

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 690 871**

51 Int. Cl.:

C08K 5/00 (2006.01)

C08K 5/12 (2006.01)

C08L 27/06 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **03.09.2015 PCT/EP2015/070098**

87 Fecha y número de publicación internacional: **10.03.2016 WO16034654**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **03.09.2015 E 15759752 (7)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **11.07.2018 EP 3189098**

54 Título: **Composición plastificante que contiene ésteres poliméricos de ácido dicarboxílico**

30 Prioridad:

04.09.2014 EP 14183612

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

22.11.2018

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

Observaciones:

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

ES 2 690 871 T3

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

DESCRIPCIÓN

Composición plastificante que contiene ésteres poliméricos de ácido dicarboxílico

Antecedentes de la invención

5 La presente invención se refiere una composición plastificante que contiene al menos un éster polimérico de ácido dicarboxílico, a composiciones de moldeo que contienen un polímero termoplástico o un elastómero y una tal composición plastificante, y al uso de estas composiciones plastificantes y composiciones de moldeo.

Estado de la técnica

10 Para lograr propiedades deseadas de tratamiento o de aplicación, a una gran cantidad de plásticos se agregan los llamados plastificantes para hacer que los plásticos sean más blandos, más flexibles y/o más extensibles. En general, el empleo de plastificantes sirve para desplazar la región termoplástica de los plásticos hacia temperaturas más bajas con el fin de obtener las propiedades elásticas deseadas en la región de temperaturas más bajas de tratamiento y de empleo.

15 El policloruro de vinilo (PVC) pertenece a los plásticos de mayor producción cuantitativa. Debido a su aplicabilidad versátil, hoy en día se encuentra en una cantidad de productos de la vida cotidiana. Por lo tanto, al PVC se le adjudica una importancia comercial muy grande. Originariamente, el PVC es un plástico duro y quebradizo hasta aproximadamente 80 °C, el cual se emplea en forma de PVC rígido (PVC-U) agregando termo-estabilizadores y otros adyuvantes. Solamente agregando plastificantes adecuados se llega a PVC flexible (PVC-P) que puede usarse para muchos propósitos de aplicación, para los cuales no es adecuado el PVC rígido.

20 Otros polímeros termoplásticos importantes en los cuales habitualmente se usan plastificantes son, por ejemplo, polibutiral de vinilo (PVB), homo- y copolímeros de estireno, poliacrilatos, polisulfuros o poliuretanos termoplásticos (PU).

25 Si una sustancia es adecuada para aplicarse como plastificante para un polímero determinado depende en gran medida de las propiedades del polímero que va a plastificarse. Por lo regular se desean plastificantes que presenten una alta compatibilidad con el polímero que va a plastificarse, que le confieran buenas propiedades termoplásticas a este polímero y solamente posean una baja tendencia a evaporarse y/o exudarse (alta permanencia).

30 En el mercado se encuentra disponible una gran cantidad de diferentes compuestos para plastificar PVC y otros plásticos. Gracias a su buena compatibilidad con el PVC y sus propiedades ventajosas de aplicación industrial en el pasado, en calidad de plastificantes se han empleado frecuentemente diésteres de ácido ftálico con alcoholes de estructura química variada tales como, por ejemplo, ftalato de dietilhexilo (DEHP), ftalato de di-isonilo (DINP), ftalato de dipropilheptilo (DPHP) y ftalato de di-isodecilo (DIDP).

35 Junto con plastificantes monoméricos, como plastificantes igualmente se usan diferentes poliésteres. Los plastificantes de poliéster se preparan generalmente mediante esterificación de alcoholes polihídricos, por ejemplo, 1,2-etanodiol, 1,2-propanodiol, 1,3-propanodiol, 1,3-butanodiol, 1,4-butanodiol, 1,5-pentanodiol o 1,6-hexanodiol, con un ácido policarboxílico tal como ácido succínico, ácido glutárico, ácido adípico, ácido pimélico, ácido subérico, ácido sebáico o ácido azelaico. De manera opcional, los grupos de alcohol terminales (en síntesis con exceso de alcohol) pueden terminarse con ácidos monocarboxílicos, por ejemplo, ácido acético o los grupos de ácido terminales (en síntesis con exceso de ácido) pueden estar terminados con alcoholes monohídricos, tales como 2-etilhexanol, isononanol, 2-propilheptanol o isodecanol. Los plastificantes de poliéster se emplean, ante todo, en la preparación de películas, recubrimientos, perfiles, cubiertas de pisos y cables a base de PVC flexible, si se imponen requisitos elevados a la resistencia a la extracción, ante todo con respecto a la gasolina, aceites y grasas, a la resistencia frente a la radiación ultravioleta y a la volatilidad del plastificante.

45 La publicación US 5 281 647 describe un procedimiento para la preparación de plastificantes de poliéster en el cual se convierten ácidos dicarboxílicos tales como ácido sebáico, ácido glutárico, ácido azelaico y/o ácido adípico con dioles estéricamente muy impedidos y pequeñas cantidades de dioles lineales, en poliésteres y, a continuación, los grupos extremos ácidos del poliéster se esterifican con otro alcohol; así como su uso para plastificar caucho y PVC. En concreto se describe la preparación de un plastificante de poliéster a base de ácido adípico, trimetilpentanodiol y propilenglicol, en cuyo caso los grupos ácidos terminales se esterifican con 2-etilhexanol. Estos poliésteres deben de ser adecuados como plastificantes para PVC y caucho y distinguirse por una alta resistencia a extracción frente a los aceites y agua jabonosa.

50 La publicación RO 104 737 describe plastificantes de poliéster a base de ácido adípico y propilenglicol cuyos grupos ácidos terminales se esterifican con 2-etilhexanol. Los poliésteres deben de ser adecuados como plastificantes para PVC y se caracterizan principalmente por una buena estabilidad durante el almacenamiento.

5 La publicación EP 1 113 034 describe plastificantes de poliéster que pueden obtenerse mediante reacción de ácidos dicarboxílicos alifáticos, alcohol neo-pentílico, al menos otro diol y nonanoles isoméricos, un procedimiento para su preparación y su uso como plastificantes. Los poliésteres deben de caracterizarse ante todo por una pequeña inclinación a migración, principalmente con respecto a copolímeros de acrilonitrilo-butadieno-estireno, poliestireno y poli(metacrilato de metilo).

Para ajustar las propiedades deseadas del plastificante también se conoce el empleo de mezclas de plastificantes, por ejemplo, de al menos un plastificante, el cual confiere buenas propiedades termoplásticas, pero se gelifica menos bien, en combinación con al menos un plastificante que confiere buenas propiedades de gelificación.

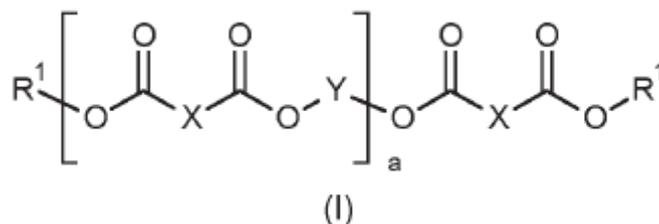
10 La publicación WO 03/029339 divulga composiciones de PVC que contienen ésteres de ácido ciclohexano-policarboxílico, así como mezclas de ésteres de ácido ciclohexano-policarboxílico con otros plastificantes. Como otros plastificantes adecuados se mencionan plastificantes de ésteres no poliméricos tales como ésteres de ácido tereftálico, ésteres de ácido ftálico, ésteres de ácido isoftálico y ésteres de ácido adípico. Además, se divulgan composiciones de PVC que contienen mezclas de ésteres de ácido ciclohexanopolicarboxílico con diversos plastificantes de rápida gelificación. Como plastificantes adecuados de rápida gelificación se mencionan principalmente diferentes benzoatos, ésteres aromáticos de ácido sulfónico, citratos, así como fosfatos. Los plastificantes de poliéster se mencionan solamente en el contexto de un listado muy general sin llegar a concretarse de ninguna manera en la memoria de presentación de la patente.

20 Una desventaja esencial de la mayoría de los plastificantes descritos antes, o bien de las composiciones plastificantes, consiste, no obstante, en que no poseen una compatibilidad suficientemente buena con plásticos, principalmente con PVC, es decir que exudan en una medida considerable durante el uso y, por lo tanto, conducen a una pérdida parcial de las propiedades elásticas de los plásticos plastificados, preparados usando estos plastificantes. Esto es válido ante todo para los plastificantes de poliéster cuyo empleo es indispensable para muchas aplicaciones en las cuales se imponen requisitos elevados a la resistencia a la extracción, ante todo, respecto de gasolina, aceites y grasas, la resistencia a la radiación ultravioleta y la volatilidad del plastificantes.

25 El objetivo fundamental de la presente invención es proporcionar una composición plastificante que contenga al menos un plastificante de poliéster para polímeros termoplásticos y elastómeros, la cual presente una alta compatibilidad con el polímero que va a plastificarse y, gracias a esto, no sea propenso, o sólo en una medida muy baja, a la exudación durante el uso, por lo cual se mantengan las propiedades elásticas de los plásticos plastificados, preparados usando estos plastificantes, incluso durante períodos largos de tiempo.

30 Este objetivo se logra sorprendentemente mediante una composición plastificante que contiene

a) uno o varios compuestos de la fórmula general (I),



en la cual

35 X representa, independientemente entre sí, un grupo alquileo de C₂-C₈, no ramificado o ramificado o un grupo alquenilo de C₂-C₈, no ramificado o ramificado, que contiene al menos un enlace doble.

Y representa un grupo alquileo de C₂-C₁₂, no ramificado o ramificado, o un grupo alquenilo de C₂-C₁₂, no ramificado o ramificado, que contiene al menos un enlace doble,

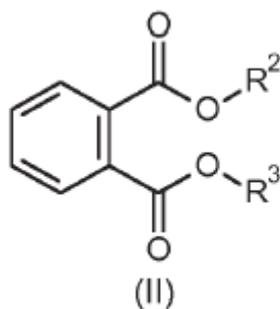
a representa un número entero de 2 a 50

y

40 R¹ se selecciona, independientemente entre sí, entre residuos de alquilo de C₄-C₁₂, no ramificados o ramificados,

en cuyo caso los grupos X contenidos en los compuestos (I) pueden ser iguales o diferentes entre sí, y los grupos Y contenidos en los compuestos (I) son iguales,

b) uno o más compuestos de la fórmula general (II),



en la cual R² y R³ se seleccionan independientemente entre sí entre residuos de alquilo de C₁₀-C₁₂, ramificados y no ramificados.

5 Otro objeto de la invención son composiciones de moldeo que contienen al menos un polímero termoplástico o elastómero y una composición plastificante tal como se define antes y continuación.

Otro objeto de la invención es el uso de una composición plastificante como se define antes y a continuación, en calidad de plastificante para polímeros termoplásticos, principalmente policloruro de vinilo (PVC), y elastómeros.

Otro objeto de la invención es el uso de estas composiciones de moldeo para la fabricación de artículos moldeados y películas.

10 Descripción de la invención

Las composiciones plastificantes según la invención presentan las siguientes ventajas:

- Las composiciones plastificantes según la invención se caracterizan por una alta compatibilidad con los polímeros que van a plastificarse, principalmente PVC.

15 - Las composiciones plastificantes según la invención no tienden, o tienden en una poca medida, a la exudación durante el uso de los productos finales. De esta manera se mantienen las propiedades elásticas de los plásticos plastificados, producidos usando estas composiciones plastificantes, incluso durante largos periodos de tiempo.

- Las composiciones plastificantes según la invención son adecuadas de manera ventajosa para lograr una gran cantidad de las más diversas y complejas propiedades de tratamiento y de aplicación de plásticos.

20 - Para la preparación de los compuestos (I) contenidos en las composiciones plastificantes según la invención pueden usarse reactantes de fácil acceso.

- Los procedimientos para la preparación de los compuestos (I) empleado según la invención son sencillos y eficientes. Por lo tanto, los compuestos (I) pueden proporcionarse sin problemas a gran escala industrial.

25 En el contexto de la presente invención, la expresión "alquilos de C₂-C₁₂" se refiere a residuos divalentes de hidrocarburos con 2 a 12 átomos de carbono. Los residuos divalentes de hidrocarburo pueden ser no ramificados o ramificados. Entre estos 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, 1,9-nonileno, 2-metil-1,8-octileno, 3-metil-1,8-octileno, 4-metil-1,8-octileno, 2-etil-1,7-heptileno, 3-etil-1,7-heptileno, 1,10-decileno, 2-metil-1,9-nonileno, 3-metil-1,9-nonileno, 4-metil-1,9-nonileno, 5-metil-1,9-nonileno, 1,11-undecileno, 2-metil-1,10-decileno, 3-metil-1,10-decileno, 5-metil-1,10-decileno, 1,12-dodecileno y similares. "Alquilenos de C₂-C₁₂" son preferiblemente grupos de alquilenos de C₂-C₈, ramificados o no ramificados, de modo particularmente preferido grupos alquilenos de C₂-C₅, ramificados o no ramificados, principalmente 1,2-propileno, 1,3-propileno, 1,4-butileno y 2,2-dimetil-1,3-propileno.

35 La expresión "alquilenos de C₂-C₁₂" también incluye en su definición las expresiones "alquilenos de C₂-C₈", "alquilenos de C₂-C₆" y "alquilenos de C₂-C₅".

40 En el contexto de la presente invención, la expresión "alquilenos de C₂-C₁₂" se refiere a residuos divalente de hidrocarburo que tienen 2 a 12 átomos de carbono, los cuales pueden ser no ramificados o ramificados, en cuyo caso la cadena principal presenta al menos un enlace doble. Los "alquilenos de C₂-C₁₂" son preferiblemente grupos de alquilenos de C₂-C₈, ramificados y no ramificados, con un enlace doble. Entre estos se cuentan, por ejemplo,

- etenileno, propenileno, 1-metil-etenileno, 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, 1-, 2-, 3-heptenileno, 1-, 2-, 3-octenileno y similares. De modo particularmente preferido, los "alquencilos de C₂-C₁₂" son grupos alquencilo de C₂-C₆, ramificados o no ramificados, que tienen un enlace doble, principalmente grupos alquencilo de C₂-C₄, ramificados y no ramificados, que tienen un enlace doble.
- Los enlaces dobles en los grupos alquencilo de C₂-C₁₂ pueden estar presentes de manera independiente entre sí en la configuración E, como también en la configuración Z o como mezcla de ambas configuraciones.
- La expresión "alquencilo de C₂-C₁₂" también incluye en su definición las expresiones "alquencilo de C₂-C₈" y "alquencilo de C₂-C₆".
- En el contexto de la presente invención, la expresión "alquilo de C₄-C₁₂" se refiere a grupos alquilo no ramificados o ramificados que tienen 4 a 12 átomos de carbono. Entre estos se cuentan n-butilo, isobutilo, sec.-butilo, ter.-butilo, n-pentilo, 2-pentilo, 2-metilbutilo, 3-metilbutilo, 1,2-dimetilpropilo, 1,1-dimetilpropilo, 2,2-dimetilpropilo, 1-etilpropilo, n-hexilo, 1-metilpentilo, 2-metilpentilo, 1-etilbutilo, 2-etilbutilo, n-heptilo, 1-metilhexilo, 2-metilhexilo, 1-etilpentilo, 2-etilpentilo, 1-propilbutilo, 1-etil-2-metilpropilo, n-octilo, isooctilo, 2-etilhexilo, n-nonilo, isononilo, 2-propilhexilo, n-decilo, isodecilo, 2-propilheptilo, n-undecilo, isoundecilo, n-dodecilo, isododecilo y similares. "Alquilo de C₄-C₁₂" son preferiblemente grupos alquilo de C₇-C₁₂, ramificados o no ramificados, principalmente grupos alquilo de C₈-C₁₀ ramificados o no ramificados.
- La expresión "alquilo de C₄-C₁₂" también incluye en su definición las expresiones "alquilo de C₇-C₁₂" y "alquilo de C₁₀-C₂₂".
- X en la fórmula general (I) representa preferiblemente, independientemente entre sí, un grupo alquencilo de C₂-C₈ no ramificado o ramificado, de modo particularmente preferido representa un grupo alquencilo de C₂-C₆, no ramificado o ramificado. X en la fórmula general (I) representa principalmente, de manera independiente entre sí, un grupo alquencilo de C₂-C₅ no ramificado (= (CH₂)_k donde k = 2, 3, 4, o 5), especialmente representa 1,3-propileno y 1,4-butileno.
- Y en la fórmula general (I) representa preferiblemente un grupo alquencilo de C₂-C₁₂, no ramificado o ramificado, de modo particularmente preferido representa un grupo alquencilo de C₂-C₅, no ramificado o ramificado. Y en la fórmula general (I) representa principalmente un grupo alquencilo de C₃-C₅, ramificado o no ramificado; especialmente representa 1,2-propileno, 1,3-propileno y 1,4-butileno y 2,2-dimetil-1,3-propileno.
- Los residuos R¹ en la fórmula general (I) representan preferiblemente, de manera independiente entre sí, alquilo de C₈-C₁₀, por ejemplo, representan n-octilo, isooctilo, 2-etilhexilo, n-nonilo, isononilo, 2-propilhexilo, n-decilo, isodecilo o 2-propilheptilo. En la fórmula general (I), de manera particularmente preferida, los residuos R¹ representan ambos n-octilo, ambos isononilo o ambos 2-propilheptilo.
- Los grupos X contenidos en los compuestos (I) son preferentemente iguales.
- En una variante particularmente preferida, los grupos X contenidos en los compuestos (I) son iguales, en cuyo caso los compuestos (I) contienen más de un grupo Y que asimismo son iguales.
- En los compuestos de la fórmula general (I) a representa preferentemente un número entero de 5 a 40.
- Los compuestos de la fórmula general (I) empleados en las composiciones plastificantes según la invención, debido a su carácter polimérico, no son compuestos unitarios, si no son mezclas de diferentes compuestos. Por una parte, los compuestos (I) presentan diferentes longitudes de cadena, es decir que se caracterizan por una masa molar promedio. Por otra parte, ambos residuos R¹, así como los grupos X e Y contenidos en las unidades de repetición, pueden ser diferentes entre sí. Además, los residuos R¹ pueden ser mezclas de isómeros, tal como se define más adelante.
- Los plastificantes de poliésteres de la fórmula general (I) que están contenidos en las composiciones plastificantes según la invención presentan en general una masa molar promedio de peso en el intervalo de 500 a 15000, preferiblemente en el intervalo de 2000 a 10000, de manera particularmente preferida en el intervalo de 3000 a 8000. La masa molecular promedio de peso por lo regular se determina mediante cromatografía de permeación en gel (GPC) en tetrahidrofurano frente a un estándar de poliestireno.
- Los plastificantes de poliéster de la fórmula general (I) que están contenidos en las composiciones plastificantes según la invención poseen en general una densidad a 20 °C según DIN 51757 en el intervalo de 1,000 a 1,200 g/cm³, preferiblemente en el intervalo de 1,010 a 1,170 g/cm³, de modo particularmente preferido en el intervalo de 1,020 a 1,150 g/cm³.

ES 2 690 871 T3

- 5 Los plastificantes de poliéster de la fórmula general (I) que están contenidos en las composiciones plastificantes según la invención poseen en general una viscosidad a 20 °C según DIN EN ISO 3219 en el intervalo de 1000 a 20000 mPa*s, preferiblemente en el intervalo de 1200 a 15000 mPa*s, de modo particularmente preferido en el intervalo de 1500 a 14000 mPa*s. Para determinar la viscosidad dinámica según DIN EN ISO 3219, una pequeña muestra del plastificante polimérico en cuestión se aplica con ayuda de una pipeta desechable sobre el estator de la unidad de rotor-estator, la cual se compone de una unidad de medición de cono/placa que tiene un diámetro de 25 mm, de un reómetro adecuado. A continuación, la viscosidad dinámica se determina mediante una medición de rotación a 20 °C y 128 rpm.
- 10 Los plastificantes de poliéster de la fórmula general (I) contenidos en las composiciones plastificantes según la invención poseen en general un índice de refracción nD20 según DIN 51423 en el intervalo de 1,440 a 1,485, preferiblemente en el intervalo de 1,450 a 1,480, de modo particularmente preferido en el intervalo de 1,460 a 1,475.
- De preferencia, en los compuestos de la fórmula general (II) los residuos R² y R³ son, independientemente entre sí, n-decilo, isodecilo, 2-propilheptilo, 2-propil-4-metilhexilo, 2-propil-5-metilhexilo, 2-isopropil-heptilo, 2-isopropil-4-metilhexilo, 2-isopropil-5-metilhexilo, 2-propil-4,4-dimetilpentilo, n-undecilo, isoundecilo, n-dodecil o isododecilo.
- 15 De modo particularmente preferido, en los compuestos de la fórmula general (II) los residuos R² y R³ representa preferiblemente, de manera independiente entre sí, 2-propilheptilo, 2-propil-4-metilhexilo, 2-propil-5-metilhexilo, 2-isopropil-heptilo, 2-isopropil-4-metilhexilo, 2-isopropil-5-metilhexilo o 2-propil-4,4-dimetilpentilo, principalmente 2-propilheptilo.
- En otra forma preferida de realización, en los compuestos de la fórmula general (II) los residuos R² y R³ son iguales.
- 20 Un compuesto especialmente preferido de la fórmula general (II) es di-(2-propilheptil)-ftalato.
- En una forma preferida de realización de la presente invención, en los compuestos de las fórmulas generales (I) y (II)
- X representa un grupo alquileo de C₂-C₆, no ramificado o ramificado,
- Y representa, independientemente entre sí, un grupo alquileo de C₂-C₅, no ramificado o ramificado,
- a representa un número entero de 5 a 40,
- 25 R¹ representa, independientemente entre sí, un grupo alquilo de C₈-C₁₀ y
- R² y R³ representa an ambos un grupo alquilo de C₁₀-C₁₂,
- en cuyo caso los grupos X contenidos en los compuestos (I) son iguales.
- En una forma particularmente preferida de realización, en los compuestos de las fórmulas generales (I) y (II)
- X representa un grupo alquileo de C₂-C₅ no ramificado,
- 30 Y representa, independientemente entre sí, un grupo alquileo de C₃-C₅ no ramificado o ramificado,
- a representa un número entero de 5 a 40,
- R¹ representan ambos n-octilo, ambos isononilo o ambos 2-propilheptilo y
- R² y R³ representan 2-propilheptilo, 2-propil-4-metilhexilo, 2-propil-5-metilhexilo, 2-isopropil-heptilo, 2-isopropil-4-metilhexilo, 2-isopropil-5-metilhexilo o 2-propil-4,4-dimetilpentilo,
- 35 en cuyo caso los grupos X contenidos en los compuestos (I) son iguales.
- Adaptando las fracciones de los compuestos (I) y (II) en la composición plastificante según la invención, las propiedades del plastificante pueden ajustarse al propósito de uso correspondiente. Esto puede realizarse mediante experimentos rutinarios. Para el empleo en campos de aplicación especiales, puede ser útil opcionalmente agregar a las composiciones plastificantes según la invención otros plastificantes, diferentes de los compuestos (I) y (II). Por esta razón, la composición plastificante según la invención puede contener opcionalmente al menos otro plastificante, distinto de los compuestos (I) y (II).
- 40 El plastificante adicional, distinto de los compuestos (I) y (II), se selecciona entre los ésteres dialquílicos de ácido ftálico, ésteres alquilaralquílicos de ácido ftálico, ésteres trialquílicos de ácido trimelítico, ésteres alquílicos de ácido benzoico, ésteres de ácido dibenzoico de glicoles, ésteres de ácido 1,2-ciclohexandicarboxílico, ésteres de ácido 1,3-ciclohexandicarboxílico, ésteres de ácido 1,4-ciclohexandicarboxílico, ésteres de ácido hidroxibenzoico, ésteres
- 45

- de ácidos monocarboxílicos saturados, ésteres de ácidos monocarboxílicos insaturados, ésteres de ácidos dicarboxílicos saturados, ésteres de ácidos dicarboxílicos insaturados, amidas y ésteres de ácidos sulfónicos aromáticos, ésteres de ácidos alquilosulfónicos, ésteres de glicerina, ésteres de isosorbida, ésteres de ácido fosfórico, triésteres de ácido cítrico, derivados de alquilopirrolidona, ésteres de ácido 2,5-furanodicarboxílico, ésteres de ácido 2,5-tetrahidrofuranodicarboxílico, aceites vegetales epoxidados y ésteres monoalquílicos de ácido graso epoxidados de poliésteres diferentes de los compuestos (I) a partir de ácidos policarboxílicos alifáticos y/o aromáticos con al menos alcoholes dihidricos.
- Ésteres dialquílicos de ácido ftálico adecuados, diferentes de los compuestos (II), tienen independientemente entre sí 4 a 9 átomos de C, preferiblemente 6 a 9 átomos de C, en las cadenas de alquilo. Un éster alquilaralquílico de ácido ftálico adecuado es, por ejemplo, ftalato de bencilbutilo. Ésteres trialquílicos de ácido trimelítico tienen preferiblemente, independientemente entre sí, respectivamente 4 a 13 átomos de C, principalmente 7 a 11 átomos de C, en las cadenas de alquilo. Ésteres alquílicos de ácido benzoico adecuados tienen preferiblemente, independientemente entre sí, respectivamente 7 a 13 átomos de C, principalmente 9 a 13 átomos de C, en las cadenas de alquilo. Ésteres alquílicos de ácido benzoico adecuados son, por ejemplo, benzoato de isononilo, benzoato de isodecilo o benzoato de 2-propilheptilo. Ésteres de ácido dibenzoico adecuados de glicoles son dibenzoato de dietilenglicol, dibenzoato de dipropilenglicol, dibenzoato de tripropilenglicol y dibenzoato de dibutilenglicol. Ésteres de ácido 1,2-ciclohexandicarboxílico adecuados tienen, independientemente entre sí, respectivamente 4 a 13 átomos de C, principalmente 8 a 11 átomos de C, en las cadenas de alquilo. Un éster de ácido ciclohexan-1,2-dicarboxílico adecuado es, por ejemplo, 1,2-dicarboxilato de diiso-nonilciclohexano. Ésteres adecuados de ácido ciclohexan-1,3-dicarboxílico tienen, independientemente entre sí, 4 a 13 átomos de C, preferiblemente 8 a 13 átomos de C, en las cadenas de alquilo. Ésteres de ácido ciclohexan-1,4-dicarboxílico adecuados tienen, independientemente entre sí, respectivamente 4 a 13 átomos de C, principalmente 8 a 11 átomos de C, en las cadenas de alquilo. Un éster de ácido ciclohexan-1,4-dicarboxílico adecuado es, por ejemplo, 1,4-dicarboxilato de di-(2-etilhexil)-ciclohexano. Ésteres adecuados de ácidos monocarboxílicos son, por ejemplo, ésteres del ácido acético, ácido butírico, ácido valérico o ácido láctico. Ésteres adecuados de ácidos monocarboxílicos insaturados son, por ejemplo, ésteres del ácido acrílico. Ésteres adecuados de ácidos dicarboxílicos saturados son, por ejemplo, ésteres del ácido cítrico, ácido glutárico, ácido adípico, ácido pimélico o ácido málico. Ésteres adecuados de ácidos monocarboxílicos insaturados son, por ejemplo, ésteres del ácido maleico y del ácido fumárico. Ésteres adecuados de ácidos alquilosulfónicos tienen preferentemente un residuo de alquilo con 8 a 22 átomos de C. entre estos se cuentan, por ejemplo, ésteres de fenilo o cresilo del ácido pentadecilosulfónico. Ésteres adecuados de isosorbida son diésteres de isosorbida, que se esterifican preferiblemente con ácidos carboxílicos de C₈-C₁₃. Ésteres de ácido fosfórico adecuados son fosfatos de tri-2-etilhexilo, fosfato de trioctilo, fosfato de trifenilo, fosfato de isodecildifenilo, fosfato de bis-(2-etilhexil)fenilo y fosfato de 2-etilhexildifenilo. En los triésteres de ácido cítrico el grupo OH puede estar presente en forma libre o carboxilada, preferiblemente acetilada. Los residuos de alquilo de los triésteres acetilados de ácido cítrico tienen preferiblemente, independientemente entre sí, 4 a 8 átomos de C, principalmente 6 a 8 átomos de C. Derivados de alquilo-pirrolidona con residuos de alquilo de 4 a 18 átomos de C son adecuados. Ésteres dialquílicos de ácido 2,5-furandicarboxílico adecuados tienen, independientemente entre sí, respectivamente 7 a 13 átomos de C, preferiblemente 8 a 12 átomos de C, en las cadenas de alquilo. Ésteres dialquílicos de ácido 2,5-tetrahidrofurandicarboxílico adecuados tienen, independientemente entre sí, respectivamente 7 a 13 átomos de C, preferiblemente 8 a 12 átomos de C, en las cadenas de alquilo. Un aceite vegetal epoxidado adecuado es, por ejemplo, aceite de soja epoxidado, disponible, por ejemplo, en la compañía Galata-Chemicals, Lampertheim, Alemania. Ésteres monoalquílicos de ácido graso epoxidados, disponibles, por ejemplo, bajo el nombre comercial reFlex™ de la compañía PolyOne, Estados Unidos de América, también son adecuados.
- En todos los casos mencionados antes, los residuos de alquilo pueden ser respectivamente lineales o ramificados y respectivamente iguales o diferentes. Se hace referencia a las descripciones generales hechas al principio sobre los residuos de alquilo adecuados y preferidos.
- El contenido del al menos otro plastificante diferente de los compuestos (I) y (II) en la composición plastificante según la invención es habitualmente de 0 a 50% en peso, preferiblemente de 0 a 40 % en peso, de modo particularmente preferido de 0 a 30 % en peso y principalmente de 0 a 25 % en peso, respecto de la cantidad total del al menos otro plastificante y de los compuestos (I) y (II) en la composición plastificante.
- En una forma preferida de realización, la composición plastificante según la invención no contiene otro plastificante distinto de los compuestos (I) y (II).
- El contenido de los compuestos de la fórmula general (I) en la composición plastificante preferiblemente es de 10 a 99 % en peso, de modo particularmente preferido de 30 a 95 % en peso y principalmente de 50 a 90 % en peso, respecto de la cantidad total de los compuestos (I) y (II) en la composición plastificante.
- El contenido de compuestos de la fórmula general (II) en la composición plastificante según la invención preferiblemente es de 1 a 90 % en peso, de modo particularmente preferido de 5 a 70 % en peso y principalmente 10 a 50% en peso, respecto de la cantidad total de los compuestos (I) y (II) en la composición plastificante.

En la composición plastificante según la invención, la proporción en peso entre los compuestos de la fórmula general (II) y los compuestos de la fórmula general (I) se encuentra preferiblemente en el intervalo de 1 : 100 a 10 : 1, de modo particularmente preferido en el intervalo de 1 : 20 a 2 : 1 y principalmente en el intervalo de 1 : 10 a 1 : 1.

Composiciones de moldeo

- 5 Otro objeto de la presente invención se refiere a una composición de moldeo que contiene al menos un polímero y una composición plastificante tal como se ha definido antes.

En una forma preferida de realización, el polímero contenido en la composición de moldeo es un polímero termoplástico.

- 10 Como polímeros termoplásticos se toman en consideración todos los polímeros termoplásticos elaborables; principalmente, estos polímeros termoplásticos se seleccionan entre:

- Homo- o copolímeros que contienen al menos un monómero en forma polimerizada, el cual se selecciona de monoolefinas de C₂-C₁₀ tales como, por ejemplo, etileno o propileno, 1,3-butadieno, 2-cloro-1,3-butadieno, ésteres de ácidos de alquilo de C₂-C₁₀ con alcohol vínicico, cloruro de vinilo, cloruro de vinilideno, fluoruros de vinilideno, tetrafluoretileno, acrilato de glicidilo, metacrilato de glicidilo, acrilatos y metacrilatos con componentes de alcohol de alcoholes de C₁-C₁₀ ramificados y no ramificados, compuestos aromáticos de vinilo tales como, por ejemplo, estireno, (met)acrilonitrilo, ácidos mono- y dicarboxílicos α,β -etilénicamente insaturados de anhídrido de ácido maleico;

- homo- y copolímeros de acetales de vinilo;

- poli(ésteres de vinilo);

- 20 - policarbonatos (PC);

- poliésteres tales como poli(tereftalatos de alquilenos), polihidroxicanoatos (PHA), poli(succinatos de butileno) (PBS), poli(succinato-adipatos de butileno) (PBSA);

- poliéteres;

- poliétercetonas;

- 25 - poliuretanos termoplásticos (TPU);

- polisulfuros;

- polisulfonas;

y mezclas de los mismos.

- 30 Pueden mencionarse, por ejemplo, poliacrilatos con residuos de alcohol iguales o diferentes del grupo de los alcoholes de C₄-C₈, particularmente de butanol, hexanol, octanol y 2-etilhexanol, poli(metacrilato de metilo) (PMMA), copolímeros de metacrilato de metilo-acrilato de butilo, 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-metacrilato de metilo (SBMMA), copolímeros de estireno-anhídrido de ácido maleico, copolímeros de estireno-ácido metacrílico (SMA), polioximetileno (POM), alcohol polivinílico (PVAL), poli(acetato de vinilo) (PVA), poli(butiral de vinilo) (PVB), policaprolactona (PCL), poli(ácido hidroxibutírico) (PHB), poli(ácido hidroxivalérico) (PHV), poli(ácido láctico) (PLA), etilcelulosa (EC), acetato de celulosa (CA), propionato de celulosa (CP) o acetato/butirato de celulosa (CAB).

- 40 El al menos un polímero termoplástico contenido en la composición de moldeo según la invención es preferiblemente policloruro de vinilo (PVC), poli(butiral de vinilo) (PVB), homo- y copolímeros de acetato de vinilo, homo- y copolímeros de estireno, poliacrilatos, poliuretanos termoplásticos (TPU) o polisulfuros.

- 45 Dependiendo de cuál polímero termoplástico o mezcla de polímeros termoplásticos se encuentren contenidos en la composición de moldeo, para lograr las propiedades termoplásticas deseadas se necesitan diferentes cantidades de plastificante. Esto puede determinarse mediante unos pocos experimentos rutinarios. Si el al menos un polímero termoplástico contenido en la composición de moldeo según la invención no es PVC, el contenido de la composición plastificante según la invención en la composición de moldeo por lo regular es de 0,5 a 300 pcr (partes por ciento de resina = partes en peso por cien partes en peso de polímero), preferiblemente 1,0 a 130 pcr, de modo particularmente preferido 2,0 a 100 pcr.

En especial, el al menos un polímero termoplástico contenido en la composición de moldeo según la invención es policloruro de vinilo (PVC).

5 El policloruro de vinilo se obtiene mediante homopolimerización de cloruro de vinilo. El policloruro de vinilo (PVC) usado según la invención puede prepararse, por ejemplo, mediante polimerización en suspensión, polimerización en microsuspensión, polimerización en emulsión o polimerización en masa. La preparación de PVC mediante polimerización de cloruro de vinilo, así como la preparación y composición de PVC plastificado se describen, por ejemplo, en "Becker/Braun, Kunststoff-Handbuch, Band 2/1 : Polyvinylchlorid" [Manual de plásticos, volumen 2/1: policloruro de vinilo], 2ª edición, editorial Carl Hanser Verlag, Múnich.

10 El valor K que caracteriza la masa molecular del PVC y se determina según DIN 53726, para el PVC plastificado según la invención se encuentra generalmente en el intervalo de 57 y 90, preferiblemente en el intervalo de 61 y 85, principalmente en el intervalo de 64 y 80.

En el contexto de la invención, el contenido de PVC en las mezclas es de 20 a 95 % en peso, preferiblemente de 40 a 90 % en peso y principalmente de 45 a 85 % en peso.

15 Si el polímero termoplástico en las composiciones de moldeo según la invención es policloruro de vinilo, el contenido de la composición plastificante según la invención en la composición de moldeo es por lo regular de 5,0 a 300 pcr, preferiblemente de 15 a 150 pcr y de modo particularmente preferido de 30 a 120 pcr.

Otro objeto de la presente invención se refiere a composiciones de moldeo que contienen un elastómero y una composición plastificante según la invención.

20 El elastómero contenido en las composiciones de moldeo según la invención puede ser un caucho natural (NR), o un caucho preparado de modo sintéticos, o mezclas de los mismos. Cauchos preferidos, preparados de maneras sintéticas son, por ejemplo, caucho de poliisopreno (IR), caucho de estireno-butadieno (SBR), caucho de butadieno (BR), caucho de nitrilos-butadieno (NBR) o caucho de cloropreno (CR).

Se prefieren cauchos o mezclas de caucho que pueden vulcanizarse con azufre.

25 En el contexto de la invención, el contenido de elastómeros en las composiciones de moldeo según la invención se encuentra en 20 a 95 % en peso, preferiblemente en 45 a 90 % en peso y principalmente en 50 a 85 % en peso, respecto del peso total de la composición de moldeo.

30 En el contexto de la invención, las composiciones de moldeo que contienen al menos un elastómero, contienen otros aditivos adecuados, adicionalmente a los compuestos anteriores. Por ejemplo, pueden estar contenidos materiales de relleno y de refuerzo, tales como negros de humo o dióxido de silicio, otros materiales de relleno tales como resinas fenólicas, agentes de vulcanización o reticulación, acelerantes de vulcanización o reticulación, activadores, diferentes tipos de aceite, protectores de envejecimiento y otros aditivos diferentes que se incorporan en mezcla, por ejemplo, a composiciones de neumáticos y de otros cauchos.

35 Si el polímero en las composiciones de moldeo según la invención son cauchos, el contenido de la composición plastificante según la invención, tal como se ha definido antes, en la composición de moldeo es de 1,0 a 60 pcr, preferiblemente de 2,0 a 40 pcr, de modo particularmente preferido 3,0 a 30 pcr.

Adicionalmente, el polímero en las composiciones de moldeo según la invención puede ser mezclas de PVC con un elastómero. Con respecto a elastómeros más adecuados y preferidos, puede hacerse referencia a las descripciones anteriores. El contenido del elastómero en estas mezclas poliméricas se encuentra habitualmente en 1 a 50% en peso, preferiblemente en 3 a 40 % en peso, principalmente en 5 a 30 % en peso.

40 Dependiendo de qué tan grande es la fracción del elastómero en la mezcla polimérica, la cantidad necesaria de composición plastificante según la invención para lograr las propiedades deseadas en estas composiciones de moldeo puede oscilar mucho.

45 El contenido de composición plastificante según la invención en estas composiciones de moldeo se encuentra habitualmente en el intervalo de 0,5 a 300 pcr, preferiblemente en el intervalo de 1,0 a 150 pcr, de modo particularmente preferido en el intervalo de 2,0 a 120 pcr.

Aditivos de composición de moldeo

50 En el contexto de la invención, las composiciones de moldeo que contienen al menos un polímero termoplástico, contienen otros aditivos adecuados. Por ejemplo, pueden estar contenidos estabilizantes, lubricantes, materiales de relleno, pigmentos, inhibidores de llama, estabilizantes frente a la luz, propelentes, auxiliares poliméricos de tratamiento, mejoradores de resistencia al impacto, abrillantadores ópticos, antiestáticos o bioestabilizadores.

En lo sucesivo se describen más detalladamente algunos aditivos adecuados. Sin embargo, los ejemplos expuestos no imponen restricción alguna a las composiciones de moldeo de la invención, sino que sirven solamente para ilustración. Todas las indicaciones sobre el contenido son en indicaciones de % en peso respecto de la composición total de moldeo.

- 5 Como estabilizantes pueden considerarse todos los estabilizantes habituales para PVC en forma sólida y líquida, tales como, por ejemplo, estabilizantes habituales de Ca/Zn, Ba/Zn, Pb o Sn, así como también filosilicatos que enlazan ácidos.

Las composiciones de moldeo según la invención pueden tener un contenido de estabilizantes de 0,05 a 7 %, preferiblemente de 0,1 a 5 %, de modo particularmente preferido de 0,2 a 4 % y principalmente de 0,5 a 3 %.

- 10 Los lubricantes disminuyen la adherencia entre los plásticos que van a tratarse y las superficies de metal y sirven para contrarrestar fuerzas de fricción al mezclar, plastificar y deformar.

- 15 Como lubricantes, las composiciones de moldeo según la invención pueden contener todos los lubricantes habituales para el tratamiento de plásticos. Se toman en consideración, por ejemplo, hidrocarburos tales como aceites, parafinas y ceras PE, alcoholes grasos con 6 a 20 átomos de carbono, cetonas, ácidos carboxílicos tales como ácidos grasos y ácido montánico, cera PE oxidada, sales de metal de ácidos carboxílicos, carboxamidas, así como ésteres de ácido carboxílico, por ejemplo, con los alcoholes etanol, alcoholes grasos, glicerina, etanodiol, pentaeritritol y ácidos carboxílicos de cadena larga en calidad de componente ácido.

Las composiciones de moldeo según la invención pueden tener un contenido de lubricante de 0,01 a 10 %, preferiblemente de 0,05 a 5 %, de modo particularmente preferido de 0,1 a 3 % y principalmente de 0,2 a 2 %.

- 20 Los materiales de relleno influyen de manera positiva ante todo en la resistencia a la presión, a la tensión y a la flexión, así como la dureza y la resistencia a la distorsión por calor de PVC plastificado.

- 25 En el contexto de la invención, las composiciones de moldeo también pueden contener materiales de relleno tales como, por ejemplo, negros de humo y otros materiales de relleno inorgánicos como carbonatos de calcio naturales, por ejemplo, creta, cal y mármol, carbonatos de calcio sintéticos, dolomita, silicatos, sílice, arena, tierra de diatomeas, silicatos de aluminio como caolín, mica y feldespato. Como materiales de relleno se emplean preferentemente carbonatos de calcio, creta, dolomita, caolín, silicatos, talco o negros de humo.

Las composiciones de moldeo según la invención pueden tener un contenido de materiales de relleno de 0,01 a 80 %, preferiblemente de 0,1 a 60 %, de modo particularmente preferido de 0,5 a 50 % y principalmente de 1 a 40 %.

- 30 Las composiciones de moldeo según la invención también pueden contener pigmentos para adaptar el producto obtenido a diferentes posibilidades de empleo.

- 35 En el contexto de la presente invención, pueden emplearse tanto pigmentos inorgánicos, como también pigmentos orgánicos. Como pigmentos inorgánicos pueden usarse, por ejemplo, pigmentos de cobalto tales como $\text{CoO}/\text{Al}_2\text{O}_3$, y pigmentos de cromo tales como, por ejemplo, Cr_2O_3 . Como pigmentos orgánicos se toman en consideración, por ejemplo, pigmentos monoazoicos, pigmentos azoicos condensados, pigmentos de azometina, pigmentos de antraquinona, quinacridonas, pigmentos de ftalocianina y pigmentos de dioxazina.

Las composiciones de moldeo según la invención pueden tener un contenido de pigmentos de 0,01 a 10 %, preferiblemente de 0,05 a 5 %, de modo particularmente preferido de 0,1 a 3 % y principalmente de 0,5 a 2 %.

Para disminuir la inflamabilidad y para reducir el nivel de humo durante la combustión, las composiciones de moldeo según la invención también pueden contener inhibidores de llama.

- 40 Como inhibidores de llama pueden usarse, por ejemplo, trióxido de antimonio, ésteres de fosfato, parafina de cloro, hidróxido de aluminio y compuestos de boro.

Las composiciones de moldeo según la invención pueden tener un contenido de inhibidores de llama de 0,01 a 10 %, preferiblemente de 0,1 a 8 %, de modo particularmente preferido de 0,2 a 5 % y principalmente de 0,5 a 2 %.

- 45 Para proteger los artículos fabricados a partir de las composiciones de moldeo según la invención frente a un daño en la zona superficial por la influencia de la luz, las composiciones de moldeo también pueden contener estabilizantes de luz, por ejemplo, absorbentes de radiación ultravioleta.

Como estabilizantes de luz en el contexto de la presente invención pueden emplearse, por ejemplo, hidroxibenzofenonas, hidroxifenilbenzotriazoles, cianoacrilatos o los llamados "hindered amine light stabilizers" (HALS) [estabilizantes de luz de aminas impedidas], tal como los derivados de 2,2,6,6-tetrametilpiperidina.

Las composiciones de moldeo según la invención pueden tener un contenido de estabilizadores de luz, por ejemplo, absorbentes de UV, de 0,01 a 7 %, preferiblemente de 0,1 a 5 %, de modo particularmente preferido de 0,2 a 4 % y principalmente de 0,5 a 3 %.

Preparación de compuestos de la fórmula general (I)

- 5 Los plastificantes de poliéster se preparan según la invención de una manera técnica, conocida per se tal como, por ejemplo, se describe en la publicación EP 1113034 B1, mediante esterificación de ácidos dicarboxílicos alifáticos con dioles en presencia de alcoholes monohídricos en calidad de grupos de cierre y de un catalizador de esterificación. La longitud de cadena y el peso molecular medio de los plastificantes de poliéster se controlan por medio de la proporción de adición entre los ácidos dicarboxílicos y de los dialcoholes.
- 10 Los ácidos dicarboxílicos que se emplean para la preparación de los plastificantes de poliéster de la fórmula general (I) son preferentemente ácidos dicarboxílicos de alquilo de C₂-C₆, no ramificados o ramificados, de modo particularmente preferido son ácidos dicarboxílicos de alquilo de C₂-C₅ no ramificados. Los ácidos dicarboxílicos que se emplean para la preparación de los plastificantes de poliéster de la fórmula general (I) son principalmente ácido glutárico y/o ácido adípico, especialmente ácido adípico.
- 15 Los dioles que se emplean para la preparación de los plastificantes de poliéster de la fórmula general (I) son preferentemente alquildioles de C₂-C₈ no ramificados o ramificados, de modo particularmente preferido son alquildioles de C₂-C₆, no ramificados y ramificados tales como, por ejemplo, 1,2-etanodiol, 1,2-propanodiol, 1,3-propanodiol, 1,2-butanodiol, 1,3-butanodiol, 1,4-butanodiol, 2-metil-1,3-propanodiol, 1,2-pentanodiol, 1,3-pentanodiol, 1,4-pentanodiol, 1,5-pentanodiol, 2,2-dimetil-1,3-propanodiol, 1,2-hexanodiol, 1,3-hexanodiol, 1,4-hexanodiol, 1,5-hexanodiol, 1,6-hexanodiol, 2-metil-1,3-pentanodiol, 1,7-hexanodiol, 2,2-dimetil-1,3-pentanodiol o mezclas de estos dioles. Los dioles que se emplean para la preparación de los plastificantes de poliéster de la fórmula general (I) son principalmente 1,2-propanodiol, 1,3-butanodiol, 1,4-butanodiol, 2,2-dimetil-1,3-propanodiol o mezclas de estos dioles.
- 20 Los alcoholes monohídricos que se emplean en la preparación de los plastificantes de poliéster de la fórmula general (I) como cierre de cadena son preferentemente alcanoles de C₇-C₁₂ no ramificados o ramificados o mezclas de alcanoles de C₇-C₁₂ no ramificados o ramificados. Entre estos se cuentan n-heptanol, isoheptanol, n-octanol, isooctanol, 2-etilhexanol, n-nonanol, isononanol, 2-propilhexanol, n-decanol, isodecanol, 2-propilheptanol, n-undecanol, isoundecanol, n-dodecanol, isododecanol o mezclas de estos alcoholes. De modo particularmente preferido los alcoholes monohídricos que se emplean como cierre de cadena en la preparación de los plastificantes de poliéster de la fórmula general (I) son n-octanol, isooctanol, 2-etilhexanol, n-nonanol, isononanol, 2-propilhexanol, n-decanol, isodecanol, 2-propilheptanol o mezclas de estos alcoholes y principalmente n-octanol, isononanol, 2-propilheptanol o mezclas de estos alcoholes.
- 25 La composición plastificante según la invención contiene especialmente un compuesto de la fórmula general (I), para cuya preparación se usan las siguientes materias primas:
- 30 ácido adípico, 1,2-propanodiol y n-octanol o
 ácido adípico, 1,2-propanodiol, 2,2-dimetil-1,3-propanodiol y isononanol o
 ácido adípico, 1,4-butanodiol, 2,2-dimetil-1,3-propanodiol y isononanol.
- Como catalizadores de esterificación se emplean regularmente los catalizadores habituales para esto, por ejemplo, ácidos minerales como ácido sulfúrico y ácido fosfórico; ácidos sulfónicos orgánicos como ácido metanosulfónico y ácido p-toluenosulfónico; catalizadores anfóteros, principalmente compuestos de titanio, estaño (IV) o zirconio, tales como tetraalcoxítitanios, por ejemplo, tetrabutoxítitanio y óxido de estaño (IV).
- 40 El catalizador de esterificación se emplea en una cantidad efectiva que habitualmente se encuentra en el intervalo de 0,05 a 10 % en peso, de preferencia 0,1 a 5 % en peso, respecto de la suma de componente ácido y componente de alcohol.
- 45 Otros procedimientos adecuados para la preparación de compuestos de la fórmula general (I) mediante esterificación se describen, por ejemplo, en las publicaciones US 6,310,235, US 5,324,853, DE-A 2612355 o DE-A 1945359.
- La esterificación puede efectuarse por lo regular a presión ambiental o a presión reducida o elevada. La esterificación se realiza preferiblemente a presión ambiental o a presión reducida.
- 50 La esterificación puede realizarse en ausencia de un disolvente adicionado o en presencia de un disolvente orgánico que forma preferiblemente un azeotropo con el agua de esterificación.

- Si la esterificación se realiza en presencia de un disolvente, este es preferentemente un disolvente orgánico inerte en las condiciones de reacción. Éste incluye, por ejemplo, hidrocarburos alifáticos, hidrocarburos alifáticos halogenados, hidrocarburos aromáticos y aromáticos sustituidos o éteres. El disolvente se selecciona preferiblemente entre pentano, hexano, heptano, ligroína, éter de petróleo, ciclohexano, diclorometano, triclorometano, tetraclorometano, benceno, tolueno, xileno, clorobenceno, diclorobenceno, éter dibutílico, THF, dioxano y mezclas de los mismos.
- 5 La esterificación se realiza habitualmente en un intervalo de temperaturas de 50 a 250 °C.
- Si el catalizador de esterificación se selecciona entre ácidos orgánicos o ácidos minerales, la esterificación se realiza habitualmente en un intervalo de temperaturas de 50 a 160 °C.
- 10 Si el catalizador de esterificación se selecciona entre catalizadores anfóteros, la esterificación se realiza habitualmente en un intervalo de temperaturas de 100 a 250 °C.
- La esterificación puede efectuarse en ausencia o en presencia de un gas inerte. Por gas inerte por lo regular se entiende un gas que no reaccionan en las condiciones dadas de reacción con las sustancias de partida que participan en la reacción, los reactantes, los disolventes o los productos resultantes.
- 15 En una forma preferida de realización, en un recipiente de reacción se cargan inicialmente, por ejemplo, ácido adípico, 1,4-butanodiol, neopentilglicol, isononanol, así como titanato de isopropilbutilo en calidad de catalizador de esterificación, se calienta primero a 100 °C hasta 140 °C y se homogeneiza por medio de agitación. La mezcla de reacción se calienta luego a presión normal a 160 °C a 190 °C. La esterificación inicia a aproximadamente 150 °C con disociación de agua. El agua de reacción formada se retira mediante destilación a través de una columna. Los componentes de alcohol que han sido destilados se separan y se reintroducen. A continuación, la mezcla de reacción sigue calentándose a 200 °C a 250 °C, se aplica un vacío de 150 mbares a 300 mbares y el agua adicional de reacción se retira de la mezcla de reacción haciendo pasar nitrógeno a través de la misma. La mezcla de reacción es agitada al vacío y haciendo pasar nitrógeno a 200 °C a 250 °C hasta que el número ácido de la mezcla de reacción haya alcanzado un valor de < 15 mg de KOH/g.
- 20
- 25 A continuación, la mezcla de reacción se bombea a un segundo recipiente para la esterificación final y se agita a 200 °C a 250 °C, un vacío de 10 mbares a 150 mbares y remoción del agua residual y del isononanol excesivo haciendo pasar una corriente elevada de nitrógeno, hasta que el número ácido de la mezcla de reacción haya alcanzado un valor de < 1,0 mg de KOH/g. Después, el producto de reacción es filtrado además a 100 °C a 140 °C.
- 30 Los ácidos dicarboxílicos alifáticos, los dioles y los alcoholes monohídricos empleados para la preparación de los compuestos de la fórmula general (I) pueden adquirirse comercialmente o prepararse según rutas de síntesis conocidas en la bibliografía.
- Como plastificantes de poliéster de la fórmula general (I) también pueden emplearse plastificantes de poliéster disponibles comercialmente. Los plastificantes de poliéster disponibles comercialmente que son adecuados son, por ejemplo, plastificantes de poliéster que se ofrecen bajo el nombre comercial de Palamoll® 638 (plastificante de poliéster a base de ácido adípico, 1,2-propanodiol y n-octanol), Palamoll® 652 (plastificante de poliéster a base de ácido adípico, 1,2-propanodiol, neopentilglicol e isononanol), Palamoll® 654 (plastificante de poliéster a base de ácido adípico, 1,4-butanodiol, neopentilglicol e isononanol) o Palamoll® 656 (plastificante de poliéster a base de ácido adípico, 1,4-butanodiol, neopentilglicol e isononanol), de la compañía BASF SE, Ludwigshafen.
- 35
- Compuestos de la fórmula general (II)
- 40 Los compuestos de la fórmula general (II) pueden adquirirse comercialmente o prepararse según procedimientos conocidos en el estado de la técnica.
- La preparación de los ésteres dialquílicos de ácido ftálico se efectúa por lo regular mediante esterificación de ácido ftálico o derivados adecuados del mismo con los alcoholes correspondientes según procedimientos habituales, conocidos por el experto en la materia, tal como se describen, por ejemplo, en las publicaciones WO 2010076192 o WO 2010076194. Un derivado adecuado es, por ejemplo, anhídrido de ácido ftálico.
- 45
- La preparación de los compuestos de éster de la fórmula general (II) también puede efectuarse mediante transesterificación de ésteres que son diferentes de los ésteres de la fórmula general (II) con los alcoholes de C₁₀-C₁₂ correspondientes según procedimientos habituales, conocidos por el experto en la materia. Estos incluyen la reacción de los ésteres dialquílicos de C₁-C₄, principalmente de los ésteres dimetílicos o dietílicos, del ácido ftálico con al menos un alcohol R²-OH o R³-OH o mezclas de los mismos en presencia de un catalizador adecuado de transesterificación.
- 50
- Como catalizadores de transesterificación se consideran los catalizadores usuales, habitualmente usados para reacciones de transesterificación, los cuales se emplean generalmente incluso en reacciones de esterificación. Estos

5 incluyen, por ejemplo, ácidos minerales como ácido sulfúrico y ácido fosfórico; ácidos sulfónicos orgánicos como ácido metanosulfónico y ácido p-toluenosulfónico; o catalizadores especiales de metal del grupo de los catalizadores de estaño (IV), por ejemplo, dicarboxilatos de dialquilestaño tales como diacetato de dibutilestaño, alcóxidos de trialquilestaño, compuestos de monoalquilestaño tales como dióxido de monobutilestaño, sales de estaño como acetato de estaño u óxidos de estaño; del grupo de los catalizadores de titanio, titanatos monoméricos y poliméricos y quelatos de titanio tales como ortotitanato de tetraetilo, ortotitanato de tetrapropilo, ortotitanato de tetrabutilo, titanato de trietanolamina; del grupo de los catalizadores de zirconio, zirconatos y quelatos de zirconio tales como zirconato de tetrapropilo, zirconato de tetrabutilo, zirconato de trietanolamina; así como catalizadores de litio tales como sales de litio, alcóxidos de litio; acetilacetato de aluminio (III), de cromo (III), de hierro (III), de cobalto (II), de níquel (II) y de zinc (II).

10 La cantidad de catalizador de transesterificación empleado se encuentra en 0,05 a 5 % en peso, preferiblemente en 0,10 a 1 % en peso. La mezcla de reacción se calienta preferiblemente hasta el punto de ebullición de la mezcla de reacción, de manera que la temperatura de reacción se encuentra dependiendo de los reactantes entre 20 °C y 200 °C.

15 La transesterificación puede efectuarse a presión ambiental o presión reducida o elevada. La transesterificación se realiza preferiblemente a una presión de 0,001 a 200 bares, de modo particularmente preferido 0,01 a 5 bares. El alcohol disociado durante la transesterificación, con un punto de ebullición más bajo, se retira preferiblemente de manera continua mediante destilación con el objeto de desplazar el equilibrio de la reacción de la transesterificación. La columna de destilación necesaria para esto se encuentra por lo regular en conexión directa con el reactor de transesterificación; de preferencia, se instala directamente en este. En el caso de usar varios reactores de transesterificación conectados en serie, cada uno de estos reactores puede estar equipado con una columna de destilación o la mezcla de alcoholes evaporada puede reintroducirse, preferentemente desde los últimos envases de la cascada de reactores de transesterificación, a través de uno o varios conductos de recolección a una columna de destilación. El alcohol con punto de ebullición más alto, recuperado en esta destilación, se reintroduce preferentemente de vuelta a la transesterificación.

20 En el caso de usar un catalizador anfótero, su separación se logra en general mediante hidrólisis y separación subsiguiente del óxido metálico formado, por ejemplo, mediante filtración. Después de efectuada la reacción, el catalizador se hidroliza preferiblemente lavando con agua y el óxido metálico precipitado se retira mediante filtración. En caso de desearse, el filtrado puede someterse a otro tratamiento para aislar y/o purificar el producto. El producto se separa preferiblemente mediante destilación.

25 La transesterificación de los ésteres dialquílicos de C₁-C₄, principalmente del éster dimetílico o dietílico, del ácido ftálico con al menos un alcohol R²-OH o R³-OH o mezclas de los mismos se efectúa preferiblemente en presencia de al menos un alcoholato de titanio (IV). Alcoholatos de titanio (IV) preferidos son tetrapropoxítitanio, tetrabutoxítitanio o mezclas de los mismos. El componente de alcohol se emplea preferiblemente al menos en la cantidad estequiométrica duplicada respecto del éster dialquílico de C₁-C₄ empleado.

30 La transesterificación puede realizarse en ausencia o en presencia de un disolvente orgánico agregado. La transesterificación se realiza preferiblemente en presencia de un disolvente orgánico inerte. Disolventes orgánicos adecuados son los mencionados antes para la esterificación. Estos incluyen especialmente tolueno y THF.

La temperatura durante la transesterificación se encuentra preferentemente en un intervalo de 50 a 200 °C.

40 La transesterificación puede efectuarse en ausencia o en presencia de un gas inerte. Por un gas inerte por lo regular se entiende un gas que en las condiciones de reacción dadas no reacciona con las sustancias de partida que participan en la reacción, los reactantes, los disolventes o los productos resultantes. La transesterificación se realiza preferiblemente sin agregar un gas inerte.

45 Los procedimientos para la preparación de los compuestos de la fórmula general (II) tienen en común que se realiza una esterificación o transesterificación a partir de ácido ftálico, anhídrido de ácido ftálico u otros derivados adecuados de los mismos, en cuyo caso los alcoholes de C₁₀-C₁₂ correspondientes se emplean como reactantes.

50 Alcoholes de C₁₀-C₁₂ preferidos, que se emplean para la preparación de los compuestos (II) contenidos en la composición plastificante, pueden ser de cadena recta o ramificada o componerse de mezclas de alcoholes de C₁₀-C₁₂ de cadena recta y ramificados. Estos incluyen n-decanol, isodecanol, 2-propilheptanol, 2-propil-4-metilhexanol, 2-propil-5-metilhexanol, 2-isopropil-heptanol, 2-isopropil-4-metilhexanol, 2-isopropil-5-metilhexanol, 2-propil-4,4-dimetilpentanol, n-undecanol, isoundecanol, n-dodecanol o isododecanol. Alcoholes de C₁₀-C₁₂ particularmente preferidos son 2-propilheptanol, 2-propil-4-metilhexanol, 2-propil-5-metilhexanol, 2-isopropil-heptanol, 2-isopropil-4-metilhexanol, 2-isopropil-5-metilhexanol y 2-propil-4,4-dimetilpentanol. Muy particularmente se prefiere 2-propilheptanol.

55 Los alcoholes antes mencionados que se emplean para la preparación de los compuestos (I) y/o (II) contenidos en la composición plastificante pueden ser sustancias puras o mezclas de isómeros. Los alcoholes antes mencionados

que se emplean para la preparación de los compuestos (I) y/o (II) contenidos en la composición plastificante frecuentemente son mezclas de isómeros cuya composición y grados de pureza dependen de los procedimientos respectivos con los cuales estos se preparan.

Heptanol

- 5 Los heptanoles empleados para la preparación de los compuestos de la fórmula general (I) pueden ser de cadena recta o ramificados o componerse de mezclas de heptanoles de cadena recta y ramificados. Preferiblemente se usan mezclas de heptanoles ramificados, también designadas como isoheptanol, que se preparan mediante hidroformilación de propileno dimérico, catalizada con rodio o preferentemente con cobalto, que puede obtenerse, por ejemplo, según el procedimiento de Dimersol®, e hidrogenación subsiguiente de los isoheptanales obtenidos para dar lugar a una mezcla de isoheptanol. De manera correspondiente a su preparación, la mezcla de isoheptanol obtenida de esta manera consiste en varios isómeros. Heptanoles de cadena esencialmente recta pueden obtenerse mediante hidroformilación de 1-hexeno, catalizada con rodio o, de preferencia, con cobalto e hidrogenación subsiguiente del n-heptanal obtenido para dar lugar a n-heptanol. La hidroformilación de 1-hexeno o propileno dimérico puede efectuarse según procedimientos conocidos per se: en el caso de la hidroformilación con catalizadores de rodio disueltos homogéneamente en el medio de reacción, es posible usar como catalizador no solamente carbonilos de rodio no acomplexados, que se forman, por ejemplo a partir de sales de rodio, in situ en las condiciones de la reacción de hidroformilación en la mezcla de hidroformilación bajo el efecto de gas de síntesis, sino también compuestos de carbonilo de rodio complejo, principalmente complejos con fosfinas orgánicas tales como trifenilfosfina u organo-fosfitos, de preferencia bifosfitos que forman quelatos, tal como se describe, por ejemplo, en la publicación US-A 5288918. En el caso de la hidroformilación de estas olefinas, catalizada con cobalto, en general se emplean compuestos de carbonilo de cobalto solubles de manera homogénea en la mezcla de reacción y los cuales se forman in situ a partir de sales de cobalto en las condiciones de la reacción de hidroformilación bajo el efecto de gas de síntesis. Si la hidroformilación catalizada con cobalto se efectúa en presencia de triarilquilo- o triarilfosfinas, como producto de hidroformilación se forman directamente los heptanoles deseados, de manera que ya no se necesita otra hidrogenación de la función de aldehído.

- Para la hidroformilación del 1-hexeno o de las mezclas de isómeros de hexeno, catalizada con cobalto, son adecuados, por ejemplo, los procedimientos establecidos industrialmente que se explican en Falbe, *New Syntheses with Carbon Monoxide*, Springer, Berlín, 1980 en las páginas 162 - 168, tal como el procedimiento de Ruhrchemie, el procedimiento de BASF, el procedimiento de Kuhlmann o el procedimiento de Shell-Verfahren. Mientras que los procedimientos de Ruhrchemie, BASF y Kuhlmann operan con compuestos de carbonilo de cobalto no modificados con ligandos en calidad de catalizadores y, en tal caso, se obtienen mezclas de hexanal; el procedimiento de Shell (DE-A 1593368) usa compuestos de carbonilo de cobalto modificados con ligandos de fosfina o de fosfito en calidad de catalizador, los cuales conducen a las mezclas de hexanol debido a su alta actividad adicional de hidrogenación. En las publicaciones DE-A 2139630, DE-A 2244373, DE-A 2404855 y WO 01014297 se describen detalladamente configuraciones ventajosas para realizar la hidroformilación con complejos de carbonilo de cobalto no modificados con ligandos.

- Para la hidroformilación del 1-hexeno o de las mezclas de isómeros de hexeno, catalizada con rodio, puede aplicarse el procedimiento de hidroformilación a baja temperatura con rodio, establecido industrialmente, con compuestos de carbonilo de rodio modificados con ligando de trifenilfosfina, lo cual es objeto de la publicación US-A 4148830. Para la hidroformilación de olefinas de cadena larga, tales como de las mezclas de isómeros de hexeno obtenidas según los procedimientos mencionados antes, catalizada con rodio, en calidad de catalizador sirven los compuestos de carbonilo de rodio no modificados con ligando, en cuyo caso a diferencia de los procedimientos a baja presión puede establecerse una presión más alta de 80 a 400 bares. La realización de tales procedimientos de hidroformilación a alta presión con rodio se describe, por ejemplo, en las publicaciones EP-A 695734, EP-B 880494 y EP-B 1047655.

- La mezcla de isoheptanal obtenida después de la hidroformilación de los isómeros de hexeno se hidrogena de una manera que es convencional per se, para dar lugar a mezclas de isoheptanol. Para esto se emplean preferentemente catalizadores heterogéneos que contienen en calidad de componentes activos catalíticamente metales y/o óxidos de metales de los subgrupos VI a VIII, así como del subgrupo I, del sistema periódico de los elementos, principalmente cromo, molibdeno, manganeso, renio, hierro, cobalto, níquel y/o cobre, opcionalmente depositados sobre un material portador tal como Al_2O_3 , SiO_2 y/o TiO_2 . Tales catalizadores se describen, por ejemplo, en las publicaciones DE-A 3228881, DE-A 2628987 y DE-A 2445303. La hidrogenación de los isoheptanales se realiza de manera particularmente ventajosa con un exceso de hidrógeno 1,5 a 20 % por encima de la cantidad de hidrógeno necesaria estequiométricamente para la hidrogenación de los isoheptanales, a temperaturas de 50 a 200 °C y a una presión de hidrógeno de 25 a 350 bares; y para impedir las reacciones secundarias a la corriente de alimentación de hidrogenación según la publicación DE-A 2628987, se agrega una pequeña cantidad de agua, ventajosamente en forma de una solución acuosa de un hidróxido o carbonato de metal alcalino de manera correspondiente a la enseñanza de la publicación WO 01087809.

Octanol

2-Etilhexanol, que por muchos años fue el alcohol plastificante producido en las cantidades más grandes, puede obtenerse mediante la condensación de aldol de n-butiraldehído en 2-etilhexenal y su hidrogenación subsiguiente en 2-etilhexanol (véase Ullmann's Encyclopedia of industrial Chemistry; 5ª edición, volumen A 10, páginas 137 - 140, editorial VCH Verlagsgesellschaft GmbH, Weinheim 1987).

- 5 Octanoles de cadena esencialmente recta pueden obtenerse mediante hidroformilación de 1-hepteno, catalizada con rodio o, preferentemente, con cobalto, e hidrogenación subsiguiente del n-octanal obtenido para obtener n-octanol. El 1-hepteno necesario para esto puede obtenerse de la síntesis de hidrocarburos según Fischer-Tropsch.

10 El alcohol isoctanol, a diferencia de 2-etilhexanol o n-octanol, debido a su forma de preparación, no es un compuesto químico unitario, sino una mezcla de isómeros de alcoholes de C₈ ramificados de manera diferente, 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 encontrarse presentes según las condiciones y procedimientos aplicados de preparación en diferentes proporciones de peso en el isoctanol. Habitualmente se prepara isoctanol mediante la codimerización de propeno con butenos, de preferencia n-butenos, y la hidroformilación subsiguiente de la mezcla obtenida en tal caso de isómeros de hepteno. La mezcla de isómeros de octanal obtenida en la hidroformilación pueden
15 hidrogenarse a continuación de una manera convencional per se para dar lugar a isoctanol.

20 La codimerización de propeno con butenos para dar lugar a heptenos isoméricos puede efectuarse ventajosamente con ayuda del procedimiento catalizador de modo homogéneo Dimersol® (Chauvin et al; Chem. ind.; mayo 1974, páginas 375 - 378), en el cual como catalizador sirve un complejo soluble de níquel-fosfina en presencia de un compuesto de etilo-aluminio-cloro, por ejemplo, dicloruro de etilo-aluminio. Como ligandos de fosfina para el catalizador complejo de níquel pueden emplearse, por ejemplo, tributilfosfina, triisopropilfosfina, triciclohexilfosfina y/o tribencilfosfina. La reacción tiene lugar a temperaturas de 0 a 80 °C, en cuyo caso se ajusta ventajosamente una presión a la cual las olefinas se encuentran presentes disueltas en la mezcla líquida de reacción (Cornils; Hermann: Applied Homogeneous Catalysis with Organometallic Compounds; 2ª edición; volumen 1; páginas 254 - 259, Wiley-VCH, Weinheim 2002).

25 De manera alternativa al procedimiento Dimersol® operado con catalizadores de níquel disueltos de manera homogénea en el medio de reacción, la codimerización de propeno con butenos también puede realizarse con catalizadores de NiO heterogéneos, depositados sobre un soporte, en cuyo caso se obtienen distribuciones similares de isómeros de hepteno tal como en el procedimiento catalizador de modo homogéneo. Tales catalizadores se usan, por ejemplo, en el llamado procedimiento Octol® (Hydrocarbon Processing, febrero 1986, páginas 31 - 33), y en la
30 publicación WO 9514647, por ejemplo, se divulga un catalizador heterogéneo de níquel específico, bien adecuado, para la dimerización o codimerización de olefinas.

35 En lugar de catalizadores a base de níquel, también pueden usarse catalizadores heterogéneos ácidos de Brønsted para la codimerización de propileno con butenos, en cuyo caso por lo regular se obtienen heptenos de ramificación más alta que en los procedimientos catalizados con níquel. Ejemplos de catalizadores adecuados para esto son catalizadores sólidos de ácido fosfórico, por ejemplo, kieselgur o tierras de diatomeas impregnadas con ácido fosfórico, tal como se utilizan en el procedimiento de PolyGas® para la dimerización u oligomerización de olefinas (Chitnis et al; Hydrocarbon Engineering 10, No. 6 -junio de 2005). Para la codimerización de propeno y butenos en hepteno, catalizadores ácidos de Brønsted bien adecuados son zeolitas que se usan en el procedimiento de EMOGAS®, desarrollado ulteriormente con base en el procedimiento PolyGas®.

40 El 1-hepteno y las mezclas de isómeros de hepteno se convierten en n-octanal, o bien mezclas de isómeros de octanal, según los procedimientos conocidos, explicados antes en conexión con la preparación de n-heptanal y mezclas de isómeros de heptanal por medio de la hidroformilación catalizada con rodio o con cobalto, preferentemente hidroformilación catalizada con cobalto. A continuación, estos son hidrogenados para dar lugar a los octanoles correspondientes, por ejemplo, por medio de uno de los catalizadores mencionados antes, en conexión
45 con la producción de n-heptanol y de isoheptanol.

Nonanol

50 Nonanol de cadena esencialmente recta puede obtenerse mediante hidroformilación de 1-octeno, catalizada con rodio o preferiblemente con cobalto, y la hidrogenación subsiguiente del n-nonanal resultante. La olefina de partida, 1-octeno, puede obtenerse, por ejemplo, mediante una oligomerización de etileno por medio de un catalizador de complejo de níquel soluble de manera homogénea en el medio de reacción - 1,4-butanodiol - por ejemplo, con ácido difenilfosfino acético o ácido 2-difenilfosfinobenzoico como ligandos. Este procedimiento también es conocido bajo la denominación Shell Higher Olefins Process o procedimiento SHOP (véase Weisermel, Arpe: Industrielle Organische Chemie [Química orgánica industrial]; 5ª edición; página 96; Wiley-VCH, Weinheim 1998).

55 El isononanol que se emplea para la síntesis de los compuestos de la fórmula general (I) contenidos en la composición plastificante según la invención no es un compuesto químico unitario, sino una mezcla de alcoholes de C₉ isoméricos, ramificados de manera diferente, los cuales pueden tener diferentes grados de ramificación según el tipo de su preparación, principalmente incluso de las materias primas usadas. En general, los isononanoles se

preparan mediante dimerización de butenos para dar lugar a mezclas de isoocteno, hidroformilación subsiguiente de las mezclas de isoocteno e hidrogenación de las mezclas obtenidas de isononanal para dar lugar a mezclas de isononanol, tal como se explica en Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 5ª edición, volumen A1, páginas 291 - 292, VCH Verlagsgesellschaft GmbH, Weinheim 1995.

- 5 Como material 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. La dimerización de isobuteno puro, principalmente catalizada por medio de ácidos líquidos de Brønsted, por ejemplo, ácido sulfúrico o ácido fosfórico, o por medio de ácidos sólidos de Brønsted, por ejemplo, ácido fosfórico aplicado sobre kieselgur, SiO₂ o Al₂O₃ como material de soporte, o zeolitas, principalmente da lugar a 2,4,4-trimetilpenteno muy ramificado, también denominado diisobutileno, el cual proporciona isononanoles altamente ramificados después de la hidroformilación e hidrogenación del aldehído.

- 10 Se prefieren isononanoles con un bajo grado de ramificación. Tales mezclas de isononanol poco ramificado son preparadas a partir de butenos lineales como el 1-buteno, cis- y/o trans-2-buteno, que opcionalmente pueden contener todavía cantidades más bajas de isobuteno, por medio de la ruta antes descrita de la dimerización de buteno, la hidroformilación del isoocteno y la hidrogenación de las mezclas de isononanal resultantes. Una materia prima preferida es el llamado refinado II, el cual se obtiene a partir del corte de C₄ de una planta de craqueo, por ejemplo, de una planta de craqueo de vapor, después de la eliminación de alenos, acetilenos y dienos, principalmente 1,3-butadieno, por medio de su hidrogenación parcial para dar lugar a butenos lineales, o su separación mediante destilación extractiva, por ejemplo mediante N-metilpirrolidona, y retiro subsiguiente, catalizado con ácido de Brønsted, del isobuteno allí contenido por medio de su conversión con metanol o isobutanol según procedimientos establecidos a gran escala industrial con la formación del aditivo de combustible éter metil-ter.-butílico (MTBE) o del éter isobutil-ter.-butílico que sirve para la obtención de isobuteno puro.

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

- 25 La dimerización de los butenos lineales o de la mezcla de butenos contenidos en el refinado II puede realizarse por medio de los procedimientos corrientes, practicados a gran escala industrial, tal como se han explicado antes en conexión con la generación de mezclas de isohepteno, por ejemplo, por medio de catalizadores heterogéneos, ácidos de Brønsted, tal como se emplean en los procedimientos Poly-Gas® o EMOGAS®, mediante el procedimiento Dimersol® usando catalizadores de complejo de níquel disuelto de manera homogénea en el medio de reacción o por medio de catalizadores heterogéneos que contienen óxido de níquel (II) según el procedimiento Octol® o el procedimiento según la publicación WO 9514647. Las mezclas de isoocteno resultantes en este caso son convertidas según los procedimientos conocidos, explicados en conexión con la preparación de mezclas de isómeros de heptanal mediante hidroformilación catalizada con rodio o con cobalto, de preferencia hidroformilación catalizada con cobalto, en mezclas de isononanal. Éstas se hidrogenan a continuación, por ejemplo, por medio de uno de los catalizadores mencionados antes en conexión con la preparación de isoheptanol para dar lugar a las mezclas de isononanol adecuadas.

- 40 Las mezclas de isómeros de isononanol preparadas pueden caracterizarse por su índice iso, el cual puede calcularse a partir del grado de ramificación de los componentes individuales isoméricos 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 iso nonanol. Cuanto más alta la linealidad, más bajo es el índice iso de la mezcla de isononanol en cuestión. Por consiguiente, el índice iso de una mezcla de isononanol puede determinarse mediante separación por cromatografía de gases de la mezcla de isononanol en sus isómeros individuales y, con esto, la cuantificación asociada de su fracción cuantitativa porcentual en la mezcla de isononanol, determinada según métodos estándar del análisis de cromatografía de gases. Con el propósito de incrementar la volatilidad y mejorar la separación por cromatografía de gases de los nonanoles isoméricos, estos son convenientemente trimetilsililados antes del análisis por cromatografía de gases mediante métodos estándar, por ejemplo, mediante reacción con N-metil-N-trimetilsililtrifluoroacetamida. Con el fin de lograr una separación tan buena como sea posible de los componentes individuales durante el análisis por cromatografía de gases, preferentemente se usan columnas capilares con polidimetilsiloxano como fase estacionaria. Tales columnas capilares se encuentran disponibles en el comercio y se necesita solamente algunos pocos experimentos rutinarios por parte del experto en la materia para seleccionar de la oferta variada del comercio un producto óptimamente adecuado para esta tarea de separación.

- 50 Los compuestos de la fórmula general (I) usados en la composición plastificante según la invención y provistos con grupos extremos de isononanol se esterifican en general con isononanoles que tienen un índice iso de 0,8 a 2, preferentemente de 1,0 a 1,8 y de modo particularmente preferido de 1,1 a 1,5, los cuales pueden prepararse según los procedimientos antes mencionados.

Solamente a manera de ejemplo, a continuación se indican posibles composiciones de mezclas de isononanol tal como pueden usarse para la preparación de los compuestos de la fórmula general (I), empleados según la invención, en cuyo caso puede señalarse que las fracciones de los isómeros en la mezcla de isononanol, listados

ES 2 690 871 T3

individualmente, pueden variar debido a la producción dependiendo de la composición del material de partida, por ejemplo, del refinado II, de su composición de butenos y de oscilaciones en las condiciones de producción aplicadas, por ejemplo, la edad de los catalizadores utilizados y las condiciones de temperatura y de presión que deben adaptarse a las mismas.

- 5 A manera de ejemplo, una mezcla de isononanol que haya sido preparada mediante hidroformilación catalizada con cobalto e hidrogenación subsiguiente de una mezcla de isooctenos preparada usando el refinado II como materia prima por medio del catalizador y del procedimiento según la publicación WO 9514647 puede tener la siguiente composición:
- 10 - 1,73 a 3,73 % en peso, preferiblemente 1,93 a 3,53 % en peso, de modo particularmente preferido 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 particularmente preferido 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 particularmente preferido 3,28 a 4,28 % en peso de 3,5-dimetilheptanol;
- 15 - 6,30 a 16,30 % en peso, preferiblemente 7,30 a 15,30 % en peso, de modo particularmente preferido 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 particularmente preferido 6,74 a 10,74 % en peso de 4,6-dimetilheptanol;
- 20 - 1,64 a 3,64 % en peso, preferiblemente 1,84 a 3,44 % en peso, de modo particularmente preferido 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 particularmente preferido 2,47 a 4,47 % en peso de 3,4,5-trimetilhexanol, 3-metil-4-etilhexanol y 3-etil-4-metil hexanol;
- 4,00 a 10,00 % en peso, preferiblemente 4,50 a 9,50 % en peso, de modo particularmente preferido 5,00 a 9,00 % en peso de 3,4-dimetilheptanol;
- 25 - 0,99 a 2,99 % en peso, preferiblemente 1,19 a 2,79 % en peso, de modo particularmente preferido 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 particularmente preferido 3,45 a 7,45 % en peso de 4,5-dimetilheptanol y 3-metiloctanol;
- 30 - 1,21 a 5,21 % en peso, preferiblemente 1,71 a 4,71 % en peso, de modo particularmente preferido 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 particularmente preferido 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 particularmente preferido 2,13 a 3,13 % en peso de 4-metiloctanol;
- 35 - 0,98 a 2,98 % en peso, preferiblemente 1,18 a 2,78 % en peso, de modo particularmente preferido 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 particularmente preferido 1,20 a 2,20 % en peso de 3,6,6-trimetilhexanol;
- 40 - 1,96 a 3,96 % en peso, preferiblemente 2,16 a 3,76 % en peso, de modo particularmente preferido 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 particularmente preferido 1,74 a 2,74 % en peso de 6-metiloctanol;
- 0,1 a 3 % en peso, preferiblemente 0,2 a 2 % en peso, de modo particularmente preferido 0,3 a 1 % en peso de n-nonanol;

ES 2 690 871 T3

- 25 a 35 % en peso, preferiblemente 28 a 33 % en peso, de modo particularmente preferido 29 a 32 % en peso otros alcoholes con 9 y 10 átomos de carbono; con la condición de que la suma total de los componentes mencionados da como resultado 100% en peso.

5 De manera correspondiente a las declaraciones anteriores, una mezcla de isononanoles que ha sido preparada mediante hidroformilación catalizada con cobalto e hidrogenación subsiguiente por medio de una mezcla de octeno generada por medio del procedimiento PolyGas® o del procedimiento EMOGAS® usando una mezcla de buteno que contiene etileno como materia prima, puede variar dentro de la cámara de las siguientes composiciones, dependiendo de la composición de la materia prima y de las oscilaciones de las condiciones de reacción aplicadas:

10 - 6,0 a 16,0 % en peso, preferiblemente 7,0 a 15,0 % en peso, de modo particularmente preferido 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 particularmente preferido 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 particularmente preferido 15,5 a 25,5 % en peso de 4-metiloctanol;

15 - 3,3 a 7,3 % en peso, preferiblemente 3,8 a 6,8 % en peso, de modo particularmente preferido 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 particularmente preferido 6,7 a 10,7 % en peso de 3-etilheptanol;

20 - 1,9 a 3,9 % en peso, preferiblemente 2,1 a 3,7 % en peso, de modo particularmente preferido 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 particularmente preferido 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 particularmente preferido 4,2 a 8,2 % en peso de 3,5-dimetilheptanol;

25 - 6,0 a 16,0 % en peso, preferiblemente 7,0 a 15,0 % en peso, de modo particularmente preferido 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 particularmente preferido 2,3 a 3,3 % en peso de 2,3-dimetilheptanol;

30 - 0,6 a 2,6 % en peso, preferiblemente 0,8 a 2,4 % en peso, de modo particularmente preferido 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 particularmente preferido 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 particularmente preferido 1,5 a 5,5 % en peso de otros alcoholes con 9 átomos de carbono;

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

Decanol

El isodecanol que se emplea para la síntesis de los ésteres de diisodecilo de las fórmulas generales (I) y (II) contenidos en la composición plastificante según la invención, no es un compuesto químico unitario, sino una mezcla compleja de decanoles isoméricos de diferente ramificación.

40 Estos generalmente se preparan mediante la trimerización de propileno catalizada con níquel o con ácidos de Brønsted, por ejemplo, según los procedimientos antes explicados de PolyGas® o de EMOGAS®, la subsiguiente hidroformilación de la mezcla resultante de isómeros de isononeno por medio de catalizadores homogéneos de carbonilo de rodillo o de cobalto, de preferencia por medio de catalizadores de carbonilo de cobalto, y la hidrogenación de la mezcla generada de isómeros de isodecanal, por ejemplo, por medio de los catalizadores y procedimientos mencionados antes en conexión con la preparación de alcoholes de C₇-C₉ (Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry; 5ª edición, volumen A1, página 293, VCH Verlagsgesellschaft GmbH, Weinheim 1985). El isodecanol producido de esta manera es, en general, muy ramificado.

El 2-propilheptanol que se emplea para la síntesis de los compuestos de las fórmulas generales (I) y (II) contenidos en la composición plastificante según la invención puede ser 2-propilheptanol puro o pueden ser mezclas de isómeros de propilheptanol, tal como se forman en general durante la producción industrial de 2-propilheptanol y normalmente asimismo se denominan 2-propilheptanol.

5 El 2-propilheptanol puro puede obtenerse mediante la condensación de aldol de n-valeraldehído y la hidrogenación subsiguiente del 2-propilheptenal formado en este caso, por ejemplo, según la publicación US-A 2921089. En general, el 2-propilheptanol disponible comercialmente contiene, además del componente principal 2-propilheptanol, por virtud del procedimiento de preparación, uno o varios de los siguientes isómeros de 2-propilheptanol: 2-propil-4-
10 2-propil-4,4-dimetilpentanol. Es posible la presencia de otros isómeros del 2-propilheptanol, por ejemplo, de 2-etil-2,4-dimetilhexanol, 2-etil-2-metilheptanol y/o 2-etil-2,5-dimetilhexanol en el 2-propilheptanol, pero, debido a las velocidades bajas de formación de los precursores de aldehído de estos isómeros en el transcurso de la condensación de aldol, estos están contenidos, si están contenidos, solamente en cantidades ínfimas en el 2-propilheptanol y no desempeñan ningún papel en 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 utilizarse diversas fuentes de hidrocarburos, por ejemplo, 1-buteno, 2-buteno, refinado I - una mezcla de alcano/alqueno que se obtiene del corte de C₄ de una planta de craqueo después de la separación de alenos, acetilenos y dienos y que también contiene, además de 1- y 2-buteno, cantidades considerables de isobuteno - o refinado II que se obtiene a partir del refinado I mediante separación de isobuteno y en calidad de componentes de olefina contiene además solamente pequeñas fracciones de isobuteno, aparte de 1- y 2-buteno. Obviamente, también pueden usarse mezclas de refinado I y refinado II en calidad de materia prima para la preparación de 2-propilheptanol. Estas olefinas o mezclas de olefinas pueden ser hidroformiladas mediante procedimientos convencionales per se con catalizadores de cobalto o de rodillo, en cuyo caso a partir de 1-buteno se forma una mezcla de n- e iso-valeraldehído (la denominación iso-valeraldehído designa el compuesto 2-metilbutanal), cuya proporción n/iso puede variar dentro de límites relativamente amplios dependiendo del catalizador usado y de las condiciones de hidroformilación. Por ejemplo, al usar un catalizador de rodio homogéneo, modificado con trifenilfosfina (Rh/TPP), a partir de 1-buteno se forma n- e iso-valeraldehído en una proporción n/iso en general de 10 : 1 a 20 : 1, mientras que al usar catalizadores de hidroformilación de rodio modificados con ligandos de fosfito, por ejemplo según las publicaciones US-A 5288918 o WO 05028407, o modificados con ligandos de fosfoamidita, por ejemplo según la publicación WO 0283695, se forma casi exclusivamente n-valeraldehído. Mientras que el sistema catalizador Rh/TPP durante la hidroformilación convierte 2-buteno sólo de manera muy lenta, de modo que la mayor parte del 2-buteno puede recuperarse nuevamente de la mezcla de hidroformilación, la hidroformilación del 2-buteno se logra exitosamente con los catalizadores mencionados de rodio que han sido modificados con ligando de fosfito o ligando de fosfoamidita, en cuyo caso se forma principalmente n-valeraldehído. Por el contrario, el isobuteno contenido en la materia prima de olefinas es hidroformilado en 3-metilbutanal, incluso con velocidad variada, prácticamente por todos los sistemas catalizadores y, en el caso de algunos catalizadores, en menor medida, en pivalaldehído.

Los aldehídos de C₅, es decir n-valeraldehído opcionalmente en mezcla con iso-valeraldehído, 3-metilbutanal y/o pivalaldehído, obtenidos según los materiales de partida y los catalizadores usados, antes de la condensación de aldol pueden ser separados en los componentes individuales, si se desea, total o parcialmente mediante destilación, de modo que aquí también existe una posibilidad de influir y controlar la composición de isómeros del componente de alcohol de C₁₀ de las mezclas de ésteres empleadas según la invención. Igualmente es posible que la mezcla de aldehídos de C₅, tal como se forma durante la hidroformilación, se introduzca a la condensación de alcohol sin una separación previa de los isómeros individuales. En el caso de la condensación de aldol que puede realizarse por medio de un catalizador básico, tal como una solución acuosa de hidróxido de sodio o de potasio, por ejemplo, según los procedimientos descritos en las publicaciones EP-A 366089, US-A 4426524 o US-A 5434313, al emplear n-valeraldehído como único producto de condensación se genera 2-propilheptenal; por el contrario, al emplear una mezcla de aldehídos isoméricos de C₅ se forma una mezcla de isómeros a partir de los productos de la condensación de homoaldol de moléculas iguales de aldehído y de la condensación de aldol cruzada de diferentes isómeros de valeraldehído. Obviamente, la condensación aldol puede controlarse mediante la conversión dirigida de isómeros individuales de manera que se forme de manera predominante o completa un único isómero de condensación aldol. A continuación, los productos de condensación aldol en cuestión pueden hidrogenarse en los alcoholes o mezclas de alcoholes correspondientes con catalizadores de hidrogenación convencionales, por ejemplo, los mencionados antes para la hidrogenación de aldehídos, habitualmente después de la separación precedente, de preferencia por medio de destilación, de la mezcla de reacción y, si se desea, de la purificación mediante destilación.

Tal como se ha mencionado, los compuestos de las fórmulas generales (I) y (II) contenidos en la composición plastificante según la invención pueden esterificarse con 2-propilheptanol puro. Sin embargo, en general, para la preparación de estos ésteres, se emplean mezclas del 2-propilheptanol con los isómeros de propilheptanol mencionados, en los cuales el contenido de 2-propilheptanol es de al menos 50 % en peso, de preferencia 60 a 98 % en peso y de modo particularmente preferido 80 a 95 % en peso, principalmente 85 a 95 % en peso.

5 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, donde la suma de las fracciones de los componentes individuales no excede 100 % en peso. Al sumar las fracciones de los componentes individuales da como resultado preferiblemente 100 % en peso.

10 Otras mezclas adecuadas de 2-propilheptanol con los isómeros de 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, donde la suma de las fracciones de los componentes individuales no excede 100 % en peso. La suma de las fracciones de los componentes individuales da como resultado preferiblemente 100 % en peso.

15 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-metil-hexanol y 0,1 a 2 % en peso de 2-propil-5-metilhexanol y 0,01 a 1 % en peso de 2-isopropilheptanol, donde la suma de las fracciones de los componentes individuales no excede 100% en peso. La suma de las fracciones de los componentes individuales da como resultado preferiblemente 100% en peso.

20 Al usar las mezclas de isómeros mencionadas de 2-propilheptanol en lugar de 2-propilheptanol puro para la preparación de los compuestos de las fórmulas generales (I) y (II), la composición de isómeros de los grupos de éster alquílico corresponde prácticamente a la composición de las mezclas de isómeros de propilenoheptanol usadas para la esterificación.

Undecanol

25 Los undecanoles que se emplean para la preparación de los compuestos de las fórmulas generales (I) y (II) contenidos en la composición plastificante según la invención pueden ser de cadena recta o ramificados o componerse de mezclas de undecanoles de cadena recta y ramificados. Preferiblemente se usan mezclas de undecanoles ramificados, también denominados isoundecanoles, en calidad de componente de alcohol.

El undecanol de cadena esencialmente recta puede obtenerse mediante la hidroformilación de 1-deceno catalizada con rodio o preferentemente con cobalto y la hidrogenación subsiguiente del n-undecanal resultante. La olefina de partida, 1-deceno, se prepara mediante el procedimiento SHOP antes mencionado en el caso de la preparación de 1-octeno.

30 Para la preparación de isoundecanol ramificado, el 1-deceno obtenido en el procedimiento SHOP puede someterse a una isomerización de esqueleto, por ejemplo, por medio de tamices moleculares zeolíticos ácidos, tal como se describen en la publicación WO 9823566, donde se forman mezclas de decenos isoméricos, cuya hidroformilación catalizada con rodillo o preferentemente con cobalto e hidrogenación subsiguiente de las mezclas de isoundecanal resultantes conducen a isoundecanol ramificado. La hidroformilación de 1-deceno o mezclas de isodeceno mediante catálisis con rodillo o cobalto puede efectuarse tal como se ha descrito antes en conexión con la síntesis de alcoholes de C₇ a C₁₀. Esto se aplica de manera correspondiente, para la hidrogenación de n-undecanal o de mezclas de isoundecanal a n-undecanol o isoundecanol.

40 Después de la purificación por destilación de la descarga de la hidrogenación, los alcoholes alquílicos de C₇ a C₁₁ o sus mezclas, tal como se han descrito antes, pueden usarse para la preparación de los compuestos (I) o de los compuestos de diésteres de la fórmula general (II) empleados según la invención.

Dodecanol

45 El dodecanol de cadena esencialmente recta puede obtenerse de manera ventajosa mediante el procedimiento de Alfol® o el procedimiento de Epal®. Estos procedimientos incluyen la oxidación y la hidrólisis de compuestos de trialquilaluminio de cadena recta, los cuales se sintetizan a partir de trietilaluminio, paso a paso, a través de varias reacciones de etilación, usando catalizadores de Ziegler-Natta. A partir de las mezclas resultantes de alcoholes alquílicos en gran medida de cadena recta, de diferentes longitudes de cadena, después de la descarga de destilación de la fracción de alcohol alquílico de C₁₂, puede obtenerse el n-dodecanol deseado.

Como alternativa, el n-dodecanol también puede prepararse mediante hidrogenación de ésteres metílicos de ácido graso natural, por ejemplo, de aceite de coco.

50 De manera análoga a los procedimientos conocidos para la codimerización y/u oligomerización de olefinas, tal como se describe en la publicación WO 0063151, por ejemplo, puede obtenerse isododecanol ramificado, con hidroformilación subsiguiente e hidrogenación de las mezclas de isoundeceno tal como se describe, por ejemplo, en la publicación DE-A 4339713. Después de la purificación mediante destilación de la descarga de la hidrogenación, los isododecanoles o sus mezclas resultantes de esta manera, tal como se han descrito antes, pueden usarse para

la preparación de los compuestos (I) o los compuestos de diésteres de la fórmula general (II) empleados según la invención.

Aplicaciones de la composición de moldeo

5 La composición de moldeo según la invención se usa preferiblemente para la fabricación de artículos moldeados y películas. Estos incluyen, principalmente, carcasas de aparatos electrónicos como, por ejemplo, aparatos para la cocina y carcasas de ordenador; herramientas; aparatos; tuberías; cables; mangueras como, por ejemplo, mangueras plásticas, mangueras para agua y para riego, mangueras de caucho industrial o mangueras químicas; revestimientos de alambres; perfiles de ventanas; perfiles plásticos para dispositivos de transporte tales como, por ejemplo, perfiles plásticos para cintas transportadoras; componentes para la construcción de automóviles como, por ejemplo, componentes de carrocería, amortiguadores de vibración para motores; llantas neumáticas; muebles como, por ejemplo, sillas, mesas o estantes; espuma para cojines y colchones; lonas impermeables como, por ejemplo, lonas de camiones o lonas para carpas o toldos; membranas impermeabilizantes para tejados; juntas; películas de materiales composite tales como películas para vidrio de seguridad de material composite, principalmente para ventanas de vehículos y/o vidrios de las ventanas; películas autoadhesivas; películas laminadas; discos con grabaciones; cuero sintético; contenedores de embalaje; películas de cinta adhesiva o recubrimientos.

20 Además, la composición de moldeo según la invención es adecuada adicionalmente para la preparación de artículos moldeados y películas que entran en contacto directo con personas o alimentos. Estos son principalmente productos médicos, productos higiénicos, embalaje para alimentos o bebidas, productos para el sector interno, juguetes y artículos para el cuidado de los niños, productos deportivos y para el ocio, prendas de vestir o fibras para tejidos y similares.

Los productos médicos que pueden fabricarse a partir de la composición de moldeo según la invención son, por ejemplo, mangueras para la nutrición enteral y la hemodiálisis, mangueras para respiración, mangueras para infusión, bolsas de infusión, bolsas para sangre, catéteres, tubos traqueales, jeringas desechables, guantes o máscaras para respiración.

25 Los embalajes para alimentos que pueden fabricarse a partir de la composición de moldeo según la invención son, por ejemplo, películas para retención de frescura, mangueras para alimentos, mangueras para agua potable, recipientes para almacenar o congelar alimentos, juntas de tapas, tapas para cierre, tapones corona o corchos sintéticos para vino.

30 Los productos para el sector interno que pueden fabricarse a partir de la composición de moldeo según la invención son, por ejemplo, revestimientos de suelos que pueden estar compuestos homogéneamente o de varias capas, que se componen de al menos una capa espumada como, por ejemplo, revestimientos de pisos, suelos para el deporte o baldosines de vinilo de lujo (LVT por Luxury Vinyl Tiles), cueros sintéticos, revestimiento de paredes o empapelados espumados o no espumados en edificios o son revestimientos y recubrimientos de consolas en vehículos.

35 Juguetes y los artículos para el cuidado de los niños que pueden fabricarse a partir de la masa de moldeo según la invención son, por ejemplo, muñecas, juguetes inflables tales como balones, figuras de juguete, animales de juguete, modelos anatómicos para entrenamiento, arcillas para amasar, ayudas para nadar, cubiertas para coches infantiles, esterillas, calentadores de cama (bolsas de agua caliente), anillos para dentición o botellas.

40 Los productos deportivos y para el ocio que pueden fabricarse a partir de la composición de moldeo de la invención son, por ejemplo, balones de gimnasia u otros balones, esterillas para ejercicios, cojines de asiento, balones para masajes y rodillos para masajes, zapatos o suelas de zapatos, balones, colchones de aire o botellas para beber.

Las prendas de vestir que pueden producirse a partir de las composiciones de moldeo según la invención son, por ejemplo, textiles (recubiertos) como ropa de látex, prendas protectoras o prendas para la lluvia tales como impermeables o botas de caucho.

Aplicaciones que no son de PVC

45 La presente invención también incluye el uso de la composición plastificante según la invención como auxiliares o/y en auxiliares que se seleccionan entre: auxiliares de calandrado; auxiliares de reología; composiciones tensioactivas tales como auxiliares de flujo y auxiliares de formación de película, des-espumantes, antiespumantes, humectantes, agentes de coalescencia y emulsionantes; lubricantes tales como aceites lubricantes, grasas lubricantes y pastas lubricantes; extintores de reacciones químicas; agentes de flegmatización; productos farmacéuticos; plastificantes en pegantes o sellantes; modificadores de impacto y aditivos reguladores.

50 La invención se explica más detalladamente por medio de las figuras y de los ejemplos descritos a continuación. Las figuras y los ejemplos no han de entenderse como limitantes para la invención.

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

638 representa Palamoll® 638,

10-P representa Palatinol® 10-P (ftalato de di-(2-propilheptilo)),

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

Descripción de las figuras

5 Figura 1:

La figura 1 muestra la compatibilidad de plastificante de películas flexibles de PVC que contienen 100 pcr de la composición plastificante empleada según la invención, así como en calidad de comparación películas de PVC flexible que contienen exclusivamente el plastificante comercialmente disponible Palatinol® 10-P (10-P) o Palamoll® 638 (638). La pérdida de peso seco [porcentaje] se representa dependiendo de la duración de la prueba (tiempo de alma de almacenamiento) [días].

Ejemplos

En los ejemplos se usan los siguientes ingredientes:

Ingrediente	Fabricante
Suspensiones de PVC, nombre comercial Solvin® 271 SP	SolVin SA, Bruselas, Bélgica
Plastificante de poliéster a base de ácido adípico, 1,2-propanodiol y n-octanol, nombre comercial Palamoll® 638 (abreviatura: 638)	BASF SE, Ludwigshafen, Alemania
Di-(2-Propylheptyl)-phthalat, Typ Palatinol® 10-P (Abkürzung: 10-P)	BASF SE, Ludwigshafen, Alemania
Ba-Zn Stabilisator, Markenname Reagens® SLX/781	Reagens S.p.A., Bolonia, Italia

I) Ejemplo de preparación

15 I.a) Preparación del plastificante polimérico Palamoll® 638 (plastificante polimérico a base de ácido adípico, 1,2-propanodiol y n-octanol)

6500 kg de ácido adípico (producto comercialmente disponible que puede obtenerse, por ejemplo, en la compañía BASF SE, Ludwigshafen), 3207 kg de 1,2-propanodiol (producto comercialmente disponible que puede obtenerse, por ejemplo, en la compañía BASF SE, Ludwigshafen), 1170 kg de n-octanol (producto comercialmente disponible que puede obtenerse, por ejemplo, Sasol, Johannesburgo, Suráfrica), así como 0,5 kg de titanato de isopropil-n-butilo (producto comercialmente disponible que puede obtenerse, por ejemplo, en la compañía DuPont, Wilmington, Estados Unidos de América) fueron cargados primero en un recipiente de reacción de 15 m³, se calentó a 130 °C y se homogeneizó por medio de agitación. La mezcla de reacción fue calentada luego a presión normal a 175 °C y se agitó durante 4 horas. La esterificación comenzó a aproximadamente 150 °C con disociación de agua. El agua de reacción formada fue separada por medio de destilación a través de una columna. Fueron separados 1,2-propanodiol y n-octanol que habían sido sobredistilados y reintroducidos. A continuación, la mezcla de reacción se calentó a 230 °C, se aplicó un vacío de 200 mbar y haciendo pasar nitrógeno (2 m³/h) se retiró más agua de reacción de la mezcla de reacción. Después de 22 h en total de agitación en estas condiciones de reacción, el número ácido de la mezcla de reacción cayó a un valor de <15 mg de KOH/g. La mezcla de reacción fue agitada luego a 230 °C y 100 mbares. En tal caso se hizo pasar una corriente elevada de nitrógeno de 30 m³/h, por medio de lo cual se retiró el agua residual y el n-octanol excesivo. Después de 10 h de agitar en estas condiciones de reacción, el número ácido de la mezcla de reacción cayó a un valor de <1 mg de KOH/g. Después, el producto de reacción fue filtrado a 120 °C, ante todo para separar productos derivados del catalizador que eran insolubles.

El plastificante preparado de esta manera se componía en 49% molar de unidades de ácido adípico, en 42% molar de unidades de 1,2-propanodiol y en 9% molar de unidades de n-octanol. El plastificante tenía una densidad a 20 °C de 1,12 g/cm³, una viscosidad dinámica a 20 °C de 9000 mPa*s y un índice de refracción nD20 de 1,467.

II) Preparación de ensayo de películas de PVC flexible preparadas empleando composiciones plastificantes según la invención y empleando plastificantes disponibles comercialmente.

Formulación:

Ingrediente	Fracción [pcr]
PVC (PVC homopolimérico en suspensión, nombre comercial Solvin® 271 SP)	100
Composición plastificante según la invención	100
Estabilizante de Ba-Zn, nombre comercial Reagens® SLX/781	2

40

Composiciones plastificantes usadas:

Ejemplo	Plastificante -ZPalamoll® 638 contenido [%]	Composición Palatinol® 10-P contenido [%]
1	80	20
2	60	40
3	50	50
V1	100	0
V2	0	100

II.a) Preparación de las películas de PVC flexible

5 150 g de PVC (PVC homopolimérico en suspensión, nombre comercial Solvin® 271 SP); 150 g de composición plastificante y 2 g de estabilizante de Ba/Zn, nombre comercial Reagens® SLX/781, fueron mezclados con ayuda de una mezcladora manual a temperatura ambiente. A continuación, la mezcla fue plastificada sobre un rodillo de mezcla de laboratorio calentado con aceite (Collin, molino de rodillos automático tipo 150, diámetro 252 mm, anchura: 450 mm) y tratada para dar lugar a una lámina de rodillo. La temperatura de los dos rodillos fue respectivamente de 180 °C; la velocidad circular se encontró en 15 revoluciones/minuto (rodillo anterior) y 12 revoluciones/minuto (rodillo posterior); el tiempo de aplicación del rodillo puede ser 5 minutos. De esta manera se obtuvo una lámina de rodillo con un grosor de 0,53 mm. La lámina de rodillo enfriada fue prensada a continuación a una temperatura de 190 °C y una presión de 150 bares durante 180 s sobre una prensa de tipo "Prensa de placas de laboratorio 400 P (002)" de la compañía Collin para dar lugar a una película de PVC flexible con un grosor de 0,50 mm.

15 II.b) Ensayo de la compatibilidad de los plastificantes en las películas de PVC flexible

Propósito de la investigación

El ensayo sirve para medir de manera cuantitativa la compatibilidad de plastificantes en formulaciones de PVC flexible. Se realiza a temperatura elevada (70 °C) y 100% de humedad relativa del aire. Los datos obtenidos se evalúan frente al tiempo de almacenamiento.

20 Especímenes de ensayo:

Para el ensayo se usan especímenes de ensayo (películas) con un tamaño de 75 x 110 x 0,5 mm. Las películas son perforadas por el lado ancho, rotuladas (soldador) y pesadas.

Equipo de ensayo:

25 Cabina de secado Heraeus a 70 °C, balanza analítica, termómetro Testotherm con sensor para medición interior en la cabina de secado.

Realización:

30 La temperatura se ajusta a los 70 °C requeridos en el espacio interior de la cabina de secado. Las películas terminadas, secadas son suspendidas sobre un armazón de alambre y se insertan en un tanque de vidrio lleno a aproximadamente 5 cm con agua (agua totalmente desmineralizada). Ha de prestarse atención a que las películas no se toquen mutuamente. Los bordes inferiores de las películas no deben colgarse sobre el agua. El tanque de vidrio es sellado con una película de polietileno de modo que sea impermeable al vapor de agua; por lo tanto, el vapor de agua que se genera más tarde en el tanque de vidrio no puede escapar. El nivel de agua en la tasa de vidrio se controla diariamente y el agua perdida se reemplaza eventualmente.

Tiempo de almacenamiento:

35 Después de 7, 14 y 28 días se retiran 2 películas del tanque de vidrio y se acondicionan al clima durante 1 hora colgando libremente al aire. Después, las películas son limpiadas superficialmente con metanol. A continuación, las películas se secan colgando libremente durante 16 h a 70 °C en una cabina de secado con convección forzada. Después de retirar de la cabina de secado, las películas se acondicionan al clima durante 1 hora colgando libremente y, a continuación, se pesan. Se reporta el valor medio aritmético respectivamente de las pérdidas de peso de las películas.

Resultados

La figura 1 muestra los resultados de los ensayos de compatibilidad de las películas de PVC las cuales han sido preparadas usando las composiciones plastificantes según la invención (ejemplos 1 a 3), así como usando los

plastificantes poliméricos o monoméricos puros (ejemplos comparativos 1 y 2). Se representa la pérdida de peso seco [porcentaje] dependiendo de la duración del ensayo (tiempo de almacenamiento) [días].

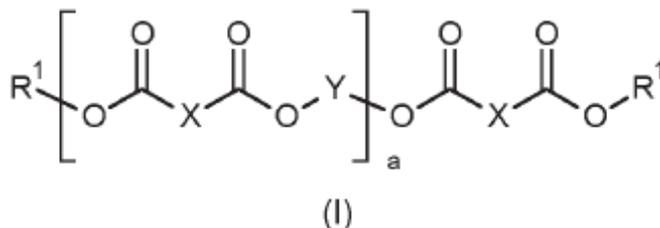
5 Tal como puede reconocerse muy bien en la figura 1, el plastificante polimérico puro Palamoll® 638 tiene una muy mala compatibilidad con PVC. La pérdida de peso en el ensayo de compatibilidad después de 28 días se encuentra en casi 18%. Ya la adición de solamente 20 pcr de Palatinol® 10-p conduce, a un contenido igual de plastificantes total de 100 pcr, a una reducción ostensible de la pérdida de peso de plastificante en casi la mitad y, por lo tanto, a un mejoramiento ostensible de la compatibilidad. Incrementando aún más la adición de Palatinol® 10-p a un contenido igual de plastificantes total, la pérdida de peso en el ensayo de compatibilidad puede seguir reduciéndose de manera desproporcional.

10

REIVINDICACIONES

1. Composición plastificante que contiene

a) uno o varios compuestos de la fórmula general (I),



5 en la cual

X representa, independientemente entre sí, un grupo alquileo de C₂-C₈, no ramificado o ramificado, o un grupo alqueniilo de C₂-C₈, no ramificado o ramificado, que contienen al menos un enlace doble,

Y representa un grupo alquileo de C₂-C₁₂, no ramificado o ramificado, o un grupo alqueniilo de C₂-C₁₂, no ramificado o ramificado, que contienen al menos un enlace doble,

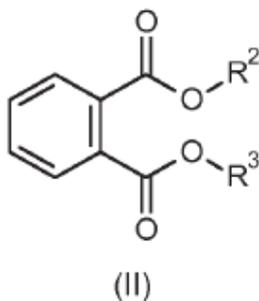
10 a representa un número entero de 2 a 50 y

R¹ se selecciona, independientemente entre sí, entre residuos de alquilo de C₄-C₁₂, no ramificados o ramificados,

donde los grupos X contenidos en los compuestos (I) pueden ser iguales o diferentes entre sí y

los grupos Y contenidos en los compuestos (I) son iguales,

b) uno o varios compuestos de la fórmula general (II),



15

en la cual R² y R³ se seleccionan independientemente entre sí entre residuos de alquilo de C₁₀-C₁₂, ramificados y no ramificados.

2. Composición plastificante según la reivindicación 1, en la cual la masa molecular promedio de peso de los compuestos (I) se encuentra en el intervalo de 500 a 15000 liegt.

20 3. Composición plastificante según una de las reivindicaciones 1 y 2, donde en los compuestos de la fórmula general (I) X representa, independientemente entre sí, un grupo alquileo de C₂-C₆, ramificado o no ramificado e Y representa un grupo alquileo de C₂-C₅ ramificado o no ramificado.

4. Composición plastificante según la reivindicación 1 a 3, donde los grupos X contenidos en los compuestos (I) son iguales.

25 5. Composición plastificante según una de las reivindicaciones anteriores, donde en los compuestos de la fórmula general (I) R¹ representa, independientemente entre sí, n-octilo, isooctilo, 2-etilhexilo, n-nonilo, isononilo, 2-propilhexilo, n-decilo, isodecilo o 2-propilheptilo.

6. Composición plastificante según una de las reivindicaciones anteriores, donde en los compuestos de la fórmula general (I) ambos residuos R¹ representa an n-octilo, ambos representan isononilo o ambos representan 2-propilheptilo.
- 5 7. Composición plastificante según una de las reivindicaciones anteriores, donde en los compuestos de la fórmula general (II) R² y R³ representan ambos 2-propilheptilo.
- 10 8. Composición plastificante según una de las reivindicaciones anteriores, donde la composición plastificante contiene opcionalmente otro plastificante diferente de los compuestos (I) y (II), el cual se selecciona entre los ésteres dialquílicos de ácido ftálico diferentes de los compuestos (II), ésteres alquilaralquílicos de ácido ftálico, ésteres trialquílicos de ácido trimelítico, ésteres alquílicos de ácido benzoico, ésteres de ácido benzoico y de glicoles, ésteres de ácido 1,2-ciclohexandicarboxílico, ésteres de ácido 1,3-ciclohexandicarboxílico, ésteres de ácido 1,4-ciclohexandicarboxílico, ésteres de ácido hidroxibenzoico, ésteres de ácidos monocarboxílicos saturados, ésteres de ácidos monocarboxílicos insaturados, ésteres de ácidos dicarboxílicos saturados, ésteres de ácidos dicarboxílicos insaturados, amidas y ésteres de ácidos sulfónicos aromáticos, ésteres de ácidos alquilosulfónicos, ésteres de glicerina, ésteres de isosorbida, ésteres de ácido fosfórico, triésteres de ácido cítrico, derivados de alquilpirrolidona, ésteres de ácido 2,5-furandicarboxílico, ésteres de ácido 2,5-tetrahidrofurandicarboxílico, aceites vegetales epoxidados y ésteres monoalquílicos de ácido graso epoxidados; poliésteres, distintos de los compuestos (I), de ácidos policarboxílicos alifáticos y/o aromáticos con alcoholes al menos dihídricos.
- 15 9. Composición plastificante según una de las reivindicaciones anteriores, donde el contenido de compuestos de la fórmula general (I) en la composición plastificante es de 10 a 99 % en peso.
- 20 10. Composición plastificante según una de las reivindicaciones anteriores, donde el contenido de compuestos de la fórmula general (II) en la composición plastificante es de 1 a 90 % en peso.
11. Composición plastificante según una de las reivindicaciones anteriores, donde la proporción en peso entre los compuestos de la fórmula general (II) y los compuestos de la fórmula general (I) se encuentra en el intervalo de 1 : 100 a 10 : 1.
- 25 12. Composición de moldeo que contiene al menos un polímero y una composición plastificante tal como se ha definido en una de las reivindicaciones 1 a 11.
13. Composición de moldeo según la reivindicación 12, donde el polímero es un polímero termoplástico que se selecciona entre
- 30 - homo- o copolímeros que contienen al menos un monómero incorporado al polímero y que se selecciona entre monoolefinas de C₂-C₁₀, 1,3-butadieno, 2-cloro-1,3-butadieno, alcohol vinílico y sus ésteres alquílicos de C₂-C₁₀, cloruro de vinilo, cloruro de vinilideno, cloruro de vinilideno, tetrafluoretileno, acrilato de glicidilo, metacrilato de glicidilo, acrilatos y metacrilatos de alcoholes de C₁-C₁₀, compuestos aromáticos de vinilo, (met)acrilonitrilo, anhídrido de ácido maleico y ácidos mono- y dicarboxílicos insaturados α,β -etilénicamente,
- homo- y copolímeros de viniloacetales,
- 35 - poli(ésteres de vinilo),
- policarbonatos,
- poliésteres,
- poliéteres,
- poliétercetonas,
- 40 - poliuretanos termoplásticos,
- polisulfuros,
- polisulfonas,
- polietersulfonas,
- ésteres alquílicos de celulosa,
- 45 y mezclas de los mismos.

14. Composición de moldeo según la reivindicación 13, donde el polímero termoplástico se selecciona entre policloruro de vinilo (PVC), polibutiral de vinilo (PVB), homo- y copolímeros de acetato de vinilo, homo- y copolímeros de estireno, poliacrilatos, poliuretanos termoplásticos (TPU) o polisulfuros.
- 5 15. Composición de moldeo según una de las reivindicaciones 13 o 14, donde el polímero termoplástico es policloruro de vinilo (PVC).
16. Composición de moldeo según la reivindicación 15, donde el contenido de la composición plastificante en la composición de moldeo es de 5,0 a 300 pcr.
- 10 17. Composición de moldeo según una de las reivindicaciones 13 o 14, que contiene al menos un polímero termoplástico diferente de policloruro de vinilo, donde el contenido de la composición plastificante en la composición de moldeo es de 0,5 a 300 pcr.
18. Composición de moldeo según la reivindicación 12, donde el polímero es un elastómero seleccionado preferiblemente entre cauchos naturales, cauchos sintéticos y mezclas de los mismos.
- 15 19. Composición de moldeo según la reivindicación 18, donde el contenido de la composición plastificante en la composición de moldeo es de 1,0 a 60 pcr.
- 20 20. Uso de una composición plastificante, tal como se define en una de las reivindicaciones 1 a 11, como plastificante para polímeros termoplásticos y elastómeros.
21. Uso de una composición de moldeo tal como se ha definido en una de las reivindicaciones 12 a 19 para la preparación de artículos moldeados y películas como, por ejemplo, carcasas para instrumentos electrónicos, carcasas de ordenadores, herramientas, tuberías, cables, mangueras, revestimientos de alambres, perfiles de ventanas, perfiles plásticos para dispositivos transportadores, componentes para el sector del automóvil, llantas neumáticas, muebles, espumas para cojines y colchones, lonas impermeables, membranas impermeabilizantes para tejados, juntas, películas de materiales compuestos, películas autoadhesivas, películas laminadas, discos con grabaciones, cuero sintético, contenedores de embalaje, películas de cintas adhesivas o recubrimientos.
- 25 22. Uso de una composición de moldeo tal como se define en una de las reivindicaciones 12 a 19 para la fabricación de artículos moldeados y películas que entran en contacto directo con personas o con alimentos.
23. Uso tal como se ha definido en la reivindicación 22, donde los artículos moldeados y las películas que entran en contacto directo con personas o con alimentos, productos higiénicos, embalajes para alimentos, productos para el sector interior, juguetes y artículos para el cuidado de los niños, productos deportivos y para el ocio, prendas de vestir o fibras para tejidos.

30

Fig. 1:

