

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 690 081**

51 Int. Cl.:

C08J 3/18 (2006.01)

C08K 5/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **08.01.2015 PCT/EP2015/050207**

87 Fecha y número de publicación internacional: **16.07.2015 WO15104309**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **08.01.2015 E 15700965 (5)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **04.07.2018 EP 3092266**

54 Título: **Composición plastificante que contiene derivados de furano y ésteres de ácido 1,2-ciclohexano dicarboxílico**

30 Prioridad:

09.01.2014 EP 14150617

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

19.11.2018

73 Titular/es:

**BASF SE (100.0%)
Carl-Bosch-Strasse 38
67056 Ludwigshafen, DE**

72 Inventor/es:

**WAGNER, JOCHEN;
BREITSCHIEDL, BORIS;
BOHN, MARTIN ALEXANDER;
BLANK, BENOIT y
KINDLER, ALOIS**

74 Agente/Representante:

CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel

ES 2 690 081 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 plastificante que contiene derivados de furano y ésteres de ácido 1,2-ciclohexano dicarboxílico

Base de la invención

5 La presente invención se refiere a una composición plastificante, que contiene al menos un derivado de furano y al menos un éster de ácido 1,2-ciclohexanodicarboxílico, masas para moldeo que contienen un polímero termoplástico o un elastómero y una tal composición plastificante y el uso de estas composiciones plastificantes y masas para moldeo.

Estado de la técnica

10 Para alcanzar las propiedades de procesamiento o aplicación deseadas, a una multiplicidad de plásticos se añaden los denominados plastificantes, para hacer estos más blandos, más flexibles y/o más dúctiles. En general, el uso de plastificantes sirve para desplazar el intervalo termoplástico de los plásticos hacia temperaturas más bajas, para obtener las propiedades elásticas deseadas en el intervalo de menores temperaturas de procesamiento y uso.

15 El cloruro de polivinilo (PVC) pertenece a los plásticos fabricados de manera más cuantiosa. Debido a su aplicabilidad multifuncional, se le encuentra actualmente en una multiplicidad de productos de la vida diaria. Por ello, al PVC se le atribuye una importancia económica muy grande. El PVC es originalmente un plástico duro y quebradizo hasta aproximadamente 80 °C, que por la adición de termoestabilizantes y otros agregados se usa como PVC duro (PVC-U). Sólo mediante la adición de plastificantes adecuados se alcanza PVC blando (PVC-P), el cual puede ser usado para muchos propósitos de aplicación, para los cuales es inadecuado el PVC duro.

20 Otros polímeros termoplásticos importantes en los cuales encuentran aplicación usualmente los plastificantes son por ejemplo polivinilbutiral (PVB), homo- y copolímeros de estireno, poliacrilatos, polisulfuros o poliuretanos (PU) termoplásticos.

25 Si una sustancia es adecuada para la aplicación como plastificante para un polímero determinado, depende ampliamente de las propiedades del polímero que va a ser plastificado. Por regla general se desean plastificantes, que exhiben una elevada compatibilidad con el polímero que va a ser plastificado, es decir estos imparten buenas propiedades termoplásticas y poseen sólo una baja tendencia a la evaporación y/o exudación (elevada permanencia).

30 En el mercado es obtenible una multiplicidad de diferentes compuestos para plastificar PVC y otros plásticos. Debido a su buena compatibilidad con el PVC y sus ventajosas propiedades técnicas de aplicación, en el pasado se usaron como plastificantes frecuentemente diésteres de ácido ftálico con alcoholes de diferente estructura química, como por ejemplo dietilhexilftalato (DEHP), diisonilftalato (DINP) y diisodecilftalato (DIDP). Los ftalatos de cadena corta, como por ejemplo dibutilftalato (DBP), diisobutilftalato (DIBP), bencilbutilftalato (BBP) o diisooftalato (DIHP), son usados también como formadores rápidos de gel ("*fast fuser*"), por ejemplo en la fabricación de los denominados plastisoles. Aparte de los ftalatos de cadena corta, pueden usarse también ésteres de ácido dibenzoico como dipropilenglicoldibenzoatos, para iguales propósitos. Otra clase de plastificantes con buenas propiedades de formación de gel, son por ejemplo los fenil- y cresilésteres de ácidos alquilsulfónicos, que son obtenibles bajo el nombre de marca Mesamoll®.

40 Los plastisoles son primariamente una suspensión de polvos finos de plástico en plastificantes líquidos. Al respecto, la velocidad de disolución del polímero en el plastificante es muy baja a temperatura ambiente. Sólo mediante calentamiento a elevadas temperaturas, se disuelve el polímero de manera apreciable en el plastificante. Al respecto, los agregados aislados individuales de plástico, se hinchan y fusionan, hasta dar un gel tridimensional altamente viscoso. Este procedimiento es denominado como gelificación y tiene lugar desde una cierta temperatura mínima, que es denominada temperatura de gelificación o de disolución. La etapa de la gelificación no es reversible.

45 Puesto que los plastisoles están presentes en forma líquida, estos son usados muy frecuentemente para el recubrimiento de los más diversos materiales, como por ejemplo textiles, fieltros de vidrio etc. Al respecto, muy frecuentemente el recubrimiento está constituido por varias capas.

50 En la práctica, por ello frecuentemente en el procesamiento de productos de plastisol, se procede de modo que se aplica una capa de plastisol y directamente a continuación gelifica el plástico, en particular PVC, con el plastificante por encima de la temperatura de disolución, por consiguiente surge una capa sólida, consistente en una mezcla de partículas de plástico gelificadas, parcialmente gelificadas y no gelificadas. Sobre esta capa gelificada se aplica entonces la siguiente capa y después de aplicar la última capa, se procesa el diseño completo mediante calentamiento a temperaturas altas, de modo completo hasta dar el producto plástico totalmente gelificado.

5 Aparte de los plastisoles, pueden fabricarse también mezclas secas en polvo de plastificante y plásticos. Tales mezclas en seco, en particular a base de PVC, pueden ser procesadas nuevamente entonces a elevadas temperaturas, por ejemplo mediante extrusión, hasta dar un granulado o ser procesadas mediante procedimientos convencionales de moldeo, como moldeo por inyección, extrusión o calandrado, hasta dar el producto plástico completamente gelificado.

Debido a los crecientes requerimientos técnicos y económicos sobre el procesamiento de polímeros y elastómeros termoplásticos, son deseables además plastificantes que posean buenas propiedades de gelificación.

10 En particular en la fabricación y procesamiento de plastisoles de PVC, por ejemplo para la fabricación de recubrimientos de PVC, es deseable entre otros tener a disposición un plastificante con temperatura de gelificación más baja que los formadores rápidos de gel ("*fast fuser*"). Además, es deseable también una elevada estabilidad al almacenamiento del plastisol, es decir que el plastisol no gelificado no debería exhibir con el tiempo a temperatura ambiente una elevación de la viscosidad o exhibir sólo una pequeña elevación de viscosidad. Estas propiedades deberían ser alcanzadas tanto como sea posible mediante adición de un plastificante adecuado con propiedades de gelificación rápida, en el que debería ahorrarse el uso de otros aditivos que reducen la viscosidad y/o de solventes.

15 Sin embargo, por regla general, los agentes de gelificación rápida exhiben frecuentemente una compatibilidad que merece mejora con los polímeros que tienen aditivos y así mismo una permanencia que aún merece mejora. Por ello, para el ajuste de las propiedades deseadas de plastificante se conoce también el uso de mezclas de plastificantes, por ejemplo al menos un plastificante, que imparta buenas propiedades termoplásticas, pero gelifique menos bien, en combinación con al menos un agente de gelificación rápida.

20 Además existe la necesidad de reemplazar al menos algunos de los plastificantes de ftalato mencionados al principio, puesto que estos están bajo sospecha de ser dañinos para la salud. Esto es válido en especial para ámbitos de aplicación sensibles como juguetes para niños, empaques para alimentos o artículos medicinales.

En el estado de la técnica se conocen diferentes plastificantes alternativos con diferentes propiedades para diversos plásticos y en especial para PVC.

25 Una clase de plastificante conocida a partir del estado de la técnica, que puede ser usada como alternativa a los ftalatos, se basa en ácidos ciclohexanopolicarboxílicos, como se describen en el documento WO 99/32427. Contrario a sus análogos aromáticos no hidrogenados, estos compuestos son toxicológicamente inobjetables y pueden ser usados también en ámbitos sensibles de aplicación. Los alquilésteres pequeños correspondientes poseen por regla general propiedades de gelificación rápida.

30 El documento WO 00/78704 describe ésteres elegidos de ácidos dialquilociclohexano-1,3- y 1,4-dicarboxílicos para el uso como plastificante en materiales sintéticos.

El documento US 7,973,194 B1 enseña el uso de dibencilciclohexano-1,4-dicarboxilato, bencilbutilciclohexano-1,4-dicarboxilato y dibutilciclohexano-1,4-dicarboxilato como plastificante de gelificación rápida para PVC.

Otra clase de plastificantes son los ésteres del ácido 2,5-furanodicarboxílico (FDCS).

35 El documento WO 2012/113608 describe dialquil C₅-ésteres del ácido 2,5-furanodicarboxílico y su uso como plastificantes. Estos ésteres de cadena corta son adecuados en especial también para la fabricación de plastisoles.

El documento WO 2012/113609 describe dialquil C₇-ésteres del ácido 2,5-furanodicarboxílico y su uso como plastificantes.

40 El documento WO 2011/023490 describe dialquil C₉-ésteres del ácido 2,5-furanodicarboxílico y su uso como plastificantes.

El documento WO 2011/023491 describe dialquil C₁₀-ésteres del ácido 2,5-furanodicarboxílico y su uso como plastificantes.

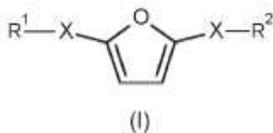
45 R. D. Sanderson et al. (J. Appl. Pol. Sci., 1994, vol. 53, 1785-1793) describen la síntesis de ésteres del ácido 2,5-furanodicarboxílico y su uso como plastificante para plásticos, en particular cloruro de polivinilo (PVC), polivinilbutiral (PVB), ácido poliláctico (PLA), ácido polihidroxitúterico (PHB) o polialquilmecrilato (PA-MA). Concretamente se describen los di(2-etilhexil)-, di(2-octil)-, dihexil- y dibutilésteres del ácido 2,5-furanodicarboxílico y se caracterizan sus propiedades plastificantes mediante termoanálisis mecánico dinámico.

50 La presente invención basa el objetivo en suministrar una composición plastificante para polímeros y elastómeros termoplásticos, que por un lado imparta buenas propiedades termoplásticas y por otro lado imparta buenas propiedades de gelificación, es decir una baja temperatura de gelificación. La composición plastificante debería ser adecuada por ello en particular para la preparación de plastisoles. La composición plastificante debería exhibir una

elevada compatibilidad con el polímero que va a ser plastificado, poseer una elevada permanencia y además ser toxicológicamente inobjetable.

Este objetivo es logrado de manera sorprendente mediante una composición plastificante, que contiene

a) al menos un compuesto de la fórmula general (I),

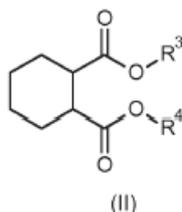


5 en la que
 X representa $^{*}-(C=O)-O-$, $^{*}-(CH_2)_n-O-$ o $^{*}-(CH_2)_n-O-(C=O)-$, en la que * representa el punto de unión con el anillo furano y n exhibe el valor 0, 1 o 2;

y

10 R^1 y R^2 representan independientemente uno de otro un radical alquilo C4 no ramificado o ramificado.

b) al menos un compuesto de la fórmula general (II),



en la que

15 R^3 y R^4 son elegidos independientemente uno de otro de entre radicales alquilo C7-C12 ramificados y no ramificados, en la que el contenido de compuestos de la fórmula general (I) en la composición plastificante es 1 a 50 % en peso.

Otro objetivo de la invención son masas para moldeo, que contienen al menos un polímero o elastómero termoplástico y una composición plastificante, como se definió anteriormente y en lo sucesivo.

Otro objetivo de la invención es el uso de una composición plastificante, como se definió anteriormente y en lo sucesivo, como plastificante para polímeros, en particular cloruro de polivinilo (PVC), y elastómeros termoplásticos.

20 Otro objetivo de la invención es el uso de una composición plastificante, como se definió anteriormente y en lo sucesivo, como plastificante en plastisoles.

Otro objetivo de la invención es el uso de estas masas para moldeo para la fabricación de artículos moldeados y láminas.

Descripción de la invención

25 Las composiciones plastificantes de acuerdo con la invención exhiben las siguientes ventajas:

- Las composiciones plastificantes de acuerdo con la invención se distinguen por una elevada compatibilidad con los polímeros que van a ser plastificados, en particular PVC

- Las composiciones plastificantes de acuerdo con la invención imparten una elevada permanencia a los polímeros que van a ser plastificados.

30 - Las composiciones plastificantes de acuerdo con la invención son adecuadas de manera ventajosa para alcanzar una multiplicidad de las más diversas y complejas propiedades de procesamiento y aplicación de plásticos.

- La composición plastificante de acuerdo con la invención es adecuada de manera ventajosa para la fabricación de plastisoles

- 5 - Los compuestos (I) presentes en la composición plastificante de acuerdo con la invención son muy bien adecuados como agentes de gelificación rápida, debido a sus notablemente bajas temperaturas de disolución de acuerdo con DIN 53408. Para reducir la temperatura necesaria para la gelificación de un polímero termoplástico y/o para aumentar su velocidad de gelificación, son suficientes ya pequeñas cantidades de compuestos (I) en la composición plastificante de acuerdo con la invención
- Las composiciones plastificantes de acuerdo con la invención son adecuadas para el uso para la fabricación de artículos moldeados y láminas para ámbitos sensibles de aplicación, como productos para medicina, empaques para alimentos, productos para los espacios interiores, por ejemplo de habitaciones y automóviles, juguetes, artículos para el cuidado de los niños, etc
- 10 - Para la preparación de los compuestos (I) presentes en las composiciones plastificantes de acuerdo con la invención pueden usarse reactivos fácilmente accesibles. Una ventaja económica y ecológica particular radica en la posibilidad de poder usar para la preparación de los compuestos (I) usados de acuerdo con la invención, tanto materias primas petroquímicas que están disponible en grandes cantidades, como también materias primas renovables. De este modo, por ejemplo las sustancias de partida del núcleo de furano son obtenibles de hidratos de carbono de ocurrencia natural, como celulosa y almidones, mientras los alcoholes utilizables para la introducción de cadenas laterales están disponibles de procedimientos de escala industrial. Así, por un lado puede cubrirse la demanda de productos "sostenibles", pero por otro lado también es posible una fabricación económica.
- 15 - Los procedimientos para la fabricación de los compuestos (I) usados de acuerdo con la invención son sencillos y eficientes, por lo cual estos pueden ser preparados a escala industrial, sin problema.
- 20 Como se mencionó anteriormente, se estableció de manera sorprendente que los compuestos de la fórmula general (I) presentes en la composición plastificante de acuerdo con la invención, en particular los dialquil C₄ ésteres del ácido furanodicarboxílico, exhiben temperaturas de solución muy bajas así como excelentes propiedades de gelificación. Así, sus temperaturas de solución de acuerdo con DIN 53408 están claramente por debajo de las temperaturas de solución de los correspondientes dialquilesteres de ácido ftálico y poseen propiedades por lo
- 25 menos iguales de gelificación rápida.
- Se encontró que los compuestos (I), en especial en combinación con ésteres de ácido 1,2-ciclohexanodicarboxílico de la fórmula general (II), son adecuados para el mejoramiento del comportamiento de gelificación de polímeros y elastómeros termoplásticos. Al respecto, pequeñas cantidades de los compuestos (I) en la composición plastificante de acuerdo con la invención, son ya suficientes para reducir la temperatura necesaria para la gelificación y/o elevar
- 30 la velocidad de gelificación.
- En el marco de la presente invención, se entiende por un agente de gelificación rápida un plastificante, que exhibe una temperatura de solución de acuerdo con DIN 53408 de menos de 120 °C. Tales agentes de gelificación rápida son usados en particular para la fabricación de plastisoles
- 35 La expresión "alquilo C₄" comprende grupos alquilo C₄ de cadena recta y ramificados. Preferiblemente alquilo C₄ es elegido de entre n-butilo, isobutilo, sec.-butilo y tert.-butilo. De modo particular preferiblemente alquilo C₄ representa n-butilo o isobutilo.
- La expresión "alquilo C₇-C₁₂" comprende grupos alquilo C₇-C₁₂ de cadena recta y ramificados. Preferiblemente alquilo C₇-C₁₂ es elegido de entre n-heptilo, 1-metilhexilo, 2-metilhexilo, 1-etilpentilo, 2-etilpentilo, 1-propilbutilo, 1-etil-2-metilpropilo, n-octilo, isoocilo, 2-etilhexilo, n-nonilo, isononilo, 2-propilhexilo, n-decilo, isodecilo, 2-propilheptilo, n-undecilo, isoundecilo, n-dodecilo, isododecilo y similares. De modo particular preferiblemente alquilo C₇-C₁₂ representa n-octilo, n-nonilo, isononilo, 2-etilhexilo, isodecilo, 2-propilheptilo, n-undecilo o isoundecilo.
- 40 Preferiblemente, los grupos X en los compuestos de la fórmula general (I) exhiben el mismo significado.
- En una primera forma de realización preferida, en los compuestos de la fórmula general (I) los grupos X representan ambos $^{*}-(C=O)-O-$.
- 45 En otra forma de realización preferida, en los compuestos de la fórmula general (I) los grupos X representan ambos $^{*}-(CH_2)-O-(C=O)-$.
- En otra forma de realización preferida, entre los compuestos de la fórmula general (I) los grupos X representan ambos $^{*}-(CH_2)_n-O-$, en la que n representa 0, 1 o 2. De modo particular preferiblemente n representa 1.
- 50 Preferiblemente en los compuestos de la fórmula general (I) los radicales R¹ y R² representan independientemente uno de otro un radical alquilo C₄ ramificado o no ramificado.
- De modo particular preferiblemente en los compuestos de la fórmula general (I) los radicales R¹ y R² representan

independientemente uno de otro n-butilo o isobutilo.

En una forma preferida de realización en los compuestos de la fórmula general (I) los radicales R^1 y R^2 tienen el mismo significado.

Los compuestos preferidos de la fórmula general (I) son elegidos de entre

- 5 di-(n-butil)-2,5-furanodicarboxilato,
 di-n-butiléter de 2,5-di(hidroximetil)furano,
 2,5-di(hidroximetil)furano-di-n-butanoato,
 di-(isobutil)-2,5-furanodicarboxilato,
 di-isobutiléter de 2,5-di(hidroximetil)furano,
 10 2,5-di(hidroximetil)furano-di-isobutanoato

así como mezclas de dos o más de dos de los compuestos mencionados anteriormente.

Un compuesto preferido de modo particular de la fórmula general (I) es di-(n-butil)-2,5-furanodicarboxilato.

En otra forma preferida de realización, en los compuestos de la fórmula general (II) los radicales R^3 y R^4 tienen el mismo significado.

- 15 Preferiblemente en los compuestos de la fórmula general (II) los radicales R^3 y R^4 representan ambos 2-etilhexilo, ambos representan isononilo o ambos representan 2-propilheptilo.

Un compuesto de la fórmula general (II) preferido de modo particular es di-(isononil)-1,2-ciclohexanodicarboxilato.

- 20 Mediante el ajuste de las cantidades de los compuestos (I) y (II) en la composición plastificante de acuerdo con la invención pueden alinearse las propiedades plastificantes, al correspondiente propósito de aplicación. Dado el caso, para el uso en ámbitos especiales de aplicación, puede ser de ayuda añadir a las composiciones plastificantes de acuerdo con la invención otros plastificantes diferentes de los compuestos (I) y (II). Por esta razón, la composición plastificante de acuerdo con la invención puede contener dado el caso al menos otro plastificante diferente de los compuestos (I) y (II).

- 25 El plastificante adicional diferente de los compuestos (I) y (II) es elegido de entre dialquilésteres de ácido ftálico, alquilaralquil ésteres de ácido ftálico, ésteres de ácido 1,2-ciclohexanodicarboxílico diferentes de los compuestos (II), dialquilésteres de ácido tereftálico, trialquilésteres de ácido trimelítico, alquilésteres de ácido benzoico, ésteres de ácido dibenzoico de glicoles, ésteres de ácido hidroxibenzoico, ésteres de ácidos mono- y dicarboxílicos saturados, ésteres de ácidos dicarboxílicos insaturados, amidas y ésteres de ácidos sulfónicos aromáticos, ésteres de ácido alquilsulfónico, ésteres de glicerina, ésteres de isosorbida, ésteres de ácido fosfórico, triésteres de ácido cítrico, derivados de alquilpirrolidona, ésteres de ácido 2,5-tetrahidrofuranodicarboxílico diferentes de compuestos (I), aceites vegetales epoxidados y mono alquilésteres de ácidos grasos epoxidados, poliésteres de ácidos policarboxílicos alifáticos y/o aromáticos con alcoholes al menos divalentes.
- 30

- Los dialquilésteres de ácido ftálico adecuados, que de manera ventajosa pueden ser mezclados con los compuestos (I) y (II), exhiben independientemente uno de otro 4 a 13 átomos de C, preferiblemente 8 a 13 átomos de C, en las cadenas alquilo. Un alquilaralquiléster adecuado de ácido ftálico es por ejemplo bencilbutilftalato. Los ésteres adecuados de ácido 1,2-ciclohexanodicarboxílico diferentes de los compuestos (II) exhiben independientemente uno de otro en cada caso 3 a 6 átomos de carbono, preferiblemente 4 a 6 átomos de carbono en la cadena de alquilo. Los dialquilésteres adecuados de ácido tereftálico son por ejemplo dialquiléster de ácido di-(n-butil)-tereftálico, dialquiléster de ácido di-(2-etilhexil)-tereftálico, dialquiléster de ácido di-(isononil)-tereftálico o dialquiléster de ácido di-(2-propilheptil)-tereftálico. Los alquilésteres adecuados de ácido trimelítico exhiben preferiblemente independientemente uno de otro en cada caso 4 a 13 átomos de C, en particular 7 a 11 átomos de C, en las cadenas alquilo. Los alquilésteres adecuados de ácido benzoico exhiben preferiblemente independientemente uno de otro en cada caso 7 a 13 átomos de C, en particular 9 a 13 átomos de C, en las cadenas alquilo. Son alquilésteres adecuados de ácido benzoico por ejemplo isononilbenzoato, isodecilbenzoato o 2-propilheptilbenzoato. Son ésteres adecuados de ácido dibenzoico de glicoles dietilenglicoldibenzoato y dibutilenglicoldibenzoato. Los ésteres adecuados de ácidos mono- y dicarboxílicos saturados son por ejemplo ésteres de ácido acético, ácido butírico, ácido valerianoico, ácido succínico o ácido láctico así como los mono- y dialquilésteres de ácido glutárico, ácido adípico, ácido sebáico, ácido málico o ácido tartárico. Los dialquilésteres adecuados de ácido adípico exhiben preferiblemente independientemente uno de otro en cada caso 4 a 13 átomos de C, en particular 6 a 10 átomos de C, en las cadenas alquilo. Son ésteres adecuados de ácidos dicarboxílicos
- 35
- 40
- 45
- 50

- insaturados por ejemplo ésteres de ácido maleico y de ácido fumárico. Los ésteres adecuados de ácido alquilsulfónico exhiben preferiblemente un radical alquilo con 8 a 22 átomos de C. Entre ellos se cuentan por ejemplo los fenil- o cresilésteres de ácido pentadecilsulfónico. Los isosorbidaésteres adecuados son isosorbidadiésteres, que están esterificados preferiblemente independientemente uno de otro con ácidos carboxílicos C₈-C₁₃. Los ésteres adecuados de ácido fosfórico son tri-2-etilhexilfosfato, trioctilfosfato, trifenilfosfato, isodecildifenilfosfato, bis-(2-etilhexil)fenil-fosfato y 2-etilhexildifenil-fosfato. En los triésteres de ácido cítrico, los grupos OH pueden estar presentes en forma libre o carboxilada, preferiblemente acetilada. Los radicales alquilo de los triésteres acetilados de ácido cítrico exhiben preferiblemente independientemente uno de otro 4 a 8 átomos de C, en particular 6 a 8 átomos de C. Son adecuados los derivados de alquilpirrolidona con radicales alquilo de 4 a 18 átomos de C. Los dialquilesteres adecuados de ácido 2,5-furanodicarboxílico diferentes de los compuestos (I) exhiben independientemente uno de otro en cada caso 7 a 13 átomos de C, preferiblemente 8 a 12 átomos de C, en las cadenas alquilo. Los dialquilesteres adecuados de ácido 2,5-tetrahidrofuranodicarboxílico exhiben independientemente uno de otro en cada caso 7 a 13 átomos de carbono, preferiblemente 8 a 12 átomos de carbono en la cadena alquilo. Los aceites vegetales epoxidados adecuados son por ejemplo ácidos grasos epoxidados de aceite de soja epoxidado, obtenible por ejemplo de la compañía Galata-Chemicals, Lampertheim, Alemania. Son adecuados también los monoalquilesteres de ácidos grasos epoxidados, obtenibles por ejemplo bajo el nombre comercial reFlex^{MR} la compañía PolyOne, EEUU. Los poliésteres de ácidos policarboxílicos alifáticos y aromáticos son preferiblemente poliésteres de ácido adípico con alcoholes polivalentes, en particular dialquilesteres de poliacrilatos con 2 a 6 átomos de carbono en el radical alquilo.
- En todos los casos mencionados anteriormente, los radicales alquilo pueden ser en cada caso lineales o ramificados y en cada caso iguales o diferentes. En las realizaciones hechas en general al principio se hace referencia a radicales alquilo adecuados y preferidos.

El contenido del al menos otro plastificante diferente de los compuestos (I) y (II) en la composición plastificante de acuerdo con la invención es comúnmente de 0 a 50 % en peso, preferiblemente 0 a 40 % en peso, de modo particular preferiblemente 0 a 30 % en peso y en particular 0 a 25 % en peso, referido a la cantidad total del al menos otro plastificante y los compuestos (I) y (II) en la composición plastificante.

En una forma preferida de realización, la composición plastificante de acuerdo con la invención no exhibe otros plastificantes diferentes de los compuestos (I) y (II).

Preferiblemente el contenido de compuestos de la fórmula general (I) en la composición plastificante de acuerdo con la invención es de 1 a 50 % en peso, de modo particular preferiblemente 2 a 40 % en peso y en particular 3 a 30 % en peso, referido a la cantidad total de los compuestos (I) y (II) en la composición plastificante.

Preferiblemente el contenido de los compuestos de la fórmula general (II) en la composición plastificante de acuerdo con la invención es de 10 a 99 % en peso, de modo particular preferiblemente 50 a 98 % en peso y en particular 70 a 97 % en peso, referido a la cantidad total de los compuestos (I) y (II) en la composición plastificante.

En la composición plastificante de acuerdo con la invención, la relación en peso entre compuestos de la fórmula general (I) y compuestos de la fórmula general (II) está preferiblemente en el intervalo de 1 : 100 a 1 : 1, de modo particular preferiblemente en el intervalo de 1 : 50 a 1 : 2 y en particular en el intervalo de 1 : 30 a 1 : 2.

Masas para moldeo

Otro objetivo de la presente invención se refiere a masas para moldeo, que contienen al menos un polímero y una composición plastificante como se definió anteriormente.

En una forma preferida de realización, el polímero presente en las masas para moldeo es un polímero termoplástico.

Como polímeros termoplásticos entran en consideración todos los polímeros que pueden ser procesados de modo termoplástico. En particular, estos polímeros termoplásticos son elegidos de entre:

- homo- o copolímeros, que contienen en forma de copolímero al menos un monómero que es elegido de entre monoolefinas C₂-C₁₀, como por ejemplo etileno o propileno, 1,3-butadieno, 2-cloro-1,3-butadieno, vinilalcohol y sus alquil C₂-C₁₀ ésteres, cloruro de vinilo, cloruro de vinilideno, fluoruro de vinilideno, tetrafluoretileno, glicidilacrilato, glicidilmetacrilato, acrilatos y metacrilatos con componentes de alcohol de alcoholes C₁-C₁₀ ramificados y no ramificados, compuestos vinilaromáticos como por ejemplo estireno, (met)acrilonitrilo, ácidos mono- y dicarboxílicos con insaturación α,β etilénica, y anhídrido maleico;
- homo- y copolímeros de vinilacetales;
- polivinilésteres;

- policarbonatos (PC);

- poliésteres, como polialquilentereftalatos, polihidroxicanoatos (FA), polibutilensuccinatos (PBS), polibutilensuccinatadipatos (PBSA);

- poliéteres;

5 - polietercetonas;

- poliuretanos termoplásticos (TPU);

- polisulfuros;

- polisulfonas;

y mezclas de ellos.

10 Son de mencionar por ejemplo poliacrilatos con radicales alcohol iguales o diferentes, del grupo de los alcoholes C₄-C₈, en particular del butanol, hexanol, octanol y 2-etilhexanol, polimetilmetacrilato (PMMA), copolímeros de metilmetacrilato-butilacrilato, copolímeros de acrilonitrilo-butadieno-estireno (ABS), copolímeros de etileno-propileno, copolímeros de etileno-propileno-dieno (EPDM), poliestireno (PS), copolímeros de estireno-acrilonitrilo (SAN), acrilonitrilo-estireno-acrilato (ASA), copolímeros de estireno-butadieno-metilmetacrilato (SBMMA),
15 copolímeros de estireno-anhídrido maleico, copolímeros de estireno-ácido metacrílico (SMA), polioximetileno (POM), polivinilalcohol (PVAL), polivinilacetato (PVA), polivinilbutiral (PVB), policaprolactona (PCL), ácido polihidroxibutírico (PHB), ácido polihidroxivaleriánico (PHV), ácido poliláctico (PLA), etilcelulosa (EC), acetato de celulosa (CA), propionato de celulosa (CP) o acetato/butirato de celulosa (CAB).

20 Preferiblemente el al menos un polímero termoplástico presente en las masas para moldeo de acuerdo con la invención es cloruro de polivinilo (PVC), polivinilbutiral (PVB), homo- y copolímeros de vinilacetato, homo- y copolímeros de estireno, poliacrilatos, poliuretanos termoplásticos (TPU) o polisulfuros.

25 Dependiendo de cuál polímero termoplástico o mezcla de polímeros termoplásticos esté presente en las masas para moldeo, se usan diferentes cantidades de plastificante. Por regla general el contenido total de plastificante en las masas para moldeo es de 0,5 a 300 phr (partes por ciento de resina = partes en peso por cien partes en peso de polímero), preferiblemente 0,5 a 130 phr, de modo particular preferiblemente 1 a 35 phr.

En especial, el al menos un polímero termoplástico presente en las masas para moldeo de acuerdo con la invención es cloruro de polivinilo (PVC).

30 El cloruro de polivinilo es obtenido mediante homopolimerización de cloruro de vinilo. El cloruro de polivinilo (PVC) usado de acuerdo con la invención puede por ejemplo ser fabricado mediante polimerización en suspensión, polimerización en microsuspensión, polimerización en emulsión o polimerización en masa. La fabricación de PVC mediante polimerización de cloruro de vinilo así como la fabricación y composición de PVC plastificado son descritas por ejemplo en "Becker/Braun, Kunststoff-Handbuch, volumen 2/1 : Polyvinylchlorid ", 2ª edición, editorial Carl Hanser, Múnich.

35 El valor K, que caracteriza la masa molar de PVC y es determinado de acuerdo con DIN 53726, está para el PVC plastificado de acuerdo con la invención usualmente entre 57 y 90, preferiblemente entre 61 y 85, en particular entre 64 y 75.

En el marco de la invención, el contenido de PVC en las masas para moldeo de acuerdo con la invención está en 20 a 95 % en peso, preferiblemente en 45 a 90 % en peso y en particular en 50 a 85 % en peso.

40 Si el polímero termoplástico en las masas para moldeo de acuerdo con la invención es cloruro de polivinilo, el contenido total de plastificante en las masas para moldeo es de 1 a 300 phr, preferiblemente 5 a 130 phr, de modo particular preferiblemente 10 a 120 phr y en particular 15 a 100 phr.

Otro objetivo de la presente invención se refiere a masas para moldeo, que contienen al menos un elastómero y al menos una composición plastificante, como se definió anteriormente.

45 Preferiblemente el elastómero presente en las masas para moldeo de acuerdo con la invención es al menos un caucho natural (NR), o al menos un caucho fabricado por la ruta sintética, o mezclas de ellos. Son cauchos fabricados preferiblemente por la ruta sintética por ejemplo caucho de poliisopreno (IR), caucho de estireno-butadieno (SBR), caucho de butadieno (BR), caucho de nitrilo-butadieno (NBR) o caucho de cloropreno (CR).

Se prefieren cauchos o mezclas de caucho, que se dejan vulcanizar con azufre.

En el marco de la invención, el contenido de elastómero en las masas para moldeo de acuerdo con la invención está en 20 a 95 % en peso, preferiblemente en 45 a 90 % en peso y en particular en 50 a 85 % en peso.

5 En el marco de la invención, las masas para moldeo, que contienen al menos un elastómero, pueden contener adicionalmente a los componentes anteriores, otros aditivos adecuados. Por ejemplo pueden estar presentes materiales de relleno de refuerzo, como hollín o dióxido de silicio, otros materiales de relleno, un donante de metileno, como hexametilentetraamina (HMT), un aceptante de metileno, como resina de fenol modificada con cardanol (de anacardo), un agente de vulcanización o entrecruzamiento, un acelerador de vulcanización o entrecruzamiento, activadores, diferentes tipos de aceite, agentes protectores contra el envejecimiento y otros aditivos diferentes, que pueden mezclarse por ejemplo en masas de caucho maduras y otras.

10 Si el polímero en las masas para moldeo de acuerdo con la invención es caucho, el contenido de la composición plastificante de acuerdo con la invención, como se definió anteriormente, en las masas para moldeo es de 1 a 60 phr, preferiblemente 1 a 40 phr, de modo particular preferiblemente 2 a 30 phr.

Aditivos para masas para moldeo

15 En el marco de la invención, las masas para moldeo, que contienen al menos un polímero termoplástico, pueden contener otros aditivos adecuados. Por ejemplo pueden estar presentes estabilizantes, aditivos de deslizamiento, sustancias de relleno, pigmentos, inhibidores de llama, estabilizantes contra la luz, agentes propelentes, agentes poliméricos auxiliares de procesamiento, mejoradores de resistencia al impacto, aclaradores ópticos, antiestáticos, o bioestabilizantes.

20 A continuación se describen en más detalle algunos aditivos adecuados. Sin embargo, los ejemplos citados no representan ninguna limitación de las masas para moldeo de acuerdo con la invención, sino que sirven solamente para la aclaración. Todos los datos sobre contenido están en datos de % en peso, referidos a la totalidad de las masas para moldeo.

25 Como estabilizantes entran en consideración todos los estabilizantes corrientes de PVC en forma sólida y líquida, por ejemplo estabilizantes corrientes de Ca/Zn, Ba/Zn, Pb o Sn así como también silicatos en placas que se unen a ácidos, como hidrotalcita.

Las masas para moldeo de acuerdo con la invención pueden exhibir un contenido de estabilizantes de 0,05 a 7 %, preferiblemente 0,1 a 5 %, de modo particular preferiblemente de 0,2 a 4 % y en particular de 0,5 a 3 %.

Los agentes de deslizamiento deberían ser eficaces entre las pastillas de PVC y contrarrestar las fuerzas de fricción en la mezcla, plastificación y moldeo.

30 Como agentes de deslizamiento, las masas para moldeo de acuerdo con la invención pueden contener todos los agentes de deslizamiento corrientes para el procesamiento de plásticos. Por ejemplo entran en consideración hidrocarburos, como aceites, parafinas y ceras PE, alcoholes grasos con 6 a 20 átomos de carbono, cetonas, ácidos carboxílicos, como ácidos grasos y ácido montánico, ceras PE oxidadas, sales metálicas de ácidos carboxílicos, carboxamidas así como ésteres de ácidos carboxílicos, por ejemplo con los alcoholes etanol, alcoholes grasos, glicerina, etanodiol, pentaeritrol y ácidos carboxílicos de cadena larga como componente ácido.

35 Las masas para moldeo de acuerdo con la invención pueden exhibir un contenido de agentes de deslizamiento de 0,01 a 10 %, preferiblemente 0,05 a 5 %, de modo particular preferiblemente de 0,1 a 3 % y en particular de 0,2 a 2 %.

40 Los materiales de relleno influyen de manera positiva sobre todo en la resistencia a la presión, a la tracción y a la flexión así como en la dureza y estabilidad al moldeo en caliente del PVC plastificado.

45 En el marco de la invención, las masas para moldeo pueden contener también materiales de relleno, como por ejemplo hollín y otros materiales orgánicos de relleno, como carbonatos naturales de calcio, por ejemplo tiza, piedra caliza y mármol, carbonatos sintéticos de calcio, dolomita, silicatos, ácido silícico, arena, tierra de diatomeas, silicatos de aluminio, como caolín, mica y feldespato. Preferiblemente se usan como materiales de relleno carbonatos de calcio, tiza, dolomita, caolín, silicatos, talco u hollín.

Las masas para moldeo de acuerdo con la invención pueden exhibir un contenido de materiales de relleno de 0,01 a 80 %, preferiblemente 0,1 a 60 %, de modo particular preferiblemente de 0,5 a 50 % y en particular de 1 a 40 %.

Las masas para moldeo de acuerdo con la invención pueden contener también pigmentos, para ajustar el producto obtenido a diferentes posibilidades de uso.

50 En el marco de la presente invención pueden usarse tanto pigmentos inorgánicos, como también pigmentos orgánicos. Como pigmentos inorgánicos pueden usarse por ejemplo pigmentos de cobalto, como CoO/Al₂O₃, y

pigmentos de cromo, por ejemplo Cr₂O₃. Como pigmentos orgánicos entran en consideración por ejemplo monoazopigmentos, pigmentos azo condensados, pigmentos de azometina, pigmentos de antraquinona, quinacridona, pigmentos de ftalocianina, pigmentos de dioxazina y pigmentos de anilina.

5 Las masas para moldeo de acuerdo con la invención pueden exhibir un contenido de pigmentos de 0,01 a 10 %, preferiblemente 0,05 a 5 %, de modo particular preferiblemente de 0,1 a 3 % y en particular de 0,5 a 2 %.

Para reducir la tendencia a la inflamación y disminuir el desarrollo de olores en la combustión, las masas para moldeo de acuerdo con la invención pueden contener también inhibidores de llama.

10 Como inhibidores de llama pueden usarse por ejemplo trióxido de antimonio, ésteres de fosfato, cloroparafina, hidróxido de aluminio, compuestos de boro, trióxido de molibdeno, ferroceno, carbonato de calcio o carbonato de magnesio

Las masas para moldeo de acuerdo con la invención pueden exhibir un contenido de inhibidores de llama de 0,01 a 10 %, preferiblemente 0,1 a 8 %, de modo particular preferiblemente de 0,2 a 5 % y en particular de 0,5 a 2 %.

15 Para proteger artículos fabricados a partir de las masas para moldeo de acuerdo con la invención ante un deterioro en el ámbito superficial por la influencia de la luz, las masas para moldeo pueden contener también estabilizantes contra la luz, por ejemplo sustancias que absorben UV.

Como estabilizantes contra la luz en el marco de la presente invención pueden usarse por ejemplo hidroxibenzofenonas, hidroxifenilbenzotriazoles, cianoacrilatos o los denominados "estabilizantes contra la luz de amininas impedidas" (HALS), como los derivados de 2,2,6,6-tetrametilpiperidina.

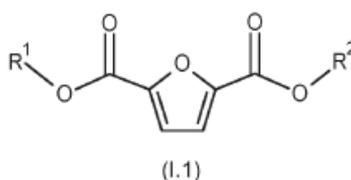
20 Las masas para moldeo de acuerdo con la invención pueden exhibir un contenido de estabilizantes contra la luz, por ejemplo sustancias que absorben UV, de 0,01 a 7 %, preferiblemente 0,1 a 5 %, de modo particular preferiblemente de 0,2 a 4 % y en particular de 0,5 a 3 %.

Fabricación de los compuestos de la fórmula general (I)

A continuación se describe la fabricación de los compuestos de la fórmula general (I) presentes en las composiciones plastificantes de acuerdo con la invención.

25 Preparación de los diésteres del ácido 2,5-furanodicarboxílico

Compuestos de la fórmula general (I.1),



en los que R¹ y R² exhiben los significados mencionados anteriormente, son obtenibles mediante un procedimiento en el cual

30 a) dado el caso el ácido 2,5-furanodicarboxílico o un anhídrido o halogenuro de ácido del mismo, reacciona con un alcohol C₁-C₃ en presencia de un catalizador para obtener un di-(alquil C₁-C₃)-2,5-furanodicarboxilato,

35 b) el ácido 2,5-furanodicarboxílico o un anhídrido o halogenuro de ácido del mismo o el di-(alquil C₁-C₃)-2,5-furanodicarboxilato obtenido en la etapa a), reacciona con al menos un alcohol R¹-OH y, en caso que R¹ y R² tengan diferente significado, adicionalmente con al menos un alcohol R²-OH en presencia de al menos un catalizador para obtener un compuesto de la fórmula (I.1).

Respecto a formas de realización adecuadas y preferidas de los radicales R¹ y R², sobre los datos precedentes se hace referencia en toda extensión.

Los alcoholes C₁-C₃ adecuados para el uso en la etapa a) son por ejemplo metanol, etanol, n-propanol o mezclas de ellos.

40 En la etapa b) del procedimiento se somete el ácido 2,5-furanodicarboxílico o el di-(alquil C₁-C₃)-2,5-furanodicarboxilato obtenido en la etapa a), a una esterificación o transesterificación con al menos un alcohol R¹-OH y, en caso que R¹ y R² tengan diferente significado, adicionalmente con por lo menos un alcohol R²-OH, hasta dar

los compuestos de la fórmula (I.1).

Esterificación

La transformación del ácido 2,5-furanodicarboxílico (FDCS) en los correspondientes di-(alquil C₁-C₃)-2,5-furanodicarboxilatos y/o compuestos de éster de la fórmula general (I.1) puede ocurrir de acuerdo con procedimientos conocidos por los expertos. Entre ellos se cuenta la reacción de al menos un componente de alcohol, elegido de entre alcanoles C₁-C₃ o los alcoholes R¹-OH o R²-OH, con FDCS o un derivado adecuado de ellos. Son derivados adecuados por ejemplo los halogenuros de ácido y anhídridos de ácido. Un halogenuro de ácido preferido es el cloruro de ácido. Como catalizadores de esterificación pueden usarse los catalizadores corrientes para ello, por ejemplo ácidos minerales, como ácido sulfúrico y ácido fosfórico; ácidos sulfónicos orgánicos, como ácido metanosulfónico y ácido p-toluenosulfónico; catalizadores anfóteros, en particular compuestos de titanio, estaño (IV) o zirconio, como tetraalcoxitanios, por ejemplo tetrabutoxitanio, y óxido de estaño (IV). El agua que surge en la reacción puede ser eliminada mediante medidas comunes, por ejemplo mediante destilación. El documento WO 02/38531 describe un procedimiento para la fabricación de ésteres de ácidos carboxílicos multibásicos, en el cual a) en una zona de reacción se calienta hasta la ebullición una mezcla que consiste esencialmente en el componente ácido o un anhídrido del mismo y el componente de alcohol en presencia de un catalizador de esterificación, b) se separa mediante rectificación el vapor que contiene alcohol y agua, en una fracción rica en alcohol y una fracción rica en agua, c) se retorna la fracción rica en alcohol a la zona de reacción y la fracción rica en agua es retirada del procedimiento. El procedimiento descrito en el documento WO 02/38531 así como los catalizadores divulgados allí son adecuados así mismo para la esterificación.

El catalizador de esterificación es usado en una cantidad eficaz, que está comúnmente en el intervalo de 0,05 a 10 % en peso, preferiblemente 0,1 a 5 % en peso, referida a la suma del componente de ácido (o anhídrido) y componente de alcohol.

Otros procedimientos adecuados para la preparación de los compuestos de la fórmula general (I.1) mediante esterificación, son descritos por ejemplo en los documentos US 6,310,235, US 5,324,853, DE-A 2612355 o DE-A 1945359. Se hace referencia en toda extensión a los documentos mencionados.

Por regla general, la esterificación de FDCS ocurre preferiblemente en presencia de los componentes de alcohol descritos anteriormente, por medio de un ácido orgánico o ácido mineral, en particular ácido sulfúrico concentrado. Al respecto, el componente de alcohol es usado de manera ventajosa al menos en el doble de la cantidad estequiométrica, referida a la cantidad de FDCS o un derivado adecuado de ellos, en la mezcla de reacción.

La esterificación puede ocurrir por regla general a presión ambiente o presión reducida o aumentada. Preferiblemente la esterificación es ejecutada a presión ambiente o presión reducida.

La esterificación puede ser ejecutada en ausencia de un solvente añadido o en presencia de un solvente orgánico.

En caso que se ejecute la esterificación en presencia de un solvente, al respecto, es preferiblemente un solvente orgánico inerte bajo las condiciones de reacción. A ellos pertenecen por ejemplo hidrocarburos alifáticos, hidrocarburos alifáticos halogenados, hidrocarburos aromáticos y aromáticos sustituidos o éteres. Preferiblemente el solvente es elegido de entre pentano, hexano, heptano, ligroina, éter de petróleo, ciclohexano, diclorometano, triclorometano, tetraclorometano, benceno, tolueno, xileno, clorobenceno, diclorobencenos, dibutiléter, THF, dioxano y mezclas de ellos.

La esterificación es ejecutada comúnmente en un intervalo de temperatura de 50 a 250 °C.

Si el catalizador de esterificación es elegido de entre ácidos orgánicos o ácidos minerales, la esterificación es ejecutada comúnmente en un intervalo de temperatura de 50 a 160 °C.

Si el catalizador de esterificación es elegido de entre catalizadores anfóteros, la esterificación es ejecutada comúnmente en un intervalo de temperatura de 100 a 250 °C.

La esterificación puede ocurrir en ausencia o en presencia de un gas inerte. Por regla general se entiende por un gas inerte, aquel que bajo las condiciones de reacción dadas no llega a ninguna reacción con los reactivos, materias primas, solventes partícipes de la reacción o los productos que surgen. Preferiblemente la esterificación ocurre sin adición de un gas inerte.

Transesterificación:

La transesterificación de los di-(alquil C₁-C₃)-2,5-furanodicarboxilatos hasta los correspondientes compuestos I.1 de éster de acuerdo con la etapa b) del procedimiento, puede ocurrir de acuerdo con procedimientos conocidos por los expertos. Entre ellos se cuenta la reacción de los di-alquil (C₁-C₃) ésteres con al menos un alcanol C₄ en presencia

de un catalizador adecuado de transesterificación

Como catalizadores de transesterificación entran en consideración los catalizadores usados comúnmente de modo usual para reacciones de transesterificación, que son usados usualmente también en reacciones de esterificación. Entre ellos se cuentan por ejemplo ácidos minerales, como ácido sulfúrico y ácido fosfórico; ácidos sulfónicos orgánicos, como ácido metanosulfónico y ácido p-toluenosulfónico; o catalizadores metálicos especiales del grupo de los catalizadores de estaño (IV), por ejemplo dialquil estaño dicarboxilatos como dibutil estaño diacetato, trialquil estaño alcóxidos, compuestos de monoalquil estaño como dióxido de monobutil estaño, sales de estaño como acetato de estaño u óxido de estaño; del grupo de los catalizadores de titanio, titanatos y quelatos de titanio monoméricos y poliméricos como tetraetilortotitanato, tetrapropilortotitanato, tetrabutylortotitanato, trietanolaminotitanato; del grupo de los catalizadores de zirconio, zirconatos y quelato de zirconio como tetrapropilzirconato, tetrabutylzirconato, trietanolaminzirconato; así como catalizadores de litio como sales de litio, alcóxidos de litio; o acetilacetato de aluminio (III), cromo (III), hierro (III), cobalto (II), níquel (II) y zinc (II).

La cantidad de catalizador de transesterificación usado está en 0,05 a 5 % en peso, preferiblemente en 0,1 a 1 % en peso. Preferiblemente se calienta la mezcla de reacción hasta el punto de ebullición de la mezcla de reacción, de modo que la temperatura de reacción está, dependiendo de los reactivos, entre 20 °C y 200 °C.

La transesterificación puede ocurrir a presión ambiente o presión reducida o elevada. Preferiblemente la transesterificación es ejecutada a una presión de 0,001 a 200 bar, de modo particular preferiblemente 0,01 a 5 bar. El alcohol de bajo punto de ebullición que se escinde en la transesterificación es separado por destilación preferiblemente de modo continuo, con el propósito de desplazar el equilibrio de la reacción de transesterificación. La columna de destilación requerida para ello está por regla general conectada directamente con el reactor de transesterificación, preferiblemente está instalada directamente en éste. En el caso del uso de varios reactores de transesterificación conectados en serie, cada uno de estos reactores puede estar equipado con una columna de destilación o puede, preferiblemente desde el último recipiente de la cascada de reactores de transesterificación, retornar la mezcla evaporada de alcohol mediante una o varias tuberías de recolección, a una columna de destilación. El alcohol de alto punto de ebullición recuperado en esta destilación es retornado preferiblemente de nuevo a la transesterificación.

En el caso del uso de un catalizador anfótero, su separación es exitosa en general mediante hidrólisis y subsiguiente separación del óxido metálico formado, por ejemplo mediante filtración. Preferiblemente se hidroliza el catalizador después de ocurrida la reacción, por medio de lavado con agua y se separa por filtración el óxido metálico precipitado. En caso de desearse, puede someterse el filtrado a un procesamiento adicional para el aislamiento y/o purificación del producto. Preferiblemente, el producto es separado por destilación.

La transesterificación del di-(alquil C₁-C₃)-2,5-furanodicarboxilato ocurre preferiblemente en presencia del componente de alcohol y en presencia de al menos un alcoholato de titanio (IV). Los alcoholatos de titanio (IV) preferidos son tetrapropoxititanio, tetrabutoxititanio o mezclas de ellos. Preferiblemente se usa el componente de alcohol al menos en el doble de la cantidad estequiométrica, referida al di-(alquil C₁-C₃)-éster usado.

La transesterificación puede ser ejecutada en ausencia o en presencia de un solvente orgánico añadido. Preferiblemente la transesterificación es ejecutada en presencia de un solvente orgánico inerte. Son solventes orgánicos adecuados los mencionados previamente para la esterificación. Entre ellos se cuentan en especial tolueno y THF.

La temperatura para la transesterificación está preferiblemente en un intervalo de 50 a 200 °C.

La transesterificación puede ocurrir en ausencia o en presencia de un gas inerte. Por regla general se entiende por un gas inerte, el que bajo las condiciones dadas de reacción no presenta reacciones con las materias primas, reactivos o solventes partícipes de reacción o los productos que surgen. Preferiblemente la transesterificación es realizada sin añadir un gas inerte.

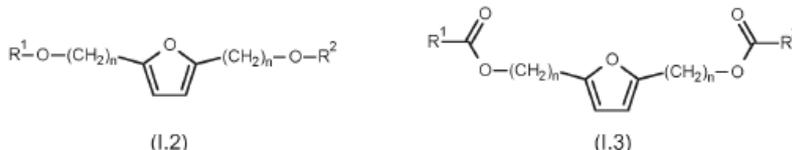
Una modificación adecuada particular del procedimiento comprende:

a) reacción de ácido 2,5-furanodicarboxílico con metanol en presencia de ácido sulfúrico concentrado, para obtener el dimetiléster de ácido 2,5-furanodicarboxílico,

b) reacción del dimetiléster de ácido 2,5-furanodicarboxílico obtenido en la etapa a) con al menos un alcohol R¹-OH en presencia de al menos un alcoholato de titanio (IV) hasta dar los compuestos de la fórmula general (I.1).

Preparación de los derivados de diéteres C₄ o diésteres C₄ de las fórmulas (I.2) o (I.3)

Los compuestos de las fórmulas generales (I.2) o (I.3),



en las que R^1 y R^2 exhiben uno de los significados mencionados anteriormente y n exhibe los valores 1 o 2, son obtenibles mediante un procedimiento en el cual reacciona

- 5 a) 2,5-di-(hidroximetil)furano ($n = 1$) o 2,5-di-(hidroxietil)furano ($n = 2$) con al menos un reactivo R^1 -Z de alquilación y, en caso que R^1 y R^2 tengan diferentes significados, adicionalmente con al menos un reactivo R^2 -Z de alquilación, en las que Z representa un grupo saliente, en presencia de una base, hasta dar compuestos de la fórmula (I.2),

o

- 10 b) 2,5-di-(hidroximetil)furano ($n = 1$) o 2,5-di-(hidroxietil)furano ($n = 2$) reaccionan con al menos un halogenuro de ácido R^1 -(C=O)X y, en caso que R^1 y R^2 tengan diferentes significados, adicionalmente con al menos un halogenuro de ácido R^2 -(C=O)X, en las que X representa Br o Cl, en presencia de al menos una amina terciaria, en compuestos de la fórmula (I.3).

Por regla general, la alquilación es ejecutada en presencia de un solvente orgánico inerte bajo las condiciones de reacción. Son solventes adecuados los mencionados previamente para la esterificación. Son solventes preferidos los hidrocarburos aromáticos, como tolueno.

- 15 El grupo Z saliente representa preferiblemente un radical que es elegido de entre Br, Cl, los grupos tosilo, mesilo o trifilo.

Preferiblemente, el grupo Z saliente representa Br.

- 20 Los reactivos R^1 -Z o R^2 -Z de alquilación son obtenibles en el mercado o pueden ser preparados mediante reacciones o procedimientos adecuados de operación familiares para los expertos, a partir de los correspondientes alcoholes. por ejemplo, los bromuros de alquilo R^1 -Br o R^2 -Br usados preferiblemente para este procedimiento, se preparan de manera conocida a escala industrial, mediante el uso de bromuro de hidrógeno (HBr), a partir de los correspondientes alcoholes R^1 -OH o R^2 -OH.

- 25 Como bases adecuadas entran en consideración bases minerales y/u orgánicas fuertes. Entre ellas se cuentan por ejemplo bases o formadores de base inorgánicos como hidróxidos, hidruros, amidas, óxidos y carbonatos, de los metales alcalinos y alcalinotérreos. Entre ellos se cuentan LiOH, NaOH, KOH, $Mg(OH)_2$, $Ca(OH)_2$, LiH, NaH, amida de sodio ($NaNH_2$), diisopropilamida de litio (LDA), Na_2O , K_2CO_3 , Na_2CO_3 y Cs_2CO_3 ; así como compuestos orgánicos metálicos como n -BuLi o $tert$ -BuLi. Se prefieren NaOH, KOH, K_2CO_3 y Na_2CO_3 .

- 30 Al respecto, la base es usada preferiblemente en un exceso estequiométrico de al menos dos veces, referido al 2,5-di-(hidroximetil)furano o 2,5-di-(hidroxietil)furano. De modo particular, preferiblemente se usa un exceso estequiométrico de base de al menos cuatro veces.

La alquilación puede ser ejecutada en ausencia o en presencia de un solvente orgánico. Por regla general, la reacción es ejecutada en presencia de un solvente orgánico inerte, como pentano, hexano, heptano, ligroina, éter de petróleo, ciclohexano, diclorometano, triclorometano, tetraclorometano, benceno, tolueno, xileno, clorobenceno, diclorobencenos, dibutiléteres, THF, dioxano y mezclas de ellos.

- 35 La alquilación puede ocurrir por regla general a presión ambiente, presión reducida o presión elevada. Preferiblemente, la alquilación es ejecutada a presión ambiente.

Preferiblemente la alquilación es realizada en un intervalo de temperatura de 30 a 200 °C, preferiblemente 50 a 150 °C.

- 40 La alquilación puede ocurrir en ausencia o en presencia de un gas inerte. Preferiblemente en la alquilación no se usa ningún gas inerte.

- 45 En una modificación especial adecuada de la alquilación, se convierte 2,5-di-(hidroximetil)furano o 2,5-di-(hidroxietil)furano en presencia de un exceso de al menos cuatro veces de base, en un solvente orgánico inerte y con al menos un bromuro de alquilo R^1 -Br o R^2 -Br, en los compuestos de diéter de la fórmula general (I.2). Respecto a los radicales R^1 y R^2 se hace referencia a las realizaciones anteriores. Preferiblemente se usa como base un hidróxido alcalino, en particular KOH.

Para la preparación de los compuestos de éster de la fórmula general (I.3), preferiblemente reacciona 2,5-di-(hidroximetil)furano o 2,5-di-(hidroxietil)furano con al menos un halogenuro de ácido $R^1-(C=O)X$ y, en caso que R^1 y R^2 tengan diferente significado, con al menos un halogenuro de ácido $R^2-(C=O)X$, en los que X representa Br o Cl, en presencia de al menos una amina terciaria, hasta dar los compuestos de la fórmula (I.3).

- 5 Aparte de estos procedimientos, están a disposición del experto aún otros métodos familiares de esterificación, como se describieron previamente en el caso de la esterificación de FDCS.

Para la preparación de los compuestos de éster de la fórmula general (I.3) pueden usarse comúnmente todos los tipos de aminas terciarias familiares para los expertos. Son ejemplos de aminas terciarias adecuadas:

- 10 - del grupo de las trialkilaminas similares: trimetilamina, trietilamina, tri-n-propilamina, dietilisopropilamina, diisopropiletilamina y similares;
- del grupo de las N-cicloalquil-N,N-dialquilaminas: dimetilciclohexilamina y dietilciclohexilamina;
- del grupo de las N,N-dialquilanilinas: dimetilnilina y dietilnilina;
- del grupo de las bases de piridina y quinolina: piridina, α -, β - y γ -picolina, quinolina y 4-(dimetilamino)piridina (DMAP).

- 15 Son aminas terciarias preferidas trialkilaminas y bases de piridina, en particular trietilamina y 4-(dimetilamino)piridina (DMAP) así como mezclas de ellas.

La esterificación puede ocurrir a presión ambiente, a presión reducida o presión elevada. Preferiblemente la esterificación es ejecutada a presión ambiente.

- 20 La esterificación puede ser ejecutada en ausencia o en presencia de un solvente orgánico. Preferiblemente la esterificación es ejecutada en presencia de un solvente orgánico inerte, como se definió anteriormente.

La esterificación es ejecutada comúnmente en un intervalo de temperatura de 50 a 200 °C.

La esterificación puede ocurrir en ausencia o en presencia de un gas inerte.

- 25 En una modificación preferida del procedimiento para la preparación de los compuestos I.3, reacciona 2,5-di-(hidroximetil)furano con un cloruro de ácido $R^1-(C=O)Cl$ en presencia de trietilamina y/o DMAP y un solvente orgánico inerte, hasta dar compuestos de la fórmula (I.3).

Para la preparación de los compuestos de la fórmula general (I), como reactivos se usan alcanos C_4 .

Los alcanos C_4 preferidos pueden ser de cadena recta o ramificada o consistir en mezclas de butanos de cadena recta o ramificada. Entre ellos se cuentan 1-butanol, 2-butanol, 2-metil-1-propanol o 2-metil-2-propanol así como mezclas de ellos. Se prefieren 1-butanol o 2-metil-1-propanol.

- 30 Los ácidos furano-2,5-dicarboxílicos usados para la preparación de los compuestos de la fórmula general (I) (FDCS, número CAS 3238-40-2) pueden ser adquiridos comercialmente o ser preparados de acuerdo con rutas de síntesis conocidas en la literatura. De este modo, se encuentran posibilidades para la síntesis en la publicación de Lewkowski et al. con el título "Synthesis, Chemistry and Application of 5-hydroxymethylfurfural and its derivatives" (Lewkowski et al., ARKIVOC 2001 (i), páginas 17-54, ISSN 1424-6376) divulgada en internet. En la mayoría de estas síntesis se indica una reacción de hidratos de carbono catalizada con ácido, en particular de glucosa, fructosa, preferiblemente fructosa, hasta el 5-hidroximetilfurfural (5-HMF), el cual puede ser separado de la mezcla de reacción mediante operaciones de procedimiento, como por ejemplo modo de operar en dos fases. Los resultados correspondientes fueron descritos por Leshkov et al. en Science 2006, vol. 312, páginas 1933-1937 y por Zhang et al. en Angewandte Chemie 2008, vol. 120, páginas 9485-9488. En otro escrito, el 5-HMF puede ser oxidado entonces hasta FDCS, como cita por ejemplo Christensen en ChemSusChem 2007, vol. 1, páginas 75-78.
- 35
- 40

Así mismo, el 2,5-bis(hidroximetil)furano (número CAS 1883-75-6) puede ser adquirido comercialmente o sintetizado. Las síntesis descritas ocurren partiendo de 5-HMF, el cual puede ser reducido en dos etapas hasta 2,5-bis(hidroximetil)furano (2,5-BHF) (Lewkowski et al., ARKIVOC 2001 (i), páginas 17-54, ISSN 1424-6376).

- 45 Puede obtenerse 2,5-bis(hidroxietil)furano mediante reducción de metiléster de ácido 2,5-furanodiácético. El metiléster de ácido 2,5-furanodiácético puede ser sintetizado mediante reacciones adecuadas familiares para los expertos, a partir de 2,5-bis(hidroximetil)furano (2,5-BHF), como por ejemplo análogas al procedimiento descrito por Rau et al. en Liebigs Ann. Chem., vol. 1984 (8. 1984), páginas 1504-1512, ISSN 0947-3440. Al respecto, a partir de 2,5-BHF mediante reacción con cloruro de tionilo, se sintetiza 2,5-bis(clorometil)furano, el cual mediante acción de KCN en benceno en presencia de [18]corona-6, reacciona hasta 2,5-bis(cianometil)furano. A continuación, el 2,5-

bis(cianometil)furano puede ser saponificado hasta el ácido 2,5-furanodiacético y transformado en éster con metanol hasta el dimetiléster o mediante alcoholisis ser transformado con metanol directamente en el metiléster de ácido 2,5-furanodiacético (reacción de Pinner). El metiléster de ácido 2,5-furanodiacético puede entonces ser reducido hasta 2,5-bis(hidroxiethyl)furano.

- 5 La síntesis del metiléster de ácido 2,5-furanodiacético puede ocurrir así mismo de manera análoga al procedimiento descrito por Kern et al. en Liebigs Ann. Chem., vol. 1985 (6. 1985), páginas 1168-1174, ISSN 0947-3440.

Compuestos de la fórmula general (II)

Los compuestos de la fórmula general (II) pueden ser adquiridos comercialmente o ser preparados de acuerdo con procedimientos conocidos en el estado de la técnica.

- 10 Por regla general, los ésteres de ácidos 1,2-ciclohexanodicarboxílicos son obtenidos usualmente mediante hidrogenación del núcleo del correspondiente éster de ácido ftálico. La hidrogenación del núcleo puede ocurrir según el procedimiento descrito en el documento WO 99/32427. Por ejemplo, también el documento WO 2011082991 A2 describe un procedimiento particularmente adecuado de hidrogenación del núcleo

- 15 Además, los ésteres de ácido 1,2-ciclohexanodicarboxílico pueden ser obtenidos mediante esterificación de ácidos 1,2-ciclohexanodicarboxílicos o derivados adecuados de ellos, con los correspondientes alcoholes. La esterificación puede ocurrir de acuerdo con procedimientos comunes conocidos por los expertos.

- 20 De los procedimientos para la preparación de los compuestos de la fórmula general (II) es común que partiendo de ácido ftálico, ácidos 1,2-ciclohexanodicarboxílicos o derivados adecuados de ellos, se ejecuta una esterificación o una transesterificación, en las que como reactivo se usan los correspondientes alcanos C_7-C_{12} . Por regla general, estos alcoholes no son sustancias puras, sino que son mezclas de isómeros, cuya composición y grado de pureza depende del respectivo procedimiento, con el cual fueron sintetizados.

- 25 Los alcanos C_7-C_{12} preferidos, que son usados para la preparación de los compuestos (II) presentes en la composición plastificante de acuerdo con la invención, pueden ser de cadena recta o ramificada o consistir en mezclas de alcanos C_7-C_{12} de cadena recta y ramificada. Entre ellos se cuentan n-heptanol, isoheptanol, n-octanol, isooctanol, 2-etilhexanol, n-nonanol, isononanol, isodecanol, 2-propilheptanol, n-undecanol, isoundecanol, n-dodecanol o isododecanol. De modo particular son alcanos C_7-C_{12} preferidos 2-etilhexanol, isononanol y 2-propilheptanol, en particular isononanol.

Heptanol

- 30 Los heptanoles usados para la preparación de los compuestos de la fórmula general (II) pueden ser de cadena recta o ramificada o consistir en mezclas de heptanoles de cadena recta y ramificada. Preferiblemente se usan mezclas de heptanoles ramificados, también denominados como isoheptanol, que son preparados mediante la hidroformilación de propeno dimérico catalizada por rodio o preferiblemente cobalto, obtenible por ejemplo de acuerdo con el procedimiento de Dimersol®, y subsiguiente hidrogenación de los isoheptanoles obtenidos hasta dar una mezcla de isoheptanol. De manera correspondiente a su preparación, la mezcla de isoheptanol así obtenida
- 35 consiste en varios isómeros. Esencialmente los heptanoles de cadena recta pueden ser obtenidos mediante la hidroformilación de 1-hexeno catalizada con rodio o preferiblemente cobalto y subsiguiente hidrogenación del n-heptanal obtenido hasta dar n-heptanol. La hidroformilación de 1-hexeno o propeno dimérico puede ocurrir de acuerdo con procedimientos de por sí conocidos: en la hidroformilación con catalizadores de rodio disueltos de manera homogénea en el medio de reacción, pueden usarse como catalizador tanto carbonilos de rodio que no están en forma de complejo, que se forman in situ bajo las condiciones de la reacción de hidroformilación en la
- 40 mezcla de reacción de hidroformilación bajo efecto de gas de síntesis por ejemplo a partir de sales de rodio, como también compuestos complejos de carbonil-rodio, en particular complejos con fosfinas orgánicas, como trifenilfosfina, u organofosfitos, preferiblemente bifosfitos que forman quelatos, como se describen por ejemplo en US-A 5288918. En la hidroformilación de estas olefinas catalizada con cobalto se usan en general compuestos de
- 45 carbonil-cobalto solubles de manera homogénea en el medio de reacción, que se forman in situ a partir de sales de cobalto bajo las condiciones de la reacción de hidroformilación, bajo acción de gas de síntesis. Si la hidroformilación catalizada por cobalto es conducida en presencia de trialkil- o triarilfosfinas, como productos de hidroformilación se forman directamente los heptanoles deseados, de manera que no se requiere más ninguna otra hidrogenación de la función aldehído.

- 50 Para la hidroformilación de 1-hexeno o las mezclas de isómeros de hexeno catalizada con cobalto son adecuados por ejemplo los procedimientos establecidos a escala industrial ilustrados en Falbe, New Syntheses with Carbon Monoxide, Springer, Berlín, 1980 en las páginas 162 - 168, como el procedimiento de Ruhrchemie, el procedimiento de BASF, el procedimiento de Kuhlmann o el procedimiento de Shell. Mientras los procedimientos de Ruhrchemie, BASF y Kuhlmann trabajan con compuestos de carbonil-cobalto no modificados con ligando como catalizadores, y

al respecto obtienen mezclas de hexanal, el procedimiento de Shell (DE-A 1593368) usa como catalizador compuestos de carbonil-cobalto modificados con ligando de fosfina o fosfito, que debido a su actividad de hidrogenación adicionalmente elevada conducen directamente a las mezclas de hexanol. En los documentos DE-A 2139630, DE-A 2244373, DE-A 2404855 y WO 01014297 se describen detalladamente modificaciones ventajosas para la realización de la hidroformilación con complejos de carbonilo-cobalto no modificados con ligando.

Para la hidroformilación de 1-hexeno o la mezcla de isómeros de hexeno catalizada por rodio, puede aplicarse el procedimiento de hidroformilación a baja presión con rodio establecido a escala industrial, con compuestos de carbonil-rodio modificados con ligando de trifenilfosfina, como es objetivo del documento US-A 4148830. De manera ventajosa, para la hidroformilación catalizada por rodio de olefinas de cadena larga, como las mezclas de isómeros de hexeno obtenidas de acuerdo con el procedimiento mencionado anteriormente, pueden servir como catalizador compuestos de carbonil-rodio no modificados con ligando, en el que a diferencia del procedimiento de baja presión, se ajusta una presión elevada de 80 a 400 bar. La ejecución de tal procedimiento de hidroformilación de alta presión con rodio es descrita por ejemplo en los documentos EP-A 695734, EP-B 880494 y EP-B 1047655.

Las mezclas de isoheptanal obtenidas de acuerdo con la hidroformilación de las mezclas de isómeros de hexeno son hidrogenadas catalíticamente de modo de por sí corriente, hasta mezclas de isoheptanol. Para ello se usan preferiblemente catalizadores heterogéneos, que como componente catalíticamente activo contienen metales y/u óxidos de metales de los grupos VI a VIII así como el grupo I secundario del Sistema Periódico de Elementos, en particular cromo, molibdeno, manganeso, renio, hierro, cobalto, níquel y/o cobre, dado el caso depositados sobre un material de soporte como Al_2O_3 , SiO_2 y/o TiO_2 . Tales catalizadores son descritos por ejemplo en los documentos DE-A 3228881, DE-A 2628987 y DE-A 2445303. De manera particularmente ventajosa se ejecuta la hidrogenación de los isoheptanales con un exceso de hidrógeno de 1,5 a 20 % sobre la cantidad de hidrógeno estequiométricamente necesaria para la hidrogenación de los isoheptanales, a temperaturas de 50 a 200 °C y una presión de hidrógeno de 25 a 350 bar, y para evitar las reacciones secundarias del trascurso de la hidrogenación de acuerdo con DE-A 2628987 se añade una pequeña cantidad de agua, ventajosamente en forma de una solución acuosa de un hidróxido o carbonato de metal alcalino, correspondiente a la enseñanza del documento WO 01087809.

Octanol

El 2-etilhexanol, que por muchos años fue el alcohol plastificante producido en las mayores cantidades, puede ser obtenido mediante la condensación aldólica de n-butiraldehído hasta 2-etilhexenal y su subsiguiente hidrogenación hasta 2-etilhexanol (véase Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry; 5ª edición, volumen A 10, p. 137 - 140, VCH Verlagsgesellschaft GmbH, Weinheim 1987).

Esencialmente, los octanoles de cadena recta pueden ser obtenidos mediante la hidroformilación de 1-hepteno catalizada por rodio o preferiblemente por cobalto y subsiguiente hidrogenación del n-octanal obtenido hasta n-octanol. El 1-hepteno necesario para ello puede ser obtenido de la síntesis Fischer-Tropsch de hidrocarburos.

A diferencia del 2-etilhexanol o n-octanol, condicionado por su forma de preparación, el alcohol isooctanol no es un compuesto químico único, sino que es una mezcla de isómeros de diferentes alcoholes C_8 ramificados, por ejemplo de 2,3-dimetil-1-hexanol, 3,5-dimetil-1-hexanol, 4,5-dimetil-1-hexanol, 3-metil-1-heptanol y 5-metil-1-heptanol, que pueden estar presentes en el isooctanol en diferentes relaciones de cantidad, dependiendo de las condiciones y procedimiento de preparación aplicados. El isooctanol es preparado comúnmente mediante la codimerización de propeno con butenos, preferiblemente n-butenos, y subsiguiente hidroformilación de la mezcla de isómeros de hepteno obtenida al respecto. La mezcla de isómeros de octanal obtenida en la hidroformilación puede a continuación ser hidrogenada hasta isooctanol, de forma de por sí corriente.

La codimerización de propeno con butenos hasta dar isómeros de heptenos puede ocurrir de manera ventajosa con ayuda del procedimiento Dimersol® de catálisis homogénea (Chauvin et al; Chem. Ind.; mayo de 1974, pp. 375 - 378), en el cual como catalizador sirve un complejo soluble de níquel-fosfina en presencia de un compuesto de etilaluminocloro, por ejemplo dicloruro de etilaluminio. Como ligandos de fosfina para el catalizador de complejo de níquel pueden usarse por ejemplo tributilfosfina, triisopropilfosfina, triciclohexilfosfina y/o tribencilfosfina. La reacción tiene lugar a temperaturas de 0 a 80 °C, en la que de manera ventajosa se ajusta una presión en la cual las olefinas se presentan disueltas en la mezcla líquida de reacción (Cornils; Hermann: Applied Homogeneous Catalysis with Organometallic Compounds; 2ª edición; vol. 1; pp. 254 - 259, Wiley-VCH, Weinheim 2002).

De manera alternativa al procedimiento con Dimersol® operado con catalizadores de níquel disueltos de manera homogénea en el medio de reacción, la codimerización de propeno con butenos puede ser ejecutada también con catalizadores heterogéneos de NiO depositados sobre un soporte, en el que se obtienen similares distribuciones de isómeros de hepteno, que en el procedimiento de catálisis homogénea. Tales catalizadores son usados por ejemplo en el denominado procedimiento de Octol® (Hydrocarbon Processing, febrero de 1986, pp. 31 - 33), por ejemplo en el documento WO 9514647 se divulga un catalizador heterogéneo de níquel específico bien adecuado para la

dimerización de olefina o codimerización.

En lugar de catalizadores a base de níquel, para la codimerización de propeno con butenos pueden usarse también catalizadores heterogéneos de ácidos Brønsted, en la que por regla general se obtienen heptenos con ramificación más alta que en el procedimiento catalizado por níquel. Son ejemplos de catalizadores adecuados para ello los catalizadores sólidos de ácido fosfórico, por ejemplo tierra de infusorios o tierra de diatomeas impregnadas con ácido fosfórico, como se usan por el procedimiento de PolyGas® para la di- u oligomerización de olefinas (Chitnis et al; Hydrocarbon Engineering 10, Nr. 6 – junio de 2005). Para la codimerización de propeno y butenos hasta heptenos son catalizadores ácidos de Brønsted muy bien adecuados las zeolitas, las cuales se emplean en el procedimiento de EMOGAS® perfeccionado sobre la base del procedimiento PolyGas®.

- 5
- 10 El 1-hepteno y las mezclas de isómeros de hepteno son transformados en n-octanal o mezclas de isómeros de octanal, de acuerdo con el procedimiento conocido ilustrado previamente en relación con la preparación de n-heptanal y mezclas de isómeros de heptanal, por medio de hidroformilación catalizada por rodio o cobalto, preferiblemente hidroformilación catalizada por cobalto. Ellos son hidrogenados a continuación por ejemplo por medio de uno de los catalizadores mencionados anteriormente en relación con la preparación de n-heptanol e isoheptanol, hasta los correspondientes octanoles.
- 15

Nonanol

Puede obtenerse nonanol esencialmente de cadena recta mediante la hidroformilación de 1-octeno, catalizada por rodio o preferiblemente por cobalto y subsiguiente hidrogenación del n-nonanal obtenido al respecto. La olefina de partida 1-octeno puede ser obtenida por ejemplo mediante una oligomerización de etileno mediante un catalizador complejo de níquel soluble de modo homogéneo en el medio de reacción - 1,4-butanodiol - con por ejemplo ácido difenilfosfinoacético o ácido 2-difenilfosfinobenzoico como ligandos. Este procedimiento es conocido también bajo la denominación Shell Higher Olefins Process o procedimiento SHOP (véase Weisermel, Arpe: Industrielle Organische Chemie; 5ª edición; p. 96; Wiley- VCH, Weinheim 1998).

- 20
- 25 El isononanol, el cual es usado para la síntesis del diisononiléster de la fórmula general (II) presente en la composición plastificante de acuerdo con la invención, no es un compuesto químico único, sino que es una mezcla de diferentes isómeros de alcoholes C₉ ramificados que, dependiendo del tipo de su preparación, en particular también de las sustancias de partida usadas, puede tener diferentes grados de ramificación. En general, se preparan los isononanoles mediante dimerización de butenos hasta mezclas de isoocteno, subsiguiente hidroformilación de las mezclas de isoocteno e hidrogenación de la mezcla obtenida de isononanal hasta dar mezclas de isononanol, como se ilustra en Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 5ª edición, volumen A1, S. 291 - 292, VCH Verlagsgesellschaft GmbH, Weinheim 1995.
- 30

Como materiales de partida para la preparación de los isononanoles pueden usarse tanto isobuteno, cis- y trans-2-buteno como también 1-buteno o mezclas de estos isómeros de buteno. En la dimerización de isobuteno puro catalizada predominantemente en medio líquido, por ejemplo por ácido sulfúrico o ácido fosfórico, o en medio sólido, por ejemplo ácido fosfórico aplicado sobre tierra de infusorios, SiO₂ o Al₂O₃ como material de soporte o por zeolitas o ácidos Brønsted, se obtiene predominantemente el 2,4,4-trimetilpenteno fuertemente ramificado, también denominado como diisobutileno, que después de la hidroformilación e hidrogenación del aldehído entrega isononanoles altamente ramificados.

- 35
- 40 Se prefieren isononanoles con un bajo grado de ramificación. Tales mezclas de isononanol con baja ramificación son preparadas a partir de los butenos lineales 1-buteno, cis- y/o trans-2-buteno, que dado el caso pueden contener aún pequeñas cantidades de isobuteno, mediante la ruta descrita previamente de la dimerización de buteno, hidroformilación de isoocteno e hidrogenación de la mezcla obtenida de isononanal. Una materia prima preferida es el denominado producto refinado II, que es obtenido a partir del corte C₄ de un sistema de craqueo, por ejemplo un sistema de craqueo con vapor, el cual opera después de la eliminación de alenos, acetilenos y dienos, en particular 1,3-butadieno, mediante su hidrogenación parcial hasta butenos lineales o su separación mediante destilación con extracción, por ejemplo por medio de N-metilpirrolidona, y subsiguiente eliminación catalizada por ácidos Brønsted del isobuteno allí obtenido, mediante su reacción con metanol o isobutanol de acuerdo con procedimientos establecidos a escala industrial, con formación del aditivo para combustibles metil-tert.-butiléter (MTBE) o del isobutil-tert.-butiléter que sirve para la obtención de isobuteno puro.
- 45

- 50 El producto refinado II contiene, aparte de 1-buteno y cis- y trans-2-buteno aún n- e iso-butano y cantidades residuales de hasta 5 % en peso de isobuteno.

La dimerización de los butenos lineales o de la mezcla de butenos presente en el producto refinado II puede ser ejecutada por medio del procedimiento practicado a escala industrial usualmente, como se aclaró previamente en relación con la generación de mezclas de isohepteno, por ejemplo mediante catalizadores heterogéneos de ácidos Brønsted, como se usan en los procedimientos Poly-Gas®- o EMOGAS®, por medio del procedimiento Dimersol®

- 55

utilizando catalizadores complejos de níquel disueltos de manera homogénea en el medio de reacción o por medio de catalizadores heterogéneos que tienen óxido de níquel (II) de acuerdo con el procedimiento de Octol® o el procedimiento de acuerdo con el documento WO 9514647. Las mezclas de isoocteno obtenidas al respecto son transformadas en mezclas de isononanal, de acuerdo con el procedimiento conocido, aclarado previamente en relación con la preparación de mezclas de isómeros de heptanal, mediante hidroformilación catalizada por rodio o por cobalto, preferiblemente hidroformilación catalizada por cobalto. Estas son hidrogenadas a continuación hasta las mezclas adecuadas de isononanol, por ejemplo por medio de uno de los catalizadores mencionados previamente en relación con la preparación de isoheptanol.

Las mezclas de isómeros de isononanol así preparadas pueden caracterizarse por su índice iso, el cual puede calcularse a partir del grado de ramificación de los componentes isoméricos individuales de isononanol en la mezcla de isononanol, multiplicado por su fracción porcentual en la mezcla de isononanol. Así, por ejemplo n-nonanol contribuye con el valor 0, metiloctanoles (una ramificación) contribuyen con el valor 1 y dimetilheptanoles (dos ramificaciones) contribuyen con el valor 2 al índice iso de una mezcla de isononanol. Cuanto más alta es la linealidad, tanto más bajo es el índice iso de la mezcla en cuestión de isononanol. De acuerdo con ello, el índice iso de una mezcla de isononanol puede ser determinado mediante separación por cromatografía de gases de la mezcla de isononanol, en sus isómeros individuales y con ello cuantificación acompañante de sus fracciones porcentuales en cantidades en la mezcla de isononanol, determinadas de acuerdo con métodos estándar del análisis de cromatografía de gases. Con el propósito de aumentar la volatilidad y mejoramiento de la separación por cromatografía de gases de nonanoles isoméricos, se introducen grupos trimetilsililo en estos de manera conveniente, antes del análisis por cromatografía de gases, mediante métodos estándar, por ejemplo mediante reacción con N-metil-N-trimetilsililtrifluoroacetamida. Para alcanzar una separación tan buena como sea posible de los componentes individuales en el análisis por cromatografía de gases, se usan preferiblemente columnas capilares con polidimetilsiloxano como fase estacionaria. Tales columnas capilares están disponibles en el comercio, y se requieren sólo unos pocos ensayos de rutina por parte del experto, para elegir de entre la variada oferta del mercado, un artículo adecuado óptimo para esta tarea de separación.

Los diisononilésteres de la fórmula general (II) usados en la composición plastificante de acuerdo con la invención son en general esterificados con isononanoles con un índice iso de 0,8 a 2, preferiblemente de 1,0 a 1,8 y de modo particular preferiblemente de 1,1 a 1,5, los cuales pueden ser preparados de acuerdo con los procedimientos mencionados previamente.

Solamente a modo de ejemplo, a continuación se indican posibles composiciones de mezclas de isononanol, como pueden ser usadas para la preparación de los compuestos de la fórmula general (II) utilizados de acuerdo con la invención, en los que se comenta que la fracción de los isómeros citados en detalle en la mezcla de isononanol, puede variar en función de la producción, dependiendo de la composición del material de partida, por ejemplo producto refinado II, su composición de butenos y de fluctuaciones en las condiciones de producción aplicadas, por ejemplo la edad de los catalizadores usados y las condiciones de temperatura y presión que se ajustan para ello.

Por ejemplo una mezcla de isononanol, que fue preparada mediante hidroformilación catalizada con cobalto y subsiguiente hidrogenación de una mezcla de isoocteno, generada mediante uso de producto refinado II como materia prima, por medio del catalizador y procedimiento de acuerdo con el documento WO 9514647, puede tener la siguiente composición:

- 1,73 a 3,73 % en peso, preferiblemente 1,93 a 3,53 % en peso, de modo particular preferiblemente 2,23 a 3,23 % en peso de 3-etil-6-metil-hexanol;

- 0,38 a 1,38 % en peso, preferiblemente 0,48 a 1,28 % en peso, de modo particular preferiblemente 0,58 a 1,18 % en peso de 2,6-dimetilheptanol;

- 2,78 a 4,78 % en peso, preferiblemente 2,98 a 4,58 % en peso, de modo particular preferiblemente 3,28 a 4,28 % en peso de 3,5-dimetilheptanol;

- 6,30 a 16,30 % en peso, preferiblemente 7,30 a 15,30 % en peso, de modo particular preferiblemente 8,30 a 14,30 % en peso de 3,6-dimetilheptanol;

- 5,74 a 11,74 % en peso, preferiblemente 6,24 a 11,24 % en peso, de modo particular preferiblemente 6,74 a 10,74 % en peso de 4,6-dimetilheptanol;

- 1,64 a 3,64 % en peso, preferiblemente 1,84 a 3,44 % en peso, de modo particular preferiblemente 2,14 a 3,14 % en peso de 3,4,5-trimetilhexanol;

- 1,47 a 5,47 % en peso, preferiblemente 1,97 a 4,97 % en peso, de modo particular preferiblemente 2,47 a 4,47 % en peso de 3,4,5-trimetilhexanol, 3-metil-4-etilhexanol y 3-etil-4-metil hexanol;

ES 2 690 081 T3

- 4,00 a 10,00 % en peso, preferiblemente 4,50 a 9,50 % en peso, de modo particular preferiblemente 5,00 a 9,00 % en peso de 3,4-dimetilheptanol;
- 0,99 a 2,99 % en peso, preferiblemente 1,19 a 2,79 % en peso, de modo particular preferiblemente 1,49 a 2,49 % en peso de 4-etil-5-metilhexanol y 3-etilheptanol;
- 5 - 2,45 a 8,45 % en peso, preferiblemente 2,95 a 7,95 % en peso, de modo particular preferiblemente 3,45 a 7,45 % en peso de 4,5-dimetilheptanol y 3-metiloctanol;
- 1,21 a 5,21 % en peso, preferiblemente 1,71 a 4,71 % en peso, de modo particular preferiblemente 2,21 a 4,21 % en peso de 4,5-dimetilheptanol;
- 10 - 1,55 a 5,55 % en peso, preferiblemente 2,05 a 5,05 % en peso, de modo particular preferiblemente 2,55 a 4,55 % en peso de 5,6-dimetilheptanol;
- 1,63 a 3,63 % en peso, preferiblemente 1,83 a 3,43 % en peso, de modo particular preferiblemente 2,13 a 3,13 % en peso de 4-metiloctanol;
- 0,98 a 2,98 % en peso, preferiblemente 1,18 a 2,78 % en peso, de modo particular preferiblemente 1,48 a 2,48 % en peso de 5-metiloctanol;
- 15 - 0,70 a 2,70 % en peso, preferiblemente 0,90 a 2,50 % en peso, de modo particular preferiblemente 1,20 a 2,20 % en peso de 3,6,6-trimetilhexanol;
- 1,96 a 3,96 % en peso, preferiblemente 2,16 a 3,76 % en peso, de modo particular preferiblemente 2,46 a 3,46 % en peso de 7-metiloctanol;
- 20 - 1,24 a 3,24 % en peso, preferiblemente 1,44 a 3,04 % en peso, de modo particular preferiblemente 1,74 a 2,74 % en peso de 6-metiloctanol;
- 0,1 a 3 % en peso, preferiblemente 0,2 a 2 % en peso, de modo particular preferiblemente 0,3 a 1 % en peso de n-nonanol;
- 25 a 35 % en peso, preferiblemente 28 a 33 % en peso, de modo particular preferiblemente 29 a 32 % en peso de otros alcoholes con 9 y 10 átomos de carbono; teniendo como condición que la suma total de los componentes mencionados dé como resultado 100 % en peso.
- 25
- De modo correspondiente a las realizaciones precedentes, una mezcla de isononanol que fue preparada mediante hidroformilación catalizada con cobalto y subsiguiente hidrogenación usando una mezcla de buteno que tiene etileno como materia prima, mezcla de isoocteno generada por medio del procedimiento PolyGas® o EMOGAS®, puede variar en el intervalo de las siguientes composiciones, dependiendo de la composición de materia prima y fluctuaciones de las condiciones aplicadas de reacción:
- 30
- 6,0 a 16,0 % en peso, preferiblemente 7,0 a 15,0 % en peso, de modo particular preferiblemente 8,0 a 14,0 % en peso de n-nonanol;
- 12,8 a 28,8 % en peso, preferiblemente 14,8 a 26,8 % en peso, de modo particular preferiblemente 15,8 a 25,8 % en peso de 6-metiloctanol;
- 35 - 12,5 a 28,8 % en peso, preferiblemente 14,5 a 26,5 % en peso, de modo particular preferiblemente 15,5 a 25,5 % en peso de 4-metiloctanol;
- 3,3 a 7,3 % en peso, preferiblemente 3,8 a 6,8 % en peso, de modo particular preferiblemente 4,3 a 6,3 % en peso de 2-metiloctanol;
- 40 - 5,7 a 11,7 % en peso, preferiblemente 6,3 a 11,3 % en peso, de modo particular preferiblemente 6,7 a 10,7 % en peso de 3-etilheptanol;
- 1,9 a 3,9 % en peso, preferiblemente 2,1 a 3,7 % en peso, de modo particular preferiblemente 2,4 a 3,4 % en peso de 2-etilheptanol;
- 1,7 a 3,7 % en peso, preferiblemente 1,9 a 3,5 % en peso, de modo particular preferiblemente 2,2 a 3,2 % en peso de 2-propilhexanol;
- 45 - 3,2 a 9,2 % en peso, preferiblemente 3,7 a 8,7 % en peso, de modo particular preferiblemente 4,2 a 8,2 % en peso de 3,5-dimetilheptanol;

- 6,0 a 16,0 % en peso, preferiblemente 7,0 a 15,0 % en peso, de modo particular preferiblemente 8,0 a 14,0 % en peso de 2,5-dimetilheptanol;

- 1,8 a 3,8 % en peso, preferiblemente 2,0 a 3,6 % en peso, de modo particular preferiblemente 2,3 a 3,3 % en peso de 2,3-dimetilheptanol;

5 - 0,6 a 2,6 % en peso, preferiblemente 0,8 a 2,4 % en peso, de modo particular preferiblemente 1,1 a 2,1 % en peso de 3-etil-4-metilhexanol;

- 2,0 a 4,0 % en peso, preferiblemente 2,2 a 3,8 % en peso, de modo particular preferiblemente 2,5 a 3,5 % en peso de 2-etil-4-metilhexanol;

10 - 0,5 a 6,5 % en peso, preferiblemente 1,5 a 6 % en peso, de modo particular preferiblemente 1,5 a 5,5 % en peso de otros alcoholes con 9 átomos de carbono;

teniendo como condición que la suma total de los componentes mencionados dé como resultado 100 % en peso.

Decanol

15 El isodecanol, que es usado para la síntesis del diisodeciléster de la fórmula general (II) presente en la composición plastificante de acuerdo con la invención, no es un compuesto químico único, sino que es una mezcla compleja de diferentes isómeros ramificados de decanoles.

20 Estos son preparados en general mediante la trimerización de propileno catalizada por níquel o por ácidos Brønsted, por ejemplo de acuerdo con los procedimientos PolyGas® o EMOGAS® ilustrados previamente, subsiguiente hidroformilación de la mezcla de isómeros de isononeno obtenidos al respecto por medio de catalizadores homogéneos de rodio o carbonil-cobalto, preferiblemente por medio de catalizadores de carbonil-cobalto e hidrogenación de la mezcla resultante de isómeros de isodecanal, por ejemplo mediante los catalizadores y procedimientos mencionados previamente en relación con la preparación de alcoholes C₇-C₉ (Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry; 5ª edición, volumen A1, p. 293, VCH Verlagsgesellschaft GmbH, Weinheim 1985). El isodecanol así producido es en general fuertemente ramificado.

25 El 2-propilheptanol, que es usado para la síntesis del di(2-propilheptil)éster de la fórmula general (II) presente en la composición plastificante de acuerdo con la invención, puede ser un 2-propilheptanol puro o una mezcla de isómeros de propilheptanol, como se forman en general en la preparación industrial de 2-propilheptanol y en general son denominados así mismo como 2-propilheptanol.

30 El 2-propilheptanol puro puede ser obtenido mediante condensación aldólica de n-valeraldehído y subsiguiente hidrogenación del 2-propilheptenal formado al respecto, por ejemplo de acuerdo con el documento US-A 2921089. En general, el 2-propilheptanol obtenible comercialmente contiene, aparte del componente principal 2-propilheptanol, condicionado por la producción, uno o varios de los isómeros de 2-propilheptanol como 2-propil-4-metilhexanol, 2-propil-5-metilhexanol, 2-isopropil-heptanol, 2-isopropil-4-metilhexanol, 2-isopropil-5-metilhexanol y/o 2-propil-4,4-dimetilpentanol. La presencia de otros isómeros del 2-propilheptanol, por ejemplo 2-etil-2,4-dimetilhexanol, 2-etil-2-metil-heptanol y/o 2-etil-2,5-dimetilhexanol en el 2-propilheptanol, es posible debido a las bajas tasas de formación del precursor aldehídico de estos isómeros. En el curso de la condensación aldólica éstos están presentes en el 2-propilheptanol, si acaso, sólo en cantidades traza y no desempeñan prácticamente ningún papel para las propiedades plastificantes de los compuestos preparados a partir de tales mezclas de isómeros de 2-propilheptanol.

40 Como material de partida para la preparación de 2-propilheptanol pueden usarse diferentes fuentes de hidrocarburos, por ejemplo 1-buteno, 2-buteno, producto refinado I - una mezcla de alcano/alqueno obtenida a partir del corte C₄ de un sistema de craqueo después de separación de alenos, acetilenos y dienos, que aparte de 1- y 2-buteno contiene aún cantidades significativas de isobuteno - o producto refinado II, que es obtenido a partir de producto refinado I mediante separación de isobuteno y como componentes de olefina, aparte de 1- y 2-buteno, contiene aún pequeñas cantidades de isobuteno. Evidentemente, para la preparación de 2-propilheptanol pueden usarse también mezclas de producto refinado I y producto refinado II, como materia prima. Estas olefinas o mezclas de olefinas pueden ser hidroformiladas de acuerdo con métodos de por sí corrientes, con catalizadores de cobalto o rodio, en los que a partir de 1-buteno se forma una mezcla de n- e iso-valeraldehído - la denominación de iso-valeraldehído define el compuesto 2-metilbutanal, cuya relación n/iso puede variar dentro de límites relativamente amplios, dependiendo del catalizador y condiciones de hidroformilación usados. Por ejemplo, en el uso de un catalizador homogéneo de rodio (Rh/TPP) modificado con trifenilfosfina, a partir de 1-buteno se forman n- e iso-valeraldehído en una relación n/iso de en general 10 : 1 a 20 : 1, mientras por uso de catalizadores de hidroformilación de rodio modificados con ligandos de fosfito, por ejemplo de acuerdo con los documentos US-A 5288918 o WO 05028407, o con ligandos de fosfoamidita, por ejemplo de acuerdo con el documento WO 0283695, se forma casi exclusivamente n-valeraldehído. Mientras en el sistema de catalizador Rh/TPP, el 2-buteno reacciona

sólo muy lentamente en la hidroformilación, de modo que la mayor parte del 2-buteno de la mezcla de hidroformilación puede ser recuperado nuevamente, con los catalizadores mencionados de rodio modificados con ligando de fosfito o con ligando de amidita de fósforo, es exitosa la hidroformilación de 2-buteno, en la que se forma predominantemente n-valeraldehído. En contraste, el isobuteno presente en la materia prima olefínica, aunque con diferente velocidad, es hidroformilado en prácticamente todos los sistemas de catalizador hasta 3-metilbutanal y, dependiendo del catalizador, en menor extensión hasta pivalaldehído.

Los aldehídos C₅ obtenidos dependiendo de los materiales de partida y catalizadores usados, es decir n-valeraldehído dado el caso en mezcla con iso-valeraldehído, 3-metilbutanal y/o pivalaldehído, pueden ser separados mediante destilación, en los componentes individuales antes de la condensación aldólica, en caso de desearse completamente o parcialmente, de modo que aquí también existe la posibilidad de influir en y modular la composición de isómeros de los componentes de alcohol C₁₀ de la mezcla de ésteres usada de acuerdo con la invención. De modo similar es posible alimentar la mezcla de aldehídos C₅, como se forma en la hidroformilación, sin la separación previa de los isómeros individuales de la condensación aldólica. En la condensación aldólica, que puede ser ejecutada por medio de un catalizador básico, como una solución acuosa de hidróxido de sodio o de potasio, por ejemplo de acuerdo con el procedimiento descrito en los documentos EP-A 366089, US-A 4426524 o US-A 5434313, por uso de n-valeraldehído surge 2-propilheptenal como único producto de condensación, mientras por uso de una mezcla de isómeros de aldehídos C₅ se forma una mezcla de isómeros de los productos de la condensación homoaldólica de las mismas moléculas de aldehído y la condensación aldólica cruzada de diferentes isómeros de valeraldehído. Evidentemente, la condensación aldólica puede ser modulada mediante la reacción focalizada de isómeros individuales, de modo que predominantemente o completamente se forma un isómero individual de condensación aldólica. Los productos de condensación aldólica en cuestión pueden a continuación ser hidrogenados con catalizadores corrientes de hidrogenación, por ejemplo los mencionados previamente para la hidrogenación de aldehídos, hasta los correspondientes alcoholes o mezclas de alcoholes, usualmente después de separación precedente, preferiblemente por destilación de la mezcla de reacción y en caso de desearse purificación por destilación.

Como ya se mencionó, los compuestos de la fórmula general (II) presentes en la composición plastificante de acuerdo con la invención pueden ser esterificados con 2-propilheptanol puro. En general, para la preparación de estos ésteres se usan sin embargo mezclas de 2-propilheptanol con los mencionados isómeros de propilheptanol, en los cuales el contenido de 2-propilheptanol es de por lo menos 50 % en peso, preferiblemente 60 a 98 % en peso y de modo particular preferiblemente 80 a 95 % en peso, en particular 85 a 95 % en peso.

Las mezclas adecuadas de 2-propilheptanol con los isómeros de propilheptanol comprenden por ejemplo aquellas de 60 a 98 % en peso de 2-propilheptanol, 1 a 15 % en peso de 2-propil-4-metil-hexanol y 0,01 a 20 % en peso de 2-propil-5-metil-hexanol y 0,01 a 24 % en peso de 2-isopropilheptanol, en las que la suma de las fracciones de los componentes individuales no supera 100 % en peso. Preferiblemente las fracciones de los componentes individuales suman 100 % en peso.

Otras mezclas adecuadas de 2-propilheptanol con los isómeros de propilheptanol comprenden por ejemplo aquellas de 75 a 95 % en peso de 2-propilheptanol, 2 a 15 % en peso de 2-propil-4-metil-hexanol, 1 a 20 % en peso de 2-propil-5-metil-hexanol, 0,1 a 4 % en peso de 2-isopropilheptanol, 0,1 a 2 % en peso de 2-isopropil-4-metilhexanol y 0,1 a 2 % en peso de 2-isopropil-5-metil-hexanol, en las que la suma de las fracciones de los componentes individuales no supera 100 % en peso. Preferiblemente las fracciones de los componentes individuales suman 100 % en peso.

Las mezclas preferidas de 2-propilheptanol con los isómeros de propilheptanol comprenden aquellas con 85 a 95 % en peso de 2-propilheptanol, 5 a 12 % en peso de 2-propil-4-metilhexanol y 0,1 a 2 % en peso de 2-propil-5-metilhexanol y 0,01 a 1 % en peso de 2-isopropilheptanol, en las que la suma de las fracciones de los componentes individuales no supera 100 % en peso. Preferiblemente las fracciones de los componentes individuales suman 100 % en peso.

Por uso de las mencionadas mezclas de isómeros de 2-propilheptanol en lugar de 2-propilheptanol puro, para la preparación de los compuestos de la fórmula general (II), la composición de isómeros de los grupos alquiléster o grupos alquiléter corresponde prácticamente a la composición de la mezcla de isómeros de propilheptanol usada para la esterificación.

Undecanol

Los undecanoles, que son usados para la preparación de los compuestos de la fórmula general (II) presentes en la composición plastificante de acuerdo con la invención, pueden ser de cadena recta o ramificada o estar compuestos de mezclas de undecanoles de cadena recta y ramificada. Preferiblemente, como componente de alcohol se usan mezclas de undecanoles ramificados, también denominados como isoundecanol.

El undecanol esencialmente de cadena recta puede ser obtenido mediante la hidroformilación de 1-deceno catalizada por rodio o preferiblemente cobalto y subsiguiente hidrogenación del n-undecanal obtenido al respecto. La olefina de partida 1-deceno es preparada mediante el procedimiento SHOP mencionado previamente en la preparación de 1-octeno.

5 Para la preparación de isoundecanoles ramificados puede someterse el 1-deceno obtenido en el procedimiento SHOP a una isomerización del esqueleto, por ejemplo por medio de un tamices moleculares de zeolitas ácidas, como se describe en el documento WO 9823566, en la que se forman mezclas de isómeros de decenos, cuya hidroformilación catalizada por rodio o preferiblemente cobalto y subsiguiente hidrogenación de la mezcla obtenida de isoundecanal conduce al isoundecanol usado para la preparación de los compuestos (II) usados de acuerdo con la invención. La hidroformilación de 1-deceno o mezclas de isodeceno mediante catálisis con rodio o cobalto puede ocurrir como se describió anteriormente en relación con la síntesis de alcoholes C₇ a C₁₀. De modo correspondiente es válido para la hidrogenación de n-undecanal o mezclas de isoundecanal hasta n-undecanol o isoundecanol.

10 Después de purificación mediante destilación de la descarga de la hidrogenación, pueden usarse los alquilalcoholes C₇ a C₁₁ así obtenidos o sus mezclas, como se describió anteriormente, para la preparación de los compuestos de diéster de la fórmula general (II) usados de acuerdo con la invención.

Dodecanol

El dodecanol esencialmente de cadena recta puede ser obtenido de manera ventajosa mediante los procedimientos de Alfol® o Epal®. Estos procedimientos incluyen la oxidación e hidrólisis de compuestos de trialquilaluminio de cadena recta, que se construyen partiendo de trietilaluminio, en etapas mediante varias reacciones de etilación, usando catalizadores Ziegler-Natta. De las mezclas resultantes de alquilalcoholes ampliamente de cadena recta de diferentes longitudes de cadena puede obtenerse el n-dodecanol deseado, después de descarga con destilación de la fracción de alquilalcohol C₁₂.

De modo alternativo puede fabricarse n-dodecanol también mediante hidrogenación de metilésteres de ácidos grasos naturales, por ejemplo de aceite de coco.

25 El isododecanol ramificado puede ser obtenido de manera análoga a los procedimientos conocidos para la codimerización y/u oligomerización de olefinas, como se describe por ejemplo en el documento WO 0063151, con subsiguiente hidroformilación e hidrogenación de las mezclas de isoundeceno, como se describe por ejemplo en el documento DE-A 4339713. Después de la purificación por destilación de la descarga de hidrogenación, pueden usarse los isododecanoles o sus mezclas así obtenidos, como se describió previamente, para la preparación de los compuestos de diéster de la fórmula general (II) usados de acuerdo con la invención.

Aplicaciones de plastisol

Como ya se expuso, la composición plastificante de acuerdo con la invención es adecuada en particular para la fabricación de plastisoles, debido a sus buenas propiedades de gelificación.

35 Otro objetivo de la invención se refiere por ello al uso de una composición plastificante, como se definió anteriormente, como plastificante en un plastisol.

Los plastisoles pueden ser fabricados a partir de diferentes plásticos. En una forma preferida de realización, los plastisoles de acuerdo con la invención son un plastisol de PVC.

La fracción de composición plastificante de acuerdo con la invención en los plastisoles de PVC es comúnmente de 5 a 300 phr, preferiblemente 50 a 200 phr.

40 Los plastisoles son aplicados en el molde del producto listo, comúnmente a temperatura ambiente mediante diferentes procedimientos, como procedimientos de aplicación con brocha, procedimientos de serigrafía, procedimientos de riego, como la regadura en capas o regadura por rotación, procedimientos de inmersión, procedimientos de inyección y similares. A continuación, por calentamiento ocurre la gelificación, en lo cual después del enfriamiento se obtiene un producto homogéneo más o menos flexible.

45 Los plastisoles de PVC son adecuados en particular para la fabricación para láminas de PVC, para la fabricación de cuerpos huecos sin uniones, guantes y para la aplicación en el ámbito textil, como por ejemplo para recubrimientos textiles.

50 En especial, los plastisoles de PVC a base de la composición plastificante de acuerdo con la invención son adecuados para la producción de cuero artificial, por ejemplo de cuero artificial para la construcción de vehículos a motor; protección de la parte inferior de la carrocería para automóviles a motor; sellamiento de uniones; recubrimientos para el lado posterior de alfombras; recubrimientos pesados; bandas transportadoras;

recubrimientos de inmersión y artículos fabricados mediante procedimientos de inmersión; juguetes, como muñecas, balones o animales de juguete; modelos anatómicos para la formación; coberturas para pisos; coberturas para paredes; textiles (recubiertos), como ropa de látex, ropa de protección o ropa contra la lluvia, como chaquetas contra la lluvia; planos; tiendas para campaña; recubrimientos de bobinas; membranas para techos; masas de sellamiento para cierres; máscaras para respirar y guantes.

Aplicaciones de masas para moldeo

Las masas para moldeo de acuerdo con la invención son usadas preferiblemente para la fabricación de artículos moldeados y láminas. A ellos pertenecen en particular carcasas para aparatos electrónicos, como por ejemplo aparatos de cocina y carcasas para computador; herramientas; cámaras; tuberías; cables; mangueras, como por ejemplo mangueras de plástico, mangueras para agua e irrigación, mangueras de caucho para la industria o mangueras para sustancias químicas; coberturas para alambre; perfiles de ventana; componentes para la construcción de automóviles, como por ejemplo componentes de carrocería, amortiguadores de vibración para motores; llantas; muebles, como por ejemplo sillas, mesas o estantería; espumas para cojines y colchones; uniones; láminas para unión, como láminas para vidrio de seguridad laminado, en particular paneles para vehículos y ventanas; discos para grabación; contenedores para empaques; láminas para cinta adhesiva o recubrimientos.

Aparte de ello, las masas para moldeo de acuerdo con la invención son adecuadas adicionalmente para la fabricación de artículos moldeados y láminas, que entran en contacto directo con humanos o alimentos. Al respecto, son predominantemente productos para la medicina, productos de higiene, empaques para alimentos, productos para espacios interiores, juguetes y artículos para el cuidado de niños, productos para el deporte y tiempo libre, vestuario o fibras para tejidos y similares.

Los productos para medicina, que pueden ser fabricados a partir de masas para moldeo de acuerdo con la invención, son por ejemplo mangueras para la alimentación enteral y hemodiálisis, mangueras para respiración artificial, mangueras para infusiones, bolsas para infusiones, bolsas para sangre, catéteres, tubos traqueales, jeringas desechables, guantes o máscaras para respiración.

Los empaques para alimentos que pueden ser fabricados a partir de las masas para moldeo de acuerdo con la invención son por ejemplo películas transparentes, mangueras para alimentos, mangueras para agua potable, recipientes para almacenamiento o para congelación de alimentos, sellamientos para tapas, capuchones, tapas Corona o corchos artificiales para vino.

Los productos para los espacios interiores que pueden ser fabricados a partir de las masas para moldeo de acuerdo con la invención, son por ejemplo coberturas para pisos que pueden estar construidas de manera homogénea o de varias capas, consistentes en por lo menos una capa de espuma, como por ejemplo coberturas para pisos, pisos deportivos o azulejos de vinilo de lujo (LVT), cuero artificial, coberturas para paredes o papeles de colgadura en espuma o no en espuma en edificios, o revestimientos o coberturas de consolas en automóviles.

Los juguetes y artículos para el cuidado de los niños que pueden ser fabricados a partir de masas para moldeo de acuerdo con la invención, son por ejemplo muñecas, juguetes inflables como balones, figuras de juguete, plastilina, ayudas de flotación, fundas para carritos, colchones para el cambio, botellas de agua caliente, aros para la dentición o frascos.

Los productos para deporte y tiempo libre que pueden ser fabricados a partir de las masas para moldeo de acuerdo con la invención, son por ejemplo balones para gimnasia, estereras para ejercicio, cojines para asiento, balones y rodillos para masaje, zapatos o suelas de zapato, balones, colchones de aire o frascos para bebidas.

El vestuario que puede ser fabricado a partir de las masas para moldeo de acuerdo con la invención son por ejemplo botas de caucho.

Aplicaciones de no PVC

Aparte de ello, la presente invención incluye el uso de la composición plastificante como agente auxiliar o/y en agentes auxiliares elegidos de entre: agente auxiliar para el calandrado; agente auxiliar de reología; composiciones con actividad superficial como ayudas de perfiles, ayudas de formación de película, antiespumantes, agentes de prevención de espuma, agentes humectantes, agentes de coalescencia y emulsificantes; lubricantes, como aceites lubricantes, grasas lubricantes y pastas lubricantes; agentes para detener reacciones químicas; agentes de flegmatización; productos farmacéuticos; plastificantes en adhesivos; agentes para modificar la resistencia al impacto y agentes de suspensión.

Mediante las figuras y los ejemplos descritos a continuación se aclara en más detalle la invención. Al respecto, no deberían entenderse las figuras y ejemplos, como limitantes para la invención.

En los siguientes ejemplos y figuras se usan las siguientes abreviaturas:

2,5-FDCS por ácido 2,5-furanodicarboxílico,

DINP por diisononilftalato,

DMAP por 4-dimetilaminopiridina,

5 THF por tetrahidrofurano,

phr por partes en peso por 100 partes en peso de polímero.

Descripción de las figuras

Figura 1:

10 La figura 1 muestra el comportamiento de gelificación de plastisoles de PVC, con una cantidad total de composición plastificante de acuerdo con la invención de en cada caso 60 phr. Al respecto, se usaron composiciones plastificantes de acuerdo con la invención, que contienen el plastificante disponible comercialmente Hexamoll® DINCH® y diferentes cantidades del agente de gelificación rápida 2,5-FDCS-dibutiléster. Adicionalmente, se presenta como comparación, el comportamiento de gelificación de plastisoles de PVC, que contienen exclusivamente el plastificante disponible comercialmente Hexamoll® DINCH® o Palatino® N (DINP). Se presenta la viscosidad de los plastisoles en función de la temperatura.

Ejemplos

I) Ejemplos de fabricación de compuestos (I) usados de acuerdo con la invención:

Ejemplo 1

Síntesis de di-(n-butil)-2,5-furanodicarboxilato mediante esterificación directa

20 En un matraz redondo de 2 L, equipado con un separador de agua Dean-Stark y un embudo de goteo con compensación de presión, se colocaron previamente 445 g (6,00 mol, 4,0 equivalentes) de n-butanol en 500 g de tolueno. Se calentó la mezcla bajo agitación hasta reflujo y se añadieron 234 g (1,50 mol, 1,0 equivalente) de ácido 2,5-furanodicarboxílico seguidos de 11,5 g (0,12 mol, 8 % molar) de ácido sulfúrico al 99,9% en 3 a 4 porciones, cuando quiera que la reacción se hacía lenta. Se hizo seguimiento al curso de la reacción a través de la cantidad de agua separada en el equipo Dean-Stark. Después de la conversión completa se tomó una muestra de la mezcla de reacción y se analizó por medio de GC. Se enfrió la mezcla de reacción a temperatura ambiente, se transfirió a un embudo de separación y se lavó dos veces con solución saturada de NaHCO₃. Se lavó la fase orgánica con solución saturada de sal común, se secó con Na₂SO₄ anhidro y se eliminó el solvente bajo presión reducida. Se purificó el producto crudo por medio de destilación fraccionada. Al respecto, se pudo obtener el di-(n-butil)-2,5-furanodicarboxilato deseado en un rendimiento de 80 % y una pureza de 98,9 %. Se determinaron la identidad y pureza del producto final, por medio de análisis RMN y GC-MS (columna de separación GC: Agilent J&W DB-5, 30 m x 0,32 mm x 1,0 µm u Ohio Valley OV-1701 60 m x 0,32 mm x 0,25 µm).

II) Pruebas técnicas de aplicación:

II.a) Determinación de la temperatura de solución de acuerdo con DIN 53408:

35 Para la caracterización del comportamiento de gelificación de los compuestos (I) usados de acuerdo con la invención en PVC, se determinó la temperatura de solución de acuerdo con DIN 53408. De acuerdo con DIN 53408 se observa en la luz translúcida una gota de una barbotina de 1 g PVC en 19 g de plastificante bajo un microscopio dotado con una etapa de microscopía calentable. Al respecto, se eleva la temperatura desde 60 °C en forma lineal con 2 °C por minuto. Como temperatura de solución es válida la temperatura en la cual las partículas de PVC son invisibles, es decir su contorno y contraste no son ya reconocibles. Cuanto más baja es la temperatura de solución, tanto mejor es el comportamiento de gelificación de la sustancia en cuestión para PVC.

En la siguiente tabla se citan las temperaturas de solución del plastificante di(n-butil)-2,5-furanodicarboxilato y como comparación de Mesamoll® TP-LXS 5106 así como de dibutilftalato.

Número de ejemplo	Sustancia	Temperatura de disolución de acuerdo con DIN 53408 [°C]
1	Di(n-butil)-2,5- furanodicarboxilato	83

V1	Mesamoll® TP-LXS 51067 ¹⁾	114
V2	Dibutilftalato ²⁾	100
1) mezcla de fenilésteres de ácidos alquilsulfónicos de Lanxess Deutschland GmbH (Nr. CAS 91082-17-6)		
2) di(n-butil)éster de ácido benceno-1,2-dicarboxílico- (Nr. CAS 84-74-2)		

Como es evidente de la tabla, di(n-butil)-2,5-furanodicarboxilato muestra la temperatura de solución más baja.

II.b) Determinación del comportamiento de gelificación de plastisoles de PVC:

5 Para el estudio del comportamiento de gelificación de plastisoles de PVC a base de las composiciones plastificantes de acuerdo con la invención, se fabricaron plastisoles de PVC, que contienen el plastificante comercialmente obtenible Hexamoll® DINCH® y diferentes cantidades del agente de gelificación rápida 2,5-FDCS-dibutiléster (5 a 10 % en peso, referido a la composición plastificante usada), de acuerdo con la siguiente receta:

Aditivo	phr
Solvin 372 NF ³⁾	100
Composición plastificante de acuerdo con la invención	60
Reagens SLX 781 ⁴⁾	2
3) PVC obtenible comercialmente de la compañía Solvin GmbH & Co. KG, fabricado mediante polimerización en suspensión (valor K según ISO 1628-2: 73)	
4) estabilizante líquido de Ba-Zn de la compañía Reagens Deutschland GmbH	

10 Como comparación se fabricaron además plastisoles, que contienen exclusivamente el plastificante obtenible comercialmente Hexamoll® DINCH® o Palatinol® N (DINP).

La fabricación de los plastisoles ocurrió de manera que a la mezcla pesada de la composición plastificante de acuerdo con la invención y termoestabilizante, se añadió el PVC mediante agitación por medio de un aparato de disolución a aproximadamente 800 revoluciones/minuto. Una vez terminada la adición de PVC se homogeneizó la mezcla por 2,5 minutos a 2500 revoluciones/minuto y a continuación se le retiró el aire en un desecador bajo vacío.

15 Para formar un gel líquido de plastisol de PVC y transformar desde el estado de partículas de PVC dispersas en plastificante de modo homogéneo, en una matriz homogénea sólida de plastificante-PVC, tiene que suministrarse la energía necesaria para ello, en forma de calor. En un proceso de elaboración están disponibles para ello los parámetros de temperatura y tiempo de residencia. Cuanto más rápidamente transcurre la gelificación (la evidencia es aquí la temperatura de solución, es decir cuanto más baja es ésta, tanto más rápidamente forma gel el material),
 20 puede elegirse una temperatura más baja (para el mismo tiempo de residencia) o un menor tiempo de residencia (para la misma temperatura).

La investigación del comportamiento de gelificación de un plastisol ocurre de acuerdo con métodos internos con un reómetro MCR101 de la compañía Anton Paar. Para ello se mide la viscosidad de la pasta bajo calentamiento con cizallamiento constante (rotación). La medición ocurre con un sistema de placa/placa (PP50) que comienza a 30 °C,
 25 bajo una rata de cizallamiento de 10 1/s y una rata de calentamiento de 5 °C/minuto.

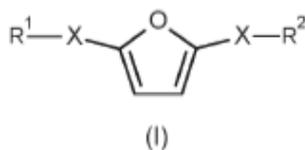
En general, la viscosidad de un plastisol desciende con el aumento de la temperatura y alcanza un mínimo. A continuación, la viscosidad aumenta nuevamente. La temperatura en el mínimo de la curva y la pendiente de la elevación después del mínimo, dan indicaciones sobre el comportamiento de gelificación, es decir cuanto más baja es la temperatura en el mínimo y cuanto más pendiente es la subsiguiente elevación, tanto mejor o más
 30 rápidamente ocurre la gelificación.

Como se reconoce muy bien en la figura 1, el plastisol de PVC con la composición plastificante de acuerdo con la invención gelifica, en comparación con el plastisol de PVC que contiene exclusivamente el plastificante obtenible comercialmente Hexamoll® DINCH®, de manera claramente más rápida y a temperaturas esencialmente menores. Además, los plastisoles de PVC, que contienen la composición plastificante de acuerdo con la invención, en estado
 35 no gelificado, es decir a temperaturas por debajo de la temperatura de gelificación, exhiben una viscosidad claramente menor que la de un plastisol de PVC, que contiene exclusivamente el plastificante obtenible comercialmente Palatinol® N (DINP).

REIVINDICACIONES

1. Composición plastificante, que contiene

a) al menos un compuesto de la fórmula general (I),



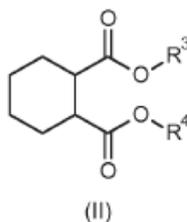
5 en la que

X representa $^{*}-(C=O)-O-$, $^{*}-(CH_2)_n-O-$ o $^{*}-(CH_2)_n-O-(C=O)-$, en la que * representa el punto de unión con el anillo furano y n exhibe el valor 0, 1 o 2;

y

R^1 y R^2 representan independientemente uno de otro un radical alquilo C_4 no ramificado o ramificado,

10 b) al menos un compuesto de la fórmula general (II),



en la que

15 R^3 y R^4 son elegidos independientemente uno de otro de entre radicales alquilo C_7-C_{12} ramificados y no ramificados, en los que el contenido de compuestos de la fórmula general (I) en la composición plastificante es de 1 a 50 % en peso.

2. Composición plastificante de acuerdo con una de las reivindicaciones precedentes, en la que en los compuestos de la fórmula general (I), R^1 y R^2 representan ambos n-butilo o ambos isobutilo.

3. Composición plastificante de acuerdo con una de las reivindicaciones precedentes, en la que en los compuestos de la fórmula general (I) los grupos X representan ambos $^{*}-(C=O)-O-$.

20 4. Composición plastificante de acuerdo con una de las reivindicaciones precedentes, en la que en los compuestos de la fórmula general (II) R^3 y R^4 representan ambos 2-etilhexilo, representan ambos isononilo o representan ambos 2-propilheptilo.

5. Composición plastificante de acuerdo con una de las reivindicaciones precedentes, en la que la composición plastificante contiene dado el caso otro plastificante diferente de los compuestos (I) y (II), el cual es elegido de entre
 25 dialquilésteres de ácido ftálico, alquilaralquil ésteres de ácido ftálico, ésteres de ácido 1,2-ciclohexanodicarboxílico diferentes de los compuestos (II), dialquilésteres de ácido tereftálico, trialquilésteres de ácido trimelítico, alquilésteres de ácido benzoico, ésteres de ácido dibenzoico de glicoles, ésteres de ácido hidroxibenzoico, ésteres de ácidos mono- y dicarboxílicos saturados, ésteres de ácidos dicarboxílicos insaturados, amidas y ésteres de ácidos sulfónicos aromáticos, ésteres de ácidos alquilsulfónicos, ésteres de glicerina, ésteres de isosorbida, ésteres
 30 de ácido fosfórico, triésteres de ácido cítrico, derivados de alquilpirrolidona, ésteres de ácido 2,5-furanodicarboxílico diferentes de compuestos (I), ésteres de ácido 2,5-tetrahidrofuranodicarboxílico, aceites vegetales epoxidados y monoalquilésteres de ácidos grasos epoxidados, poliésteres de ácidos policarboxílicos alifáticos y/o aromáticos con alcoholes al menos divalentes.

6. Composición plastificante de acuerdo con una de las reivindicaciones precedentes, en la que el contenido de
 35 compuestos de la fórmula general (II) en la composición plastificante es de 10 a 99 % en peso.

7. Composición plastificante de acuerdo con una de las reivindicaciones precedentes, en la que la relación de peso entre compuestos de la fórmula general (I) y compuestos de la fórmula general (II) está en el intervalo de 1 : 100 a 1 : 1.
- 5 8. Masas para moldeo que contienen al menos un polímero y una composición plastificante, como se define en las reivindicaciones 1 a 7.
9. Masas para moldeo de acuerdo con la reivindicación 8, en las que el polímero es un polímero termoplástico que es elegido de entre
- 10 - Homo- o copolímeros, que contienen en forma de copolímero al menos un monómero que es elegido de entre monoolefinas C₂-C₁₀, 1,3-butadieno, 2-cloro-1,3-butadieno, vinilalcohol y sus alquil C₂-C₁₀ ésteres, cloruro de vinilo, cloruro de vinilideno, fluoruro de vinilideno, tetrafluoretileno, glicidilacrilato, glicidilmetacrilato, acrilatos y metacrilatos de alcoholes C₁-C₁₀, compuestos vinilaromáticos, (met)acrilonitrilo, anhídrido maleico, ácidos mono- y dicarboxílicos con insaturación α,β etilénica,
- homo- y copolímeros de vinilacetales;
- polivinilésteres;
- 15 - policarbonatos;
- poliésteres;
- poliéteres;
- polietercetonas;
- poliuretanos termoplásticos;
- 20 - polisulfuros;
- polisulfonas;
- polietersulfonas,
- alquilésteres de celulosa,
- y mezclas de ellos.
- 25 10. Masas para moldeo de acuerdo con la reivindicación 9, en las que el polímero termoplástico es elegido de entre cloruro de polivinilo (PVC), polivinilbutiral (PVB), homo- y copolímeros de vinilacetato, homo- y copolímeros de estireno, poliacrilatos, poliuretanos termoplásticos (TPU) o polisulfuros.
11. Masas para moldeo de acuerdo con una de las reivindicaciones 9 o 10, en las que es el polímero termoplástico es cloruro de polivinilo (PVC).
- 30 12. Masas para moldeo de acuerdo con la reivindicación 11, en las que el contenido de la composición plastificante en las masas para moldeo es de 1,0 a 300 phr.
13. Masas para moldeo de acuerdo con una de las reivindicaciones 9 o 10, que contienen al menos un polímero termoplástico diferente de cloruro de polivinilo, en las que el contenido de la composición plastificante en las masas para moldeo que es de 0,5 a 300 phr.
- 35 14. Masas para moldeo de acuerdo con la reivindicación 8, en las que el polímero es un elastómero, elegido preferiblemente de entre cauchos naturales, cauchos sintéticos y mezclas de ellos.
15. Masas para moldeo de acuerdo con la reivindicación 14, en las que el contenido de la composición plastificante en las masas para moldeo es de 1,0 a 60 phr.
- 40 16. Uso de una composición plastificante, como se define en una de las reivindicaciones 1 a 7, como plastificante para polímeros y elastómeros termoplásticos.
17. Uso de una composición plastificante, como se define en una de las reivindicaciones 1 a 7, como plastificante en un plastisol.

- 5 18. Uso de una masa para moldeo, como se define en una de las reivindicaciones 8 a 15, para la fabricación de artículos moldeados y láminas, como por ejemplo carcasas para aparatos electrónicos, carcasas para computador, herramientas, tuberías, cables, mangueras, coberturas para alambre, perfiles de ventana, componentes para la construcción de automóviles, llantas, muebles, espumas para cojines y colchones, lonas, juntas, láminas compuestas, discos para grabación, contenedores para empaques, cuero artificial, láminas para cinta adhesiva o recubrimientos.
19. Uso de una masa para moldeo, como se define en una de las reivindicaciones 8 a 15, para la fabricación de artículos moldeados y láminas, que entran en contacto directo con humanos o alimentos.
- 10 20. Uso como se define en la reivindicación 19, en el que los artículos moldeados y láminas, que entran en contacto directo con humanos o alimentos, son productos de medicina, productos para la higiene, empaques para alimentos, productos para los espacios interiores, juguetes y artículos para el cuidado en los niños, productos para el deporte y tiempo libre, recubrimientos o fibras para tejidos.

Fig. 1:

