tiempo, la eliminación del metanol obtenido de la reacción se lleva a cabo mediante soplado con nitrógeno en la mezcla y se mantiene la presión en el matraz a 10-30 mbar con una bomba de vacío.

El progreso de la reacción se monitoriza mediante cromatografía de GAS de las muestras tomadas durante la reacción. Cuando se termina la transesterificación se agrega una cantidad suficiente de ácido sulfúrico diluido para neutralizar la acidez. Luego, la mezcla se calienta a 130°C bajo 20 mbar de vacío en el matraz, con el fin de evaporar el exceso de Glicerol Formal sin reaccionar. Finalmente, el éster de Glicerol Formal se filtra con el fin de separar las sales producidas durante neutralización.

Epoxidación del éster

El procedimiento es el mismo que el descrito en el ejemplo 1.

EJEMPLO 4

Una comparación de las propiedades de plastificación de un plastificante de la presente invención con un plastificante típico de origen petroquímico como ftalato de diisononilo se hizo a través de pruebas convencionales.

5 Se preparó una formulación para PVC flexible, con la composición de la Tabla 1.

Tabla 1

Sustancia	Cantidad (phr)
Resina de PVC K	100
Plastificante	62
Plastificante secundario (ESBO)	3
Estabilizador (estearato de Zn/Ca)	0.95
Lubricante (Ácido esteárico)	0.25

10 Como el Plastificante de la presente invención, se seleccionó el éster de soja epoxidado de Glicerol Formal, producido en uno de los procedimientos descritos anteriormente. Para comparación se seleccionó, di (iso nonil)ftalato (DINP), uno de los plastificantes más comunes.

15 Los componentes de la formulación anterior de la Tabla 1, se mezclaron juntos en un turbomix a una temperatura de 70-80°C durante 30 min. Después, la mezcla se procesó en una calandria de laboratorio con rodillos calentados a 160°C con el fin de producir láminas de PVC plastificado. Después, para obtener un grosor constante de 0.5 mm, las hojas se laminaron y presionaron en moldes (200°C, 100 bar). Finalmente las láminas se cortaron en cuerpos de ensayo (15 mm x 15 mm) que se utilizaron para determinar sus propiedades de rendimiento. Los resultados se reportan en la siguiente Tabla 2, en la que las pruebas se han llevado a cabo de acuerdo con las normas especificadas.

TABLA 2

Propiedad	PCV+DINP	PVC+Plastificante de la invención
Dureza Shore A (ISO 868)	70	67
Pérdida de masa (ISO 176)% Procedimiento A	0.28	0.37
Fuerza de rotura (EN ISO 527-2) N/mm ²	15	16
Deformación (EN ISO 5272-2)%	390	460

25 Los datos de la Tabla 2 muestran que los plastificantes de la presente invención se pueden utilizar como plastificantes primarios. Las funciones son similares a aquellas de la mayoría de los plastificantes petroquímicos apreciados.

REIVINDICACIONES

- 5 1. Uso de ésteres epoxidados de ácidos carboxílicos con acetales cíclicos o cetales que contienen un grupo -OH como plastificante, en el que los ácidos carboxílicos se seleccionan del grupo que consiste de ácidos grasos que tienen una cadena de hidrocarburos comprendida entre C_{12} y C_{22} , y en la que los enlaces dobles de la cadena de hidrocarburos de los ácidos carboxílicos se epoxidizan.
- 10 2. Uso de los ésteres epoxidados de acuerdo con la reivindicación 1, en el que el acetal es Glicerol Formal y el cetal es Solketal.
- 15 3. Uso de ésteres epoxidados de acuerdo con la reivindicación 1, en el que los ácidos carboxílicos se seleccionan de ácidos grasos esteárico, palmítico, oleico, linoleico, linolénico de aceite vegetal seleccionado de soja, girasol, colza, linaza, palma, canola y una mezcla de los mismos.
- 20 4. Ésteres epoxidados de ácidos carboxílicos con acetales cíclicos o cetales, en los que los enlaces dobles de la cadena de hidrocarburos de los ácidos carboxílicos se epoxidizan y en los que los ácidos carboxílicos se seleccionan del grupo que consiste de ácidos grasos que tienen una cadena de hidrocarburos comprendida entre C_{12} y C_{22} .
- 25 5. Ésteres epoxidados de acuerdo con la reivindicación 4, en los que el acetal es Glicerol Formal y el cetal es Solketal.
6. Ésteres epoxidados de acuerdo con la reivindicación 4, en los que los ácidos carboxílicos se seleccionan de ácidos grasos oleico, linoleico, linolénico de aceite vegetal seleccionado de soja, girasol, colza, linaza, palma, canola y una mezcla de los mismos.
- 30 7. Proceso para producir los ésteres epoxidados de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 4 a 6 mediante esterificación directa, que comprende las etapas de:
- 35 - calentar bajo agitación un acetal o cetal cíclico y un ácido carboxílico seleccionado de grasos que tienen una cadena de hidrocarburos comprendida entre ácido graso C_{12} y C_{22} en la presencia de catalizador de ácido;
- llevar obtenida en la temperatura de reacción entre 60°C y 200°C y, al mismo tiempo, eliminar el agua que se forma durante la reacción de esterificación entre el acetal o cetal cíclico y ácido carboxílico a un valor de presión entre 0 y 300 mbar, preferiblemente entre 0 y 100 mbar;
- 40 - enfriar y neutralizar la mezcla con una base al final de la reacción de esterificación;
- eventualmente calentar bajo vacío la mezcla para evaporar el acetal o cetal cíclico en exceso que no reacciona, y recuperar el éster;
- epoxidizar los enlaces dobles del éster recuperado.
- 45 8. Proceso para producir los ésteres epoxidados de acuerdo con la reivindicación 6 mediante transesterificación de aceites vegetales que comprenden las etapas de:
- calentar bajo agitación un acetal o cetal cíclico y un aceite vegetal en la presencia de un catalizador básico a una temperatura comprendida entre 70° - 120°C durante 6-12 horas;
- 50 - enfriar y neutralizar el catalizador con ácido;
- separar la fase de aceite del la fase de glicerol con decantación;
- lavar con agua la fase de aceite;
- 55 - epoxidizar el éster contenido en dicha fase de aceite.
- 60 9. Composición que comprende un polímero termoplástico o una resina y un éster epoxidado de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 4 a 6.

FIG. 1

		COMPOSICIÓN DE ÁCIDO GRASO (PORCENTAJE)									
No.	Nombre del aceite	Mirístico (Tetradecanoico) C14	Palmitico (Hexadecanoico) C16	Estearico (n- Octadecanoico) C18	Oleico (C18:1)	Linolénico (C18:3)	Linoléico (C18:2)	Araquídico C20 (Eicosanoico)	C20:1	C22:1	Cualquier ácido graso especial
1	Canola	----	4.1	1.5	63.0	8.6	20.0		1.9	41.0	
2	Acete de linaza (Acete de semilla de lino)	----	4.0-7.0	2.0-5.0	12.0- 34.0	35.0-60.0	17.0-24.0	0.3-1.0	----	----	----
3	Acete de palma	0.5-2.0	32.0-45.0	2.0-7.0	38.0- 52.0	----	5.0-11.0	----	----	----	----
4	Semilla de coiza	----	4.0	1.5	17.0	9.0	13.0	----	14.5	41.0	
5	Acete de soja	----	7.0-12.0	2.0-5.0	19.0- 30.0	7.0-10.0	48.0-52.0	----	----	----	----
6	Acete de semilla de girasol	----	3.0-6.0	1.0-3.0	14.0- 35.0	----	44.0-75.0	0.6-4.0	----	----	Behénico 0.8