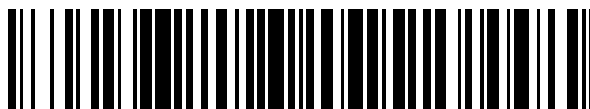


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 690 120**

51 Int. Cl.:

C08J 5/18 (2006.01)

C08L 27/06 (2006.01)

C08K 5/11 (2006.01)

C08K 5/12 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **07.07.2015 PCT/EP2015/065422**

87 Fecha y número de publicación internacional: **14.01.2016 WO16005358**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **07.07.2015 E 15734381 (5)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **04.07.2018 EP 3166998**

54 Título: **Masas para moldeo que contienen ésteres de ácido dicarboxílico y ésteres de ácido 1,2-ciclohexanodicarboxílico**

30 Prioridad:

08.07.2014 EP 14176144

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 am Rhein, DE**

72 Inventor/es:

**PFEIFFER, MATTHIAS;
BREITSCHIEDL, BORIS;
GRIMM, AXEL y
MORGENSTERN, HERBERT**

74 Agente/Representante:

CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel

ES 2 690 120 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

Masas para moldeo que contienen ésteres de ácido dicarboxílico y ésteres de ácido 1,2-ciclohexanodicarboxílico

Base de la invención

- 5 La presente invención se refiere a masas para moldeo, que contienen al menos un polímero y una composición plastificante, que contiene al menos un éster alifático de ácido dicarboxílico y al menos un éster de ácido 1,2-ciclohexanodicarboxílico, así como al 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), diisononilftalato (DINP) y diisodecilftalato (DIDP). Los ftalatos de cadena corta, como por ejemplo dibutilftalato (DBP), diisobutilftalato (DIBP), bencilbutilftalato (BBP) o diisoheptilftalato (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.

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.

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.

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. Además, usualmente exhiben una elevada volatilidad tanto en el procesamiento como también durante el uso del producto final. Adicionalmente, en muchos casos la adición de agentes de gelificación rápida repercute de manera desventajosa en las propiedades mecánicas del producto final. 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.

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.

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 inobjectables y pueden ser usados también en ámbitos sensibles de aplicación.

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 dibencilociclohexano-1,4-dicarboxilato, bencilbutilociclohexano-1,4-dicarboxilato y dibutilociclohexano-1,4-dicarboxilato como plastificante de gelificación rápida para PVC.

El documento EP 1354867 describe isómeros de isononilésteres de ácido benzoico, sus mezclas con alquilésteres de ácido ftálico, alquilésteres de ácido adípico o alquilésteres de ácido ciclohexanodicarboxílico así como un procedimiento para su preparación. Además, el documento EP 1354867 describe el uso de las mezclas mencionadas como plastificantes en plásticos, en particular en PVC y plastisoles de PVC. Para alcanzar una temperatura de gelificación suficientemente baja para aplicaciones de plastisol, tienen que usarse grandes cantidades de estos isononilésteres de ácido benzoico. Además, estos plastificantes muestran una elevada volatilidad y su uso repercute negativamente en las propiedades mecánicas de los productos finales.

El documento EP 1415978 describe isómeros de dodecilésteres de ácido benzoico, sus mezclas con alquilésteres de ácido ftálico, alquilésteres de ácido adípico o alquilésteres de ácido ciclohexanodicarboxílico, así como el uso de estas mezclas como plastificantes para polímeros, en particular como plastificantes para PVC y plastisoles de PVC. Para alcanzar una temperatura de gelificación suficientemente baja para aplicaciones de plastisol, aquí también tienen que usarse grandes cantidades de estos isodecilésteres de ácido benzoico. Además, estos plastificantes muestran así mismo una elevada volatilidad y su uso repercute negativamente en las propiedades mecánicas de los productos finales.

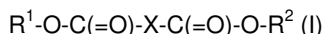
El documento WO 03/029339 divulga composiciones de PVC que contienen mezclas de ésteres de ácidos ciclohexanopolicarboxílicos con diferentes plastificantes de gelificación rápida. Como plastificantes de gelificación rápida adecuados se mencionan en particular diferentes benzoatos, ésteres aromáticos de ácido sulfónico, citratos así como fosfatos. De manera incidental se mencionan en esta relación así mismo ésteres de ácidos dicarboxílicos de cadena corta, como dibutiladipatos. Sin embargo, se hace referencia explícita a que solo se requieren de modo

adecuado ésteres de ácidos dicarboxílicos de cadena corta, es decir en cantidades inferiores a 10 phr, como componente de plastificante de gelificación rápida en las composiciones descritas de PVC, puesto que cantidades más grandes conducen a una indeseada elevada volatilidad de plastificante.

La presente invención basa el objetivo en poner a disposición una masa para moldeo a base de polímeros, que contiene una composición plastificante, la cual imparte a la masa para moldeo por un lado buenas propiedades termoplásticas y mecánicas, así como por otro lado buenas propiedades de gelificación, es decir una temperatura de gelificación y/o una viscosidad en estado no gelificado tan bajas como sea posible. La masa para moldeo debería por ello ser adecuada en particular para la preparación de plastisoles. La composición plastificante presente en la masa para moldeo debería exhibir una elevada compatibilidad con el polímero que va a ser plastificado, poseer una elevada permanencia y además ser toxicológicamente inobjetable. La masa para moldeo debería, a pesar de las buenas propiedades de gelificación, mostrar una baja volatilidad de plastificante tanto en el procesamiento como también durante el uso del producto final.

Este objetivo es logrado de manera sorprendente mediante una masa para moldeo, que contiene al menos un polímero y una composición plastificante, que contiene

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



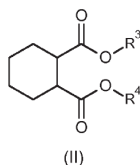
en la que

X representa un grupo alquileo C_2-C_8 no ramificado o ramificado o grupo alquilenilo C_2-C_8 ramificado o ramificado, que contiene al menos un enlace doble,

y

R^1 y R^2 son elegidos independientemente uno de otro de entre alquilo C_3-C_5 ,

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



en la que R^3 y R^4 son elegidos independientemente uno de otro de entre radicales alquilo C_7-C_{12} ramificados y no ramificados, en la que la fracción de los compuestos (I) en las masas para moldeo es al menos 11 partes en peso referida a 100 partes en peso de polímero (phr).

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

Otro objetivo de la invención es el uso de una composición plastificante, como se definió antes 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

Las masas para moldeo de acuerdo con la invención exhiben las siguientes ventajas:

- Las composiciones plastificantes presentes en las masas para moldeo 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 presentes en las masas para moldeo de acuerdo con la invención poseen una elevada permanencia y sin embargo imparten a los polímeros que van a ser plastificados excelentes propiedades de gelificación. Las masas para moldeo de acuerdo con la invención muestran con ello una baja volatilidad de plastificante tanto en su procesamiento como también durante el uso del producto final.

- Las composiciones plastificantes presentes en las masas para moldeo 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.

- Las masas para moldeo de acuerdo con la invención son adecuadas de manera ventajosa para aplicaciones de plastisol.

- Los compuestos (I) presentes en la composición plastificante usada de acuerdo con la invención, son muy bien adecuados como agentes de gelificación rápida, debido a sus temperaturas de solución notablemente bajas, de acuerdo con DIN 53408. Para reducir la temperatura de gelificación del polímero presente en las masas para moldeo y/o elevar su velocidad de gelificación, son ya suficientes cantidades relativamente bajas de los compuestos (I) en la composición plastificante usada de acuerdo con la invención.

- Las masas para moldeo 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 de automóviles, juguetes, artículos para el cuidado de niños, etc.

- Para la fabricación de los compuestos (I) presentes en las composiciones plastificantes usadas de acuerdo con la invención, pueden usarse reactivos fácilmente accesibles.

- Los procedimientos para la fabricación de los compuestos (I) usados de acuerdo con la invención, son simples y eficientes. Por ello, los compuestos (I) pueden ser preparados sin problema a escala industrial.

Como se mencionó anteriormente, se estableció de manera sorprendente que los compuestos de la fórmula general (I) presentes en la composición plastificante usada de acuerdo con la invención, exhiben muy bajas temperaturas de solución de acuerdo con DIN 53408 y son adecuados en especial mediante combinación con ésteres de ácido 1,2-ciclohexanodicarboxílico de la fórmula general (II), para el mejoramiento del comportamiento de gelificación de polímeros y elastómeros termoplásticos. Al respecto, ya cantidades relativamente pequeñas de los compuestos (I) en la composición plastificante de acuerdo con la invención, son suficientes para reducir la temperatura necesaria para la gelificación y/o elevar la velocidad de gelificación.

En el marco de la presente invención, se entiende por un agente de gelificación rápida o "*fast fuser*" 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.

En el marco de la presente invención, la abreviatura phr (partes por ciento de resina) usada antes o en lo sucesivo, representa partes en peso por cien partes en peso de polímero.

Los radicales R¹ y R² en la fórmula general (I) representan independientemente uno de otro alquilo C₃ a C₅. En el marco de la presente invención, la expresión "alquilo C₃ a C₅" comprende grupos alquilo C₃ a C₅ de cadena recta o ramificada. Entre ellos se cuentan n-propilo, isopropilo, n-butilo, isobutilo, sec.-butilo, tert.-butilo, n-pentilo, 2-pentilo, 2-metilbutilo, 3-metilbutilo, 1,2-dimetilpropilo, 1,1-dimetilpropilo, 2,2-dimetilpropilo y 1-etilpropilo. Preferiblemente los radicales R¹ y R² en la fórmula general (I) representan independientemente uno de otro n-butilo, isobutilo, n-pentilo, 2-metilbutilo o 3-metilbutilo. De modo muy particular preferiblemente los radicales R¹ y R² en la fórmula general (I) representan ambos n-butilo.

En el marco de la presente invención, la expresión "grupos alquilenos C₂-C₈" se refiere a radicales hidrocarburo divalentes con 2 a 8 átomos de carbono. Los radicales hidrocarburo divalentes pueden ser no ramificados o ramificados. Entre ellos se cuentan por ejemplo 1,2-etileno, 1,2-propileno, 1,3-propileno, 1,3-butileno, 1,4-butileno, 2-metil-1,3-propileno, 1,1-dimetil-1,2-etileno, 1,4-pentileno, 1,5-pentileno, 2-metil-1,4-butileno, 2,2-dimetil-1,3-propileno, 1,6-hexileno, 2-metil-1,5-pentileno, 3-metil-1,5-pentileno, 2,3-dimetil-1,4-butileno, 1,7-heptileno, 2-metil-1,6-hexileno, 3-metil-1,6-hexileno, 2-etil-1,5-pentileno, 3-etil-1,5-pentileno, 2,3-dimetil-1,5-pentileno, 2,4-dimetil-1,5-pentileno, 1,8-octileno, 2-metil-1,7-heptileno, 3-metil-1,7-heptileno, 4-metil-1,7-heptileno, 2-etil-1,6-hexileno, 3-etil-1,6-hexileno, 2,3-dimetil-1,6-hexileno, 2,4-dimetil-1,6-hexileno y similares. Preferiblemente los grupos alquilenos C₂-C₈ son grupos alquilenos C₂-C₅ no ramificados, en particular 1,3-propileno y 1,4-butileno.

En el marco de la presente invención, los "grupos alquilenos C₂-C₈" son radicales hidrocarburo divalentes con 2 a 8 átomos de carbono, que pueden ser no ramificados o ramificados, en los que la cadena principal exhibe al menos un enlace doble. Preferiblemente los "grupos alquilenos C₂-C₈" son grupos alquilenos C₂-C₆ ramificados y no ramificados con un enlace doble. Entre ellos se cuentan por ejemplo etenileno, propenileno, 1-metiletlenileno, 1-, 2-butenileno, 1-metilpropenileno, 2-metilpropenileno, 1-, 2-, pentenileno, 1-metil-1-butenileno, 1-metil-2-butenileno, 1-, 2-, 3-hexenileno, 1-metil-1-pentenileno, 1-metil-2-pentenileno, 1-metil-3-pentenileno, 1,4-dimetil-1-butenileno, 1,4-dimetil-2-butenileno y similares. De modo particular preferiblemente el "grupo alquilenos C₂-C₈" es un grupo alquilenos C₂-C₄ no ramificado con un enlace doble.

Los enlaces dobles en los grupos alquilenos C₂-C₈ pueden estar presentes, independientemente uno de otro, en la configuración E como también en la Z o como mezcla de ambas configuraciones.

Para los grupos alquilenos C_2-C_8 y grupos alquenilenos C_2-C_8 con ramificación simple o múltiple, el átomo de carbono en el punto de ramificación o los átomos de carbono en los respectivos puntos de ramificación, puede(n) exhibir independientemente uno de otro una configuración R o una configuración S o ambas configuraciones, en proporciones iguales o diferentes.

- 5 Preferiblemente X en los compuestos de la fórmula general (I) representa un grupo alquilenos C_2-C_5 no ramificado o un grupo alquenilenos C_2-C_4 no ramificado, con un enlace doble.

De modo particular preferiblemente, X en los compuestos de la fórmula general (I) representa un grupo alquilenos C_2-C_5 no ramificado, en particular representa 1,3-propileno y 1,4-butileno.

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

- 10 di-(n-butil)-glutarato,
di-isobutil-glutarato,
di-(n-pentil)-glutarato,
di-(2-metilbutil)-glutarato,
di-(3-metilbutil)-glutarato,

- 15 di-(n-butil)-adipato,
di-isobutil-adipato,
di-(n-pentil)-adipato,
di-(2-metilbutil)-adipato,
di-(3-metilbutil)-adipato

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

Un compuesto de la fórmula general (I) preferido de modo particular es di-(n-butil)-adipato. Di-(n-butil)-adipato está disponible comercialmente, por ejemplo bajo el nombre de marca Cetiol®B de la compañía BASF SE, Ludwigshafen.

- 25 En los compuestos de la fórmula (II) la expresión "alquilo C_7-C_{12} " comprende grupos alquilo C_7-C_{12} de cadena recta y ramificada. Preferiblemente alquilo C_7-C_{12} es elegido de entre n-heptilo, 1-metilhexilo, 2-metilhexilo, 1-etilpentilo, 2-etilpentilo, 1-propilbutilo, 1-etil-2-metilpropilo, n-octilo, iso-octilo, 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 C_7-C_{12} representa n-octilo, n-nonilo, isononilo, 2-etilhexilo, isodecilo, 2-propilheptilo, n-undecilo o isoundecilo.

- 30 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.

Preferiblemente en los compuestos de la fórmula general (II) los radicales R_3 y R_4 representan ambos 2-etilhexilo, representan ambos isononilo o representan ambos 2-propilheptilo.

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

- 35 Mediante el ajuste de las cantidades de los compuestos (I) y (II) en la composición plastificante usada 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 usadas 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
40 plastificante diferente de los compuestos (I) y (II).

El plastificante adicional diferente de los compuestos (I) y (II) es elegido de entre dialquilésteres de ácido ftálico, alquilalquil ésteres de ácido ftálico, 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 monocarboxílicos saturados, ésteres de ácidos dicarboxílicos saturados diferentes de los compuestos (I),
45 ésteres de ácidos dicarboxílicos insaturados diferentes de compuestos (I), 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-furanodicarboxílico, ésteres de ácido 2,5-tetrahidrofuranodicarboxílico, aceites vegetales epoxidados y mono alquilésteres de ácidos grasos epoxidados, poliésteres de ácidos policarboxílicos alifáticos y/o aromáticos con alcoholes al menos divalentes.

- 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 alquilalquiléster adecuado de ácido ftálico es por ejemplo bencilbutilftalato. Los dialquilésteres adecuados de ácido tereftálico exhiben preferiblemente independientemente uno de otro en cada caso 4 a 13 átomos de carbono, en particular 7 a 11 átomos de carbono, en la cadena alquilo. Los dialquilésteres preferidos 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 trialquilésteres 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 carbono, en particular 9 a 13 átomos de carbono, 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 monocarboxílicos saturados son por ejemplo ésteres de ácido acético, ácido butírico, ácido valerianoico o ácido láctico. Los ésteres adecuados de ácidos dicarboxílicos diferentes de los compuestos de la fórmula (I) son preferiblemente ésteres de ácido succínico, ácido sebáico, ácido málico o ácido tartárico o dialquilésteres de ácido adípico con 6 a 13 átomos de carbono en las cadenas alquilo. Son ésteres adecuados de ácidos dicarboxílicos insaturados diferentes de los compuestos de la fórmula (I) por ejemplo ésteres de ácido maleico y de ácido fumárico con 6 a 13 átomos de carbono en los radicales alquilo. Los ésteres adecuados de ácido alquilsulfónico exhiben preferiblemente un radical alquilo con 8 a 22 átomos de carbono. Entre ellos se cuentan por ejemplo los fenil- o cresilésteres de ácido pentadecilsulfónico. Los isosorbidaésteres adecuados son isosorbidadiósteres, que están esterificados preferiblemente 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 dialquilésteres adecuados de ácido 2,5-furanodicarboxílico 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 dialquil ésteres 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. Un aceite vegetal epoxidado adecuado es por ejemplo aceite de soja epoxidado, obtenible por ejemplo de la compañía Galata-Chemicals, Lampertheim, Alemania. Son adecuados también los monoalquilésteres 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 dialquilenglicolpoliadipatos 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 usada 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 usada de acuerdo con la invención no contiene otros plastificantes diferentes de los compuestos (I) y (II).

- Preferiblemente, la fracción de compuestos de la fórmula general (I) en las masas para moldeo de acuerdo con la invención es de 11-150 partes en peso referida a 100 partes en peso de polímero (phr).

De modo particular preferiblemente la fracción de compuestos de la fórmula general (I) en las masas para moldeo de acuerdo con la invención es de 13-100 phr, en particular 15-70 phr.

Preferiblemente la fracción de los compuestos la fórmula general (II) en las masas para moldeo de acuerdo con la invención es de 11-200 partes en peso referida a 100 partes en peso de polímero (phr).

- De modo particular preferiblemente la fracción de compuestos de la fórmula general (II) en las masas para moldeo de acuerdo con la invención es de 13-150 phr, en particular 15-110 phr.

En la composición plastificante usada 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 : 20 a 1 : 1, de modo particular preferiblemente en el intervalo de 1 : 10 a 1 : 1,5 y en particular en el intervalo de 1 : 7 a 1 : 2.

5 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:

10 - 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;

15 - polivinilésteres;

- policarbonatos (PC);

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

- poliéteres;

20 - polietercetonas;

- poliuretanos termoplásticos (TPU);

- polisulfuros;

- polisulfonas;

y mezclas de ellos.

25 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),
30 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 polihidroxivaleriano (PHV), ácido poliláctico (PLA), etilcelulosa (EC), acetato de celulosa (CA), propionato de celulosa (CP) o acetato/butirato de celulosa (CAB).

35 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.

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 22 a 300 phr (partes por ciento de resina = partes en peso por cien partes en peso de polímero), preferiblemente 26 a 200 phr, de modo particular preferiblemente 30 a 100 phr.
40

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

45 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.

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.

5 En el marco de la invención, el contenido de PVC en las mezclas está en 20 a 85 % en peso, preferiblemente en 35 a 80 % en peso y en particular en 45 a 80 % en peso.

10 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 22 a 400 phr, preferiblemente 30 a 200 phr, de modo particular preferiblemente 10 a 120 phr y en particular 35 a 150 phr. Al respecto, el contenido de plastificantes de la fórmula general (I) en las masas para moldeo preferiblemente es por lo menos 11 phr, de modo particular preferiblemente por lo menos 13 phr y en particular por lo menos 15 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.

15 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 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 polisopreno (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.

20 En el marco de la invención, el contenido (% en peso) de elastómero en las masas para moldeo está en 20 a 85 % en peso, preferiblemente en 35 a 80 % en peso y en particular en 45 a 80 % en peso.

25 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.

30 Si el polímero en las masas para moldeo de acuerdo con la invención es caucho, el contenido total de plastificante en las masas para moldeo es de 22 a 100 phr, preferiblemente 26 a 80 phr, de modo particular preferiblemente 30 a 60 phr. Al respecto, el contenido de plastificantes en la fórmula general (I) en las masas para moldeo es preferiblemente por lo menos 11 phr, de modo particular preferiblemente por lo menos 13 phr y en particular por lo menos 15 phr.

Aditivos para masas para moldeo

35 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.

40 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.

45 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.

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 reducen la adherencia entre los plásticos que van a ser procesados y superficies metálicas y deberían contrarrestar las fuerzas de fricción en la mezcla, plastificación y moldeo.

50 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, pentaeritritol y ácidos carboxílicos de cadena larga como componente ácido.

- 5 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 %.

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.

- 10 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.

- 15 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.

- 20 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 $\text{CoO}/\text{Al}_2\text{O}_3$, y pigmentos de cromo, por ejemplo Cr_2O_3 . Como pigmentos orgánicos entran en consideración por ejemplo monoazopigmentos, pigmentos azo condensados, pigmentos de azometina, pigmentos de antraquinona, quinacridona, pigmentos de ftalocianina y pigmentos de dioxazina.

- 25 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.

Como inhibidores de llama pueden usarse por ejemplo trióxido de antimonio, ésteres de fosfato, cloroparafina, hidróxido de aluminio, compuestos de boro.

- 30 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 %.

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.

- 35 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 aminas impedidas" (HALS), como los derivados de 2,2,6,6-tetrametilpiperidina.

- 40 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.

Esterificación

- 45 La preparación de los compuestos de éster de la fórmula general (I) puede ocurrir mediante esterificación de los correspondientes ácidos dicarboxílicos alifáticos con los correspondientes alcoholes alifáticos de acuerdo con procedimientos conocidos por los expertos. Entre ellos se cuentan la reacción de al menos un componente de alcohol elegido de entre los alcoholes $\text{R}^1\text{-OH}$ o $\text{R}^2\text{-OH}$, con un ácido dicarboxílico de la fórmula general $\text{HO-C(=O)-X-C(=O)-OH}$ 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 tetrabutoxititanio, 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 del ácido dicarboxílico $\text{HO-C(=O)-X-C(=O)-OH}$ ocurre en presencia de los componentes de alcohol $\text{R}^1\text{-OH}$ o $\text{R}^2\text{-OH}$ 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 ácido dicarboxílico $\text{HO-C(=O)-X-C(=O)-OH}$ 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, un gas 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.

Transesterificación:

La preparación de los compuestos de éster de la fórmula general (I) puede ocurrir mediante transesterificación de ésteres que son diferentes de los ésteres de la fórmula general (I), de acuerdo con procedimientos corrientes conocidos por los expertos. Entre ellos se cuenta la reacción de los di-alquil ($\text{C}_1\text{-C}_2$) ésteres de los ácidos dicarboxílicos $\text{HO-C(=O)-X-C(=O)-OH}$ con al menos un alcohol $\text{R}^1\text{-OH}$ o $\text{R}^2\text{-OH}$ o mezclas de ellos 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, tetrabutilortotitanato, trietanolaminotitanato; del grupo de los catalizadores de zirconio, zirconatos y quelatos de zirconio como tetrapropilzirconato, tetrabutilzirconato, trietanolaminazirconato; 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 de los dialquil-(C₁-C₂) ésteres de los ácidos dicarboxílicos HO-C(=O)-X-C(=O)-OH con al menos un alcohol R¹-OH o R²-OH o mezclas de ellos ocurre preferiblemente 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 partícipes de reacción o solventes o los productos que surgen. Preferiblemente la transesterificación es realizada sin añadir un gas inerte.

Los ácidos dicarboxílicos alifáticos y alcoholes alifáticos usados para la preparación de los compuestos de la fórmula general (I), pueden ser adquiridos comercialmente o ser preparados de acuerdo con rutas de síntesis conocidas de la literatura.

El compuesto di-n-butiladipato de acuerdo con la invención es obtenible comercialmente también, por ejemplo bajo el nombre comercial Cetiol® B de BASF SE, Ludwigshafen, y bajo el nombre comercial Adimoll® DB de Lanxess, Leverkusen.

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.

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.

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.

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.

Los alcanos C_7-C_{12} preferidos, que son usados para la preparación de los compuestos (II) presentes en la composición plastificante, 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

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 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 homogéneos de rodio disueltos 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 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 homogéneos de carbonil-cobalto solubles 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.

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 de olefinas de cadena larga catalizada por rodio, 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 transcurso 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.

10 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-butilaldehído 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).

15 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 si 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 homogéneos de níquel disueltos 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®.

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.

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 homogéneo complejo de níquel soluble 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).

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, pueden 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.

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.

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.

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® utilizando catalizadores homogéneos complejos de níquel disueltos 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 nonanos 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-trimetilsililtrifluoracetamida. 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-metilhexanol;
 - 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;
 - 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;
 - 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;
- 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;
- 5 - 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;
- 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;
- 10 - 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 sea 100 % en peso.
- 15 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:
- 20 - 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;
- 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;
- 25 - 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;
- 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;
- 30 - 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;
- 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;
- 35 - 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;
- 40 - 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;
- 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;
- 45 teniendo como condición que la suma total de los componentes mencionados sea 100 % en peso.

Decanol

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.

- 5 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.

- 15 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.

- 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.

- 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 fosfoamida, 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 también 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 una 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.

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 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.

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

- 5 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, según 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.

- 15 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.

- 20 Como ya se presentó anteriormente, las composiciones plastificantes usadas de acuerdo con la invención, que contienen al menos un compuesto de la fórmula general (I) y al menos un compuesto de la fórmula general (II), como se definió anteriormente, exhiben una elevada compatibilidad con los polímeros que van a ser plastificados e imparten a estos excelentes propiedades de gelificación. A pesar de ello, las mezclas de polímero así plastificadas muestran una baja volatilidad de plastificante tanto en el procesamiento, también durante el uso del producto final.

- 25 Por ello, otro objetivo de la invención se refiere al uso de una composición plastificante, que contiene al menos un compuesto de la fórmula general (I) y al menos un compuesto de la fórmula general (II), como se definió anteriormente, como plastificante para polímeros y elastómeros termoplásticos, en los que la fracción de los compuestos (I) es de al menos 11 partes en peso referida a 100 partes en peso (phr) del polímero o elastómero termoplástico que va a ser plastificado.

Aplicaciones de plastisol

- 30 Debido a sus buenas propiedades de gelificación, las composiciones plastificantes usadas de acuerdo con la invención son adecuadas en particular para la fabricación de plastisoles.

- 35 Por ello, otro objetivo de la invención se refiere al uso de una composición plastificante que contiene al menos un compuesto de la fórmula general (I) y al menos un compuesto de la fórmula general (II), como se definió anteriormente, como plastificante en un plastisol, en el que la fracción de los compuestos (I) es de al menos 11 partes en peso referida a 100 partes en peso (phr) del polímero o elastómero termoplástico que va a ser plastificado.

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.

- 40 La fracción total de plastificante de los plastisoles de PVC de acuerdo con la invención es comúnmente de 22 a 400 phr, preferiblemente 30 a 200 phr. Al respecto, el contenido de plastificantes de la fórmula general (I) en los plastisoles de PVC es preferiblemente por lo menos 11 phr, de modo particular preferiblemente por lo menos 13 phr y en particular por lo menos 15 phr.

- 45 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.

- 50 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.

En especial, los plastisoles de PVC a base de la composición plastificante usada 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; recubrimientos de bobinas; membranas para techos; masas de sellamiento para cierres; máscaras para respirar y guantes.

10 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 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 para envoltura, 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, animales de juguete, modelos anatómicos, 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 usada de acuerdo con la invención, como se definió previamente, como agente auxiliar o/y en agentes auxiliares elegidos de entre: agentes auxiliares 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 o agentes sellantes; 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:

DBA representa di-(n-butil)-adipato,

5 INB representa isononilbenzoato,

IDB representa isodecilbenzoato,

HD o DINCH representan diisononilciclohexanodicarboxilato,

DINP representa diisononilftalato,

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

10 Descripción de figuras

Figura 1:

La Figura 1 muestra el comportamiento de gelificación de plastisoles de PVC con una cantidad total de composición plastificante usada de acuerdo con la invención de en cada caso 100 phr. Se representa la viscosidad compleja Eta [Pa*s] de los plastisoles en función de la temperatura [°C]. Al respecto, se usaron composiciones plastificantes, que
15 contienen el plastificante Hexamoll® DINCH® disponible en el comercio y di-n-butiladipato (DBA) en diferentes relaciones de cantidad. Como comparación se presenta adicionalmente el comportamiento de gelificación de plastisoles de PVC, que contiene exclusivamente el plastificante Hexamoll® DINCH® disponible comercialmente (Hex. DINCH) o Palatinol® N (DINP).

Figura 2:

La Figura 2 muestra el comportamiento de gelificación de plastisoles de PVC, que como plastificante contienen mezclas específicas de Hexamoll® DINCH® con di-n-butiladipato (DBA) y el agente de gelificación rápida Vestinol® INB (INB) disponible comercialmente o Jayflex® MB 10 (IDB). La cantidad de agente de gelificación rápida en las mezclas de plastificante es elegida de modo que se alcanza una temperatura de gelificación de 150 °C. Se representa la viscosidad compleja Eta [Pa*s] de los plastisoles en función de la temperatura [°C].
25 Adicionalmente, como comparación se representa el comportamiento de gelificación de plastisoles de PVC, que contienen exclusivamente el plastificante Hexamoll® DINCH® (Hex. DINCH) obtenible comercialmente o Palatinol® N (Pal. N). El contenido total de plastificante de los plastisoles es de 100 phr.

Figura 3:

La Figura 3 muestra la volatilidad de proceso de plastisoles de PVC, que contienen 60 phr de la composición plastificante usada de acuerdo con la invención así como diferentes mezclas de Hexamoll® DINCH® con los agentes de gelificación rápida Vestinol® INB (INB) o Jayflex® MB 10 (IDB) disponibles en el comercio. Se representa la pérdida en peso de los plastisoles en %. Adicionalmente se representa la volatilidad en proceso de los plastisoles de PVC, que contienen exclusivamente el plastificante Hexamoll® DINCH® o Palatinol® N (DINP) disponible comercialmente.

35 Figura 4:

La Figura 4 muestra la dureza Shore A de láminas de PVC, que fueron fabricadas a partir de plastisoles de PVC, que contenían 60 phr de la composición plastificante usada de acuerdo con la invención, así como diferentes mezclas de Hexamoll® DINCH® con los agentes de gelificación rápida Vestinol® INB (INB) o Jayflex® MB 10 (IDB) disponibles comercialmente. Adicionalmente, se representa la volatilidad en proceso de láminas, que fueron
40 fabricadas a partir de plastisoles de PVC, que contienen exclusivamente los plastificantes Hexamoll® DINCH® o Palatinol® N (DINP) disponibles comercialmente.

Figura 5:

La Figura 5 muestra la volatilidad de láminas de láminas de PVC, que fueron fabricadas a partir de plastisoles, que contenían 60 phr composición plastificante usada de acuerdo con la invención así como diferentes mezclas de Hexamoll® DINCH® con los agentes de gelificación rápida Vestinol® INB (INB) o Jayflex® MB 10 (IDB), disponibles comercialmente. Se representa la pérdida en peso de las láminas de PVC en %. Adicionalmente se representa la volatilidad en láminas de láminas de PVC, que fueron fabricadas a partir de plastisoles que contenían

exclusivamente el plastificante Hexamoll® DINCH® o Palatinol® N (DINP) obtenible comercialmente.

Figura 6:

La Figura 6 muestra la elongación de ruptura de láminas de PVC, que fueron fabricadas a partir de plastisoles, que contenían 60 phr de la composición plastificante usada de acuerdo con la invención, así como diferentes mezclas de Hexamoll® DINCH® con los agentes de gelificación rápida Vestinol® INB (INB) o Jayflex® MB 10 (IDB), obtenibles comercialmente.

Figura 7:

La Figura 7 muestra la estabilidad al almacenamiento de láminas de PVC, que fueron fabricadas a partir de plastisoles, que contenían 60 phr de la composición plastificante usada de acuerdo con la invención así como diferentes mezclas de Hexamoll® DINCH® con el agente de gelificación rápida Vestinol® INB (INB) o Jayflex® MB 10 (IDB), obtenible comercialmente. Se representa la pérdida de peso seco [%] en función de la estabilidad al almacenamiento [d].

Ejemplos

En los ejemplos se usan las siguientes sustancias de entrada:

Sustancia de entrada	Fabricante
Homopolímero de PVC en emulsión, nombre comercial Solvin® 367 NC	SolVin SA, Bruselas, Bélgica
Homopolímero de PVC en emulsión, nombre comercial Vinnolit® P 70	Vinnolit GmbH, Ismaning, Alemania
Isononilbenzoato (Abreviatura: INB), nombre comercial Vestinol® INB	Evonik, Marl, Alemania
Isodecilbenzoato (Abreviatura: IDB), nombre comercial Jayflex® MB 10	Exxonmobil Chemical Belgium, Amberes, Bélgica
Diisononilciclohexanodicarboxilato (Abreviatura: HD o DINCH), nombre comercial Hexamoll® DINCH®	BASF SE, Ludwigshafen, Alemania
Diisononilftalato (Abreviatura: DINP), nombre comercial Palatinol® N	BASF SE, Ludwigshafen, Alemania
Estabilizante de Ba-Zn, nombre comercial Reagens® SLX/781	Reagens S.p.A., Bolonia, Italia

I) Preparación de un compuesto (I) usado de acuerdo con la invención:

Ejemplo 1

Síntesis de di-(n-butil)-adipato (Abreviatura: DBA) mediante esterificación directa

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 219 g (1,50 mol, 1,0 equivalente) de ácido adipico 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.

El di-n-butiladipato así obtenido posee una densidad de 0,960 g/cm³ (determinado por medio de DIN 51757), una viscosidad de 6,0 mPa*s (de acuerdo con DIN 51562), un índice de refracción n_D 20 de 1,4350 (de acuerdo con DIN 51423), un número de ácido de 0,03 mg de KOH/g (de acuerdo con DIN EN ISO 2114), un contenido de agua de 0,02 % (de acuerdo con DIN 51777, parte 1) y una pureza según GC de 99,86 %.

II) Pruebas técnicas de aplicación:

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

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.

- 10 En la siguiente tabla se citan las temperaturas de solución del plastificante Di-n-butiladipato usado de acuerdo con la invención y como comparación las temperaturas de solución de los agentes de gelificación rápida isononilbenzoato (INB), nombre comercial Vestinol® INB, isodecilbenzoato (IDB), nombre comercial Jayflex® MB 10 obtenibles comercialmente, el plastificante diisononilciclohexanodicarboxilato (DINCH) nombre comercial Hexamoll® DINCH®, y diisononilftalato (DINP), nombre comercial Palatinol® N, obtenibles comercialmente.

Ejemplo número	Sustancia	Temperatura de solución de acuerdo con DIN 53408 [°C]
1	Di-n-butiladipato	119
V1	Vestinol® INB	128
V2	Jayflex® MB 10	131
V3	Hexamoll® DINCH®	151
V4	Palatinol® N	131

15 Como es evidente a partir de la tabla, el di-n-butiladipato usado de acuerdo con la invención muestra una temperatura de solución claramente más baja para PVC que los dos agentes de gelificación rápida INB (Vestinol® INB) y IDB (Jayflex® MB 10) obtenibles comercialmente o que los dos plastificantes Hexamoll® DINCH® y DINP (Palatinol® N) obtenibles comercialmente.

- 20 II.b) Determinación del comportamiento de gelificación de plastisoles de PVC, que contienen composiciones plastificantes usadas de acuerdo con la invención:

Para el estudio del comportamiento de gelificación de plastisoles de PVC que contienen las composiciones plastificantes usadas de acuerdo con la invención, se fabricaron plastisoles de PVC, que contienen mezclas del plastificante comercialmente obtenible Hexamoll® DINCH® con el agente de gelificación rápida di-n-butiladipato en diferentes relaciones de cantidad (Hexamoll® DINCH® a di-n-butiladipato 50/50, 70/30, 73/27 y 76/24), de acuerdo con la siguiente receta:

Sustancia de partida	Cantidad [phr]
PVC (mezcla de 70 partes en peso de homopolímero de PVC en emulsión, nombre comercial Solvin® 367 NC, y 30 partes en peso de homopolímero de PVC en emulsión, nombre comercial Vinnolit® P 70)	100
Composición plastificante usada de acuerdo con la invención	100
Estabilizante de Ba-Zn, tipo Reagens® SLX/781	2

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

- 30 La fabricación de los plastisoles ocurrió de manera que se pesaron conjuntamente los dos tipos de PVC en un vaso de precipitados de PE (polietileno). En un segundo vaso de precipitados de PE se pesaron los componentes líquidos. Con ayuda de un sistema de disolución (compañía Jahnke & Kunkel, IKA-Werk, tipo RE-166 A, 60-6000 1/min, diámetro del disco de disolución = 40 mm) se incorporó, agitando a 400 rpm, el PVC en los componentes líquidos. Una vez se formó el plastisol, se aumentó el número de revoluciones 2500 1/min y se homogeneizó por

150 s. Se transfirió el plastisol desde el vaso de precipitados de PE a una escudilla de acero y se dejó ésta en un desecador a una presión de 10 mbar. Mediante ello debería eliminarse el aire presente en el plastisol. Dependiendo del contenido de aire, debería expandirse más o menos fuertemente el plastisol. En este estadio, mediante sacudimiento del desecador se desintegra la superficie del plastisol y se lleva a la destrucción. Desde este momento se deja el plastisol por otros 15 min en el desecador a una presión de 10 mbar. Después de ello se desconecta la bomba de vacío, se ventila el desecador y se transfiere nuevamente el plastisol al vaso de precipitados de PE. Ahora el plastisol está ya preparado para las mediciones reológicas. El inicio de las mediciones fue para todos los plastisoles 30 min después de la homogenización.

Para gelificar un plastisol de PVC líquido y transformarlo desde el estado de partículas de PVC dispersas de modo homogéneo en el plastificante, hasta una matriz sólida homogénea de plastificante-PVC, tiene que suministrarse la energía necesaria para ello, en forma de calor. En un método de procesamiento están a disposición para ello los parámetros de temperatura y tiempo de residencia. Cuanto más rápido transcurra la gelificación (aquí es indicativo la temperatura de solución, es decir cuanto más baja sea ésta, tanto más rápido gelifica el material), tanto más baja puede elegirse la temperatura (para igual tiempo de residencia) o elegirse el 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 bajo cizallamiento constante (oscilación). Para el ensayo de oscilación se usaron los siguientes parámetros:

Sistema de medición:	Placas paralelas, 50 mm de diámetro
Amplitud (gamma):	1%
Frecuencia:	1 Hz
Ancho de brecha:	1 mm
Temperatura inicial:	20°C
Perfil de temperatura:	20°C - 200°C
Rata de calentamiento:	10°C/min
Número de puntos de medición:	201
Duración de medición de los puntos individuales de medición:	0.09 min

La medición ocurrió en dos etapas. La primera etapa sirve solamente para la atemperación de la muestra. A 20°C se corta suavemente el plastisol por 2 min con amplitud constante (gamma = 1%). En la segunda etapa comienza el programa de temperatura. Para la medición se registra el módulo de almacenamiento y el módulo de pérdida. A partir de estas dos magnitudes se calcula la viscosidad compleja η^* . La temperatura en la cual se alcanza el máximo de la viscosidad compleja, es denominada como temperatura de gelificación del plastisol.

Como se reconoce muy bien en la figura 1, los plastisoles de PVC, que contienen las composiciones plastificantes usadas de acuerdo con la invención, gelifican, en comparación con el plastisol de PVC, el cual contiene exclusivamente el plastificante Hexamoll® DINCH® obtenible comercialmente, a temperaturas esencialmente más bajas. Ya para una composición de 73 % de Hexamoll® DINCH® y 23 % de di-n-butiladipato se alcanza la temperatura de gelificación de 150 °C, que corresponde a la temperatura de gelificación del plastificante Palatinol® N obtenible comercialmente y que es suficiente para muchas aplicaciones de plastisol. Mediante elevación adicional de la cantidad del agente de gelificación rápida di-n-butiladipato en las composiciones plastificantes usadas de acuerdo con la invención, se reduce de modo adicional claramente la temperatura de gelificación de los plastisoles.

II.c) Determinación del comportamiento de gelificación de plastisoles de PVC, que contienen composiciones plastificantes de agentes de gelificación rápida obtenibles comercialmente, en comparación con plastisoles, que contienen composiciones plastificantes usadas de acuerdo con la invención:

Para comparar el comportamiento de gelificación de plastisoles de PVC, que contienen composiciones plastificantes de agentes de gelificación rápida obtenibles comercialmente, con plastisoles de PVC, que contienen la composición plastificante usada de acuerdo con la invención, se procedió de manera análoga al procedimiento descrito en II.b). Al respecto, primero se determinó para el agente de gelificación rápida isononilbenzoato (Vestinol® INB) e isodecilbenzoato (Jayflex® MB 10) obtenibles comercialmente, la relación de mezcla con el plastificante diisononilciclohexanodicarboxilato (Hexamoll® DINCH®) obtenible comercialmente, el cual causa una temperatura de gelificación de 150 °C, que corresponde a la temperatura de gelificación del plastificante Palatinol® N obtenible

comercialmente y que es suficiente para muchas aplicaciones de plastisol.

Para Vestinol® INB esta relación de mezcla está en 55 % de Vestinol® INB y 45 % de Hexamoll® DINCH® y para Jayflex® MB 10 en 67% de Jayflex® MB 10 y 33 % de Hexamoll® DINCH®.

En la Figura 2 se compilan las curvas de gelificación de los plastisoles de PVC con composiciones plastificantes de los agentes de gelificación rápida Vestinol® INB y Jayflex® MB obtenibles comercialmente, en comparación con las curvas de gelificación de los plastisoles de PVC, que contienen las composiciones plastificantes usadas de acuerdo con la invención. Como comparación se tienen además las curvas de gelificación de los plastisoles de PVC, que contienen exclusivamente el plastificante Hexamoll® DINCH® o Palatinol® N (DINP) obtenible comercialmente. A partir de la Figura 2 es muy bien evidente que en las composiciones plastificantes usadas de acuerdo con la invención, ya una cantidad del agente de gelificación rápida di-n-butiladipato de sólo un 27 % es suficiente para alcanzar una temperatura de gelificación de 150 °C, que corresponde a la temperatura de gelificación del plastificante Palatinol® N obtenible comercialmente y que es suficiente para muchas aplicaciones de plastisol. En contraste, para las composiciones plastificantes que contienen el agente corriente de gelificación rápida INB (Vestinol® INB) o IDB (Jayflex® MB), se requieren cantidades esencialmente mayores de 55 % de Vestinol® INB o 67 % de Jayflex® MB, para alcanzar una temperatura de gelificación de los plastisoles de 150 °C. El agente de gelificación rápida DBA (di-n-butiladipato) usado de acuerdo con la invención posee en consecuencia un efecto de gelificación claramente mejor que los agentes corrientes de gelificación rápida INB (Vestinol® INB) y IDB (Jayflex® MB 10).

II.d) Determinación de la volatilidad en proceso de las composiciones plastificantes usadas de acuerdo con la invención, en comparación con composiciones plastificantes de agentes de gelificación rápida obtenibles comercialmente:

Se entiende por volatilidad en proceso, la pérdida de peso de plastificante durante el procesamiento de plastisoles. Como se describió bajo II.c), se fabricaron plastisoles con una composición plastificante de 27 % del agente de gelificación rápida di-n-butiladipato y 73 % del plastificante Hexamoll® DINCH® obtenible comercialmente y con las composiciones plastificantes de 55 % del agente de gelificación rápida Vestinol® INB obtenible comercialmente y 45 % del plastificante Hexamoll® DINCH® obtenible comercialmente así como 67 % del agente de gelificación rápida Jayflex® MB 10 obtenible comercialmente y 33 % del plastificante Hexamoll® DINCH® obtenible comercialmente. Se usó la siguiente receta.

Sustancia de partida	Cantidad [phr]
PVC (mezcla de 70 partes en peso de homopolímero de PVC en emulsión, nombre comercial Solvin® 367 NC, y 30 partes en peso de homopolímero de PVC en emulsión, nombre comercial Vinnolit® P 70)	100
Composición plastificante	60
Estabilizante de Ba-Zn, tipo Reagens® SLX/781	2

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

Fabricación de una lámina previa

Para poder determinar las propiedades técnicas de aplicación en los plastisoles, tiene que transformarse el plastisol líquido en una lámina sólida que pueda ser procesada. Para ello se gelifica previamente el plastisol a baja temperatura.

La gelificación de los plastisoles ocurrió en un horno de Mathis.

Ajustes en el horno de Mathis:

- aire usado: aletas totalmente abiertas
- aire fresco: abierto
- circulación de aire: posición máximo
- aire superior/aire inferior: posición de aire superior 1

Procedimiento de fabricación:

Se encajó un nuevo papel de relé en el dispositivo de fijación en el horno Mathis. Se calienta previamente el horno a 140°C y se ajusta el tiempo de gelificación a 25 s. Para el ajuste de la brecha se ajusta la brecha entre el papel y la rasqueta, con el patrón de espesor a 0,1 mm. Se ajusta el medidor de dial de espesor a 0,1 mm. Entonces se ajusta la brecha a un valor de 0,7 mm en el dial de medición. Se aplica el plastisol sobre el papel y se alisa con la rasqueta. A continuación mediante el botón de inicio se conduce el dispositivo de fijación hacia el horno. Después de 25 s se conduce el dispositivo de fijación nuevamente fuera del horno. El plastisol está gelificado y justo en este momento se retira en una pieza el papel, de la lámina formada. El espesor de esta lámina es de aproximadamente 0,5 mm.

Determinación de la volatilidad en proceso:

Para la determinación de la volatilidad en proceso, se troquelan con un perforador de dureza Shore desde la lámina previa en cada caso 3 cuerpos cuadrados de muestra (49 x 49 mm), se pesan y a continuación se gelifican por 2 minutos a 190°C en el horno Mathis. Después del enfriamiento, se pesan nuevamente estos cuerpos de muestra y se calcula la pérdida en peso en %. Para ello, los cuerpos de muestra fueron colocados siempre de manera exacta en la misma posición del papel de relé.

Como es muy bien evidente a partir de la figura 3, la volatilidad en proceso de la composición plastificante de 27 % de di-n-butiladipato y 73 % de Hexamoll® DINCH® es claramente inferior a la volatilidad en proceso de las composiciones plastificantes de 55 % de Vestinol® INB y 45 % de Hexamoll® DINCH® así como 67 % de Jayflex® MB y 33 % de Hexamoll® DINCH®. En el procesamiento de los plastisoles a base de las composiciones plastificantes usadas de acuerdo con la invención se pierde por consiguiente claramente menos plastificante.

La volatilidad en proceso de la composición plastificante de 27 % de di-n-butiladipato y 73 % de Hexamoll® DINCH® es sin embargo más alta que la de los plastificantes puros Hexamoll® DINCH® o Palatinol® N.

II.e) Determinación de la dureza A de láminas de plastisoles, que contienen composiciones plastificantes usadas de acuerdo con la invención, en comparación con láminas de plastisoles, que contienen composiciones plastificantes con agentes de gelificación rápida obtenibles comercialmente:

La dureza Shore A es una medida de la elasticidad de artículos de PVC plastificados. Cuanto más baja es la dureza Shore, tanto mayor es la elasticidad del artículo de PVC.

Para la determinación de la dureza Shore A se puncionaron de la lámina previa, piezas de lámina con un tamaño de 49 x 49 mm como se describió bajo II.d) y de manera análoga a la prueba de volatilidad se gelificó en cada caso en la tripleta por 2 min a 190°C. En total se gelificaron así 27 piezas de lámina. Estas 27 piezas fueron colocadas una sobre otra en el marco de la prensa y se comprimieron a 195°C hasta un bloque de espesor de 10 mm.

Descripción de la medición de dureza Shore:

- Método: DIN EN ISO 868, octubre de 2003

- aparato usado: Durómetro digital modelo DD-3 de la compañía Hildebrand

- cuerpos de muestra: 49mm x 49mm x 10mm (longitud x ancho x espesor); comprimidos de aproximadamente 27 piezas con espesor de 0,5 mm, de láminas de gelificación a una temperatura de 195°C

- tiempo de almacenamiento de los cuerpos de muestra antes de la medición: 7 días en la cámara de climatización a 23°C y 50% de humedad relativa

- tiempo de medición: 15 s

- se miden 10 valores individuales y de ellos se calcula el valor medio.

Como es muy bien evidente a partir de la figura 4, la dureza Shore A de la lámina de plastisol con la composición plastificante de 27 % de di-n-butiladipato y 73 % de Hexamoll® DINCH® es claramente inferior a la dureza Shore A de las láminas de los plastisoles con las composiciones plastificantes de 55 % de Vestinol® INB y 45 % de Hexamoll® DINCH® así como 67 % de Jayflex® MB y 33 % de Hexamoll® DINCH®. El uso de acuerdo con la invención de composiciones plastificantes, que contienen di-n-butiladipato y Hexamoll® DINCH®, conduce por consiguiente a una mayor elasticidad de los artículos de PVC.

La dureza Shore A de las láminas de plastisol con la composición plastificante de 27 % de di-n-butiladipato y 73 % de Hexamoll® DINCH® es además también claramente inferior que la dureza Shore A de la lámina del plastisol con el plastificante puro Hexamoll® DINCH® y de algún modo comparable con la dureza Shore A de la lámina del

plastisol con el plastificante puro Palatinol® N.

II.f) Determinación de la volatilidad en láminas de láminas de plastisoles, que contienen composiciones plastificantes usadas de acuerdo con la invención, en comparación con láminas de plastisoles, que contienen composiciones plastificantes de agentes de gelificación rápida obtenibles comercialmente:

- 5 La volatilidad en láminas es una medida de la volatilidad de un plastificante en el artículo de PVC listo, plastificado. Para la evaluación de la volatilidad en láminas se fabricaron plastisoles, como se describe bajo II.c), con una composición plastificante de 27 % de di-n-butiladipato y 73 % de Hexamoll® DINCH® y plastisoles con composiciones plastificantes de 55 % de Vestinol® INB y 45 % de Hexamoll® DINCH® así como 67 % de Jayflex® MB y 33 % de Hexamoll® DINCH®. Como comparación, se fabricaron además plastisoles que contienen exclusivamente el plastificante Hexamoll® DINCH® o Palatinol® N (DINP) obtenibles comercialmente. Para las evaluaciones sin embargo no se fabricó aquí una lámina previa, sino que se gelificó el plastisol directamente 2 min a 190°C en el horno Mathis. La evaluación de la volatilidad en láminas fue ejecutada en las láminas con espesor de aproximadamente 0,5 mm así obtenidas.

Prueba de la volatilidad en láminas durante 24h a 130°C:

- 15 Para la determinación de la volatilidad en láminas, se cortan cuatro láminas individuales (150 × 100 mm) de los plastisoles gelificados por 2 min a 190°C, se perforan y se pesan. Se cuelgan las láminas en una estrella rotativa en una cámara de secado Heraeus tipo 5042 ajustada a 130°C. En la cámara se cambia el aire 18 veces por hora. Eso corresponde a 800l/h de aire fresco. Después de 24h en la cámara, se retiran las láminas y se pesan nuevamente. La pérdida de peso en porcentaje indica la volatilidad en láminas de las composiciones plastificantes.
- 20 Como es muy bien evidente a partir de la figura 5, la volatilidad en láminas de la composición plastificante de 27 % de di-n-butiladipato y 73 % de Hexamoll® DINCH® es claramente inferior que la volatilidad en láminas de las composiciones plastificantes de 55 % de Vestinol® INB y 45 % de Hexamoll® DINCH® así como 67 % de Jayflex® MB y 33 % de Hexamoll® DINCH®. Para láminas de PVC, que contienen las composiciones plastificantes usadas de acuerdo con la invención, en el artículo de PVC plastificado listo, escapa por consiguiente menos plastificante.
- 25 La volatilidad en láminas de la composición plastificante de 27 % de di-n-butiladipato y 73 % de Hexamoll® DINCH® es sin embargo mayor que la del plastificante puro Hexamoll® DINCH® o Palatinol® N.

II.g) Determinación de la elongación de ruptura de láminas de plastisoles, que contienen composiciones plastificantes usadas de acuerdo con la invención, en comparación con láminas de plastisoles, que contienen composiciones plastificantes de agentes de gelificación rápida obtenibles comercialmente:

- 30 Las propiedades mecánicas de artículos de PVC plastificados son caracterizadas por ejemplo con ayuda del parámetro de elongación de ruptura. Cuanto mayor es este valor, tanto mejores son las propiedades mecánicas del artículo de PVC plastificado.

- 35 Para la prueba de la elongación de ruptura se fabricaron plastisoles con una composición plastificante de 27 % de di-n-butiladipato y 73 % de Hexamoll® DINCH® y plastisoles con las composiciones plastificantes de 55 % de Vestinol® INB y 45 % de Hexamoll® DINCH® así como 67 % de Jayflex® MB y 33 % de Hexamoll® DINCH®, como se describe bajo II.c). Como comparación se fabricaron además plastisoles, que contenían exclusivamente el plastificante Hexamoll® DINCH® o Palatinol® N (DINP) obtenibles comercialmente. Para las evaluaciones no se fabricó sin embargo aquí primero una lámina previa, sino que el plastisol fue gelificado directamente por 2 min a 190°C en el horno Mathis. La prueba de la elongación de ruptura fue ejecutada en las láminas así obtenidas con espesor de aproximadamente 0,5 mm.

Determinación de la elongación de ruptura:

- procedimiento: evaluación de acuerdo con DIN EN ISO 527 parte 1 y parte 3
- máquina: Zwicki tipo TMZ 2.5/TH1S
- cuerpo de muestra: tiras de lámina tipo 2 de acuerdo con DIN EN ISO 527 parte 3, 150 mm de largo, 15 mm de ancho, puncionadas
- número de cuerpos de muestra por prueba: 10 muestras
- clima: clima normal 23°C (+- 1°C), 50% de humedad relativa del aire
- tiempo de almacenamiento del cuerpo de muestra antes de la medición: 7 días en clima normal

- apilamiento: liso convexo con 6 bar de presión de apilamiento
- longitud de sujeción: 100 mm
- longitud de medición (= longitud de sujeción): 100 mm
- velocidad de prueba: 100 mm/min

- 5 Como es bien evidente a partir de la figura 6, el valor de la elongación de ruptura para la lámina fabricada a partir del plastisol que contiene 27 % de di-n-butiladipato y 73 % de Hexamoll® DINCH®, es claramente mayor que el valor para las láminas fabricadas a partir de los plastisoles que contienen 55 % de Vestinol® INB y 45 % de Hexamoll® DINCH® así como 67 % de Jayflex® MB y 33 % de Hexamoll® DINCH® y en modo aproximadamente comparable o incluso ligeramente mejor que los valores para las láminas fabricadas a partir de los plastisoles, que
- 10 contienen exclusivamente los plastificantes puros Hexamoll® DINCH® y Palatinol® N.

II.h) Determinación de la compatibilidad (permanencia) de láminas de plastisoles, que contienen composiciones plastificantes usadas de acuerdo con la invención, en comparación con láminas de plastisoles, que contienen composiciones plastificantes de agentes de gelificación rápida obtenibles comercialmente:

- 15 La compatibilidad (permanencia) de plastificantes en artículos de PVC plastificados caracteriza, en qué extensión el plastificante durante el uso del artículo de PVC plastificado, tiende a exudar y por ello a perjudicar las propiedades de uso del artículo de PVC.

- Para la prueba de compatibilidad (permanencia) se fabricaron plastisoles con la composición plastificante de acuerdo con la invención de 27 % de di-n-butiladipato y 73 % de Hexamoll® DINCH® y plastisoles con las composiciones plastificantes de 55 % de Vestinol® INB y 45 % de Hexamoll® DINCH® así como 67 % de Jayflex® MB y 33 % de Hexamoll® DINCH®, como se describe bajo II.c). Como comparación se fabricaron además
- 20 plastisoles que contienen exclusivamente el plastificante Hexamoll® DINCH® o Palatinol® N (DINP) obtenibles comercialmente. Sin embargo, para las pruebas no se fabricó aquí primero una lámina previa, sino que el plastisol fue gelificado directamente por 2 min a 190°C en el horno Mathis. La prueba de las propiedades mecánicas fue ejecutada sobre las láminas así obtenidas de espesor de aproximadamente 0,5 mm.

- 25 Procedimiento de prueba:

Propósito del procedimiento de prueba

La prueba sirve para la medición cualitativa y cuantitativa de la compatibilidad de recetas de PVC con plastificante. Es ejecutada a temperatura elevada (70 °C) y elevada humedad del aire (100 % de humedad relativa del aire). Los datos obtenidos son evaluados contra el tiempo de almacenamiento.

- 30 Cuerpos de muestra:

Para la prueba estándar se usan para cada receta 10 cuerpos de prueba (láminas) con un tamaño de 75 x 110 x 0,5 mm. Las láminas son perforadas en el lado ancho, etiquetadas y pesadas. La marcación tiene que ser a prueba de fricción y puede ocurrir por ejemplo con el punzón de soldadura.

Aparato de prueba:

- 35 Cámara de calentamiento, balanza analítica, aparato de medición de temperatura con sensor para la medición de temperatura interior de la cámara de calentamiento, recipientes de vidrio, gradillas metálicas de material inoxidable;

temperatura de prueba: 70°C

medio de prueba: vapor de agua que surge a 70°C, de agua desmineralizada.

Ejecución:

- 40 Se ajusta a los 70 °C requeridos la temperatura en el espacio interior de la cámara de calentamiento. Las láminas de prueba son colgadas en una gradilla de alambre y son colocadas en una tina de vidrio que está llena hasta aproximadamente 5 cm de altura con agua (agua desmineralizada). Se permite almacenar en un recipiente marcado y numerado sólo láminas con la misma composición, para evitar la interferencia y facilitar el retiro después de los respectivos tiempos de almacenamiento.

- 45 Se cierra la tina de vidrio con una lámina de polietileno hermética al vapor de agua (!), con ello no puede fugarse el vapor de agua que posteriormente se forma en la tina de vidrio.

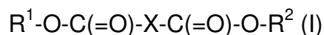
Tiempo de almacenamiento:

- Después de un tiempo de almacenamiento de 1, 3, 7, 14 y 28 días se retiran de la tina de vidrio en cada caso 2 láminas (determinación doble) y se climatizan por 1 hora, colgando libremente en el aire. Después de ello se purifica con metanol la lámina en la cabina de laboratorio (humedecida con metanol mediante toallas) y se pesa (valor húmedo). A continuación se seca la lámina por 16 h a 70 °C en una cámara de secado (convección natural) colgando libremente. Después del retiro de la cámara de secado, se acondiciona la lámina por 1 hora en el laboratorio colgando libremente y a continuación se pesa nuevamente (valor seco). Como resultado de la prueba se indica en cada caso el valor promedio aritmético de los cambios de peso.
- 5
- 10
- Como es muy bien evidente a partir de la figura 7, el comportamiento de exudación de la composición plastificante de 27 % de di-n-butiladipato y 73 % de Hexamoll® DINCH® es claramente mejor que el comportamiento de exudación de las composiciones plastificantes de 55 % de Vestinol® INB y 45 % de Hexamoll® DINCH® así como 67 % de Jayflex® MB y 33 % de Hexamoll® DINCH®, sin embargo peor que el comportamiento de exudación de plastificante puro Hexamoll® DINCH® y Palatinol® N.

REIVINDICACIONES

1. Masas para moldeo, que contienen al menos un polímero y una composición plastificante, que contiene

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



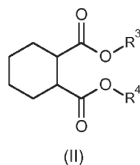
5 en la que

X representa un grupo alquileo C_2-C_8 no ramificado o ramificado o un grupo alquenileno C_2-C_8 ramificado o ramificado, que contiene al menos un enlace doble,

y

R^1 y R^2 son elegidos independientemente uno de otro de entre alquilo C_3-C_5 ,

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



en la que R^3 y R^4 son elegidos independientemente uno de otro de entre radicales alquilo C_7-C_{12} ramificados y no ramificados, en la que la fracción de los compuestos (I) en las masas para moldeo es al menos 11 partes en peso referida a 100 partes en peso de polímero (phr).

15 2. Masas para moldeo de acuerdo con la reivindicación 1, en la que en los compuestos de la fórmula general (I), X representa un grupo alquileo C_2-C_5 no ramificado.

3. Masas para moldeo de acuerdo con las reivindicaciones 1 y 2, en las que en los compuestos de la fórmula general (I) R^1 y R^2 representan independientemente uno de otro n-butilo, isobutilo, n-pentilo, 2-metilbutilo o 3-metilbutilo.

20 4. Masas para moldeo de acuerdo con una de las reivindicaciones precedentes, en las que en los compuestos de la fórmula general (I), R^1 y R^2 representan ambos n-butilo.

5. Masas para moldeo de acuerdo con una de las reivindicaciones precedentes, en las 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.

25 6. Masas para moldeo de acuerdo con una de las reivindicaciones precedentes, en las que la composición plastificante contiene dado el caso otro plastificante diferente de los compuestos (I) y (II) el cual es elegido de entre dialquilésteres de ácido ftálico, alquilalquil ésteres de ácido ftálico, 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 monocarboxílicos saturados, ésteres de ácidos dicarboxílicos saturados
30 diferentes de los compuestos (I), ésteres de ácidos dicarboxílicos insaturados diferentes de compuestos (I), amidas y ésteres de ácidos sulfónicos aromáticos, ésteres de ácidos alquilsulfónicos, ésteres de glicerina, ésteres de isosorbida, ésteres de ácido fosfórico, triésteres de ácido cítrico, derivados de alquilpirrolidona, ésteres de ácido 2,5-furanodicarboxílico, ésteres de ácido 2,5-tetrahidrofuranodicarboxílico, aceites vegetales epoxidados y monoalquilésteres de ácidos grasos epoxidados, poliésteres de ácidos policarboxílicos alifáticos y/o aromáticos con
35 alcoholes al menos divalentes.

7. Masas para moldeo de acuerdo con una de las reivindicaciones precedentes, en las que el polímero es un polímero termoplástico que es elegido de entre

- homo- o copolímeros, que contienen en forma de copolímero al menos un monómero que es elegido de entre monoolefinas C_2-C_{10} , 1,3-butadieno, 2-cloro-1,3-butadieno, vinilalcohol y sus alquil C_2-C_{10} ésteres, cloruro de vinilo, cloruro de vinilideno, fluoruro de vinilideno, tetrafluoretileno, glicidilacrilato, glicidilmetacrilato, acrilatos y metacrilatos de alcoholes C_1-C_{10} , compuestos vinilaromáticos, (met)acrilonitrilo, ácidos mono- y dicarboxílicos con insaturación α,β etilénica, y anhídrido maleico

40

- homo- y copolímeros de vinilacetales;
- polivinilésteres;
- policarbonatos;
- poliésteres;
- 5 - poliéteres;
- polietercetonas;
- poliuretanos termoplásticos;
- polisulfuros;
- polisulfonas;
- 10 - polietersulfonas,
- alquilésteres de celulosa,
- y mezclas de ellos.
- 15 8. Masas para moldeo de acuerdo con la reivindicación 7, 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.
- 9. Masas para moldeo de acuerdo con una de las reivindicaciones 7 o 8, en las que el polímero termoplástico es cloruro de polivinilo (PVC).
- 10. Masas para moldeo de acuerdo con una de las reivindicaciones precedentes, en las que el polímero es un elastómero, preferiblemente elegido de entre cauchos naturales, cauchos sintéticos y mezclas de ellos.
- 20 11. Uso de una composición plastificante, que contiene al menos un compuesto de la fórmula general (I) y al menos un compuesto de la fórmula general (II), como se define en una de las reivindicaciones 1 a 6, como plastificante para polímeros y elastómeros termoplásticos, en los que la cantidad de los compuestos (I) es al menos 11 partes en peso referida a 100 partes en peso (phr) del polímero o elastómero termoplástico que va a ser plastificado.
- 25 12. Uso de una composición plastificante que contiene al menos un compuesto de la fórmula general (I) y al menos un compuesto de la fórmula general (II), como se define en una de las reivindicaciones 1 a 6, como plastificante en un plastisol, en el que la cantidad de los compuestos (I) es al menos 11 partes en peso referida a 100 partes en peso (phr) del polímero o elastómero termoplástico que va a ser plastificado
- 30 13. Uso de una masa para moldeo, como se define en una de las reivindicaciones 1 a 10, para la fabricación de cuerpos 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, neumáticos, muebles, espuma para tapicería y colchones, lonas, juntas, láminas para unión, discos para grabación, cuero artificial, contenedores para empaques; láminas para cinta adhesiva o recubrimientos.
- 35 14. Uso de una masa para moldeo, como se define en una de las reivindicaciones 1 a 10, para la fabricación de cuerpos moldeados y láminas que entran en contacto directo con humanos o alimentos.
- 40 15. Uso como se define en la reivindicación 14 en el que los cuerpos moldeados y láminas que entran en contacto directo con humanos o alimentos, son productos de medicina, productos de higiene, empaques para alimentos, productos para los ámbitos interiores, juguetes y artículos para el cuidado de niños, productos para el deporte y tiempo libre, vestuario o fibras para tejidos y similares.

Fig. 1:

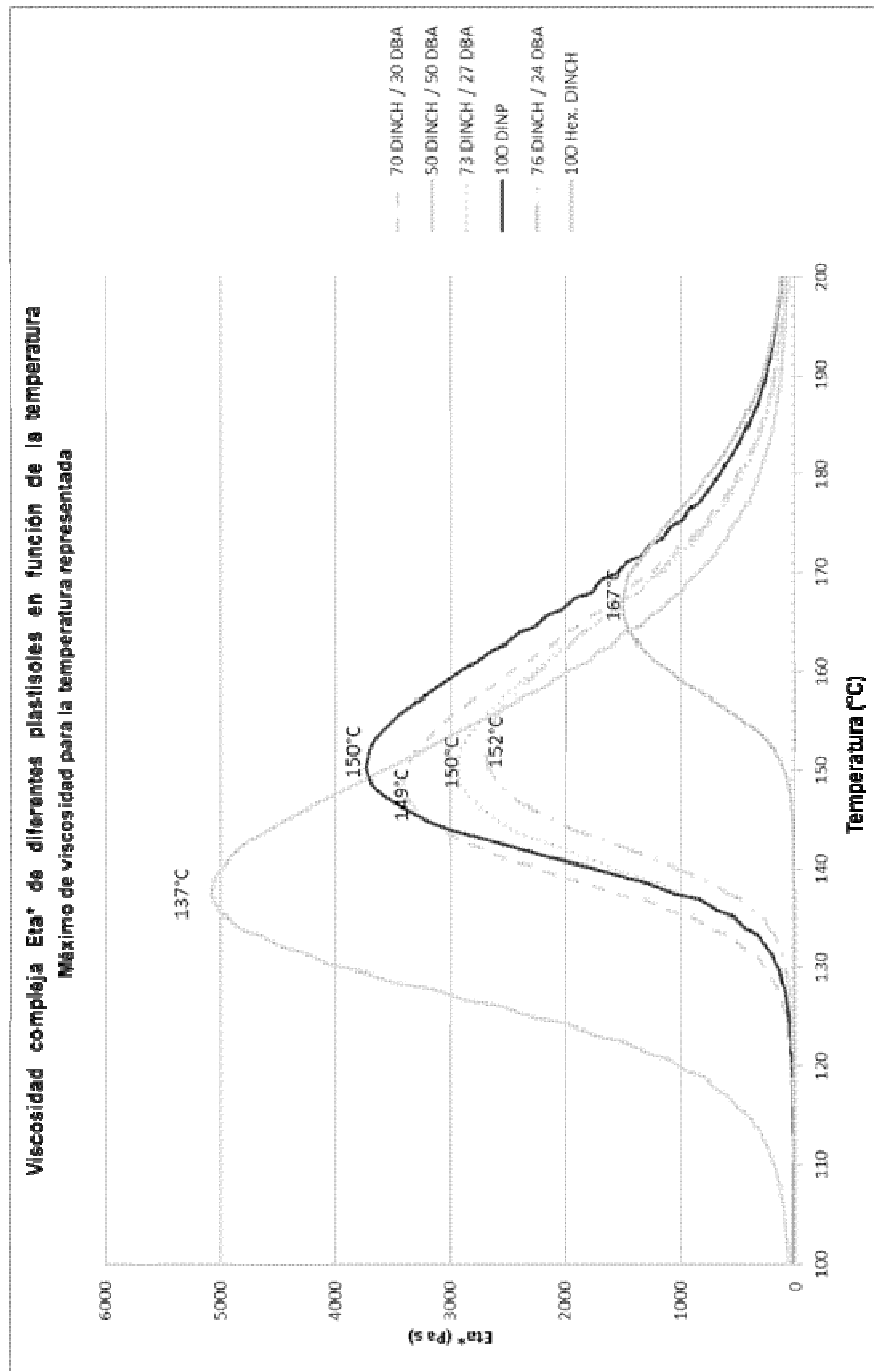


Fig. 2:

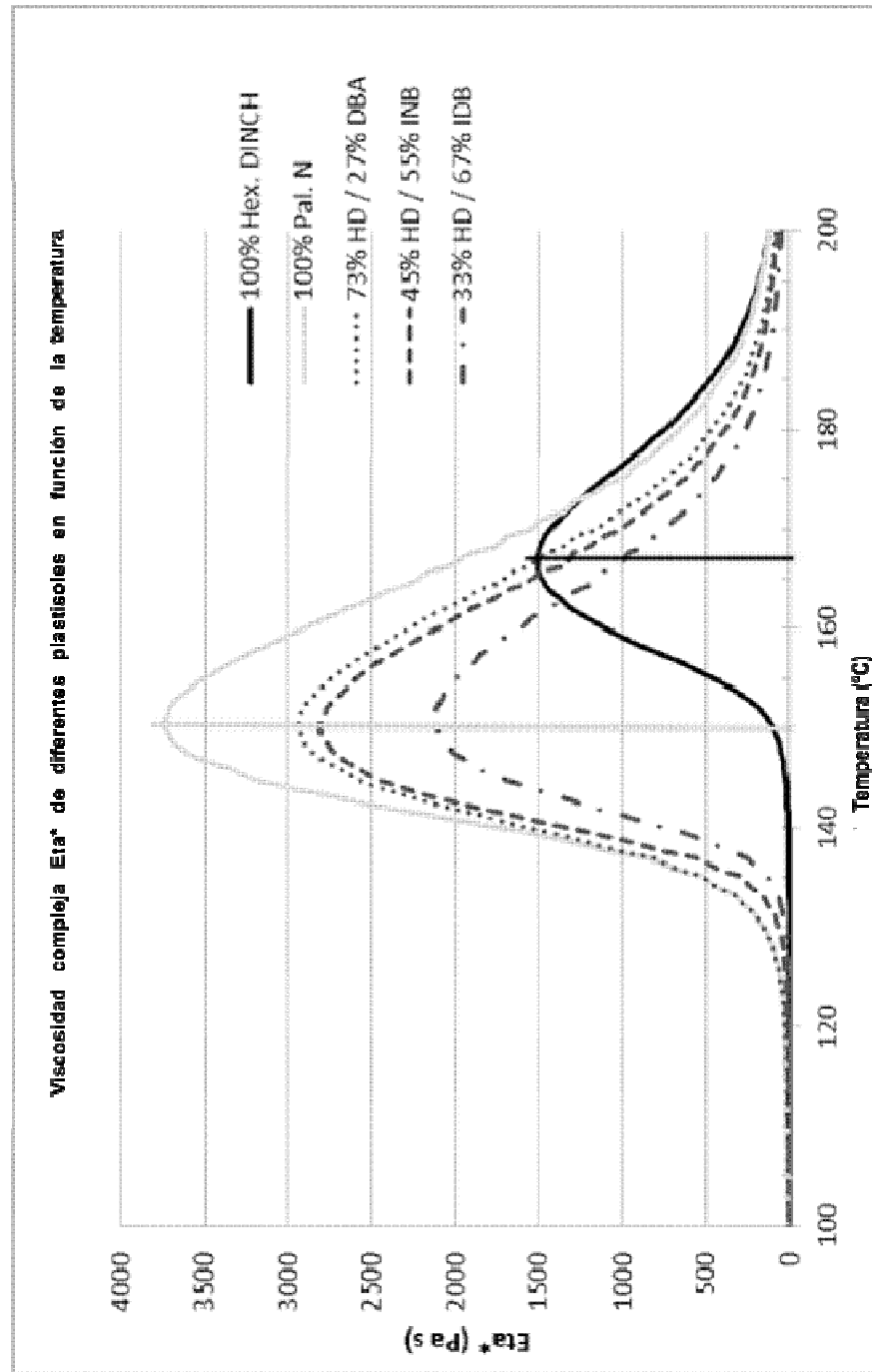


Fig. 3:

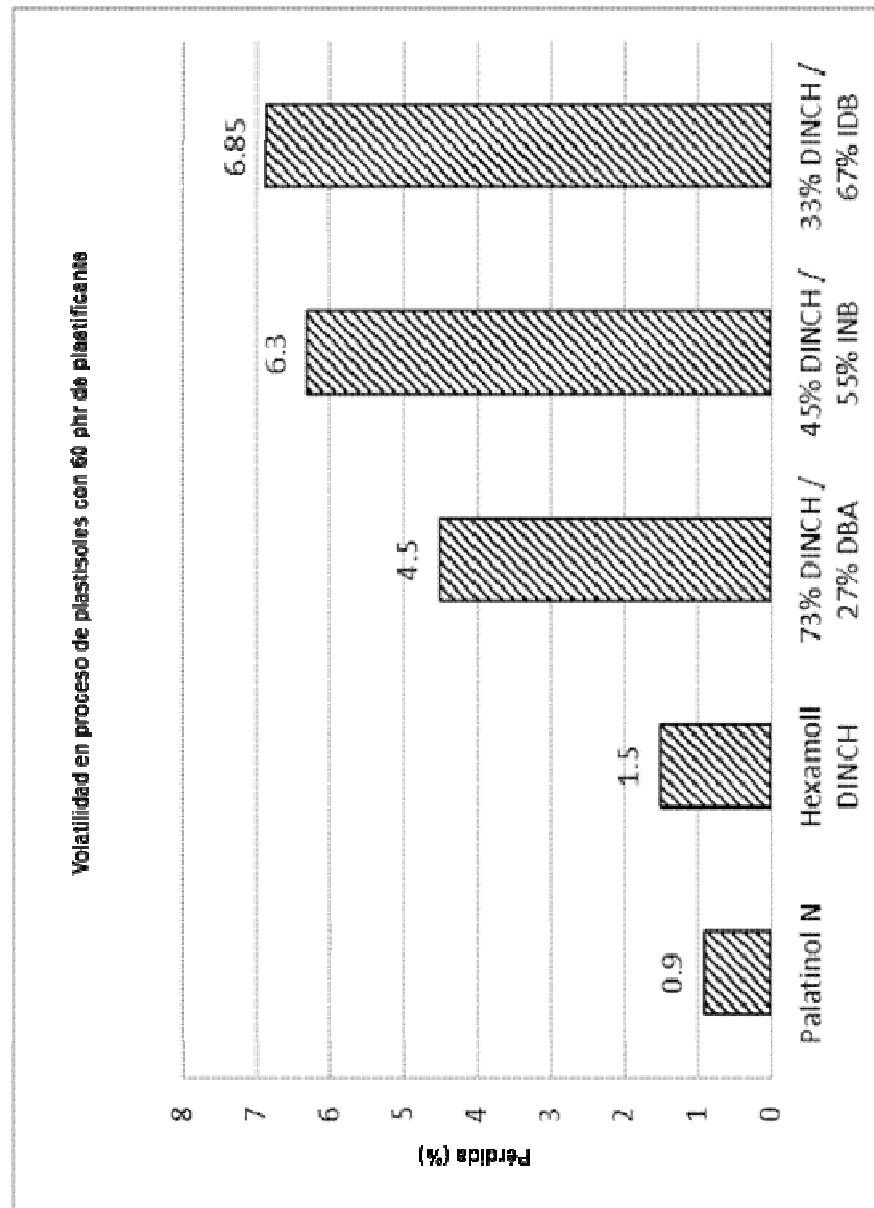


Fig. 4:

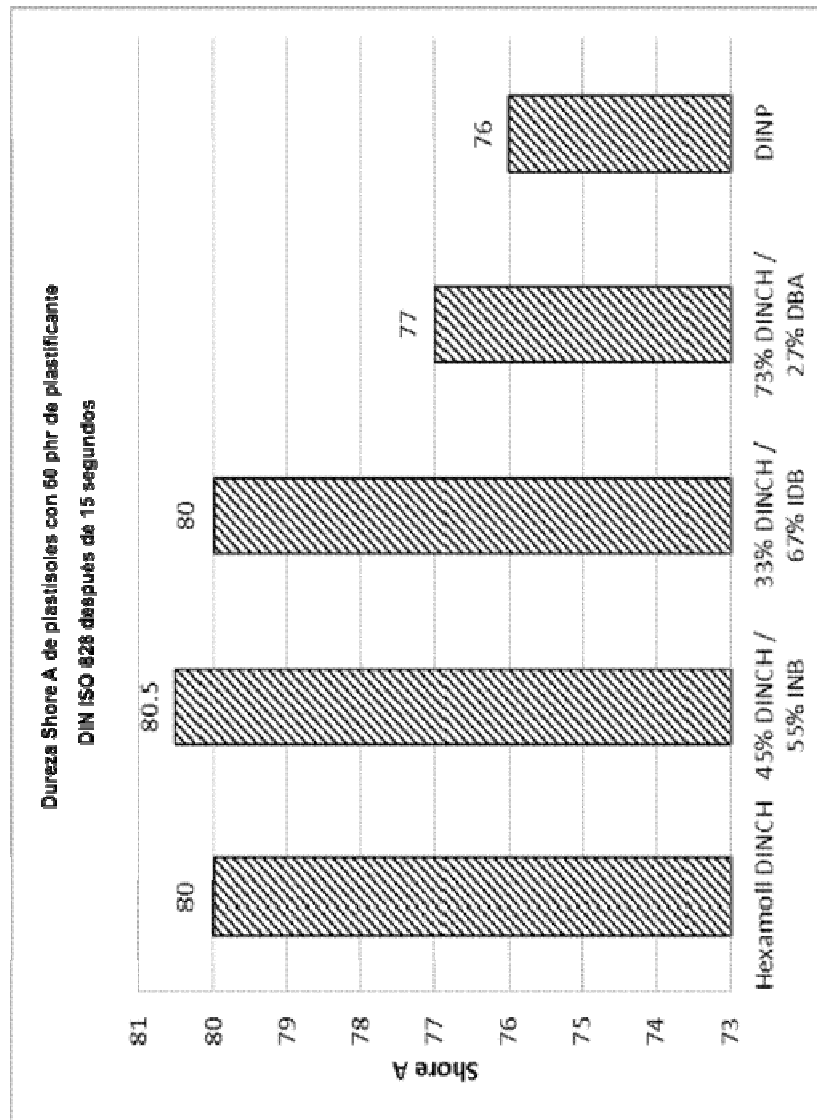


Fig. 5:

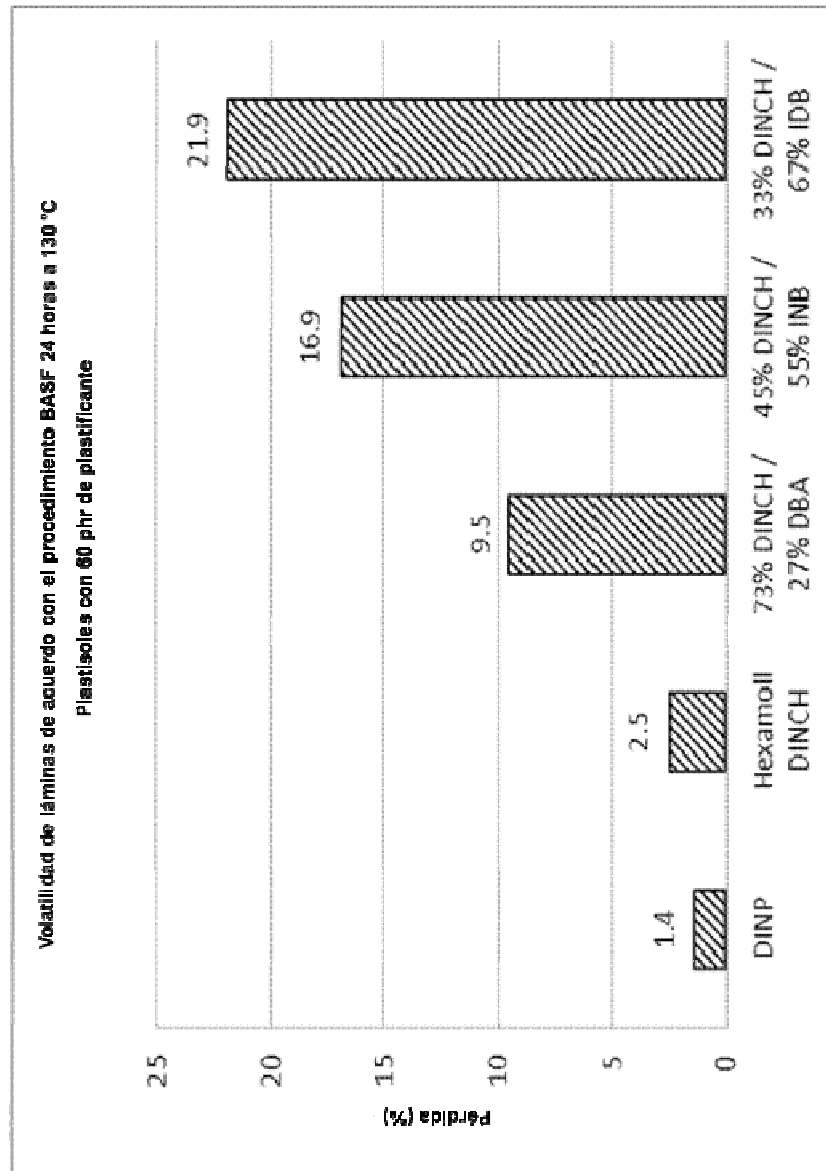


Fig. 6:

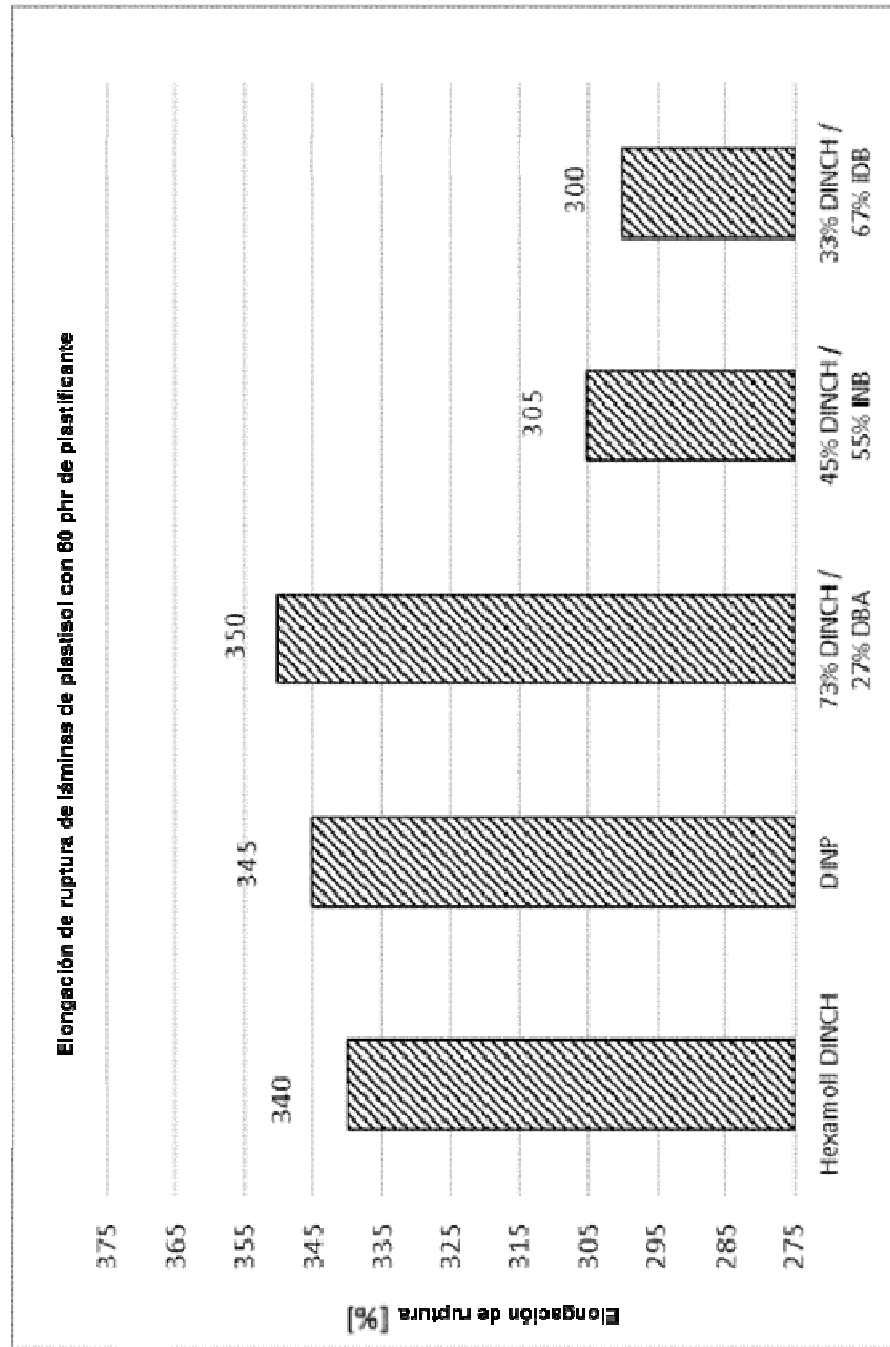


Fig. 7:

