

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 704 245**

51 Int. Cl.:

C08K 5/10

(2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **08.10.2015 PCT/EP2015/073267**

87 Fecha y número de publicación internacional: **14.04.2016 WO16055573**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **08.10.2015 E 15778284 (8)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **03.10.2018 EP 3204448**

54 Título: **Composición plastificante que comprende ésteres de cicloalquilo de ácidos dicarboxílicos saturados y ésteres 1,2-ciclohexanodicarboxílicos**

30 Prioridad:

09.10.2014 EP 14188352

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

15.03.2019

73 Titular/es:

**BASF SE (100.0%)
67056 Ludwigshafen, DE**

72 Inventor/es:

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

74 Agente/Representante:

CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel

ES 2 704 245 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 comprende ésteres de cicloalquilo de ácidos dicarboxílicos saturados y ésteres 1,2-ciclohexanodicarboxílicos.

Antecedentes de la invención

- 5 La presente invención se refiere a una composición plastificante que comprende al menos un éster de cicloalquilo de ácidos dicarboxílicos saturados y al menos un éster 1,2-ciclohexanodicarboxílico, para moldear composiciones que comprenden un polímero termoplástico o un elastómero y esta composición plastificante, y al uso de estas composiciones plastificantes y composiciones de moldeo.

Técnica anterior

- 10 Las propiedades de procesamiento deseadas o las características de rendimiento deseadas se logran en muchos plásticos al agregar lo que se conoce como plastificantes para hacer que los plásticos sean más suaves, más flexibles y/o más extensibles. La adición de plastificantes sirve generalmente para cambiar la región termoplástica de los plásticos a temperaturas más bajas, con el fin de obtener las propiedades elásticas deseadas a temperaturas de procesamiento más bajas y temperaturas de uso más bajas.
- 15 Las cantidades de producción de cloruro de polivinilo (PVC) se encuentran entre las más altas de cualquier plástico. Debido a que este material es versátil, hoy en día se encuentra en una amplia variedad de productos utilizados en la vida cotidiana. Por lo tanto, el PVC tiene una gran importancia económica. El PVC es intrínsecamente un plástico que es duro y quebradizo hasta aproximadamente 80 °C, y se usa en forma de PVC rígido (PVC-U) mediante la adición de estabilizadores térmicos y otros aditivos. El PVC flexible (PVC-P) se obtiene solamente mediante la adición de
- 20 plastificantes adecuados, y se puede utilizar para muchas aplicaciones para las cuales el PVC rígido no es adecuado.

Ejemplos de otros polímeros termoplásticos importantes en los que se usan habitualmente plastificantes son polivinil butiral (PVB), homo y copolímeros de estireno, poliacrilatos, polisulfuros y poliuretanos termoplásticos (PUs).

- 25 La adecuabilidad de cualquier sustancia para uso como plastificante para un polímero particular depende sustancialmente de las propiedades del polímero que se va a plastificar. Los plastificantes deseables son generalmente aquellos que tienen una alta compatibilidad con el polímero que se va a plastificar, es decir, aquellos que dan buenas propiedades termoplásticas, y tienen solamente una baja susceptibilidad a la pérdida por evaporación y/o por exudación (tienen alta permanencia).

- 30 Hay muchos compuestos diferentes comercializados para plastificar PVC y otros plásticos. En el pasado, los diésteres ftálicos con alcoholes de diferente estructura química se han utilizado frecuentemente como plastificantes porque tienen buena compatibilidad con el PVC y características de rendimiento ventajosas, siendo ejemplos el ftalato de dietilhexilo (DEHP), el ftalato de diisononilo (DINP) y el ftalato de diisodecilo (DIDP). Ftalatos de cadena corta, por ejemplo, el ftalato de dibutilo (DBP), el ftalato de diisobutilo (DIBP), el ftalato de butilo bencilo (BBP) o el ftalato de diisohexilo (DIHP), también se utilizan como plastificantes de fusión rápida (llamados "fusor rápido"), por ejemplo, en
- 35 la producción de lo que se conoce como plastisoles. También es posible utilizar ésteres dibenzoicos, tal como dibenzoatos de dipropilenglicol, para el mismo propósito junto con los ftalatos de cadena corta. Los ésteres de fenilo y de cresilo de los ácidos alquilsulfónicos son otra clase de plastificantes con buenas propiedades gelificantes y se comercializan con el nombre comercial Mesamoll®.

- 40 Los plastisoles son inicialmente una suspensión de plásticos finamente pulverulentos en plastificantes líquidos. La tasa de solvatación del polímero en el plastificante aquí es muy baja a temperatura ambiente. El polímero se solvata notablemente en el plastificante solamente al calentarlo a temperaturas relativamente altas. Los agregados de polímeros aislados individuales aquí se hinchan y fusionan para dar un gel tridimensional de alta viscosidad. Este procedimiento se denomina gelificación y comienza a una cierta temperatura mínima que se denomina punto de gel o temperatura de solubilidad. El paso de gelificación no es reversible.

- 45 Dado que los plastisoles toman la forma de líquidos, estos se usan muy frecuentemente para el recubrimiento de una gran variedad de materiales, por ejemplo textiles, materiales no tejidos de vidrio, etc. Este recubrimiento está compuesto frecuentemente por una pluralidad de subcapas.

- 50 En un procedimiento frecuentemente utilizado en el procesamiento industrial de plastisoles, se aplica por lo tanto una capa de plastisol y luego el plástico, en particular PVC, con el plastificante se somete a una gelificación incipiente por encima de la temperatura de solubilidad, produciendo así una capa sólida compuesta de una mezcla de partículas poliméricas gelificadas, parcialmente gelificadas y no gelificadas. Luego se aplica la siguiente subcapa a esta capa gelificada de manera incipiente, y una vez que se ha aplicado la capa final, toda la estructura se procesa en su totalidad para obtener el producto plástico completamente gelificado calentando a temperaturas relativamente altas.

- 55 Otra posibilidad, junto con la producción de plastisoles, es la producción de mezclas pulverulentas secas de plastificantes y polímeros. Estas mezclas secas, en particular basadas en PVC, pueden luego procesarse a temperaturas elevadas, por ejemplo, mediante extrusión para obtener pellas, o procesarse a través de procesos de

conformación convencionales, tal como moldeo por inyección, extrusión o calandrado, para dar el producto plástico completamente gelificado.

Adicionalmente se requieren plastificantes con buenas propiedades gelificantes debido a las crecientes demandas técnicas y económicas en el procesamiento de polímeros y elastómeros termoplásticos.

- 5 En particular, en la producción y el procesamiento de plastisoles de PVC, por ejemplo para producir recubrimientos de PVC, es deseable, entre otras cosas, tener un plastificante con bajo punto de gelificación, estos materiales se conocen como fusores rápidos. Por otra parte, también es deseable una alta estabilidad de almacenamiento del plastisol, es decir, el plastisol no gelificado está destinado a no exhibir, o solamente un ligero aumento de viscosidad a lo largo del tiempo, a temperatura ambiente. En la medida de lo posible, se pretende que estas propiedades se logren mediante la adición de un plastificante adecuado con propiedades gelificantes rápidas, sin necesidad de utilizar otros aditivos y/o disolventes que reducen la viscosidad.

- 15 Sin embargo, los fusores rápidos generalmente tienen una compatibilidad insatisfactoria con las mezclas de polímero/aditivo, y también tienen una permanencia insatisfactoria. Adicionalmente, los fusores rápidos frecuentemente muestran una alta volatilidad, tanto durante el procesamiento como durante el uso de los productos finales. Además de esto, la adición de fusores rápidos frecuentemente tiene un efecto adverso en las propiedades mecánicas de los productos finales. Otro método conocido para establecer las propiedades deseadas del plastificante es, por lo tanto, utilizar mezclas de plastificantes, por ejemplo, al menos un plastificante que proporciona buenas propiedades termoplásticas pero proporciona una gelificación relativamente pobre, en combinación con al menos un fusor rápido.

- 20 Además, se requiere reemplazar al menos algunos de los plastificantes de ftalato mencionados en la introducción porque se sospecha que son peligrosos para la salud. Esto se aplica específicamente a sectores sensibles de la solicitud, tal como juguetes, envases para alimentos o bebidas, y artículos médicos.

La técnica anterior divulga diversos plastificantes alternativos con diferentes propiedades para una variedad de plásticos y específicamente para PVC.

- 25 Una clase de plastificante que se conoce a partir de la técnica anterior y que puede usarse como alternativa a los ftalatos se basa en los ácidos ciclohexanopolicarboxílicos descritos en el documento WO 99/32427. A diferencia de sus análogos aromáticos no hidrogenados, estos compuestos no dan lugar a preocupaciones toxicológicas y pueden usarse incluso en sectores de aplicación sensibles. Los correspondientes ésteres de alquilo inferior generalmente tienen propiedades de rápida gelificación.

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

El documento US 7.973.194 B1 enseña el uso de dibencil ciclohexano-1,4-dicarboxilato, bencil butil ciclohexano-1,4-dicarboxilato y dibutil ciclohexano-1,4-dicarboxilato como plastificantes de gelificación rápida para PVC.

- 35 El documento EP 1354867 describe ésteres isononil benzoicos isoméricos, sus mezclas con ésteres de alquilo ftálico, ésteres de alquilo adípicos o ésteres de alquilo ciclohexanodicarboxílico, así como un procedimiento para su producción. Adicionalmente, el documento EP 1354867 describe el uso de dichas mezclas como plastificante en plásticos, en particular en PVC y plastisoles de PVC. Para alcanzar una temperatura de gelificación que sea suficientemente baja para aplicaciones de plastisol, se requieren grandes cantidades de ésteres isononil benzoicos. Además, estos plastificantes son altamente volátiles y su adición tiene un efecto adverso sobre las propiedades mecánicas de los productos finales.

- 40 El documento EP 1354867 describe ésteres benzoicos de dodecilo isoméricos, sus mezclas con ésteres de alquilo ftálicos, ésteres de alquilo adípicos o ésteres de alquilo ciclohexanodicarboxílicos, así como el uso de dichas mezclas como plastificantes en polímeros, en particular como plastificantes en PVC y plastisoles de PVC. Para alcanzar una temperatura de gelificación que sea suficientemente baja para aplicaciones de plastisol, deben aplicarse grandes cantidades de dichos ésteres benzoicos de dodecilo. Además, estos plastificantes también son altamente volátiles y su adición tiene un efecto adverso sobre las propiedades mecánicas de los productos finales.

- 45 El documento WO 03/029339 describe composiciones de PVC que comprenden mezclas de ésteres ciclohexanopolicarboxílicos con diferentes plastificantes de fusión rápida. Como plastificantes de fusión rápida adecuados se mencionan en particular diferentes ésteres de ácido benzoico, ácidos sulfónicos aromáticos, ácido cítrico y ácidos fosfóricos. A este respecto, también se mencionan casualmente ésteres de alquilo inferior de ácidos dicarboxílicos, tales como dibutiladipato. Sin embargo, el documento WO 03/029339 enseña explícitamente que los ésteres de alquilo inferior de ácidos dicarboxílicos solo son útiles como plastificantes de fusión rápida en una medida limitada, ya que el uso de mayores cantidades de estos compuestos en composiciones de PVC da como resultado una alta volatilidad no deseada del plastificante.

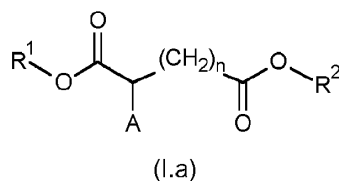
- 55 Es un objeto de la presente invención proporcionar una composición plastificante para polímeros y elastómeros termoplásticos que, por un lado, proporcione buenas propiedades mecánicas y termoplásticas y, por otro lado,

proporcione buenas propiedades gelificantes, es decir, un punto de gel bajo. Por lo tanto, se pretende que la composición plastificante sea particularmente adecuada para proporcionar plastisoles. La composición plastificante está destinada a tener una alta compatibilidad con el polímero que se va a plastificar, y a tener una alta permanencia, y además a estar libre de preocupaciones toxicológicas. Adicionalmente, la composición plastificante está destinada a exhibir una baja volatilidad, tanto durante el procesamiento como durante el uso de los productos finales.

Más específicamente, un objeto de la presente invención es proporcionar un componente de mezcla sin ftalato para Hexamoll® DINCH® (diisononiléster de ácido ciclohexano-1,2-dicarboxílico), que sirve como un plastificante de fusión rápida combinado con una alta eficiencia de plastificante así como baja volatilidad, lo que da como resultado una mezcla de plastificante sin ftalato con propiedades de gelificación similares a las del diisononilftalato (DINP).

10 Sorprendentemente, dicho objeto se logra mediante una composición plastificante que comprende

a1) uno o más compuestos de la fórmula general (I.a),



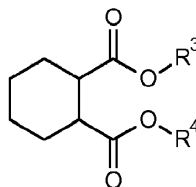
en la que

A es metilo o etilo,

15 n es 1 o 2 y

R¹ y R² se seleccionan independientemente unos de otros de C₅-C₇-cicloalquilo, donde las unidades estructurales cicloalquilo no están sustituidas o pueden estar sustituidas con al menos una unidad estructural C₁-C₁₀-alquilo,

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



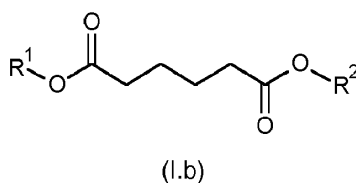
(II)

20 en la que

R³ y R⁴ se seleccionan independientemente unos de otros de unidades estructurales C₇-C₁₂-alquilo ramificadas o no ramificadas.

La invención se refiere además a una composición plastificante como se define anteriormente, que comprende adicionalmente

25 a2) uno o más compuestos de la fórmula general (I.b),



en la que

R¹ y R² se seleccionan independientemente unos de otros de C₅-C₇-cicloalquilo, donde las unidades estructurales cicloalquilo no están sustituidas o pueden estar sustituidas con al menos una unidad estructural C₁-C₁₀-alquilo.

30 La invención proporciona además composiciones de moldeo que comprenden al menos un polímero o elastómero termoplástico y una composición plastificante como se define anteriormente y aquí más adelante.

La invención proporciona además el uso de una composición plastificante como se define anteriormente y aquí más adelante como plastificante para polímeros termoplásticos, en particular cloruro de polivinilo (PVC) y elastómeros.

La invención proporciona además el uso de una composición plastificante como se define anteriormente y aquí más adelante como plastificante en plastisoles.

- 5 La invención proporciona además el uso de dichas composiciones de moldeo para la producción de piezas moldeadas y láminas.

Descripcion de la invencion

Las composiciones plastificantes de la invención tienen una o más de las siguientes ventajas:

- 10 • Las composiciones plastificantes de la invención presentan una alta compatibilidad con el polímero que se va a plastificar, en particular PVC.

• Las composiciones plastificantes de la invención tienen una alta permanencia y, sin embargo, proporcionan excelentes propiedades gelificantes al polímero que se va a plastificar.

• Las composiciones plastificantes de la invención exhiben una baja volatilidad, tanto durante el procesamiento como durante el uso de los productos finales.

- 15 • Las composiciones plastificantes de la invención tienen adecuabilidad ventajosa para lograr una amplia variedad de propiedades de procesamiento y propiedades de uso muy diferentes y complejas de los plásticos.

• La composición plastificante de la invención es ventajosamente adecuada para la producción de plastisoles.

- 20 • Los compuestos (I.a), solos o en combinación con los compuestos (I.b), tienen una muy buena adecuabilidad como fusores rápidos debido a sus temperaturas de solubilidad extremadamente bajas de acuerdo con DIN 53408. Incluso pequeñas cantidades de los compuestos (I.a), opcionalmente junto con los compuestos (I.b), en la composición plastificante de la invención son suficientes para reducir la temperatura requerida para la gelificación de un polímero termoplástico y/o para aumentar la tasa de gelificación del mismo.

- 25 • Las composiciones plastificantes de la invención son adecuadas para el uso para la producción de molduras y láminas para sectores de aplicación sensibles, siendo ejemplos, productos médicos, envases para alimentos y bebidas, productos para el sector interior, por ejemplo, en viviendas y en vehículos; Otros ejemplos son juguetes, artículos de cuidado infantil, etc.

• Los compuestos (I.a) así como los compuestos (I.b) se pueden producir usando materiales de partida fácilmente obtenibles.

- 30 • Los procesos para la producción de los compuestos (I.a) y (I.b) utilizados de acuerdo con la invención son simples y eficientes. Por lo tanto, los compuestos (I.a) y (I.b) se pueden proporcionar sin dificultad a gran escala industrial.

Como se mencionó anteriormente, se ha encontrado sorprendentemente que los compuestos de fórmula general (I.a), solos o en combinación con los compuestos (I.b), tienen temperaturas de solubilidad muy bajas, y también excelentes propiedades gelificantes.

- 35 Se ha encontrado que los compuestos (I.a), opcionalmente junto con los compuestos (I.b), específicamente en combinación con ésteres 1,2-ciclohexanodicarboxílicos de fórmula general (II) son adecuados para mejorar el rendimiento de gelificación de polímeros y elastómeros termoplásticos. Incluso pequeñas cantidades de los compuestos (I.a), opcionalmente junto con los compuestos (I.b), en la composición plastificante de la invención son suficientes para reducir la temperatura requerida para la gelificación y/o para aumentar la tasa de gelificación.

- 40 Para los fines de la presente invención, la expresión "fusor rápido" significa un plastificante que tiene una temperatura de solubilidad de acuerdo con DIN 53408 por debajo de 120 °C. Estos fusores rápidos se utilizan en particular para la producción de plastisoles.

- 45 Los compuestos de la fórmula general (I.a) son quirales en el átomo de carbono sustituido con metilo o etilo (C-2). A este respecto, la invención se refiere al estereoisómero (2R) puro o al estereoisómero (2S) puro de los ésteres respectivos de fórmula general (I.a) así como a mezclas de ésteres respectivos de fórmula general (I.a) que comprende ambos estereoisómeros (2R) y (2S) en cualquiera y todas las relaciones. Los isómeros puros y las mezclas de isómeros de cualquier composición deseada son igualmente adecuados como fusores rápidos.

- 50 Para los propósitos de la presente invención, la expresión "C₁-C₁₀-alquilo" comprende una cadena lineal que tiene de 1 a 10 átomos de carbono o grupos alquilo ramificados que tienen de 3 a 10 átomos de carbono. Entre estos están metilo, etilo, propilo, isopropilo, n-butilo, isobutilo, sec-butilo, tert-butilo, n-pentilo, 2-pentilo, 2-metilbutilo, 3-metilbutilo, 1,2-dimetilbutilpropilo, 1,1-dimetilbutilpropilo, 2,2-dimetilbutilpropilo, 1-etilbutilpropilo, n-hexilo, 2-hexilo, 2-metilbutilpentilo, 3-metilbutilpentilo, 4-metilbutilpentilo, 1,2-dimetilbutilo, 1,3-dimetilbutilo, 2,3-dimetilbutilo, 1,1-

- 5 dimetilbutilo, 2,2-dimetilbutilo, 3,3-dimetilbutilo, 1,1,2-trimetilbutilpropilo, 1,2,2-trimetilbutilpropilo, 1-etilbutilo, 2-etilbutilo, 1-etil-2-metilbutilpropilo, n-heptilo, 2-heptilo, 3-heptilo, 2-etilbutipentilo, 1-propilbutilo, n-octilo, isooctilo, 2-etilhexilo, n-nonilo, isononilo, 2-propilhexilo, n-decilo, isodecilo, 2-propilheptilo y similares. Los C₁-C₁₀-alquilo preferidos comprenden grupos C₁-C₈-alquilo de cadena lineal o grupos C₃-C₈-alquilo ramificados. Son particularmente preferibles los grupos C₁-C₅-alquilo de cadena lineal o los grupos C₃-C₅-alquilo ramificados.
- 10 La expresión "C₇-C₁₂-alquilo" comprende grupos C₇-C₁₂-alquilo de cadena lineal y ramificados. Es preferible que el C₇-C₁₂-alquilo se seleccione de n-heptilo, 1-metilhexilo, 2-metilhexilo, 1-etilbutipentilo, 2-etilbutipentilo, 1-propilbutilo, 1-etil-2-metilbutilpropilo, n-octilo, isooctilo, 2-etilhexilo, n-nonilo, isononilo, 2-propilhexilo, n-decilo, isodecilo, 2-propilheptilo, n-undecilo, isoundecilo, n-dodecilo, isododecilo, y similares. Es particularmente preferible que C₇-C₁₂-alquilo sea n-octilo, n-nonilo, isononilo, 2-etilhexilo, isodecilo, 2-propilheptilo, n-undecilo, o isoundecilo.
- La expresión "C₅-C₇-cicloalquilo" comprende para los fines de la presente invención hidrocarburos cíclicos que tienen de 5 a 7, en particular de 6 átomos de carbono. Entre estos están ciclopentilo, ciclohexilo y cicloheptilo.
- 15 Los grupos C₅-C₇-cicloalquilo sustituidos pueden, según lo permitido por su tamaño de anillo, tener uno o más (por ejemplo 1, 2, 3, 4, o 5) sustituyentes Ci-Cio-alquilo. Ejemplos de grupos C₅-C₇-cicloalquilo son 2- y 3-metilciclopentilo, 2-, y 3-etilciclopentilo, 2-, 3-, y 4-metilciclohexilo, 2-, 3-, y 4-etilciclohexilo, 2-, 3-, y 4-propilciclohexilo, 2-, 3-, y 4-isopropilciclohexilo, 2-, 3-, y 4-butilciclohexilo, 2-, 3-, y 4-sec-butilciclohexilo, 2-, 3-, y 4-tert-butilciclohexilo, 2-, 3- y 4-metilcicloheptilo, 2-, 3- y 4-etilcicloheptilo, 2-, 3- y 4-propilcicloheptilo, 2-, 3- y 4-isopropilcicloheptilo, 2-, 3- y 4-butilcicloheptilo, 2-, 3- y 4-sec.-butilcicloheptilo, y 2-, 3- y 4-tert.-butilciclohexptilo.
- 20 En una primera realización preferida de la invención, la composición plastificante, como se define anteriormente, comprende
- uno o más compuestos (I.a), en donde A es metilo, n es 2 y R¹ and R² se seleccionan independientemente unos de otros de C₅-C₇-cicloalquilo, donde las unidades estructurales cicloalquilo no están sustituidas o pueden estar sustituidas con al menos una unidad estructural C₁-C₁₀-alquilo, y
 - opcionalmente uno o más compuestos (I.a), en donde A es etilo, n es 1 y R¹ y R² se seleccionan independientemente unos de otros de C₅-C₇-cicloalquilo, donde las unidades estructurales cicloalquilo no están sustituidas o pueden estar sustituidas con al menos una unidad estructural C₁-C₁₀-alquilo.
- 25 Más específicamente, en esta primera realización preferida, la composición plastificante, como se define anteriormente, comprende, en cada caso con base en el peso total de los compuestos (I.a) y, si están presentes, (I.b),
- 70 a 100 % en peso de uno o más compuestos (I.a), en donde A es metilo, n es 2 y R¹ y R² se seleccionan independientemente unos de otros de C₅-C₇-cicloalquilo, donde las unidades estructurales cicloalquilo no están sustituidas o pueden estar sustituidas con al menos una unidad estructural C₁-C₁₀-alquilo, y
 - 0 a 30 % en peso de uno o más compuestos (I.a), en donde A es etilo, n es 1 y R¹ y R² se seleccionan independientemente unos de otros de C₅-C₇-cicloalquilo, donde las unidades estructurales cicloalquilo no están sustituidas o pueden estar sustituidas con al menos una unidad estructural C₁-C₁₀-alquilo.
- 30 También más específicamente, en dicha primera realización. de la invención, la composición plastificante, como se define anteriormente, comprende, en cada caso con base en el peso total de los compuestos (I.a) y, si están presentes, (I.b),
- 95 a 100 % en peso de uno o más compuestos (I.a), en donde A es metilo, n es 2 y R¹ y R² se seleccionan independientemente unos de otros de C₅-C₇-cicloalquilo, donde las unidades estructurales cicloalquilo no están sustituidas o pueden estar sustituidas con al menos una unidad estructural C₁-C₁₀-alquilo, y
 - 0 a 5 % en peso de uno o más compuestos (I.a), en donde A es etilo, n es 1 y R¹ y R² se seleccionan independientemente unos de otros de C₅-C₇-cicloalquilo, donde las unidades estructurales cicloalquilo no están sustituidas o pueden estar sustituidas con al menos una unidad estructural C₁-C₁₀-alquilo.
- 35 También más específicamente, en dicha primera realización. de la invención, la composición plastificante, como se define anteriormente, comprende, en cada caso con base en el peso total de los compuestos (I.a) y, si están presentes, (I.b),
- 70 a 99 % en peso de uno o más compuestos (I.a), en donde A es metilo, n es 2 y R¹ y R² se seleccionan independientemente unos de otros de C₅-C₇-cicloalquilo, donde las unidades estructurales cicloalquilo no están sustituidas o pueden estar sustituidas con al menos una unidad estructural C₁-C₁₀-alquilo, y
 - 1 a 30 % en peso de uno o más compuestos (I.a), en donde A es etilo, n es 1 y R¹ y R² se seleccionan independientemente unos de otros de C₅-C₇-cicloalquilo, donde las unidades estructurales cicloalquilo no están sustituidas o pueden estar sustituidas con al menos una unidad estructural C₁-C₁₀-alquilo.
- 40
- 45
- 50

In a second preferred embodiment of the invention, the plasticizing composition, as defined previously, comprises

- 5 • uno o más compuestos (I.a), en donde A es metilo, n es 2 y R¹ and R² se seleccionan independientemente unos de otros de C₅-C₇-cicloalquilo, donde las unidades estructurales cicloalquilo no están sustituidas o pueden estar sustituidas con al menos una unidad estructural C₁-C₁₀-alquilo,
- opcionalmente uno o más compuestos (I.a), en donde A es etilo, n es 1 y R¹ y R² se seleccionan independientemente unos de otros de C₅-C₇-cicloalquilo, donde las unidades estructurales cicloalquilo no están sustituidas o pueden estar sustituidas con al menos una unidad estructural C₁-C₁₀-alquilo, y
- opcionalmente uno o más compuestos de la fórmula general (I.b).

10 Más específicamente, en esta segunda realización preferida de la invención, la composición plastificante, como se define anteriormente, comprende, en cada caso con base en el peso total de los compuestos (I.a) y, si están presentes, (I.b),

- 15 • 70 a 100 % en peso de uno o más compuestos (I.a), en donde A es metilo, n es 2 y R¹ y R² se seleccionan independientemente unos de otros de C₅-C₇-cicloalquilo, donde las unidades estructurales cicloalquilo no están sustituidas o pueden estar sustituidas con al menos una unidad estructural C₁-C₁₀-alquilo,
- 0 a 30 % en peso de uno o más compuestos (I.a), en donde A es etilo, n es 1 y R¹ y R² se seleccionan independientemente unos de otros de C₅-C₇-cicloalquilo, donde las unidades estructurales cicloalquilo no están sustituidas o pueden estar sustituidas con al menos una unidad estructural C₁-C₁₀-alquilo, y
- 0 a 10 % en peso de uno o más compuestos de la fórmula general (I.b).

20 También más específicamente, en esta segunda realización preferida de la invención, la composición plastificante, como se define anteriormente, comprende, en cada caso con base en el peso total de los compuestos (I.a) y, si están presentes, (I.b),

- 25 • 70 a 98 % en peso de uno o más compuestos (I.a), en donde A es metilo, n es 2 y R¹ y R² se seleccionan independientemente unos de otros de C₅-C₇-cicloalquilo, donde las unidades estructurales cicloalquilo no están sustituidas o pueden estar sustituidas con al menos una unidad estructural C₁-C₁₀-alquilo,
- 1 a 30 % en peso de uno o más compuestos (I.a), en donde A es etilo, n es 1 y R¹ y R² se seleccionan independientemente unos de otros de C₅-C₇-cicloalquilo, donde las unidades estructurales cicloalquilo no están sustituidas o pueden estar sustituidas con al menos una unidad estructural C₁-C₁₀-alquilo, y
- 1 a 10 % en peso de uno o más compuestos de la fórmula general (I.b).

30 En una tercera realización preferida de la invención, la composición plastificante, como se define anteriormente, comprende

- uno o más compuestos (I.a), en donde A es metilo, n es 2 y R¹ and R² se seleccionan independientemente unos de otros de C₅-C₇-cicloalquilo, donde las unidades estructurales cicloalquilo no están sustituidas o pueden estar sustituidas con al menos una unidad estructural C₁-C₁₀-alquilo, y
- 35 • uno o más compuestos (I.a), en donde A es etilo, n es 1 y R¹ y R² se seleccionan independientemente unos de otros de C₅-C₇-cicloalquilo, donde las unidades estructurales cicloalquilo no están sustituidas o pueden estar sustituidas con al menos una unidad estructural C₁-C₁₀-alquilo.

Más específicamente, en esta tercera realización preferida, la composición plastificante, como se define anteriormente, comprende, en cada caso con base en el peso total de los compuestos (I.a) y, si están presentes, (I.b),

- 40 • 70 a 95 % en peso de uno o más compuestos (I.a), en donde A es metilo, n es 2 y R¹ y R² se seleccionan independientemente unos de otros de C₅-C₇-cicloalquilo, donde las unidades estructurales cicloalquilo no están sustituidas o pueden estar sustituidas con al menos una unidad estructural C₁-C₁₀-alquilo, y
- 5 a 30 % en peso de uno o más compuestos (I.a), en donde A es etilo, n es 1 y R¹ y R² se seleccionan independientemente unos de otros de C₅-C₇-cicloalquilo, donde las unidades estructurales cicloalquilo no están sustituidas o pueden estar sustituidas con al menos una unidad estructural C₁-C₁₀-alquilo.
- 45

También más específicamente, en esta tercera realización preferida, la composición plastificante, como se define anteriormente, comprende, en cada caso con base en el peso total de los compuestos (I.a) y, si están presentes, (I.b),

ES 2 704 245 T3

- 70 a 95 % en peso de uno o más compuestos (I.a), en donde A es metilo, n es 2 y R¹ y R² se seleccionan independientemente unos de otros de C₅-C₇-cicloalquilo, donde las unidades estructurales cicloalquilo no están sustituidas o pueden estar sustituidas con al menos una unidad estructural C₁-C₁₀-alquilo,
- 5 a 30 % en peso de uno o más compuestos (I.a), en donde A es etilo, n es 1 y R¹ y R² se seleccionan independientemente unos de otros de C₅-C₇-cicloalquilo, donde las unidades estructurales cicloalquilo no están sustituidas o pueden estar sustituidas con al menos una unidad estructural C₁-C₁₀-alquilo, y
- 0 a 10 % en peso de uno o más compuestos de la fórmula general (I.b).

Es preferible que las unidades estructurales R¹ y R² en los compuestos de fórmula general (I.a) y (I.b) sean independientemente uno de otro ciclopentilo, ciclohexilo y cicloheptilo.

- 10 En una realización preferida adicional, las definiciones de las unidades estructurales R¹ y R² en los compuestos de fórmula general (I.a) y (I.b) son idénticas.

Los compuestos preferidos de la fórmula general (I.a) se seleccionan de

diciclopentilester del ácido 2-metilglutárico,

diciclohexilester del ácido 2-metilglutárico,

- 15 dicicloheptilester del ácido 2-metilglutárico,

diciclopentilester del ácido 2-etilsuccínico,

dicicloheptilester del ácido 2-metilglutárico,

diciclopentilester del ácido 2-etilsuccínico,

diciclohexiléster del ácido 2-etilsuccínico

- 20 dicicloheptilester del ácido 2-etilsuccínico, y también mezclas de 2 o más de los compuestos mencionados anteriormente.

Los compuestos preferidos de la fórmula general (I.b) se seleccionan de

diciclopentilester del ácido adípico,

diciclohexilester del ácido adípico,

- 25 dicicloheptilester del ácido adípico,

también mezclas de 2 o más de los compuestos mencionados anteriormente.

Compuestos particularmente preferidos de la fórmula general (I.a) son el diciclohexiléster del ácido 2-metilglutárico y el diciclohexiléster del ácido 2-etilsuccínico.

Un compuesto particularmente preferido de fórmula general (I.b) es el diciclohexiléster de ácido adípico.

- 30 El diciclohexilester del ácido 2-metilglutárico está disponible de la compañía Solvay, Bruselas, Bélgica, y puede contener el diciclohexilester del ácido 2-etilsuccínico.

Se ha encontrado que una combinación de diciclohexiléster de ácido 2-metilglutárico y diciclohexiléster de ácido 2-etilsuccínico, solo u opcionalmente junto con diciclohesterilester de ácido adípico, es particularmente ventajosa para uso como fusor rápido.

- 35 En otra realización preferida, las definiciones de las unidades estructurales R³ y R⁴ en los compuestos de fórmula general (II) son idénticas.

Es preferible que las dos unidades estructurales R³ y R⁴ en los compuestos de fórmula general (II) sean 2-etilhexilo, o ambas sean isononilo, o ambas sean 2-propilheptilo.

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

- 40 Al ajustar las fracciones de los compuestos (I.a) y, si están presentes, (I.b) a los compuestos (II) en la composición plastificante de acuerdo con la invención, las propiedades plastificantes pueden adaptarse a la aplicación respectiva. Esto se puede lograr mediante experimentos de rutina. Para modificar adicionalmente las propiedades plastificantes de la composición plastificante de acuerdo con la invención, por ejemplo cuando la composición plastificante se utiliza en aplicaciones especiales, puede ser útil agregar plastificantes adicionales aparte de los compuestos (I.a), (I.b) y (II).

Por lo tanto, la composición plastificante, como se definió anteriormente, puede comprender al menos un plastificante adicional, que difiere de los compuestos (I.a), (I.b) y (II).

El al menos un plastificante adicional, que difiere de los compuestos (I.a), (I.b) y (II), se selecciona de ftalatos de dialquilo, ftalatos de alquil aralquilo, ciclohexano-1,2-dicarboxilatos de dialquilo, que difieren de los compuestos (II), dialquil ciclohexano-1,3-dicarboxilatos, dialquil ciclohexano-1,4-dicarboxilatos, tereftalatos de dialquilo, tereftalatos de dialquilo, trimelitatos de trialquilo, benzoatos de alquilo, ésteres dibenzoicos de glicoles, ésteres hidroxibenzoicos, ésteres de ácidos monocarboxílicos saturados, ésteres de ácidos monocarboxílicos insaturados, ésteres de ácidos dicarboxílicos saturados, que difieren de los compuestos (I.a) y (I.b), ésteres de ácidos dicarboxílicos insaturados, amidas y ésteres de ácidos sulfónicos aromáticos, ésteres alquilsulfónicos, ésteres de glicerol, ésteres de isosorbida, ésteres fosfóricos, triésteres cítricos, derivados de alquilpirrolidona, dialquil 2,5-furan-dicarboxilatos, dialquil 2,5-tetrahidrofurancarboxilatos, aceites vegetales epoxidados y monoalquilésteres de ácidos grasos epoxidados, poliésteres hechos de ácidos policarboxílicos alifáticos y/o aromáticos con al menos alcoholes dihidricos.

Los ftalatos de dialquilo adecuados que pueden mezclarse ventajosamente con los compuestos (I.a), (II) y, si están presentes, (I.b) tienen independientemente entre sí de 4 a 13 átomos de carbono, preferiblemente de 7 a 13 átomos de carbono, en las cadenas de alquilo. Un ejemplo de un alquil aralquilftalato adecuado es el ftalato de bencil butilo. Los dialquilociclohexano-1,2-dicarboxilatos adecuados que difieren de los compuestos (II) tienen independientemente entre sí en cada caso de 3 a 6 átomos de carbono, en particular de 4 a 6 átomos de carbono, en las cadenas de alquilo. Los dialquilociclohexano-1,3-dicarboxilatos adecuados tienen, independientemente uno de otro, de 4 a 13 átomos de C, preferiblemente de 8 a 13 átomos de C, en las cadenas de alquilo. Los dialquilociclohexano-1,4-dicarboxilatos adecuados tienen, independientemente uno de otro, de 4 a 13 átomos de C, preferiblemente de 8 a 11 átomos de C, en las cadenas de alquilo. Un ejemplo de un dialquil ciclohexano-1,4-dicarboxilatos es el di-(2-etilhexil)-ciclohexano-1,4-dicarboxilato. Los tereftalatos de dialquilo adecuados tienen independientemente entre sí en cada caso de 4 a 13 átomos de carbono, en particular de 7 a 11 átomos de carbono, en las cadenas de alquilo. Ejemplos de tereftalatos de dialquilo adecuados son tereftalato de di(n-butilo), tereftalato de di(2-etilhexilo), tereftalato de di(isononilo) y tereftalato de di(2-propilheptilo). Los trimelitatos adecuados tienen independientemente entre sí en cada caso de 4 a 13 átomos de carbono, en particular de 7 a 11 átomos de carbono, en las cadenas de alquilo. Los alquilbenzoatos adecuados tienen independientemente entre sí en cada caso de 7 a 13 átomos de carbono, en particular de 9 a 13 átomos de carbono, en las cadenas de alquilo. Ejemplos de alquil benzoatos adecuados son benzoato de isononilo, benzoato de isodecilo y benzoato de 2-propilheptilo. Ésteres dibenzoicos adecuados de glicoles son dibenzoato de dietilenglicol, dibenzoato de dipropilenglicol, dibenzoato de tripropilenglicol y dibenzoato de dibutilenglicol. Ésteres adecuados de ácidos monocarboxílicos saturados son, por ejemplo, ésteres de ácido acético, ácido butírico, ácido valérico o ácido láctico. Los ésteres adecuados de ácidos monocarboxílicos insaturados son, por ejemplo, ésteres de ácido acrílico. Ésteres adecuados de ácidos dicarboxílicos saturados, que difieren de los compuestos (I.a) y (I.b), son ésteres de ácido succínico, ácido glutárico, ácido sebácico, ácido málico, ácido tartárico o dialquilésteres de ácido 2-etil-succínico, ácido 2-metilglutárico, o ácido adípico. Los dialquilésteres adecuados de ácido 2-etil-succínico, ácido 2-metilglutárico o ácido adípico tienen independientemente entre sí en cada caso de 4 a 13 átomos de carbono, en particular de 6 a 10 átomos de carbono, en las unidades estructurales alquilo. Es preferible que los ésteres de ácidos dicarboxílicos insaturados sean ésteres de ácido maleico y de ácido fumárico. Los ésteres alquilsulfónicos adecuados tienen preferiblemente una unidad estructural alquilo que tiene de 8 a 22 átomos de carbono. Entre estos se encuentran, a modo de ejemplo, los ésteres de fenilo y cresilo del ácido pentadecilsulfónico. Los ésteres de isosorbida adecuados son diésteres de isosorbida, preferiblemente esterificados con ácidos C₈-C₁₃ carboxílicos. Ésteres fosfóricos adecuados son fosfato de tri-2-etilhexilo, fosfato de trioctilo, fosfato de trifenilo, fosfato de isodecilo difenilo, fosfato de bis (2-etilhexil) fenilo y fosfato de 2-etilhexil difenilo. El grupo OH en los triésteres cítricos puede estar presente en forma libre o carboxilada, preferiblemente en forma acetilada. Es preferible que las unidades estructurales alquilo de los triésteres de ácido cítrico acetilado tengan independientemente entre sí de 4 a 8 átomos de carbono, en particular de 6 a 8 átomos de carbono. Los derivados de alquilpirrolidona adecuados tienen unidades estructurales alquilo de 4 a 18 átomos de carbono. Los 2,5-furan-dicarboxilatos de dialquilo adecuados tienen independientemente entre sí de 4 a 13 átomos de carbono, preferiblemente de 5 a 12 átomos de carbono, en las cadenas de alquilo. Los 2,5-tetrahidrofurancarboxilatos de dialquilo adecuados tienen independientemente entre sí de 4 a 13 átomos de carbono, preferiblemente de 5 a 12 átomos de carbono, en las cadenas de alquilo. Un aceite vegetal epoxidado adecuado es, a modo de ejemplo, aceite de soja epoxidado, por ejemplo obtenible de Galata-Chemicals, Lampertheim, Alemania. Monoalquilésteres de ácidos grasos epoxidados, por ejemplo obtenibles con la marca registrada reFlex™ de PolyOne, EE. UU, también son adecuados. Los poliésteres hechos de ácidos policarboxílicos alifáticos y aromáticos son preferiblemente poliésteres de ácido adípico con alcoholes polihídricos, en particular poliadipatos de dialquilenglicol que tienen de 2 a 6 átomos de carbono en la unidad estructural alquilenos.

En todos los casos mencionados anteriormente, las unidades estructurales alquilo pueden ser en cada caso lineales o ramificadas y en cada caso idénticas o diferentes. Se hace referencia a las descripciones generales relacionadas con unidades estructurales alquilo adecuadas y preferidas en la introducción.

La cantidad de al menos un plastificante adicional, que difiere de los compuestos (I.a), (I.b) y (II) en la composición plastificante de la invención es de 0 a 50% en peso, preferiblemente de 0 a 40% en peso, más preferible de 0 a 30% en peso, y en particular de 0 a 25% en peso, basado en el peso total de al menos un plastificante adicional y los compuestos (I.a), (II) y, si están presentes, (I.b) en la composición plastificante.

En una realización preferida, no se añade ningún otro plastificante diferente de los compuestos (I.a), (I.b) y (II), como se definió anteriormente, a la composición plastificante de acuerdo con la invención.

5 Es preferible que el contenido de compuestos de las fórmulas generales (I.a) y, si están presentes, (I.b) en la composición plastificante de la invención sea de 5 a 70% en peso, en particular de 10 a 50% en peso, basado en el peso total de los compuestos (I.a), (II) y, si están presentes, (I.b) en la composición plastificante.

Es preferible que el contenido de compuestos de fórmula general (II) en la composición plastificante de la invención sea de 30 a 95% en peso, en particular de 50 a 90% en peso, basado en el peso total de los compuestos (I.a), (II) y, si está presente, (I.b) en la composición plastificante.

10 La relación en peso de los compuestos de las fórmulas generales (I.a) y, si están presentes, (I.b) a los compuestos de la fórmula general (II) en la composición plastificante de la invención está típicamente en el rango de 1:20 a 2: 1, preferible en el rango de 1:10 a 1:1.

Composiciones de moldeo

La presente invención proporciona además una composición de moldeo que comprende al menos un polímero y una composición plastificante como se definió anteriormente.

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

Los polímeros termoplásticos que pueden usarse son cualquiera de los polímeros termoplásticos procesables. En particular, estos son polímeros termoplásticos seleccionados de

20 • homo o copolímeros que comprenden al menos un monómero copolimerizado seleccionado de C₂-C₁₀ monoolefinas (tal como etileno o propileno), 1,3-butadieno, 2-cloro-1,3-butadieno, ésteres de ácidos C₂-C₁₀ alcanoico con alcohol vinílico, cloruro de vinilo, cloruro de vinilideno, fluoruro de vinilideno, tetrafluoroetileno, acrilato de glicidilo, metacrilato de glicidilo, acrilatos y metacrilatos de C₁-C₁₀- alcoholes ramificados o no ramificados, vinilaromáticos (tal como estireno), (met)acrilonitrilo, ácido maleico, y ácidos mono- y dicarboxílicos α , β -etilénicamente insaturados,

• homo y copolímeros de vinil acetales,

• ésteres de polivinilo,

25 • policarbonatos (PC),

• poliésteres, tal como polialquilen tereftalatos, polihidroxicanoatos (PHA), polibutilen succinatos (PBS), polibutilen succinato adipatos (PBSA),

• poliéteres,

• poliéter cetonas,

30 • poliuretanos termoplásticos (TPU),

• polisulfuros,

• polisulfonas,

y mezclas de los mismos.

35 Se puede mencionar, a modo de ejemplo, los poliacrilatos que tienen unidades estructurales de alcohol idénticos o diferentes del grupo de los C₄-C₈ alcoholes, particularmente butanol, hexanol, octanol y 2-etilhexanol, polimetacrilato de metilo (PMMA), copolímeros de metil metacrilato-butil acrilato, copolímeros de acrilonitrilo-butadieno-estireno (ABS), copolímeros de etileno-propileno, copolímeros de etileno-propileno-dieno (EPDMs), poliestireno (PS), copolímeros de estireno-acrilonitrilo (SANs), acrilonitrilo-estireno-acrilato (ASA), Copolímeros de estireno-butadieno-metacrilato de metilo (SBMMA), copolímeros de estireno-anhídrido maleico, copolímeros de estireno-ácido metacrílico (SMA), polioximetileno (POM), alcohol de polivinilo (PVAL), acetato de polivinilo (PVA), polivinil butiral, (PVB), policaprolactona (PCL), ácido polihidroxibutírico (PHB), ácido polihidroxiáléico (PHV), ácido poliláctico (PLA), etilcelulosa (EC), acetato de celulosa (CA), propionato de celulosa (CP) y acetato de celulosa/butirato (CAB).

45 Es preferible que el al menos un polímero termoplástico contenido en la composición de moldeo de la invención sea cloruro de polivinilo (PVC), polivinil butiral (PVB), homo- y copolímeros de acetato de vinilo, homo- y copolímeros de estireno, o sea poliacrilatos, poliuretanos termoplásticos (TPUs), o polisulfuros.

Las cantidades de plastificante utilizadas difieren de acuerdo con el polímero termoplástico sin PVC o la mezcla termoplástica polimérica sin PVC comprendidas en la composición de moldeo de la invención. La cantidad total de la composición plastificante de la presente invención, como se definió anteriormente, en la composición de moldeo sin

PVC generalmente está en el rango de 0.5 a 300 phr (partes por cien resinas = partes en peso por cien partes en peso de polímero), preferible en el rango de 1.0 a 130 phr, particularmente preferible en el rango de 2.0 a 100 phr.

Específicamente, el al menos un polímero termoplástico contenido en la composición de moldeo de la invención es cloruro de polivinilo (PVC).

5 El cloruro de polivinilo se obtiene mediante homopolimerización del cloruro de vinilo. El cloruro de polivinilo (PVC) utilizado en la invención se puede producir a modo de ejemplo mediante polimerización en suspensión, polimerización en microsuspensión, polimerización en emulsión o polimerización en masa. La producción de PVC a través de la polimerización del cloruro de vinilo, y también la producción y composición del PVC plastificado, se describen a modo de ejemplo en "Becker/Braun, Kunststoff-Handbuch" [Plastics Handbook], vol. 2/1: Polyvinylchlorid [Polyvinyl chloride],
10 2nd edn., Carl Hanser Verlag, Munich.

El valor K, que caracteriza la masa molar del PVC y se determina de acuerdo con la norma DIN 53726, se encuentra principalmente en el rango de 57 a 90 para el PVC plastificado en la invención, preferiblemente en el rango de 61 a 85, en particular en el rango de 64 a 80.

15 Para los fines de la invención, el contenido (% en peso) de PVC en las composiciones de moldeo de la invención está en el rango del 20 al 95%, preferiblemente en el rango del 40 al 90%, particularmente preferible en el rango del 45% al 85%.

20 Si el polímero termoplástico en las composiciones de moldeo de la invención es cloruro de polivinilo, la cantidad total de la composición plastificante de la presente invención, como se definió anteriormente, en la composición de moldeo está en el rango de 5 a 300 phr, preferiblemente en el rango de 15 a 150 phr, y en particular en el rango de 30 a 120 phr.

La presente invención proporciona además composiciones de moldeo que comprenden un elastómero y una composición plastificante de acuerdo con la invención.

25 El elastómero presente en las composiciones de moldeo de la invención puede ser un caucho natural (NR), o un caucho sintético, o una mezcla de los mismos. Ejemplos de cauchos sintéticos preferidos son caucho de poliisopreno (IR), caucho de estireno-butadieno (SBR), caucho de butadieno (BR), caucho de nitrilo-butadieno (NBR) y caucho de cloropreno (CR).

Se da preferencia a los cauchos o mezclas de caucho que pueden vulcanizarse con azufre.

30 Para los fines de la invención, el contenido de elastómero en las composiciones de moldeo de la invención es de 20 a 95% en peso, preferiblemente de 45 a 90% en peso y en particular de 50 a 85% en peso, basado en el peso total de la composición de moldeo.

35 Para los fines de la invención, las composiciones de moldeo que comprenden un elastómero pueden comprender otros aditivos adecuados, además de los constituyentes anteriores. A modo de ejemplo, los materiales pueden comprender agentes de relleno de refuerzo, tales como negro de carbono o dióxido de silicio, otros agentes de relleno, tales como resinas fenólicas, un agente de vulcanización o agente de entrecruzamiento, un acelerador de vulcanización o un acelerador de entrecruzamiento, activadores, diversos tipos de aceite, antioxidantes, y otros diversos aditivos que, por ejemplo, pueden mezclarse en composiciones de neumáticos y en otras composiciones de caucho.

40 Si el polímero en las composiciones de moldeo de la invención comprende elastómeros, especialmente cauchos, la cantidad total de la composición plastificante de la presente invención, tal como se definió anteriormente, en la composición de moldeo está en el rango de 1,0 a 60 phr, preferiblemente en el rango de 2.0 a 40 phr, particularmente preferible en el rango de 3.0 a 30 phr.

Además, el polímero en la composición de moldeo puede ser una mezcla de PVC y un elastómero. Con respecto a los elastómeros adecuados y preferidos que pueden usarse en estas mezclas de polímeros, se hace referencia a las explicaciones mencionadas anteriormente. La cantidad de elastómero en estas mezclas de polímeros es típicamente de 1 a 50% en peso, preferiblemente de 3 a 40% en peso, en particular de 5 a 30% en peso.

45 Dependiendo de cuán grande sea la fracción del elastómero en la mezcla de polímeros, la cantidad de la composición plastificante de la invención en estas composiciones de moldeo que es necesaria para lograr las propiedades deseadas puede variar fuertemente.

50 El contenido total de la composición plastificante de la invención en estas composiciones de moldeo está típicamente en el rango de 0,5 a 300 phr, preferiblemente en el rango de 1,0 a 150 phr, más preferiblemente en el rango de 2,0 a 120 phr.

Aditivos de la composición de moldeo

Para los fines de la invención, las composiciones de moldeo que comprenden al menos un polímero termoplástico pueden comprender otros aditivos adecuados. A modo de ejemplo, los materiales pueden comprender lubricantes,

agentes de relleno, pigmentos, retardantes de llama, estabilizadores de la luz y otros estabilizadores, agentes de soplado, auxiliares de procesamiento poliméricos, modificadores de impacto, abrillantadores ópticos, agentes antiestáticos o bioestabilizadores.

5 Algunos aditivos adecuados se describen con más detalle a continuación. Sin embargo, los ejemplos enumerados no representan ninguna restricción de las composiciones de moldeo de la invención, sino que sirven simplemente como ilustración. Todos los datos relacionados con el contenido están en % en peso, con base en la composición de moldeo completa.

10 Los estabilizadores que se pueden usar son cualquiera de los estabilizadores de PVC convencionales en forma sólida y líquida, por ejemplo, estabilizadores convencionales de Ca/Zn, Ba/Zn, Pb o Sn, y también silicatos en capas que se unen al ácido.

Las composiciones de moldeo de la invención pueden tener de 0,05 a 7% de contenido de estabilizadores, preferiblemente de 0,1 a 5%, particularmente preferiblemente de 0,2 a 4%, y en particular de 0,5 a 3%.

Los lubricantes reducen la fuerza adhesiva entre los polímeros a procesar y las superficies metálicas, y sirven para contrarrestar las fuerzas de fricción durante la mezcla, plastificación y deformación.

15 Las composiciones de moldeo de la invención pueden comprender, como lubricantes, cualquiera de los lubricantes usados convencionalmente para el procesamiento de plásticos. Ejemplos de los que pueden usarse son hidrocarburos, tales como aceites, parafinas y ceras de PE, alcoholes grasos que tienen de 6 a 20 átomos de carbono, cetonas, ácidos carboxílicos, tales como ácidos grasos y ácido montánico, cera de PE oxidada, sales metálicas de ácidos carboxílicos, carboxamidas y también ésteres carboxílicos, por ejemplo con los siguientes alcoholes: etanol, alcoholes
20 grasos, glicerol, etanodiol y pentaeritritol, y con ácidos carboxílicos de cadena larga como componente ácido.

Las composiciones de moldeo de la invención pueden tener de 0,01 a 10% de contenido de lubricante, preferiblemente de 0,05 a 5%, en particular preferiblemente de 0,1 a 3%, y en particular de 0,2 a 2%.

Los agentes de relleno tienen un efecto ventajoso principalmente sobre la resistencia a la compresión, la resistencia a la tracción y la resistencia a la flexión, y también a la dureza y resistencia al calor, del PVC plastificado.

25 Para los fines de la invención, las composiciones de moldeo también pueden comprender agentes de relleno tales como negro de carbón y otros agentes de relleno orgánicos tales como carbonatos de calcio naturales, por ejemplo, tiza, piedra caliza y mármol, dolomita, silicatos, sílica, arena, tierra de diatomáceas, silicatos de aluminio, tal como caolín, mica y feldespato, y carbonatos de calcio sintéticos. Es preferible utilizar los siguientes como agentes de relleno: carbonatos de calcio, tiza, dolomita, caolín, silicatos, talco en polvo o negro de carbono.

30 Las composiciones de moldeo de la invención pueden tener de 0,01 a 80% de contenido de agentes de relleno, preferiblemente de 0,1 a 60%, particularmente preferiblemente de 0,5 a 50%, y en particular de 1 a 40%.

Las composiciones de moldeo de la invención también pueden comprender pigmentos con el fin de adaptar el producto resultante para que sea apropiado para diversos usos posibles.

35 Para los fines de la presente invención, es posible usar pigmentos inorgánicos o pigmentos orgánicos. Ejemplos de pigmentos inorgánicos que pueden usarse son pigmentos de cobalto, tales como $\text{CoO}/\text{Al}_2\text{O}_3$, y pigmentos de cromo, tales como Cr_2O_3 . Ejemplos de pigmentos orgánicos que pueden usarse son pigmentos monoazo, pigmentos azo condensados, pigmentos de azometina, pigmentos de antraquinona, quinacridonas, pigmentos de ftalocianina y pigmentos de dioxazina.

40 Las composiciones de moldeo de la invención pueden tener de 0,01 a 10% de contenido de pigmentos, preferiblemente de 0,05 a 5%, particularmente preferiblemente de 0,1 a 3%, y en particular de 0,5 a 2%.

Para reducir la inflamabilidad y reducir la generación de humo durante la combustión, las composiciones de moldeo de la invención también pueden comprender retardantes de llama.

Ejemplos de retardantes de llama que pueden usarse son trióxido de antimonio, ésteres de fosfato, cloroparafina, hidróxido de aluminio y compuestos de boro.

45 Las composiciones de moldeo de la invención pueden tener de 0,01 a 10% de contenido de retardantes de llama, preferiblemente de 0,1 a 8%, en particular preferiblemente de 0,2 a 5%, y en particular de 0,5 a 2%.

Las composiciones de moldeo también pueden comprender estabilizadores a la luz, por ejemplo absorbentes de UV, para proteger los artículos producidos a partir de las composiciones de moldeo de la invención del daño de la superficie debido al efecto de la luz.

50 Para los fines de la presente invención, es posible, a modo de ejemplo, usar como estabilizadores a la luz hidroxibenzofenonas, hidroxifenilbenzotriazoles, cianoacrilatos o estabilizadores a la luz de amina impedida (HALS), tales como derivados de 2,2,6,6-tetrametil piperidina.

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

Producción de los compuestos de fórmula general (I.a) y (I.b)

5 La producción de los compuestos de fórmula general (I.a) y (I.b) se describe a continuación.

Las materias primas para la fabricación de los compuestos de fórmula general (I.a) y (I.b) están disponibles comercialmente. Por ejemplo, el ciclohexanol está disponible en BASF SE, Ludwigshafen, Alemania, y el ácido 2-etilsuccínico está disponible en Solvay SA, Bruselas, Bélgica.

10 El 2-etilsuccínico, el ácido 2-metilglutárico y el ácido adípico pueden prepararse convencionalmente mediante hidroxicarbonilación del ácido pentenoico, como se describe, por ejemplo, en el documento US 6.372.942.

Esterificación

15 Los compuestos éster de fórmula general (I.a) y (I.b) pueden producirse mediante la esterificación del ácido 2-metilsuccínico, ácido 2-etilsuccínico, ácido 2-metilglutárico, ácido 2-etilglutárico o ácido adípico, en particular ácido 2-metilglutárico, ácido 2-etilsuccínico, ácido adípico o derivados adecuados de los mismos con los alcoholes alifáticos correspondientes. Ejemplos de derivados adecuados de los ácidos dicarboxílicos son los haluros de acilo y los anhídridos. Un haluro de acilo preferido es el cloruro de acilo. Preferiblemente, el ácido 2-metilglutárico, el ácido 2-etilsuccínico, el ácido adípico y las mezclas de los mismos, como se define anteriormente, se usan como el material de partida del ácido dicarboxílico. La esterificación se puede llevar a cabo de acuerdo con procesos convencionales conocidos por los expertos en la técnica. Entre estos se encuentran la reacción de al menos un componente de alcohol seleccionado de los alcoholes R¹-OH y, respectivamente, R²-OH con el material de partida de ácido dicarboxílico mencionado anteriormente, como por ejemplo en analogía con el proceso de reacción de esterificación descrito en el documento US 2010/0292121. Los catalizadores de esterificación que pueden usarse son los catalizadores usados convencionalmente para este propósito, por ejemplo ácidos minerales, tales como ácido sulfúrico y ácido fosfórico, catalizadores anfotéricos, en particular compuestos de titanio, compuestos de estaño (IV), o compuestos de zirconio, por ejemplo compuestos de tetraalcoxítitanio, por ejemplo tetrabutoxititanio y óxido de estaño (IV). El agua producida durante la reacción se puede eliminar mediante medidas convencionales, por ejemplo por destilación. El documento WO 02/38531 describe un proceso para producir ésteres de ácidos carboxílicos multibásicos en los que a) una mezcla que consiste esencialmente en el componente ácido o un anhídrido del mismo y del componente alcohol se calienta hasta el punto de ebullición en presencia de un catalizador de esterificación en una zona de reacción, b) los vapores que comprenden alcohol y agua se fraccionan para dar una fracción rica en alcohol y una fracción rica en agua, c) la fracción rica en alcohol se devuelve a la zona de reacción, y la fracción rica en agua se descarga de la proceso.

Se usa una cantidad efectiva del catalizador de esterificación y generalmente está en el rango de 0.05 a 10% en peso, preferiblemente de 0.1 a 5% en peso, basado en la totalidad de componente ácido (o anhídrido) y componente de alcohol.

35 Otros procesos que son útiles para la preparación de los compuestos de fórmula general (I.a) y (I.b) mediante esterificación son, por ejemplo divulgados por los documentos US 6.310.235, DE-A 2612355 o DE-A 1945359. La totalidad de los documentos mencionados se incorporan al presente documento a modo de referencia.

40 En general, la esterificación de ácido 2-metilsuccínico, ácido 2-etilsuccínico, ácido 2-metilglutárico, ácido 2-etilglutárico, ácido adípico o sus derivados adecuados, en particular ácido 2-metilglutárico, ácido 2-etilsuccínico, ácido adípico o mezclas de los mismos, como se definió anteriormente, se lleva a cabo preferiblemente en presencia de los componentes alcohólicos R¹-OH y/o R²-OH, como se describió anteriormente, por medio de un ácido orgánico o ácido mineral, en particular ácido sulfúrico concentrado. La cantidad utilizada del componente de alcohol aquí es ventajosamente al menos el doble de la cantidad estequiométrica, basada en la cantidad total de ácidos dicarboxílicos o sus derivados adecuados en la mezcla de reacción.

45 La esterificación puede tener lugar generalmente a presión ambiente oa presión reducida o elevada. Es preferible que la esterificación se realice a presión ambiente o presión reducida.

La esterificación se puede llevar a cabo en ausencia de cualquier disolvente añadido o en presencia de un disolvente orgánico.

50 Si la esterificación se lleva a cabo en presencia de un disolvente, es preferible que este sea un disolvente orgánico que sea inerte bajo las condiciones de reacción. Entre estos se encuentran, a modo de ejemplo, hidrocarburos alifáticos, hidrocarburos alifáticos halogenados e hidrocarburos aromáticos y aromáticos sustituidos y éteres. Es preferible que el disolvente sea uno seleccionado entre pentano, hexano, heptano, ligroína, éter de petróleo, ciclohexano, diclorometano, triclorometano, tetraclorometano, benceno, tolueno, xileno, clorobenceno, diclorobencenos, éter de butilo, THF, dioxano y mezclas de los mismos.

55

La esterificación se realiza generalmente en un rango de temperatura de 50 a 250 °C.

Si el catalizador de esterificación se selecciona de ácidos orgánicos o ácidos minerales, la esterificación generalmente se lleva a cabo en el rango de temperatura de 50 a 160 °C.

5 Si el catalizador de esterificación se selecciona de catalizadores anfotéricos, la esterificación se realiza generalmente en el rango de temperatura de 100 a 250 °C.

La esterificación puede tener lugar en ausencia o en presencia de un gas inerte. La expresión gas inerte generalmente significa un gas que bajo las condiciones de reacción prevaletientes no entra en ninguna reacción con los materiales de partida, reactivos o disolventes que participan en la reacción, o con los productos resultantes. Es preferible que la esterificación tenga lugar sin la adición de ningún gas inerte.

10 Transesterificación:

Los compuestos éster de fórmula general (I.a) y (I.b) pueden producirse mediante la transesterificación de ésteres del ácido 2-metilsuccínico, ácido 2-etilsuccínico, ácido 2-metilglutárico, ácido 2-etilglutárico o ácido adípico, en particular ésteres de ácido 2- metilglutárico, ácido 2-etilsuccínico, ácido adípico o mezclas de los mismos, como se definió anteriormente, que difieren de los compuestos (I.a) y (I.b), con los alcoholes alifáticos correspondientes. La transesterificación se puede llevar a cabo de acuerdo con procesos convencionales conocidos por los expertos en la técnica. Entre estos están la reacción de los di (C₁-C₂) -alquil ésteres del ácido 2-metilsuccínico, ácido 2-etilsuccínico, ácido 2-metilglutárico, ácido 2-etilglutárico o ácido adípico, en particular los di(C₁-C₂)-alquil ésteres de ácido 2-metilglutárico, ácido 2-etilsuccínico o ácido adípico, así como di(C₁-C₂)-alquil ésteres de mezclas de estos ácidos dicarboxílicos, como se definió anteriormente, con al menos un componente de alcohol seleccionado de los alcoholes R¹-OH y, respectivamente, R²-OH o una mezcla de los mismos en presencia de un catalizador de transesterificación adecuado.

Los catalizadores de transesterificación que se pueden usar son los catalizadores convencionales que se usan generalmente para las reacciones de transesterificación, donde estos también se usan principalmente en las reacciones de esterificación. Entre estos se encuentran, a modo de ejemplo, ácidos minerales, tales como ácido sulfúrico y ácido fosfórico, y catalizadores metálicos específicos del grupo de los catalizadores de estaño (IV), por ejemplo dicarboxilatos de dialquilestaño, tales como diacetato de dibutilestaño, alcóxidos de trialkylestaño, compuestos de monoalkylestaño, tales como dióxido de monobutilestaño, sales de estaño, tal como acetato de estaño u óxidos de estaño; del grupo de los catalizadores de titanio: titanatos monoméricos y poliméricos y quelatos de titanio, por ejemplo, ortotitanato de tetraetil, ortotitanato de tetrapropilo, ortotitanato de tetrabutilo, titanato de trietanolamina; del grupo de los catalizadores de zirconio: zirconatos y quelatos de zirconio, por ejemplo zirconato de tetrapropilo, zirconato de tetrabutilo, zirconato de trietanolamina; y también catalizadores de litio, tales como sales de litio, alcóxidos de litio; y acetilacetato de aluminio (III), acetilacetato de cromo (III), acetilacetato de hierro (III), acetilacetato de cobalto (II), acetilacetato de níquel (II) y acetilacetato de cinc (II).

35 La cantidad de catalizador de transesterificación utilizada es de 0,05 a 5% en peso, preferiblemente de 0,1 a 1% en peso. La mezcla de reacción se calienta preferiblemente hasta el punto de ebullición de la mezcla de reacción, por lo que la temperatura de reacción es de 20°C a 200°C, dependiendo de los reactivos.

La transesterificación puede tener lugar a presión ambiente o a presión reducida o elevada. Es preferible que la transesterificación se realice a una presión en el rango de 0,001 a 200 bar, particularmente en el rango de 0,01 a 5 bar. El alcohol relativamente bajo punto de ebullición eliminado durante la transesterificación preferiblemente se elimina continuamente por destilación con el fin de desplazar el equilibrio de la reacción de transesterificación. La columna de destilación necesaria para este propósito generalmente tiene una conexión directa con el reactor de transesterificación, y es preferible que dicha columna esté unida directamente al mismo. Si se usa una pluralidad de reactores de transesterificación en serie, cada uno de dichos reactores puede tener una columna de destilación, o la mezcla de alcohol vaporizado puede introducirse preferiblemente en una columna de destilación desde los tanques finales de la cascada del reactor de transesterificación por medio de una o más recolecciones líneas. El alcohol de punto de ebullición relativamente alto recuperado en dicha destilación se devuelve preferiblemente a la transesterificación.

Si se usa un catalizador anfotérico, este generalmente se elimina mediante hidrólisis y subsecuente eliminación del óxido metálico resultante, por ejemplo a través de la filtración. Es preferible que, una vez completada la reacción, el catalizador se hidrolice mediante lavado con agua, y el óxido metálico precipitado se elimine por filtración. El filtrado puede, si se desea, someterse a un tratamiento adicional para el aislamiento y/o purificación del producto. Es preferible que el producto se aisle por destilación.

La transesterificación se puede llevar a cabo en ausencia o en presencia de un disolvente orgánico añadido. Es preferible que la transesterificación se lleve a cabo en presencia de un disolvente orgánico inerte. Disolventes orgánicos adecuados son los mencionados anteriormente para la esterificación. Entre estos se encuentran específicamente el tolueno y el THF.

La transesterificación se lleva a cabo preferiblemente en el rango de temperatura de 50 a 200 °C.

La transesterificación puede tener lugar en ausencia o en presencia de un gas inerte. La expresión gas inerte generalmente significa un gas que bajo las condiciones de reacción prevalecientes no entra en ninguna reacción con los materiales de partida, reactivos o disolventes que participan en la reacción, o con los productos resultantes. Es preferible que la transesterificación tenga lugar sin la adición de ningún gas inerte.

Como se mencionó anteriormente, los ácidos dicarboxílicos o los derivados adecuados de los mismos, respectivamente, y los alcoholes R¹-OH y/o R²-OH, que se usan para la preparación de los compuestos (I.a) y (I.b) se pueden comprar o producir por procesos descritos en la técnica anterior, por ejemplo, en el documento US 6.372.942.

Los alcoholes adecuados R¹-OH y/o R²-OH que se usan para la producción de los compuestos (I.a) y (I.b) contenidos en la composición plastificante se seleccionan de C₅-C₇-cicloalcanoles opcionalmente sustituidos con C₁-C₁₀ alquilo. Los alcoholes preferibles R¹-OH y/o R²-OH, respectivamente, se seleccionan deciclopentanol, ciclohexanol y cicloheptanol.

Compuestos de fórmula general (II).

Los compuestos de fórmula general (II) pueden comprarse o producirse mediante procesos conocidos en la técnica anterior.

Los ésteres 1,2-ciclohexanodicarboxílicos se obtienen generalmente principalmente a través de la hidrogenación en anillo de los correspondientes ésteres ftálicos. La hidrogenación en anillo puede tener lugar como se mencionó anteriormente por el proceso descrito en el documento WO 99/32427. Un proceso de hidrogenación en anillo particularmente adecuado también se describe a modo de ejemplo en el documento WO 2011082991 A2.

Además, los ésteres 1,2-ciclohexanodicarboxílicos pueden obtenerse mediante la esterificación del ácido 1,2-ciclohexanodicarboxílico o de derivados adecuados de los mismos con los alcoholes correspondientes. La esterificación puede tener lugar mediante procesos convencionales conocidos por el experto en la técnica.

Una característica común a los procesos para la producción de los compuestos de fórmula general (II) es que, a partir del ácido ftálico, el ácido 1,2-ciclohexanodicarboxílico o sus derivados adecuados, se lleva a cabo una reacción de esterificación o de transesterificación, donde los correspondientes C₇-C₁₂-alcanoles se utilizan como materiales de partida. Estos alcoholes generalmente no son sustancias puras, sino que son mezclas de isómeros cuya composición y pureza dependen del proceso particular mediante el cual se preparan.

Los C₇-C₁₂ alcanoles preferidos que se usan para la producción de los compuestos (II) contenidos en la composición plastificante de la invención pueden ser de cadena lineal o ramificada, o pueden estar compuestos de mezclas de C₇-C₁₂ alcanoles de cadena lineal y ramificada. Entre estos se encuentran n-heptanol, isoheptanol, n-octanol, isoctanol, 2-etilhexanol, n-nonanol, isononanol, isodecanol, 2-propilheptanol, n-undecanol, isoundecanol, n-dodecanol e isododecanol. Los C₇-C₁₂ alcanoles particularmente preferidos son 2-etilhexanol, isononanol y 2-propilheptanol, en particular isononanol.

Heptanol

Los heptanoles utilizados para la producción de los compuestos de fórmula general (II) pueden ser de cadena lineal o ramificada o pueden estar compuestos de mezclas de heptanoles de cadena lineal y ramificada. Es preferible usar mezclas de heptanoles ramificados, también conocidos como isoheptanol, que se producen a través de hidroformilación catalizada por rodio o, preferiblemente, por cobalto, del dímero de propeno, obtenible a modo de ejemplo por el proceso de Dimersol®, y la subsiguiente hidrogenación de los isoheptanales resultantes para dar una mezcla de isoheptanol. Debido al proceso utilizado para su producción, la mezcla de isoheptanol resultante se compone de una pluralidad de isómeros. Se pueden obtener heptanoles sustancialmente de cadena lineal mediante hidroformilación de 1-hexeno catalizada con rodio o, preferiblemente, con cobalto y subsiguiente hidrogenación del n-heptanal resultante para dar n-heptanol. La hidroformilación de 1-hexeno o de dímero de propeno se puede lograr por métodos conocidos per se: los compuestos utilizados como catalizadores en la hidroformilación con catalizadores de rodio disueltos de manera homogénea en el medio de reacción pueden ser no solamente compuestos de carbonilo de rodio no complejos que se forman in situ bajo las condiciones de la reacción de hidroformilación dentro de la mezcla de reacción de hidroformilación en la exposición al gas de síntesis, por ejemplo a partir de sales de rodio, sino también complejos compuestos de carbonilo de rodio no complejo, en particular complejos con fosfinas orgánicas, tal como trifenilfosfina, o con organofosfitos, preferiblemente bifosfitos quelantes, como se describe a modo de ejemplo en el documento US-A 5288918. Compuestos utilizados en la hidroformilación catalizada con cobalto de estas olefinas son generalmente compuestos carbonilo de cobalto que son homogéneamente solubles en la mezcla de reacción y que se forman in situ a partir de sales de cobalto bajo las condiciones de la reacción de hidroformilación en la exposición al gas de síntesis. Si la hidroformilación catalizada por cobalto se lleva a cabo en presencia de triálquil o triarilfosfinas, los heptanoles deseados se forman directamente como producto de hidroformilación y, por lo tanto, no hay necesidad de una mayor hidrogenación de la función aldehído.

Ejemplos de procesos adecuados para la hidroformilación catalizada con cobalto de 1-hexeno o de las mezclas de isómeros de hexeno son los procesos industriales establecidos que se explican en las páginas 162-168 de Falbe, *New Syntheses with Carbon Monoxide*, Springer, Berlín, 1980; siendo un ejemplo el Proceso de Ruhrchemie, proceso de BASF, proceso de Kuhlmann o el proceso de Shell. Mientras que los procesos de Ruhrchemie, BASF y Kuhlmann operan con compuestos carbonilo de cobalto no modificados con ligandos como catalizadores y, por lo tanto, dan mezclas de hexanal, el proceso Shell (DE-A 1593368) utiliza, como catalizador, compuestos de carbonilo de cobalto modificado con ligandos de fosfina o fosfito que conducen directamente a las mezclas de hexanol porque también tienen una alta actividad de hidrogenación. Los documentos DE-A 2139630, DE-A 2244373, DE-A 2404855 y WO 01014297 proporcionan descripciones detalladas de realizaciones ventajosas para la realización de la hidroformilación con complejos de carbonilo de cobalto no modificados con ligandos.

La hidroformilación catalizada por rodio de 1-hexeno o de las mezclas de isómeros de hexeno puede utilizar el proceso industrial establecido de hidroformilación de rodio a baja presión con compuestos de carbonilo de rodio modificados con ligando de trifenilfosfina, que es un asunto objeto de US-A 4148830. Los compuestos carbonilo de rodio no modificados con ligando pueden servir ventajosamente como catalizadores para la hidroformilación catalizada por rodio de olefinas de cadena larga, por ejemplo de las mezclas de isómeros de hexeno obtenidas por los procesos descritos anteriormente; esto difiere del proceso de baja presión que requiere una presión más alta de 80 a 400 bar. La conducción de los procesos de hidroformilación de rodio a alta presión de este tipo se describe a modo de ejemplo en los documentos EP-A 695734, EP-B 880494 y EP-B 1047655.

Las mezclas de isoheptanal obtenidas después de la hidroformilación de las mezclas de isómeros de hexeno se hidrogenan catalíticamente de una manera que es de por sí convencional para dar mezclas de isoheptanol. Para este propósito, es preferible usar catalizadores heterogéneos que comprenden, tal como componente catalíticamente activo, metales y/u óxidos metálicos de los grupos VI a VIII, o bien del grupo de transición I, de la Tabla Periódica de los Elementos, en particular cromo, molibdeno, manganeso, renio, hierro, cobalto, níquel y/o cobre, opcionalmente depositados sobre un material de soporte, tal como Al_2O_3 , SiO_2 y/o TiO_2 . Catalizadores de este tipo se describen a modo de ejemplo en los documentos DE-A 3228881, DE-A 2628987 y DE-A 2445303. Es particularmente ventajoso llevar a cabo la hidrogenación de los isoheptanales con un exceso de hidrógeno de 1,5 a 20%. por encima de la cantidad estequiométrica de hidrógeno necesaria para la hidrogenación de los isoheptanales, a temperaturas de 50 a 200 °C y a una presión de hidrógeno de 25 a 350 bar, y para evitar reacciones secundarias a agregar, durante el transcurso de la hidrogenación, de acuerdo con DE-A 2628987, es una pequeña cantidad de agua, ventajosamente en forma de una solución acuosa de un hidróxido de metal alcalino o carbonato de metal alcalino, de acuerdo con las enseñanzas del documento WO 01087809.

Octanol

Durante muchos años, el 2-etilhexanol fue el alcohol plastificante de mayor producción, y se puede obtener mediante la condensación aldólica de n-butiraldehído para dar 2-etilhexanal y la subsecuente hidrogenación del mismo para obtener 2-etilhexanol (véase la *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*; 5th edition, vol. A 10, pp. 137-140, VCH Verlagsgesellschaft GmbH, Weinheim 1987).

Se pueden obtener octanoles sustancialmente de cadena lineal mediante hidroformilación de 1-hepteno catalizada por rodio o, preferiblemente, por cobalto y subsiguiente hidrogenación del n-octanal resultante para dar n-octanol. El 1-hepteno necesario para este propósito se puede obtener a partir de la síntesis de hidrocarburos de Fischer-Tropsch.

En virtud de la ruta de producción utilizada para el alcohol isoocctanol, no es un compuesto químico unitario, en contraste con el 2-etilhexanol o el n-octanol, sino que es una mezcla de isómeros de C_8 -alcoholes con diferentes ramificaciones, 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; Estos pueden estar presentes en el isoocctanol en varias proporciones cuantitativas que dependen de las condiciones de producción y los procesos de producción utilizados. El isoocctanol se produce generalmente mediante la codimerización de propeno con butenos, preferiblemente n-butenos, y la subsecuente hidroformilación de la mezcla resultante de isómeros de hepteno. La mezcla de isómeros octanal obtenida en la hidroformilación puede hidrogenarse posteriormente para dar el isoocctanol de una manera que es convencional per se.

La codimerización de propeno con butenos para dar heptenos isoméricos se puede lograr ventajosamente con la ayuda del proceso de Dimersol® homogéneamente catalizado (Chauvin et al; *Chem. Ind.*; Mayo de 1974, pp. 375-378), que utiliza, como catalizador, un complejo de níquel fosfina soluble en presencia de un compuesto de cloro de etilaluminio, por ejemplo dicloruro de etilaluminio. Ejemplos de ligandos de fosfina que pueden usarse para el catalizador de complejo de níquel son tributilfosfina, triisopropilfosfina, triciclohexilfosfina y/o tribenzilfosfina. La reacción tiene lugar a temperaturas de 0 a 80 °C, y es ventajoso establecer una presión a la cual las olefinas están presentes en solución en la mezcla de reacción líquida (Cornils; Hermann: *Applied Homogeneous Catalysis with Organometallic Compounds*; 2nd edition, vol. 1; pp. 254-259, Wiley-VCH, Weinheim 2002).

En una alternativa al proceso de Dimersol® operado con catalizadores de níquel disueltos homogéneamente en el medio de reacción, la codimerización de propeno con butenos también se puede llevar a cabo con un catalizador de NiO heterogéneo depositado sobre un soporte; Las distribuciones de isómeros de hepteno obtenidas aquí son similares a las obtenidas en el proceso catalizado homogéneamente. Los catalizadores de este tipo se usan a modo

de ejemplo en lo que se conoce como el proceso Octol® (Hydrocarbon Processing, febrero de 1986, pp. 31-33), y se divulga a modo de ejemplo en el documento WO 9514647 un catalizador de níquel heterogéneo específico con una buena aptitud para la dimerización de olefinas o la codimerización de olefinas.

5 La codimerización de propeno con butenos también puede usar, en lugar de catalizadores basados en níquel, catalizadores de ácido de Bronsted heterogéneos; Los heptenos obtenidos aquí son generalmente más altamente ramificados que en los procesos catalizados por níquel. Ejemplos de catalizadores adecuados para este propósito son catalizadores sólidos de ácido fosfórico, por ejemplo Kieselguhr impregnado con ácido fosfórico o tierra de diatomáceas, que se utilizan en el proceso PolyGas® para la dimerización de olefinas u oligomerización de olefinas (Chitnis et al; Hydrocarbon Engineering 10, No. 6, junio de 2005). Los catalizadores de ácido de Brønsted que son muy buenos para la codimerización de propeno y butenos para dar heptenos son zeolitas, que se utilizan en el proceso EMOGAS®, un desarrollo adicional basado en el proceso PolyGas®.

15 Las mezclas de isómeros 1-hepteno y hepteno se convierten en mezclas de isómeros n-octanal y, respectivamente, octanal mediante los procesos conocidos explicados anteriormente en relación con la producción de mezclas de isómeros n-heptanal y heptanal, por medio de rodio o cobalto. La hidroformilación catalizada, preferiblemente hidroformilación catalizada por cobalto. Luego estos se hidrogenan para dar los octanoles correspondientes, por ejemplo, por medio de uno de los catalizadores mencionados anteriormente en relación con la producción de n-heptanol y de isoheptanol.

Nonanol

20 Se puede obtener un nonanol sustancialmente de cadena lineal mediante hidroformilación de 1-octeno catalizada por rodio o, preferiblemente, cobalto y subsiguiente hidrogenación del n-nonanal resultante. La olefina de partida 1-octeno puede obtenerse a modo de ejemplo mediante oligomerización de etileno por medio de un catalizador de complejo de níquel que es homogéneamente soluble en el medio de reacción (1,4 butanodiol) con, por ejemplo, ácido difenilfosfinoacético o ácido 2-difenilfosfinobenzoico como ligando. Este proceso también se conoce como Proceso de Olefinas Superiores de Shell o Proceso SHOP (véase Weisermerl, Arpe: Industrielle Organische Chemie [Química orgánica industrial]; 5ª edición, pág. 96; Wiley-VCH, Weinheim 1998).

25 El isononanol utilizado para la síntesis de los ésteres de diisononilo de fórmula general (II) comprendidos en la composición plastificante de la invención no es un compuesto químico unitario, sino que es una mezcla de C₉-alcoholes isoméricos, diversamente ramificados, que pueden tener diversos grados de ramificación, dependiendo de la forma en que se produjeron, y también en particular en los materiales de partida utilizados. Los isononanoles se producen generalmente mediante la dimerización de butenos para dar mezclas de isoocteno, la subsecuente hidroformilación de las mezclas de isoocteno, y la hidrogenación de las mezclas de isononanal resultantes para dar mezclas de isononanol, como se explica en la Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, vol. A1, pp. 291-292, VCH Verlagsgesellschaft GmbH, Weinheim 1995.

35 Se puede usar isobuteno, cis- y trans-2-buteno, y también 1-buteno, o una mezcla de estos isómeros de buteno, como material de partida para la producción de los isononanoles. La dimerización de isobuteno puro, catalizada principalmente por medio de ácidos Brønsted líquidos, por ejemplo ácido sulfúrico o ácido fosfórico, o por medio de ácidos Bronsted sólidos, por ejemplo ácido fosfórico aplicado a kieselguhr, SiO₂, o Al₂O₃ como material de soporte, o zeolitas, proporciona principalmente el compuesto altamente ramificado 2,4,4-trimetilpenteno, también denominado diisobutileno, que proporciona isononanoles altamente ramificados después de la hidroformilación e hidrogenación del aldehído.

40 Se da preferencia a los isononanoles con un bajo grado de ramificación. Las mezclas de isononanol de este tipo con poca ramificación se preparan a partir de los butenos lineales 1-buteno, cis y/o trans-2-buteno, que opcionalmente también pueden comprender cantidades relativamente pequeñas de isobuteno, a través de la ruta descrita anteriormente que implica dimerización de buteno, hidroformilación del isoocteno e hidrogenación de las mezclas de isononanal resultantes. Una materia prima preferida es lo que se conoce como el refinado II, que se obtiene a partir del corte C₄ de un craqueador, por ejemplo de un craqueador a vapor, después de la eliminación de alenos, acetilenos y dienos, en particular 1,3-butadieno, a través de hidrogenación parcial de los mismos para dar butenos lineales, o eliminación de los mismos mediante destilación extractiva, por ejemplo por medio de N-metilpirrolidona, y subsecuente eliminación catalizada por ácido de Brønsted del isobuteno comprendido en él mediante reacción del mismo con metanol o isobutanol por procesos industriales a gran escala establecidos con la formación del aditivo de combustible tert-butil éter de metilo (MTBE) o del isobutil tert- butil éter que se utiliza para obtener isobuteno puro.

El refinado II también comprende, junto con 1-buteno y cis- y trans-2-buteno, n- e isobutano, y cantidades residuales de hasta el 5% en peso de isobuteno.

55 La dimerización de los butenos lineales o de la mezcla de buteno comprendida en el refinado II se puede llevar a cabo por medio de los procesos familiares utilizados a gran escala industrial, por ejemplo, los explicados anteriormente en relación con la producción de mezclas de isohepteno, por ejemplo por medio de catalizadores de ácido de Bronsted heterogéneos, tal como los utilizados en el proceso PolyGas® o EMOGAS®, mediante el proceso de Dimersol® con el uso de catalizadores de complejo de níquel disueltos homogéneamente en el medio de reacción, o mediante medios

de catalizadores que contienen óxido de níquel (II) heterogéneo por el proceso Octol® o por el proceso del documento WO 9514647. Las mezclas de isoocteno resultantes se convierten en mezclas de isononanal mediante los procesos conocidos explicados anteriormente en relación con la producción de mezclas de isómeros de heptanal, por medio de rodio o cobalto, preferiblemente hidroformilación catalizada por cobalto. Luego se hidrogenan para dar las mezclas de isononanol adecuadas, por ejemplo, por medio de uno de los catalizadores mencionados anteriormente en relación con la producción de isoheptanol.

Las mezclas de isómeros isononanol resultantes se pueden caracterizar por su iso-índice, que puede calcularse a partir del grado de ramificación de los componentes isononanol isoméricos individuales en la mezcla de isononanol multiplicada por la proporción porcentual de éstos en la mezcla de isononanol: a manera de ejemplo, n-nonanol contribuye con el valor 0 al iso-índice de una mezcla de isononanol, los metilheptanoles (ramificación única) aportan el valor 1 y los dimetilheptanoles (doble ramificación) aportan el valor 2. Cuanto mayor sea la linealidad, menor será el iso-índice de la mezcla de isononanol relevante. Por consiguiente, el iso-índice de una mezcla de isononanol se puede determinar a través de la separación cromatográfica de gases de la mezcla de isononanol en sus isómeros individuales y la cuantificación concomitante de la proporción cuantitativa porcentual de estos en la mezcla de isononanol, determinada por métodos estándar de análisis cromatográfico de gases. Con el fin de aumentar la volatilidad de los nonanoles isoméricos y mejorar la separación cromatográfica de gases de estos, ventajosamente son trimetilsililados por medio de métodos estándar, por ejemplo mediante reacción con N-metil-N-trimetilsililtrifluoroacetamida, antes del análisis cromatográfico de gases. Para lograr la máxima calidad de separación de los componentes individuales durante el análisis cromatográfico de gases, es preferible usar columnas capilares con polidimetilsiloxano como fase estacionaria. Las columnas capilares de este tipo se pueden obtener comercialmente, y un poco de experimentación rutinaria por parte del experto en la técnica es todo lo que se necesita para seleccionar, entre los muchos productos diferentes disponibles comercialmente, uno que tiene la adecuabilidad ideal para esta tarea de separación.

Los ésteres de diisononilo de fórmula general (II) utilizados en la composición plastificante de la invención generalmente se han esterificado con isononanoles con un índice de iso de 0,8 a 2, preferiblemente de 1,0 a 1,8, y en particular preferiblemente de 1,1 a 1,5, que puede ser producidos por los procesos antes mencionados.

Las posibles composiciones de mezclas de isononanol que se pueden usar para la producción de los compuestos de la fórmula general (II) de la invención se exponen a continuación simplemente a modo de ejemplo, y se debe señalar aquí que las proporciones de los isómeros enumerados individualmente dentro de la mezcla de isononanol puede variar, dependiendo de la composición del material de partida, por ejemplo, el refinado II, la composición de los butenos en la que puede variar con el proceso de producción, y de las variaciones en las condiciones de producción utilizadas, por ejemplo, la edad de los catalizadores utilizados, y condiciones de temperatura y de presión, que deben ajustarse adecuadamente a las mismas.

A modo de ejemplo, una mezcla de isononanol producida a través de hidroformilación catalizada por cobalto y la subsecuente hidrogenación de una mezcla de isoocteno producida con el uso de refinado II como materia prima por medio del catalizador y el proceso de acuerdo con el documento WO 9514647 puede tener la siguiente composición:

- de 1.73 a 3.73% en peso, preferiblemente desde 1.93 a 3.53% en peso, preferiblemente de manera preferible desde 2.23 a 3.23% en peso de 3-etil-6-metil-hexanol;
- de 0.38 a 1.38% en peso, preferiblemente desde 0.48 a 1.28% en peso, preferiblemente de manera preferible desde 0.58 a 1.18% en peso de 2,6-dimetilheptanol;
- de 2.78 a 4.78% en peso, preferiblemente desde 2.98 a 4.58% en peso, preferiblemente de manera preferible desde 3.28 a 4.28% en peso de 3,5-dimetilheptanol;
- de 6.30 a 16.30% en peso, preferiblemente desde 7.30 a 15.30% en peso, preferiblemente de manera preferible desde 8.30 a 14.30% en peso de 3,6-dimetilheptanol;
- de 5.74 a 11.74% en peso, preferiblemente desde 6.24 a 11.24% en peso, preferiblemente de manera preferible desde 6.74 a 10.74% en peso de 4,6-dimetilheptanol;
- de 1.64 a 3.64% en peso, preferiblemente desde 1.84 a 3.44% en peso, preferiblemente de manera preferible desde 2.14 a 3.14% en peso de 3,4,5-trimetilhexanol;
- de 1.47 a 5.47% en peso, preferiblemente desde 1.97 a 4.97% en peso, preferiblemente de manera preferible desde 2.47 a 4.47% en peso de 3,4,5-trimetilhexanol, 3-metil-4-etilhexanol y 3-etil-4-metilhexanol;
- de 4.00 a 10.00% en peso, preferiblemente desde 4.50 a 9.50% en peso, preferiblemente de manera preferible desde 5.00 a 9.00% en peso de 3,4-dimetilheptanol;
- de 0.99 a 2.99% en peso, preferiblemente desde 1.19 a 2.79% en peso, preferiblemente de manera preferible desde 1.49 a 2.49% en peso de 4-etil-5-metilhexanol y 3-etilheptanol;

ES 2 704 245 T3

- de 2.45 a 8.45% en peso, preferiblemente desde 2.95 a 7.95% en peso, preferiblemente de manera preferible desde 3.45 a 7.45% en peso de 4,5-dimetilheptanol y 3-metiloctanol;
 - de 1.21 a 5.21% en peso, preferiblemente desde 1.71 a 4.71% en peso, preferiblemente de manera preferible desde 2.21 a 4.21% en peso de 4,5-dimetilheptanol;
- 5
- de 1.55 a 5.55% en peso, preferiblemente desde 2.05 a 5.05% en peso, preferiblemente de manera preferible desde 2.55 a 4.55% en peso de 5,6-dimetilheptanol;
 - de 1.63 a 3.63% en peso, preferiblemente desde 1.83 a 3.43% en peso, preferiblemente de manera preferible desde 2.13 a 3.13% en peso de 4-metiloctanol;
- 10
- de 0.98 a 2.98% en peso, preferiblemente desde 1.18 a 2.78% en peso, preferiblemente de manera preferible desde 1.48 a 2.48% en peso de 5-metiloctanol;
 - de 0.70 a 2.70% en peso, preferiblemente desde 0.90 a 2.50% en peso, preferiblemente de manera preferible desde 1.20 a 2.20% en peso de 3,6,6-trimetilhexanol;
 - de 1.96 a 3.96% en peso, preferiblemente desde 2.16 a 3.76% en peso, preferiblemente de manera preferible desde 2.46 a 3.46% en peso de 7-metiloctanol;
- 15
- de 1.24 a 3.24% en peso, preferiblemente desde 1.44 a 3.04% en peso, preferiblemente de manera preferible desde 1.74 a 2.74% en peso de 6-metiloctanol;
 - de 0.1 a 3% en peso, preferiblemente desde 0.2 a 2% en peso, preferiblemente de manera preferible desde 0.3 a 1% en peso de n-nonanol;
- 20
- de 25 a 35% en peso, preferiblemente desde 28 a 33% en peso, preferiblemente de manera preferible desde 29 a 32% en peso de otros alcoholes que tienen 9 y 10 átomos de carbono; con la condición de que la totalidad de los componentes mencionados den el 100% en peso.
- De acuerdo con lo que se ha dicho anteriormente, una mezcla de isononanol producida a través de hidroformilación catalizada por cobalto e hidrogenación subsecuente con el uso de una mezcla de isoocteno producida por medio del proceso PolyGas® o el proceso EMOGAS® con una mezcla de buteno que contiene etileno como materia prima puede variar dentro del rango de las composiciones a continuación, dependiendo de la composición de la materia prima y las variaciones en las condiciones de reacción utilizadas:
- 25
- de 6.0 a 16.0% en peso, preferiblemente desde 7.0 a 15.0% en peso, preferiblemente de manera preferible desde 8.0 a 14.0% en peso de n-nonanol;
- 30
- de 12.8 a 28.8% en peso, preferiblemente desde 14.8 a 26.8% en peso, preferiblemente de manera preferible desde 15.8 a 25.8% en peso de 6-metiloctanol;
 - de 12.5 a 28.8% en peso, preferiblemente desde 14.5 a 26.5% en peso, preferiblemente de manera preferible desde 15.5 a 25.5% en peso de 4-metiloctanol;
 - de 3.3 a 7.3% en peso, preferiblemente desde 3.8 a 6.8% en peso, preferiblemente de manera preferible desde 4.3 a 6.3% en peso de 2-metiloctanol;
- 35
- de 5.7 a 11.7% en peso, preferiblemente desde 6.3 a 11.3% en peso, preferiblemente de manera preferible desde 6.7 a 10.7% en peso de 3-etilheptanol;
 - de 1.9 a 3.9% en peso, preferiblemente desde 2.1 a 3.7% en peso, preferiblemente de manera preferible desde 2.4 a 3.4% en peso de 2-etilheptanol;
- 40
- de 1.7 a 3.7% en peso, preferiblemente desde 1.9 a 3.5% en peso, preferiblemente de manera preferible desde 2.2 a 3.2% en peso de 2-propilhexanol;
 - de 3.2 a 9.2% en peso, preferiblemente desde 3.7 a 8.7% en peso, preferiblemente de manera preferible desde 4.2 a 8.2% en peso de 3,5-dimetilheptanol;
 - de 6.0 a 16.0% en peso, preferiblemente desde 7.0 a 15.0% en peso, preferiblemente de manera preferible desde 8.0 a 14.0% en peso de 2,5-dimetilheptanol;
- 45
- de 1.8 a 3.8% en peso, preferiblemente desde 2.0 a 3.6% en peso, preferiblemente de manera preferible desde 2.3 a 3.3% en peso de 2,3-dimetilheptanol;

- de 0.6 a 2.6% en peso, preferiblemente desde 0.8 a 2.4% en peso, preferiblemente de manera preferible desde 1.1 a 2.1% en peso de 3-etil-4-metilhexanol;
 - de 2.0 a 4.0% en peso, preferiblemente desde 2.2 a 3.8% en peso, preferiblemente de manera preferible desde 2.5 a 3.5% en peso de 2-etil-4-metilhexanol;
- 5 • de 0.5 a 6.5% en peso, preferiblemente desde 1.5 a 6% en peso, preferiblemente de manera preferible desde 1.5 a 5.5% en peso de otros alcoholes que tienen 9 átomos de carbono; con la condición de que la totalidad de los componentes mencionados den el 100% en peso.

Decanol

10 El isodecanol, que se usa para la síntesis de los diisodecil ésteres de la fórmula general (II) comprendida en la composición plastificante de la invención, no es un compuesto químico unitario, sino que es una mezcla compleja de decanoles isoméricos con diferentes ramificaciones.

15 Estos se producen generalmente a través de la trimerización de propileno catalizada con níquel o por ácido de Brønsted, por ejemplo, mediante el proceso PolyGas® o el proceso EMOGAS® explicado anteriormente, la subsecuente hidroformilación de la mezcla de isómeros de isononeno resultante por medio de catalizadores homogéneos de rodio o carbonilo de cobalto, preferiblemente por medio de catalizadores de carbonilo de cobalto, y la hidrogenación de la mezcla de isómeros isodecanal resultante, por ejemplo por medio de los catalizadores y procesos mencionados anteriormente en relación con la producción de C₇-C₉-alcoholes (Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry; 5th edition, vol. A1, p. 293, VCH Verlagsgesellschaft GmbH, Weinheim 1985). El isodecanol resultante generalmente tiene un alto grado de ramificación.

20 El 2-propilheptanol utilizado para la síntesis de los di(2-propilheptil) ésteres de la fórmula general (II) comprendida en la composición plastificante de la invención puede ser 2-propilheptanol puro o pueden ser mezclas de isómeros de propilheptanol del tipo formado generalmente durante la producción industrial de 2-propilheptanol y también generalmente se denomina 2-propilheptanol.

25 El 2-propilheptanol puro se puede obtener a través de la condensación aldólica de n-valeraldehído y la subsecuente hidrogenación del 2-propilheptanal resultante, por ejemplo de acuerdo con el documento US-A 2921089. En virtud del proceso de producción, el 2-propilheptanol obtenible comercialmente generalmente comprende, junto con el componente principal 2-propilheptanol, uno o más de los siguientes isómeros de 2-propilheptanol: 2-propil-4-metilhexanol, 2-propil-5-metilhexanol, 2-isopropilheptanol, 2-isopropil-4-metilhexanol, 2-isopropilo -5-metilhexanol, y/o 2-propil-4,4-dimetilpentanol. La presencia de otros isómeros de 2-propilheptanol, por ejemplo 2-etil-2,4-dimetilhexanol, 2-etil-2-metilheptanol y/o 2-etil-2,5-dimetilhexanol, en el 2-propilheptanol es posible, pero debido a que las tasas de formación de los precursores aldehídicos de estos isómeros en la condensación aldólica son bajas, las cantidades de estos presentes en el 2-propilheptanol son solo cantidades traza, si están presentes, y prácticamente no juegan ningún papel en determinar las propiedades plastificantes de los compuestos producidos a partir de estas mezclas de isómeros 2-propilheptanol.

35 Se pueden utilizar diversas fuentes de hidrocarburos como material de partida para la producción de 2-propilheptanol, por ejemplo 1-buteno, 2-buteno, refinado I - una mezcla de alcano/alqueno que se obtiene del corte C₄ de un craqueador después de la eliminación de los alenos, de acetilenos, y de dienos y que también comprende, junto con 1 y 2-buteno, cantidades considerables de isobuteno - o refinado II, que se obtiene del refinado I a través de la eliminación de isobuteno y luego comprende, como componentes de olefinas diferentes a 1- y 2-buteno, solo pequeñas proporciones de isobuteno. Por supuesto, también es posible utilizar mezclas de refinado I y refinado II como materia prima para la producción de 2-propilheptanol. Estas olefinas o mezclas de olefinas se pueden hidroformilar mediante métodos que son convencionales per se con catalizadores de cobalto o rodio, y el 1-buteno aquí proporciona una mezcla de n- e isovaleraldehído, el término isovaleraldehído que designa el compuesto 2-metilbutanal, la relación n/iso de los cuales puede variar dentro de límites relativamente amplios, dependiendo del catalizador usado y de las condiciones de hidroformilación. A modo de ejemplo, cuando se usa un catalizador de rodio homogéneo modificado con trifenilfosfina (Rh/TPP), se forman n- e isovaleraldehído en una relación n/iso que generalmente es de 10: 1 a 20: 1 de 1-buteno, mientras que cuando se usan catalizadores de hidroformilación de rodio modificados con ligandos de fosfito, por ejemplo de acuerdo con el documento US-A 5288918 o WO 05028407, o cuando se usan catalizadores de hidroformilación de rodio modificados con ligandos de fosfoamidita, por ejemplo de acuerdo con el documento WO 0283695, se forma casi n-valeraldehído exclusivamente. Mientras que el sistema catalítico Rh/TPP convierte el 2-buteno solo muy lentamente en la hidroformilación, y la mayor parte del 2-buteno por lo tanto se puede recuperar de la mezcla de hidroformilación, el 2-buteno se hidroformila con éxito con el ligando de fosfito-ligando o fósforo amidita. Los catalizadores de rodio modificados mencionados, siendo el producto principal el n-valeraldehído. Por el contrario, el isobuteno comprendido dentro de la materia prima olefínica se hidroformila a tasas variables en prácticamente todos los sistemas catalíticos a 3-metilbutanal y, en el caso de algunos catalizadores, en menor grado al pivalaldehído.

Los C₅ aldehídos obtenidos de acuerdo con los materiales de partida y los catalizadores utilizados, es decir, n-valeraldehído opcionalmente mezclado con isovaleraldehído, 3-metilbutanal y/o pivalaldehído, se pueden separar, si se desea, completamente o en cierta medida por destilación en los componentes individuales antes de la condensación

aldólica, y aquí de nuevo, por lo tanto, existe la posibilidad de influir y controlar la composición de los isómeros del componente de C₁₀ alcohol de las mezclas de éster usadas en el proceso de la invención. Igualmente, es posible que la mezcla de C₅ aldehído formada durante la hidroformilación se introduzca en la condensación aldólica sin aislamiento previo de isómeros individuales. Si se utiliza n-valeraldehído en la condensación aldólica, que puede llevarse a cabo por medio de un catalizador básico, por ejemplo, una solución acuosa de hidróxido de sodio o de hidróxido de potasio, por ejemplo, por los procesos descritos en el documento EP-A 366089, EE.UU. A 4426524, o US-A 5434313, 2-propilheptanal se produce como único condensado, mientras que si se usa una mezcla de C₅ aldehídos isoméricos, el producto comprende una mezcla de isómeros de los productos de la condensación de homoaldol de moléculas de aldehído idénticas y de la condensación aldólica cruzada de diferentes isómeros de valeraldehído. La condensación aldólica puede, por supuesto, controlarse mediante una reacción dirigida de isómeros individuales de tal manera que se forme un isómero de condensación aldólica individual de forma predominante o total. Los condensados aldólicos relevantes pueden luego hidrogenarse con catalizadores de hidrogenación convencionales, por ejemplo, los mencionados anteriormente para la hidrogenación de aldehídos, para dar los alcoholes correspondientes o mezclas de alcoholes, generalmente después de los anteriores, preferiblemente aislamiento por destilación de la mezcla de reacción y, si se desea, purificación destilativa.

Como se mencionó anteriormente, los compuestos de fórmula general (II) comprendidos en la composición plastificante de la invención pueden haberse esterificado con 2-propilheptanol puro. Sin embargo, la producción de dichos ésteres generalmente utiliza mezclas de 2-propilheptanol con los isómeros de propilheptanol mencionados en los cuales el contenido de 2-propilheptanol es al menos 50% en peso, preferiblemente de 60 a 98% en peso, y particularmente preferiblemente de 80 a 95%. % en peso, en particular de 85 a 95% en peso.

Las mezclas adecuadas de 2-propilheptanol con los isómeros de propilheptanol comprenden a modo de ejemplo aquellas de 60 a 98% en peso de 2-propilheptanol, de 1 a 15% en peso de 2-propil-4-metilhexanol, y de 0,01 a 20 % en peso de 2-propil-5-metilhexanol, y de 0.01 a 24% en peso de 2-isopropilheptanol, donde la suma de las proporciones de los constituyentes individuales no excede el 100% en peso. Es preferible que las proporciones de los constituyentes individuales den un total del 100% en peso.

Otras mezclas adecuadas de 2-propilheptanol con los isómeros de propilheptanol comprenden a modo de ejemplo aquellas de 75 a 95% en peso de 2-propilheptanol, de 2 a 15% en peso de 2-propil-4-metilhexanol, de 1 a 20 % en peso de 2-propil-5-metilhexanol, de 0,1 a 4% en peso de 2-isopropilheptanol, de 0,1 a 2% en peso de 2-isopropil-4-metilhexanol, y de 0,1 a 2% en peso de 2-isopropil-5-metilhexanol, donde la suma de las proporciones de los constituyentes individuales no exceda el 100% en peso. Es preferible que las proporciones de los constituyentes individuales den un total del 100% en peso.

Las mezclas preferidas de 2-propilheptanol con los isómeros de propilheptanol comprenden aquellas con 85 a 95% en peso de 2-propilheptanol, de 5 a 12% en peso de 2-propil-4-metilhexanol y de 0,1 a 2% en peso de 2-propil-5-metilhexanol, y de 0,01 a 1% en peso de 2-isopropilheptanol, donde la suma de las proporciones de los constituyentes individuales no exceda el 100% en peso. Es preferible que las proporciones de los constituyentes individuales den un total del 100% en peso.

Cuando las mezclas de isómeros de 2-propilheptanol mencionadas se usan en lugar de 2-propilheptanol puro para la producción de los compuestos de fórmula general (II), la composición de isómeros de los grupos éster de alquilo y, respectivamente, los grupos de éter de alquilo corresponde en términos prácticos a la composición de las mezclas de isómeros de propilheptanol utilizadas para la esterificación.

Undecanol

Los undecanoles utilizados para la producción de los compuestos de fórmula general (II) comprendidos en la composición plastificante de la invención pueden ser de cadena lineal o ramificada, o pueden estar compuestos de mezclas de undecanoles de cadena lineal y ramificada. Es preferible usar, como componente alcohólico, mezclas de undecanoles ramificados, también denominados isoundecanol.

Se puede obtener un undecanol sustancialmente lineal mediante la hidroformilación de 1-deceno catalizada por rodio o, preferiblemente, cobalto y la subsecuente hidrogenación del n-undecanal resultante. La olefina de partida 1-deceno se produce mediante el proceso SHOP mencionado anteriormente para la producción de 1-octeno.

Para la producción de isoundecanol ramificado, el 1-deceno obtenido en el proceso SHOP se puede someter a isomerización esquelética, por ejemplo mediante tamices moleculares zeolíticos ácidos, como se describe en el documento WO 9823566, con lo cual se forman mezclas de decenos isoméricos, hidroformilación catalizada por rodio o preferiblemente con cobalto de la cual, con la subsecuente hidrogenación de las mezclas de isoundecanal resultantes, da el isoundecanol usado para la producción de los compuestos (II) usados en la invención. La hidroformilación de 1-deceno o de mezclas de isodeceno mediante catálisis con rodio o cobalto se puede lograr como se describió anteriormente en relación con la síntesis de C₇-C₁₀ alcoholes. Consideraciones similares se aplican a la hidrogenación de n-undecanal o de mezclas de isoundecanal para dar n-undecanol y, respectivamente, isoundecanol.

Después de la purificación por destilación del producto de hidrogenación, los alcoholes C₇-C₁₁ alquílicos resultantes o una mezcla de estos se pueden usar como se describe anteriormente para la producción de los compuestos diéster de fórmula general (II) utilizados en la invención.

Dodecanol

- 5 Se puede obtener sustancialmente dodecanol de cadena lineal mediante el proceso Alfol® o el proceso Epal®. Estos procesos incluyen la oxidación e hidrólisis de compuestos de trialkilaluminio de cadena lineal que se construyen por etapas mediante una pluralidad de reacciones de etilación, a partir de trietilaluminio, con el uso de catalizadores Ziegler-Natta. El n-dodecanol deseado se puede obtener a partir de las mezclas resultantes de alcoholes alquílicos sustancialmente de cadena lineal de longitud de cadena variable después de la descarga por destilación de la fracción de alcohol C₁₂ alquílico.

Alternativamente, el n-dodecanol también se puede producir a través de la hidrogenación de ésteres metílicos de ácidos grasos naturales, por ejemplo a partir de aceite de coco.

- 15 El isododecanol ramificado se puede obtener por analogía con los procesos conocidos, por ejemplo descritos en el documento WO 0063151, para la codimerización y/u oligomerización de olefinas con subsecuente hidroformilación e hidrogenación de las mezclas de isoundeceno, como se describe, por ejemplo, en el documento DE-A 4339713. Después de la purificación por destilación del producto de hidrogenación, los isododanos resultantes o mezclas de estos pueden ser utilizado como se describe anteriormente para la producción de los compuestos de diéster de fórmula general (II) utilizados en la invención.

Aplicaciones de plastisol

- 20 Como se describió anteriormente, las buenas propiedades gelificantes de la composición plastificante de la invención lo hacen particularmente adecuado para la producción de plastisoles.

Por lo tanto, la invención proporciona además el uso de una composición plastificante como se define anteriormente como plastificante en un plastisol.

- 25 Los plastisoles se pueden producir a partir de diversos plásticos. En una realización preferida, los plastisoles de la invención son plastisoles de PVC.

La cantidad total de la composición plastificante de la presente invención, como se definió anteriormente, en los plastisoles de PVC está generalmente en el rango de 5 a 300 phr, preferiblemente en el rango de 50 a 200 phr.

- 30 Los plastisoles usualmente se convierten a la forma del producto terminado a temperatura ambiente a través de diversos procesos, tal como el proceso por difusión, impresión por serigrafía, procesos de fundición, por ejemplo, proceso de moldeo por aguanieve o el proceso de rotomoldeo, proceso de recubrimiento por inmersión, proceso de pulverización y similares. La gelificación se realiza mediante calentamiento, con lo que el enfriamiento proporciona un producto homogéneo con una flexibilidad relativamente alta o relativamente baja.

Los plastisoles de PVC son particularmente adecuados para la producción de láminas de PVC, para la producción de cuerpos huecos sin costura y de guantes, y para el uso en el sector textil, por ejemplo. Para recubrimientos textiles.

- 35 Debido a su carácter no aromático, la composición plastificante de la presente invención tiene propiedades beneficiosas de estabilización frente a la luz y la radiación UV. Por lo tanto, los plastisoles de PVC preparados utilizando la composición plastificante de la invención también son particularmente adecuados para la producción de productos de PVC que se utilizan en aplicaciones al aire libre.

- 40 Más específicamente, los plastisoles de PVC preparados utilizando la composición plastificante de la invención, son adecuados para la producción de cuero artificial, cuero artificial automotriz, selladores de cuerpos de automóviles y selladores de costuras, respaldo de alfombras y recubrimientos pesados, cintas transportadoras, artículos de inmersión y revestimientos de inmersión, juguetes, tal como muñecas, pelotas o animales de juguete, modelos anatómicos para educación, pisos, recubrimiento de paredes, textiles (recubiertos), tal como ropa de látex, ropa protectora o ropa de lluvia, tal como chaquetas de lluvia, lonas, por ejemplo, lonas o toldos para camiones, paneles para techos, recubrimientos de bobinas, membranas para techos, selladores para cierres, máscaras de respiración y guantes.

Aplicaciones de composición de moldeo.

- 50 La composición de moldeo de la invención se usa preferiblemente para la producción de piezas moldeadas y láminas. Entre éstas se encuentran, en particular, carcasas de dispositivos eléctricos, por ejemplo, dispositivos de cocina y carcasas de ordenadores; heramental; equipo; tubería; cables; mangueras, por ejemplo, mangueras de plástico, mangueras de agua y mangueras de irrigación, mangueras de goma industriales o mangueras de productos químicos; revestimiento de alambre; perfiles de ventana; perfiles para transportadores, tales como perfiles para transportadores de cinta; componentes de construcción de vehículos, por ejemplo, componentes de la carrocería, amortiguadores de vibraciones para motores; llantas; muebles, por ejemplo sillas, mesas o estanterías; espuma para cojines y colchones;

juntas; láminas compuestas, tales como láminas para vidrio de seguridad laminado, en particular para ventanas de vehículos y/o cristales de ventanas; láminas autoadhesivas; láminas de laminación; grabación de discos; contenedores de embalaje; láminas de cinta adhesiva, o recubrimientos.

5 La composición de moldeo de la invención también es adecuada para la producción de molduras y láminas que entran directamente en contacto con personas o con alimentos. Estos son principalmente productos médicos, productos de higiene, envases para alimentos o bebidas, productos para el sector interior, juguetes y artículos para el cuidado de niños, productos para deportes y ocio, prendas de vestir o fibras para textiles, y similares.

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

El empaque que se puede producir a partir de la composición de moldeo de la invención para alimentos o bebidas es, a modo de ejemplo, láminas de retención de frescura, mangueras para alimentos o bebidas, mangueras para agua potable, recipientes para almacenar o congelar alimentos o bebidas, juntas de tapa, tapas de cierre, corchos de corona, o corchos sintéticos para vino.

15 Los productos que se pueden producir a partir de la composición de moldeo de la invención para el sector interior son, a modo de ejemplo, recubrimientos para el suelo, que pueden ser de estructura homogénea o pueden estar compuestos por una pluralidad de capas, por ejemplo de al menos una capa espumada, por ejemplo, revestimientos para pisos, pisos deportivos o baldosas de vinilo de lujo (LVT), cueros sintéticos, recubrimientos para paredes o empapelados de espuma o sin espuma, en edificios, o pueden ser recubrimientos de cubiertas o consolas en
20 vehículos.

Los juguetes y artículos para el cuidado de los niños que se pueden producir a partir de la composición de moldeo de la invención son, a modo de ejemplo, muñecas, juguetes inflables, tal como pelotas, figuras de juguete, animales de juguete, modelos anatómicos para la educación, arcillas para modelar, ayudas para la natación, fundas para cochecitos, colchonetas para cambiar pañales, calentadores de camas, anillos de dentición o biberones.

25 Los productos deportivos y de ocio que pueden producirse a partir de la composición de moldeo de la invención son, a modo de ejemplo, pelotas de gimnasia u otras pelotas, colchonetas de ejercicios, cojines de asiento, pelotas de masaje y rollos de masaje, zapatos y suelas de zapatos, colchones de aire, o botellas de bebidas.

La ropa que se puede producir a partir de las composiciones de moldeo de la invención es a modo de ejemplo botas de goma.

30 Aplicaciones sin PVC

La presente invención también incluye el uso de la composición plastificante de la invención como y/o en auxiliares seleccionados de : auxiliares de calandrado; auxiliares de reología; composiciones surfactantes, tales como coadyuvantes de flujo y coadyuvantes de formación de película, desespumantes, antiespumantes, agentes humectantes, agentes coalescentes y emulsionantes; lubricantes, tales como aceites lubricantes, grasas lubricantes
35 y pastas lubricantes; inactivadores para reacciones químicas; agentes flemmatizantes; productos farmacéuticos; plastificantes en adhesivos o sellantes; modificadores de impacto, y aditivos antiflujo.

Las figuras descritas a continuación y los ejemplos proporcionan una explicación adicional de la invención. Estas figuras y ejemplos no deben entenderse como una restricción de la invención.

Las siguientes abreviaturas se utilizan en los ejemplos y figuras siguientes:

40 Glutarato significa una mezcla que consiste de los siguientes componentes:

Componentes	Cantidad (% en p/p) ¹⁾
Diciclohexilester del ácido 2-metilglutárico	91.8 ± 2.3
Éster diciclohexiléster del ácido 2-metilsuccínico	5.7 ± 1.0
Monoésteres de ciclohexilo del ácido 2-metilglutárico y otras impurezas	2.5 ± 0.4
1) determinado por análisis GC.	

INB significa isonilbenzoato,

BID significa isodecilbenzoato,

Hexamoll® DINCH® para diisonilciclohexanidicarboxilato,

DINP significa diisonilftalato,

5 phr representa partes en peso por cien partes en peso de polímero,

GC significa cromatografía de gases.

Descripcion de las figuras

Figura 1:

10 Figura 1:

La Figura 1 muestra el comportamiento de gelificación de los plastisoles de PVC con en cada caso una proporción total de 100 phr de composición plastificante de la invención. La viscosidad compleja η^* [Pa s] de los plastisoles se representa como una función de la temperatura [°C]. Para este fin, se utilizaron composiciones plastificantes que comprenden el plastificante comercialmente disponible Hexamoll® DINCH® y diversas cantidades de glutarato de fusión rápida. El comportamiento de gelificación de los plastisoles de PVC que contienen exclusivamente los plastificantes disponibles comercialmente Hexamoll® DINCH® o DINP (Palatinol® N) también se muestra en comparación.

Figura 2:

20 La Figura 2 muestra el comportamiento de gelificación de los plastisoles de PVC que contienen mezclas específicas de Hexamoll® DINCH® con glutarato y los fusores rápidos INB (Vestinol® INB) o IDB (Jayflex® MB 10) disponibles en el mercado. La cantidad de fusor rápido en las composiciones de plastificante se elige de modo que se alcance una temperatura de gelificación de 150 °C. La viscosidad compleja η^* [Pa s] de los plastisoles se representa como una función de la temperatura [°C]. El comportamiento de gelificación de los plastisoles de PVC, que contienen exclusivamente los plastificantes disponibles comercialmente Hexamoll® DINCH® o DINP (Palatinol® N), también se muestra como comparación. La cantidad total de plastificante en los plastisoles es de 100 phr.

Figura 3:

30 La Figura 3 muestra la volatilidad del proceso de los plastisoles de PVC, gelificados a 190 °C durante 2 minutos, que contienen 60 phr de la composición plastificante de acuerdo con la invención, así como de diferentes mezclas de Hexamoll® DINCH® con los fusores rápidos disponibles comercialmente INB (Vestinol® INB) o IDB (Jayflex® MB 10). Se muestra la pérdida de peso de los plastisoles en %. La volatilidad del proceso de los plastisoles de PVC, que contienen exclusivamente los plastificantes disponibles comercialmente Hexamoll® DINCH® o DINP (Palatinol® N), también se muestra en comparación.

Figura 4:

35 La Figura 4 muestra la dureza Shore A de las láminas de PVC que se producen a partir de plastisoles de PVC que contienen 60 phr de la composición plastificante de acuerdo con la invención, así como de diferentes mezclas de Hexamoll® DINCH® con los fusores rápidos disponibles comercialmente INB (Vestinol® INB) o BID (Jayflex® MB 10). La dureza Shore A de las láminas de PVC que se producen a partir de plastisoles de PVC que contienen exclusivamente los plastificantes disponibles comercialmente Hexamoll® DINCH® o DINP (Palatinol® N) también se muestra en comparación. La dureza Shore A de las láminas de PVC se midió de acuerdo con DIN EN ISO 868 de octubre de 2003 utilizando un tiempo de medición de 15 segundos.

Figura 5:

45 La Figura 5 muestra la volatilidad de lámina de las láminas de PVC que se producen a partir de plastisoles de PVC que contienen 60 phr de la composición plastificante de acuerdo con la invención, así como de diferentes mezclas de Hexamoll® DINCH® con los fusores rápidos disponibles comercialmente INB (Vestinol® INB). o BID (Jayflex® MB 10). Se muestra la pérdida de peso de las láminas de PVC en % después de calentar las láminas de PVC durante 24 horas a 130 °C. La volatilidad de las láminas de PVC producidas a partir de plastisoles de PVC que contienen exclusivamente los plastificantes disponibles comercialmente Hexamoll® DINCH® o DINP (Palatinol® N) también se muestra como comparación.

50

Figura 6:

La Figura 6 muestra el alargamiento a la rotura de láminas de PVC que se producen a partir de plastisoles de PVC que contienen 60 phr de la composición plastificante de acuerdo con la invención, así como de diferentes mezclas de Hexamoll® DINCH® con los fusores rápidos disponibles comercialmente INB (Vestinol® INB) o BID (Jayflex® MB 10).

5 Figura 7:

La Figura 7 muestra la estabilidad de almacenamiento de las láminas de PVC que se producen a partir de plastisoles de PVC que contienen 60 phr de la composición plastificante de acuerdo con la invención, así como de diferentes mezclas de Hexamoll® DINCH® con los fusores rápidos INB disponibles comercialmente (Vestinol® INB) o BID (Jayflex® MB 10). Se muestra la pérdida de peso en seco [%] en función del tiempo de almacenamiento [d] a una temperatura de almacenamiento de 70 °C con una humedad relativa del 100%.

Ejemplos

Las siguientes materias primas se utilizan en los ejemplos:

Materia prima	Fabricante
Emulsión homopolimérica de PVC, nombre de la marca Solvin® 367 NC	SolVin SA, Brussels, Bélgica
Emulsión homopolimérica de PVC, nombre de la marca Vinnolit® P 70	Vinnolit GmbH, Ismaning, Alemania
Isononilbenzoato (abbr.: INB), nombre de la marca Vestinol® INB	Evonik, Marl, Alemania
Isodecilbenzoato (abbr.: IDB), nombre de la marca Jayflex® MB 10	Exxonmobil Chemical Bélgica, Antwerpen, Bélgica
Diisononilciclohexanodicarboxilato, nombre de la marca Hexamoll® DINCH®	BASF SE, Ludwigshafen, Alemania
Diisononilftalato (abbr.: DINP), nombre de la marca Palatinol® N	BASF SE, Ludwigshafen, Alemania
Estabilizador Ba-Zn, nombre de la marca Reagens® SLX/781	Reagens S.p.A., Bologna, Italia

l) Ejemplos de producción de los compuestos (I.a) y (I.b) utilizados en la invención:

15 Ejemplo 1.1

Procedimiento para la preparación de mezclas que contienen dicitclohexilester del ácido 2-metilglutárico y dicitclohexilester del ácido 2-etilsuccínico mediante esterificación directa

Se introducen sucesivamente 280 g de ciclohexanol, 210 g de una mezcla que consiste en 88% en peso de ácido 2-metilglutárico y 12% en peso de ácido 2-etilsuccínico, y 2 g de ácido sulfúrico en un reactor de 1 l. La mezcla de reacción se calienta mientras se agita. Durante el calentamiento, el agua se separa por destilación mientras se arrastra una pequeña cantidad de alcoholes ligeros residuales. El medio de reacción se mantiene a 120°C durante 3 horas. Después de calentar durante 3 horas, la temperatura del medio vuelve a la temperatura ambiente. El medio se lava luego con una solución acuosa saturada de NaHCO₃. La fase orgánica comprende el 93% de los diésteres. Posteriormente se destila a 180-190 °C bajo una presión de 20 mmHg para obtener un producto que comprende 97-100% en peso de diésteres.

Este método se puede usar de forma análoga para la preparación de dicitclohexilester del ácido 2-metilglutárico, dicitclohexilester del ácido 2-etilsuccínico y dicitclohexilester del ácido adípico, ya sea como compuestos individuales o en forma de mezclas de los mismos.

II) Pruebas de rendimiento

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

5 Para caracterizar el rendimiento de gelificación de los compuestos (I.a) y (I.b) utilizados de acuerdo con la invención en PVC, se determinó la temperatura de solubilidad de acuerdo con DIN 53408. Cuanto más baja sea la temperatura de solubilidad, mejor será el rendimiento de gelificación de la sustancia respectiva para PVC.

La siguiente tabla lista las temperaturas de solubilidad del fusor rápido utilizado de acuerdo con la invención, glutarato y, a modo de comparación, las temperaturas de solubilidad de los fusores rápidos INB (isononil benzoato) comercialmente disponibles, nombre de la marca Vestinol® INB y IDB, nombre de la marca Jayflex® MB 10, así como del plastificante disponible comercialmente Hexamoll® DINCH® y DINP, nombre de la marca Palatinol® N.

10

Ej.-No.	Sustancia	Temperatura de solubilidad de acuerdo con DIN 53408 [°C]
1	Glutarato	98
V1	Vestinol® INB	128
V2	Jayflex® MB 10	131
V3	Hexamoll® DINCH®	151
V4	Palatinol® N	131

15 Como puede verse en la tabla anterior, los fusores rápidos utilizados de acuerdo con la invención, el glutarato, exhiben una temperatura de solubilidad significativamente menor para el PVC que los dos fusores rápidos disponibles en el mercado Vestinol® INB y Jayflex® MB 10, así como los plastificantes disponibles comercialmente Hexamoll® DINCH® y Palatinol® N.

15

II.b) Determinación del comportamiento de gelificación de los plastisoles de PVC en combinación con las composiciones plastificantes de la invención.

20 Para investigar el comportamiento de gelificación de los plastisoles de PVC basados en las composiciones plastificantes de la invención, los plastisoles de PVC que contienen mezclas del plastificante comercialmente disponible Hexamoll® DINCH® y el glutarato de fusión rápida en diferentes proporciones (cantidad de Hexamoll® DINCH® a glutarato). = 50/50, 70/30 y 72/28) se produjeron de acuerdo con la siguiente formulación:

20

Aditivo	phr
PVC (mezcla de 70 partes en peso de la emulsión homopolimérica de PVC, nombre de la marca Solvin® 367 NC y 30 partes en peso de la emulsión homopolimérica de PVC, nombre de la marca Vinnolit® P 70)	100
Composición plastificante de acuerdo con la invención.	100
Estabilizador Ba-Zn, nombre de la marca Reagens® SLX/781	2

25 Para comparación, también se produjeron plastisoles que comprenden exclusivamente los plastificantes disponibles comercialmente Hexamoll® DINCH® o DINP (Palatinol® N).

25

30 Los plastisoles se produjeron de tal manera que los dos tipos de PVC se pesaron juntos en un vaso de precipitados de PE (polietileno). En un segundo vaso de precipitados de PE, los componentes líquidos se pesaron. Por medio de un disolvente (de Jahnke & Kunkel, IKA-Werk, tipo RE-166 A, velocidad de rotación de 60 a 6000 min⁻¹, diámetro del disco de disolución 40 mm), el PVC se agitó en los componentes líquidos a una velocidad de rotación de 400 min⁻¹. Después de formarse un plastisol, la velocidad de rotación se incrementó a 2500 min⁻¹ y la mezcla se homogeneizó

30

durante 150 s. El plastisol se transfirió del vaso de precipitados de PE a un recipiente de acero, que luego se opuso al vacío total en un desecador para desairear el plastisol. El plastisol preparado de este modo se utilizó para mediciones reológicas. La medición de todos los plastisoles comenzó 30 min después de la homogeneización.

5 Para gelificar un plastisol de PVC líquido y convertirlo de la condición de partículas de PVC dispersadas homogéneamente en plastificante en una matriz de PVC plastificada sólida y homogénea, la energía requerida debe introducirse en forma de calor. Los parámetros disponibles para este propósito durante el procesamiento son la temperatura y el tiempo de residencia. Cuanto más rápida sea la gelificación, más baja se puede seleccionar la temperatura (manteniendo constante el tiempo de residencia) o más baja se puede seleccionar el tiempo de residencia (manteniendo la temperatura constante). En este caso, el indicador de la velocidad de gelificación es la temperatura de solubilidad, es decir, cuanto más baja es esta temperatura, más rápido procede la gelificación del material.

10 La viscosidad se midió con un reómetro Anton Paar MCR101 que se puede calentar para pruebas oscilatorias y rotacionales. Las pruebas de viscosidad oscilatoria se llevaron a cabo utilizando los siguientes parámetros:

Sistema de medición:	Placa paralela, diámetro de 50 mm
amplitud (gamma):	1%
frecuencia:	1 Hz
Anchura de brecha:	1 mm
Temperatura de partida:	20°C
Perfil de temperatura:	20°C - 200°C
Tasa de calentamiento:	10°C/min
número de puntos de medición:	201
duración del punto de medición/tiempo de remojo:	0.09 min

15 La medición se realizó en dos rampas. La primera rampa servía para ajustar la temperatura. A 20 °C, el plastisol se desgarró ligeramente durante 2 minutos a una amplitud constante (gamma = 1%). Con la segunda rampa, comenzó el programa de temperatura. En la medición, se registraron tanto el módulo de almacenamiento como el módulo de pérdida, a partir del cual se evaluó la viscosidad compleja η^* . La temperatura que se correlaciona con el máximo de la viscosidad compleja η^* se considera como la temperatura de gelificación del plastisol.

20 Como muestra claramente la Figura 1, los plastisoles de PVC con la composición plastificante de la invención se gelifican a temperaturas significativamente más bajas que el plastisol de PVC que contiene exclusivamente el plastificante comercialmente disponible Hexamoll® DINCH®. Incluso las composiciones de 72% en peso de Hexamoll® DINCH® y 28% en peso de glutarato llegan a una temperatura de gelificación de 150 °C. La temperatura de gelificación de 150 °C corresponde a la temperatura de gelificación del plastificante disponible comercialmente Palatino® N y es suficiente para muchas aplicaciones de plastisol. Es posible reducir adicionalmente la temperatura de gelificación de los plastisoles al aumentar adicionalmente la proporción del glutarato de fusión rápida en las composiciones plastificantes de acuerdo con la invención.

25 Il.c) Determinación del comportamiento de gelificación de los plastisoles de PVC en combinación con composiciones plastificantes de fusores rápidos disponibles comercialmente en comparación con las composiciones plastificantes de la invención.

30 Para investigar el comportamiento de gelificación de los plastisoles de PVC basados en composiciones plastificantes de fusores rápidos disponibles comercialmente en comparación con las composiciones plastificantes de la invención, primero la proporción de mezcla de los fusores rápidos INB (Vestino® INB) y BID (Jayflex® MB 10) con el plastificante disponible comercialmente, Hexamoll® DINCH®, se determinó de manera análoga al método descrito en II.a), cuya relación de mezcla da como resultado una temperatura de gelificación de 150 °C (correspondiente a la temperatura de gelificación del plastificante comercialmente disponible Palatino® N).

En cuanto a Vestinol® INB, esta proporción de mezcla es del 55% en peso de Vestinol® INB y del 45% en peso de Hexamoll® DINCH®. En cuanto al IDB (Jayflex® MB 10), esta proporción de mezcla es del 67% en peso del IDB (Jayflex® MB 10) y del 33% en peso de Hexamoll® DINCH®.

5 La Figura 2 muestra los gráficos de gelificación de los plastisoles de PVC que contienen composiciones plastificantes de los fusores rápidos INB (Vestinol® INB) y IDB (Jayflex® MB 10) disponibles comercialmente, en comparación con los gráficos de plastisoles de PVC que contienen las composiciones plastificantes de la invención. A modo de comparación, también se muestran los gráficos de gelificación de plastisoles de PVC que contienen exclusivamente los plastificantes disponibles comercialmente Hexamoll® DINCH® y DINP (Palatinol® N).

10 La Figura 2 muestra claramente que en la composición plastificante de la invención una proporción tan baja como 28% en peso del fusor rápido de la invención, es decir, de glutarato, es suficiente para llegar a una temperatura de gelificación de 150 °C (correspondiente a la temperatura de gelificación del plastificante comercialmente disponible Palatinol® N). En contraste con esto, en la composición plastificante basada en los fusores rápidos INB (Vestinol® INB) y IDB (Jayflex® MB 10) disponibles en el mercado, proporciones mucho más altas de 55% en peso de INB y 67% en peso de BID (Jayflex® MB 10), respectivamente, deben alcanzar una temperatura de gelificación de los plastisoles de 150 °C (correspondiente a la temperatura de gelificación del plastificante disponible comercialmente, Palatinol® N).
 15 Por lo tanto, el fusor rápido de la invención, glutarato, exhibe propiedades de gelificación mucho mejores que los fusores rápidos INB (Vestinol® INB) y IDB (Jayflex® MB 10) disponibles en el mercado.

II.d) Determinación de la volatilidad del plastificante durante el procesamiento de las composiciones plastificantes de la invención en comparación con las composiciones plastificantes de fusores rápidos disponibles comercialmente

20 Por volatilidad del plastificante durante el procesamiento se entiende la pérdida de peso del plastificante durante el procesamiento de los plastisoles, y aquí y en lo sucesivo también se denomina volatilidad del proceso.

Como se describe en II.b), plastisoles basados en una composición plastificante de acuerdo con la invención que comprende 28% en peso del glutarato de fusión rápida y 72% en peso del plastificante comercialmente disponible Hexamoll® DINCH®, composiciones plastificantes que comprenden 55% en peso del fusor rápido disponible comercialmente INB (Vestinol® INB) y el 45% en peso del plastificante disponible comercialmente Hexamoll® DINCH®, así como las composiciones plastificantes que comprenden el 67% en peso del fusor rápido disponible comercialmente IDB (Jayflex® MB 10) y el 33% en peso del plastificante comercialmente disponible Hexamoll® DINCH® se produjeron de acuerdo con la siguiente formulación:

Aditivo	phr
PVC (mezcla de 70 partes en peso de la emulsión homopolimérica de PVC, nombre de marca Solvin® 367 NC, y 30 partes en peso de la emulsión homopolimérica de PVC, nombre de marca Vinnolit® P 70)	100
Composición plastificante	60
Estabilizador Ba-Zn, nombre de marca Reagens® SLX/781	2

30 Para comparación, también se produjeron plastisoles que comprenden exclusivamente los plastificantes disponibles comercialmente Hexamoll® DINCH® o DINP (Palatinol® N).

Producción de una lámina precursora.

35 Para investigar las propiedades técnicas de la aplicación, el plastisol líquido tuvo que transformarse en una lámina sólida procesable. Para esto, el plastisol fue pregelificado a baja temperatura.

La gelificación del plastisol se realizó en un horno de Mathis (horno Mathis) con los siguientes ajustes:

• aire de salida:	escotilla completamente abierta
• aire fresco:	Abierta

ES 2 704 245 T3

• aire circulante:	Posición máxima
• aire sobrerrejilla/subrerrejilla:	Posición 1 de aire sobrerrejilla

Procedimiento de producción:

5 Se introdujo un nuevo papel de liberación en el soporte del material del horno Mathis. El horno se precalentó a 140°C. El tiempo de gelificación se fijó en 25 s. La ranura entre el papel y la escobilla de goma se ajustó a 0,1 mm por medio de la plantilla. El medidor se ajustó a 0,1 mm. Luego, la ranura se ajustó a un valor de 0.7 mm de acuerdo con el medidor.

10 El plastisol se aplicó sobre el papel y se alisó con la rasqueta. Posteriormente, se presionó el botón de arranque y el soporte de material se extrajo del horno. Después de 25 s, el soporte de material fue expulsado del horno. El plastisol se gelificó y la lámina emergida se pudo extraer del papel como un todo. La lámina tenía un espesor de aproximadamente 0,5 mm.

Determinación de la volatilidad del plastificante durante el procesado.

15 Para determinar la volatilidad del plastificante durante el procesamiento, se estamparon 3 muestras cuadradas (49 x 49 mm) de cada pre-lámina por medio de un punzón de acero de dureza Shore, se pesaron y posteriormente se gelificaron en el horno Mathis a 190 °C durante 2 minutos. Después del enfriamiento, las muestras se pesaron nuevamente y la pérdida de peso se evaluó en %. Cada vez, las muestras se ubicaron exactamente en la misma posición en el papel de liberación, distribuidas uniformemente a lo largo del ancho del papel.

20 La Figura 3 muestra claramente que la volatilidad del plastificante durante el procesamiento de la composición plastificante de la invención compuesta por 28% en peso de glutarato y 72% en peso de Hexamoll® DINCH® es significativamente menor que la volatilidad del plastificante durante el procesamiento de las composiciones plastificantes compuestas de 55% en peso de INB (Vestinol® INB) y 45% en peso de Hexamoll® DINCH®, así como de 67% en peso de IDB (Jayflex® MB 10) y 33% en peso de Hexamoll® DINCH®. Por lo tanto, las composiciones plastificantes de acuerdo con la invención pierden significativamente menos plastificante durante el procesamiento de los plastisoles correspondientes.

25 No obstante, la volatilidad del proceso de la composición plastificante de la invención compuesta por 28% en peso de glutarato y 72% en peso de Hexamoll® DINCH® es mayor que la volatilidad del proceso de los plastificantes puros Hexamoll® DINCH® y Palatinol® N .

II.e) Determinación de la dureza Shore A de láminas compuestas de plastisoles basados en las composiciones plastificantes de la invención en comparación con láminas compuestas de plastisoles basados en composiciones plastificantes de fusores rápidos disponibles comercialmente

30 La dureza Shore A caracteriza la elasticidad de los artículos de PVC plastificado. Cuanto más baja es la dureza Shore, más elástico es el artículo de PVC.

35 Como se describe en II.c), se estamparon muestras de 49 x 49 mm de cada pre-lámina y se gelificaron análogamente a la determinación de la volatilidad del proceso, tres muestras a la vez a 190 °C durante 2 min. Así, en total, 27 muestras de lámina fueron gelificadas. Las 27 muestras se apilaron una encima de la otra en un marco de moldeo y se presionaron a 195 °C para obtener un bloque de prueba de 10 mm de altura.

Determinación de dureza Shore:

- método: DIN EN ISO 868 de oct. 2003
- utilizando un durómetro digital tipo DD-3 de Hildebrand
- 40 • bloque de prueba de 49 mm x 49 mm x 10 mm (largo x ancho x alto) de 27 muestras de lámina gelificada
- Almacenamiento durante 7 días en una cámara de acondicionamiento a 23 °C y 50% de humedad relativa antes de medir
- tiempo de medición: 15 s
- valor medio tomado de 10 mediciones individuales

La Figura 4 muestra claramente que la dureza Shore A de la lámina de plastisol basada en la composición plastificante de la invención compuesta por 28% en peso de glutarato y 72% en peso de Hexamoll® DINCH® es significativamente menor que la dureza Shore A de la lámina de plastisoles a base de las composiciones plastificantes compuestas de 55% en peso de INB (Vestinol® INB) y 45% en peso de Hexamoll® DINCH®, así como de 67% en peso de BID (Jayflex® MB 10) y 33% en peso de Hexamoll® DINCH®. Por lo tanto, las composiciones plastificantes de acuerdo con la invención permiten una mayor elasticidad de los artículos de PVC.

Además, la dureza Shore A de la lámina del plastisol basada en la composición plastificante de la invención compuesta por 28% en peso de glutarato y 72% en peso de Hexamoll® DINCH® es significativamente menor que la dureza Shore A de la lámina de el plastisol basado en plastificantes puros Hexamoll® DINCH® pero más alto que la dureza Shore A de la lámina del plastisol basado en Palatinol® N. puro.

II.f) Determinación de la volatilidad del plastificante de las láminas de plastisoles basadas en las composiciones plastificantes de la invención en comparación con las láminas de plastisoles basadas en composiciones plastificantes de fusores rápidos disponibles comercialmente

La volatilidad de las láminas en el plastificante caracteriza la volatilidad de un plastificante en artículos de PVC plastificados, confeccionados, y aquí y en lo sucesivo también se denomina volatilidad de la lámina.

Para determinar la volatilidad de la lámina, plastisoles basados en la composición plastificante de acuerdo con la invención que comprenden 28% en peso de glutarato y 72% en peso de Hexamoll® DINCH®, y también plastisoles basados en composiciones plastificantes que comprenden 55% en peso de Los INB (Vestinol® INB) y el 45% en peso de Hexamoll® DINCH®, así como el 67% en peso de BID (Jayflex® MB 10) y el 33% en peso de Hexamoll® DINCH® se produjeron como se describe en II.c). Para comparación, también se prepararon plastisoles que contienen exclusivamente los plastificantes disponibles comercialmente Hexamoll® DINCH® y Palatinol® N, respectivamente. A diferencia del procedimiento descrito anteriormente, los plastisoles se gelificaron inmediatamente en el horno Mathis a 190 °C durante 2 min. Las láminas obtenidas de este modo tenían un espesor de aproximadamente 0,5 mm y se usaron para la determinación de la volatilidad de la lámina.

Determinación de la volatilidad de la lámina a 130 °C durante un período de 24 h:

De los plastisoles, que se habían gelificado a 190 °C durante 2 minutos, se cortaron, perforaron y pesaron cuatro películas individuales de 150 x 100 mm. Las láminas se colocaron luego sobre una estrella giratoria en una cámara de secado de la cabina de secado Heraeus, tipo 5042 E, a una temperatura de 130 °C. En la cámara de secado, el aire se intercambiaba 18 veces por hora, lo que corresponde a un suministro de aire fresco de 800 l/h. Después de 24 h, las láminas se retiraron de la cámara de secado y se pesaron nuevamente. La pérdida de peso se evaluó en % y dio la volatilidad del plastificante de las láminas.

La Figura 5 muestra claramente que la volatilidad de la lámina de la composición plastificante de la invención compuesta por 28% en peso de glutarato y 72% en peso de Hexamoll® DINCH® es significativamente menor que la volatilidad de la lámina de las composiciones plastificantes compuestas de 55%. en peso de INB (Vestinol® INB) y 45% en peso de Hexamoll® DINCH®, así como de 67% en peso de IDB (Jayflex® MB 10) y 33% en peso de Hexamoll® DINCH®. Por lo tanto, las composiciones plastificantes de acuerdo con la invención pierden significativamente menos plastificante de los correspondientes artículos de PVC confeccionados.

Sin embargo, la volatilidad de la composición plastificante de la invención compuesta por 28% en peso de glutarato y 72% en peso de Hexamoll® DINCH® es mayor que la volatilidad de la lámina de los plastificantes puros Hexamoll® DINCH® y Palatinol® N .

II.g) Determinación de las propiedades mecánicas de las láminas compuestas de plastisoles basados en las composiciones plastificantes de la invención en comparación con las láminas compuestas de plastisoles basados en composiciones plastificantes de fusores rápidos disponibles comercialmente

Las propiedades mecánicas de los artículos de PVC plastificado se caracterizaron con respecto al alargamiento a la rotura. Cuanto más alto es el valor, mejores son las propiedades mecánicas de los artículos de PVC plastificado.

Para determinar las propiedades mecánicas, plastisoles basados en la composición plastificante de acuerdo con la invención que comprenden 28% en peso de glutarato y 72% en peso de Hexamoll® DINCH®, y también plastisoles basados en composiciones plastificantes que comprenden 55% en peso de IB. 'NB (Vestinol® INB) y el 45% en peso de Hexamoll® DINCH®, así como el 67% en peso de IDB (Jayflex® MB 10) y el 33% en peso de Hexamoll® DINCH® se produjeron como se describe en II.c). Para comparación, también se prepararon plastisoles que contienen exclusivamente los plastificantes disponibles comercialmente Hexamoll® DINCH® y Palatinol® N, respectivamente. A diferencia del procedimiento descrito anteriormente, los plastisoles se gelificaron inmediatamente en el horno Mathis a 190 °C durante 2 min. Las láminas obtenidas de este modo tenían un espesor de aproximadamente 0,5 mm y se usaron para la determinación de las propiedades mecánicas.

Determinación del alargamiento a la rotura:

- Método de acuerdo con DIN EN ISO 527, partes 1 y 3.
 - utilizando un Zwick, nombre de marca TMZ 2.5 / TH1S
- 5
- Muestra: de acuerdo con DIN EN ISO 527 parte 3, tiras de aluminio estampadas, tipo 2 con una longitud de 150 mm y una anchura de 15 mm
 - número de muestras: 10 muestras por prueba
 - Almacenamiento durante 7 días en atmósfera estándar (23 °C ± 1 °C, 50% de humedad) antes de medir
 - Pinzas lisas convexas, presión de sujeción de 6 bar.
- 10
- Longitud de sujeción: 100 mm.
 - Longitud de medición correspondiente a la longitud de sujeción = 100 mm.
 - Velocidad de prueba: 100 mm / min.

15 La Figura 6 muestra claramente que el alargamiento a la rotura de la lámina del plastisol basado en la composición plastificante de la invención compuesta por 28% en peso de glutarato y 72% en peso de Hexamoll® DINCH® es mayor que el alargamiento a la rotura de las láminas de plastisoles basadas en las composiciones plastificantes compuestas de 55% en peso de INB (Vestinol® INB) y 45% en peso de Hexamoll® DINCH®, así como de 67% en peso de IDB (Jayflex® MB 10) y 33 % en peso de Hexamoll® DINCH®, pero es inferior a los valores de las láminas de los plastisoles a base de plastificantes puros Hexamoll® DINCH® y Palatinol® N, respectivamente.

20 II.h) Determinación de la compatibilidad (permanencia) de láminas compuestas de plastisoles basados en las composiciones plastificantes de la invención en comparación con láminas compuestas de plastisoles basados en composiciones plastificantes de fusores rápidos disponibles comercialmente

La compatibilidad (permanencia) de los plastificantes en los artículos de PVC plastificado caracteriza el grado en que los plastificantes tienden a exudar o evaporarse de los artículos de PVC plastificados durante el uso y, por lo tanto, perjudican la capacidad de servicio de los artículos de PVC.

25 Para determinar la compatibilidad, los plastisoles basados en la composición plastificante de acuerdo con la invención comprenden 28% en peso de glutarato y 72% en peso de Hexamoll® DINCH®, y también plastisoles basados en composiciones plastificantes que comprenden 55% en peso de INB (Vestinol® INB) y el 45% en peso de Hexamoll® DINCH®, así como el 67% en peso de IDB (Jayflex® MB 10) y el 33% en peso de Hexamoll® DINCH® se produjeron como se describe en II.c) . Para comparación, también se prepararon plastisoles que contienen exclusivamente los plastificantes disponibles comercialmente Hexamoll® DINCH® y Palatinol® N, respectivamente. A diferencia del procedimiento descrito anteriormente, los plastisoles se gelificaron inmediatamente en el horno Mathis a 190 °C

30 durante 2 min. Las láminas obtenidas de este modo tenían un espesor de aproximadamente 0,5 mm y se usaron para la determinación de la compatibilidad (permanencia).

Método de prueba:

35 El objetivo de la prueba fue determinar cualitativamente y cuantitativamente la compatibilidad de las formulaciones de PVC plastificado. La prueba se realizó a temperatura elevada (70 °C) y humedad (100% de humedad relativa). Los datos obtenidos fueron evaluados en función del tiempo de almacenamiento.

Muestra:	Para las pruebas estándar, se utilizaron 10 muestras (láminas) cada una con un tamaño de 75 mm x 110 mm x 0,5 mm. Las láminas se perforaron en su lado ancho, se etiquetaron y se pesaron. El etiquetado tenía que ser indeleble y podía hacerse soldando, por ejemplo.
Equipo de prueba:	Gabinete de calentamiento, básculas analíticas, medidor y sensor para la temperatura dentro del gabinete de calentamiento, cubeta de vidrio, estantes de acero inoxidable

ES 2 704 245 T3

Temperatura de prueba:	70°C
Medio de prueba:	Vapor de agua formado a 70 ° C a partir de agua desmineralizada.

Procedimiento:

5 La temperatura dentro del gabinete de calentamiento se fijó a 70 °C. Las láminas se colocaron en una rejilla de acero y se colocaron en un recipiente de vidrio lleno de agua desmineralizada hasta una altura de 5 cm. La cubeta de vidrio se selló herméticamente al vapor de agua con una película de PE y se colocó en el gabinete de calentamiento.

Tiempo de almacenamiento:

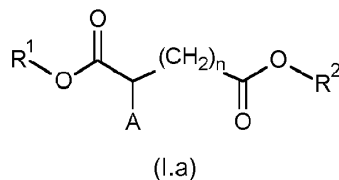
10 Después de 1, 3 y 7 días, se tomaron 2 láminas de cada una (determinación repetida) de la cubeta de vidrio y se aclimataron durante 1 h suspendidas libremente en el aire. Luego, la lámina se limpió con metanol y se pesó (valor húmedo). Posteriormente, la lámina se secó en una cabina de secado (con convección natural) suspendida libremente a 70 °C durante 16 h. Después de sacarla del armario de secado, la lámina se acondicionó durante 1 h suspendida libremente y se pesó nuevamente (valor seco). El resultado se da como media aritmética de los cambios de peso.

15 La Figura 7 muestra muy claramente que el comportamiento de exudación de la composición plastificante de la invención compuesta por 28% en peso de glutarato y 72% en peso de Hexamoll® DINCH® es significativamente mejor que el comportamiento de exudación de las composiciones plastificantes compuestas de 55% en peso de INB (Vestinol® INB) y 45% en peso de Hexamoll® DINCH®, así como de 67% en peso de IDB (Jayflex® MB 10) y 33% en peso de Hexamoll® DINCH® pero ligeramente peor que el comportamiento de exudación de los plastificantes puros Hexamoll® DINCH® y Palatinol® N, respectivamente.

REIVINDICACIONES

1. Una composición plastificante que comprende

a1) uno o más compuestos de la fórmula general (I.a),



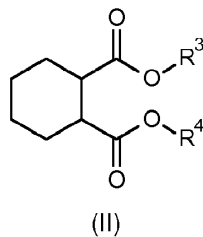
5 en la que

A es metilo o etilo,

n es 1 o 2 y

R¹ y R² se seleccionan independientemente unos de otros de C₅-C₇-cicloalquilo, donde las unidades estructurales cicloalquilo no están sustituidas o pueden estar sustituidas con al menos una unidad estructural C₁-C₁₀-alquilo,

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

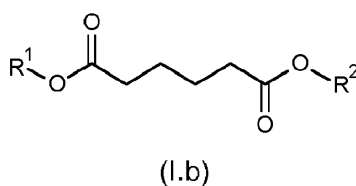


en la que

R³ y R⁴ se seleccionan independientemente unos de otros de unidades estructurales C₇-C₁₂-alquilo ramificadas o no ramificadas.

15 2. La composición plastificante de acuerdo con la reivindicación 1, que comprende adicionalmente

a2) uno o más compuestos de la fórmula general (I.b),



en la que

20 R¹ y R² se seleccionan independientemente unos de otros de C₅-C₇-cicloalquilo, donde las unidades estructurales cicloalquilo no están sustituidas o pueden estar sustituidas con al menos una unidad estructural C₁-C₁₀-alquilo.

3. La composición plastificante de acuerdo con la reivindicación 1 o 2, que comprende, en cada caso con base en el peso total de los compuestos (I.a) y, si están presentes, (I.b),

25 - 70 a 100 % en peso de uno o más compuestos (I.a), en donde A es metilo, n es 2 y R¹ y R² se seleccionan independientemente unos de otros de C₅-C₇-cicloalquilo, donde las unidades estructurales cicloalquilo no están sustituidas o pueden estar sustituidas con al menos una unidad estructural C₁-C₁₀-alquilo, y

- 0 a 30 % en peso de uno o más compuestos (I.a), en donde A es etilo, n es 1 y R¹ y R² se seleccionan independientemente unos de otros de C₅-C₇-cicloalquilo, donde las unidades estructurales cicloalquilo no están sustituidas o pueden estar sustituidas con al menos una unidad estructural C₁-C₁₀-alquilo.

30 4. La composición plastificante de acuerdo con la reivindicación 1 o 2, que comprende, en cada caso con base en el peso total de los compuestos (I.a) y, si están presentes, (I.b),

- 70 a 99 % en peso de uno o más compuestos (I.a), en donde A es metilo, n es 2 y R¹ y R² se seleccionan independientemente unos de otros de C₅-C₇-cicloalquilo, donde las unidades estructurales cicloalquilo no están sustituidas o pueden estar sustituidas con al menos una unidad estructural C₁-C₁₀-alquilo, y
- 5 - 1 a 30 % en peso de uno o más compuestos (I.a), en donde A es etilo, n es 1 y R¹ y R² se seleccionan independientemente unos de otros de C₅-C₇-cicloalquilo, donde las unidades estructurales cicloalquilo no están sustituidas o pueden estar sustituidas con al menos una unidad estructural C₁-C₁₀-alquilo.
- 5. La composición plastificante de acuerdo con las reivindicaciones 1 o 2, que comprende, en cada caso con base en el peso total de los compuestos (I.a) y, si están presentes, (I.b),
 - 70 a 100 % en peso de uno o más compuestos (I.a), en donde A es metilo, n es 2 y R¹ y R² se seleccionan independientemente unos de otros de C₅-C₇-cicloalquilo, donde las unidades estructurales cicloalquilo no están sustituidas o pueden estar sustituidas con al menos una unidad estructural C₁-C₁₀-alquilo, y
 - 0 a 30 % en peso de uno o más compuestos (I.a), en donde A es etilo, n es 1 y R¹ y R² se seleccionan independientemente unos de otros de C₅-C₇-cicloalquilo, donde las unidades estructurales cicloalquilo no están sustituidas o pueden estar sustituidas con al menos una unidad estructural C₁-C₁₀-alquilo, y
- 15 - 0 a 10 % en peso de uno o más compuestos de la fórmula general (I.b).
- 6. La composición plastificante de acuerdo con la reivindicación 1 o 2, que comprende, en cada caso con base en el peso total de los compuestos (I.a) y, si están presentes, (I.b),
 - 70 a 98 % en peso de uno o más compuestos (I.a), en donde A es metilo, n es 2 y R¹ y R² se seleccionan independientemente unos de otros de C₅-C₇-cicloalquilo, donde las unidades estructurales cicloalquilo no están sustituidas o pueden estar sustituidas con al menos una unidad estructural C₁-C₁₀-alquilo, y
 - 1 a 30 % en peso de uno o más compuestos (I.a), en donde A es etilo, n es 1 y R¹ y R² se seleccionan independientemente unos de otros de C₅-C₇-cicloalquilo, donde las unidades estructurales cicloalquilo no están sustituidas o pueden estar sustituidas con al menos una unidad estructural C₁-C₁₀-alquilo, y
 - 1 a 10 % en peso de uno o más compuestos de la fórmula general (I.b).
- 20
- 25 7. La composición plastificante de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, donde R¹ y R² en los compuestos de las fórmulas generales (I.a) y (I.b) son independientemente uno de otro ciclopentilo, ciclohexilo o cicloheptilo.
- 8. La composición plastificante de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en la que tanto R¹ como R² en los compuestos de las fórmulas generales (I.a) y (I.b) son ciclohexilo.
- 30 9. La composición plastificante de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en la que tanto R³ como R⁴ en los compuestos de fórmula general (II) son 2-etilhexilo o ambos son isononilo, o ambos son 2-propilheptilo.
- 10. La composición plastificante de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, donde la composición plastificante comprende al menos un plastificante adicional, que se diferencia de los compuestos (I.a), (I.b) y (II), y que se selecciona de ftalatos de dialquilo, ftalatos de alquil aralquilo, ciclohexano-1,2-dicarboxilatos de dialquilo que difieren de los compuestos (II), ciclohexano-1,3-dicarboxilatos de dialquilo, 1,4-dicarboxilatos de dialquilo, tereftalatos de dialquilo, trimelitados de trialquilo, benzoatos de alquilo, ésteres dibenzoicos de glicoles, ésteres hidroxibenzoicos, ésteres de ácidos monocarboxílicos saturados, ésteres de ácidos monocarboxílicos insaturados, ésteres de ácidos dicarboxílicos saturados que difieren de los compuestos (I.a) y (I.b), ésteres de ácidos dicarboxílicos insaturados, amidas y ésteres de ácidos sulfónicos aromáticos, ésteres alquilsulfónicos, ésteres de glicerol, ésteres de isosorbida,
 - 35 ésteres fosfóricos, triésteres cítricos, derivados de alquilpirrolidona, 2,5-furan-dicarboxilatos de dialquilo, 2,5-tetrahidrofurandicarboxilatos de dialquilo, aceites vegetales epoxidados y monoalquilésteres de ácidos grasos epoxidados, poliésteres hechos de ácidos policarboxílicos alifáticos y/o aromáticos con al menos alcoholes dihidricos.
 - 40
- 11. La composición plastificante de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, donde el contenido de compuestos de las fórmulas generales (I.a) y, si están presentes, (I.b) en la composición plastificante es de 5 a
 - 45 70% en peso, basado en el peso total de los compuestos (I.a), (II) y, si están presentes, (I.b) en la composición plastificante.
- 12. La composición plastificante de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en la que el contenido de compuestos de fórmula general (II) en la composición plastificante es de 30 a 95% en peso, basado en el peso total de los compuestos (I.a), (II) y, si está presente, (I.b) en la composición del plastificante.
- 50 13. La composición plastificante de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, donde la relación en peso de los compuestos de las fórmulas generales (I.a) y, si están presentes, (I.b) a los compuestos de la fórmula general (II) está en el rango de 1: 20 a 2: 1.

14. Una composición de moldeo que comprende al menos una composición polimérica y una composición plastificante como se define en cualquiera de las reivindicaciones 1 a 13.
15. La composición de moldeo de acuerdo con la reivindicación 14, donde el polímero es un polímero termoplástico seleccionado de
- 5 - homo o copolímeros, que comprenden al menos un monómero copolimerizado seleccionado de C₂-C₁₀ monoolefinas, 1,3-butadieno, 2-cloro-1,3-butadieno, ésteres de ácidos C₂-C₁₀ alcanoicos con alcohol vinílico, cloruro de vinilo, cloruro de vinilideno, fluoruro de vinilideno, tetrafluoroetileno, acrilato de glicidilo, metacrilato de glicidilo, acrilatos y metacrilatos de C₁-C₁₀- alcoholes, vinilaromáticos, (met)acrilonitrilo, anhídrido maleico, y ácidos mono- y dicarboxílicos α,β -etilénicamente insaturados,
- 10 - homo- y copolímeros de vinil acetales,
- ésteres de polivinilo,
- policarbonatos,
- poliésteres,
- poliéteres,
- 15 - cetonas de poliéter,
- poliuretanos termoplásticos,
- polisulfuros,
- polisulfonas,
- sulfonas de poliéter,
- 20 - alquil ésteres de celulosa,
y mezclas de los mismos.
16. La composición de moldeo de acuerdo con la reivindicación 15, donde el polímero termoplástico se selecciona de cloruro de polivinilo (PVC), polivinil butiral (PVB), homo- y copolímeros de acetato de vinilo, homo- y copolímeros de estireno, poliacrilatos, poliuretanos termoplásticos (TPU), o polisulfuros.
- 25 17. La composición de moldeo de acuerdo con la reivindicación 15 o 16, donde el polímero termoplástico es cloruro de polivinilo (PVC).
18. La composición de moldeo de acuerdo con la reivindicación 17, donde el contenido de la composición de plastificante en la composición de moldeo es de 5,0 a 300 phr.
- 30 19. La composición de moldeo de acuerdo con la reivindicación 15 o 16, que comprende al menos un polímero termoplástico que difiere del cloruro de polivinilo, donde el contenido de la composición de plastificante en la composición de moldeo es de 0,5 a 300 phr.
20. La composición de moldeo de acuerdo con la reivindicación 14, donde el polímero es un elastómero, preferiblemente seleccionado de cauchos naturales, cauchos sintéticos y mezclas de los mismos.
- 35 21. La composición de moldeo de acuerdo con la reivindicación 20, donde el contenido de la composición de plastificante en la composición de moldeo es de 1,0 a 60 phr.
22. El uso de una composición plastificante como se define en cualquiera de las reivindicaciones 1 a 13 como plastificante para polímeros termoplásticos y elastómeros.
23. El uso de una composición plastificante como se define en cualquiera de las reivindicaciones 1 a 13 como plastificante en un plastisol.
- 40 24. El uso de una composición de moldeo como se define en cualquiera de las reivindicaciones 14 a 21 para la producción de molduras y láminas, por ejemplo, carcasas de dispositivos eléctricos, carcasas de ordenadores, herramientas, tuberías, cables, mangueras, revestimiento de cables, perfiles de ventanas, perfiles para transportadores, componentes de construcción de vehículos, neumáticos, muebles, espumas de cojines y espumas de colchones, lonas, paneles para techos, juntas, láminas compuestas, láminas autoadhesivas, láminas de laminación,
- 45 discos de grabación, cuero sintético, recipientes para envases, láminas de cinta adhesiva, o recubrimientos.

25. El uso de una composición de moldeo como se define en cualquiera de las reivindicaciones 14 a 21 para la producción de molduras y láminas que entran directamente en contacto con personas o con alimentos.

5 26. El uso como se define en la reivindicación 25, donde las molduras y láminas que entran en contacto directamente con personas o alimentos son productos médicos, productos de higiene, envases para alimentos o bebidas, productos para el sector interior, juguetes y artículos para el cuidado de niños. productos de deporte y ocio, prendas de vestir o fibras para textiles.

Fig. 1:

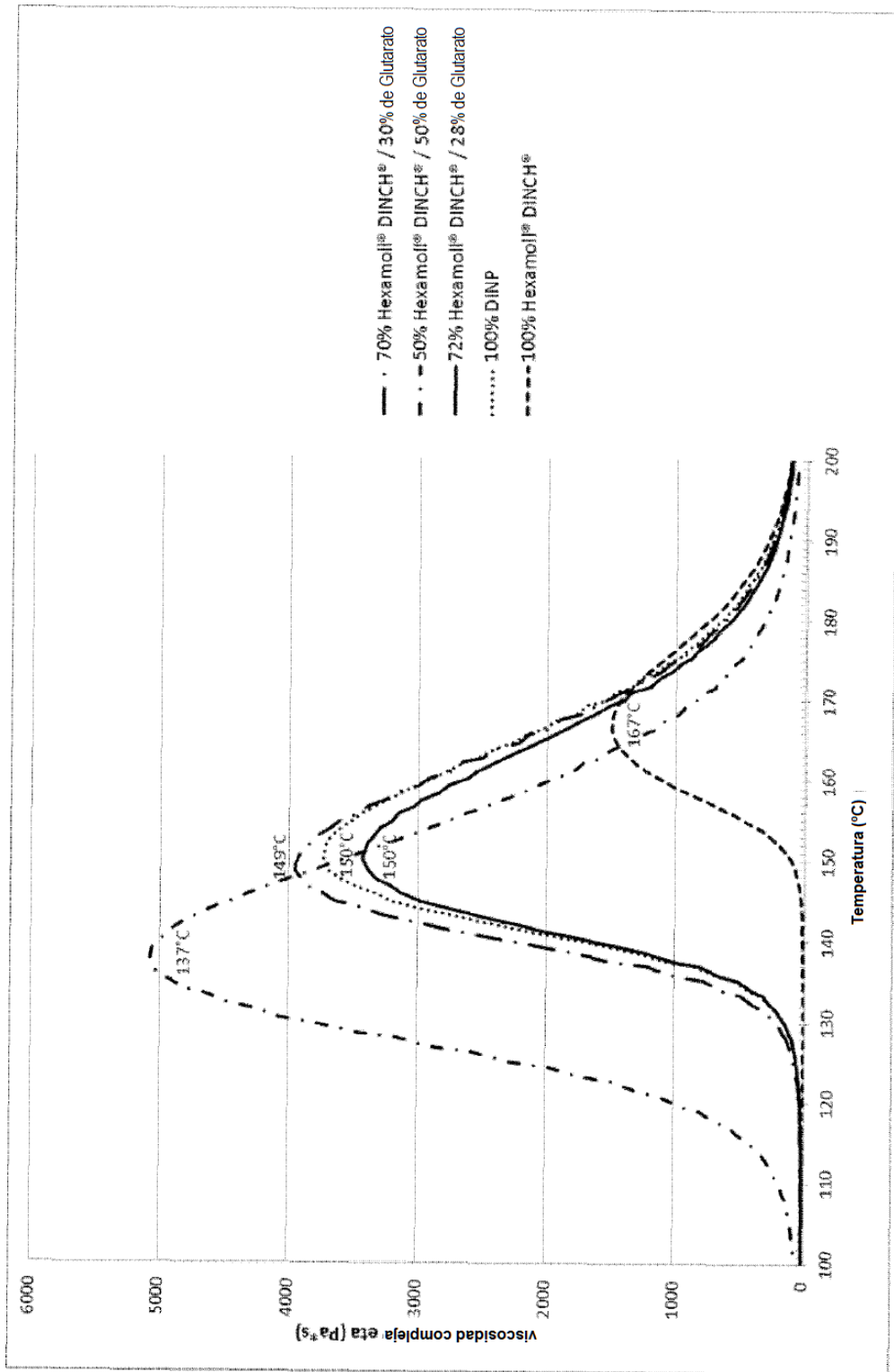


Fig. 2:

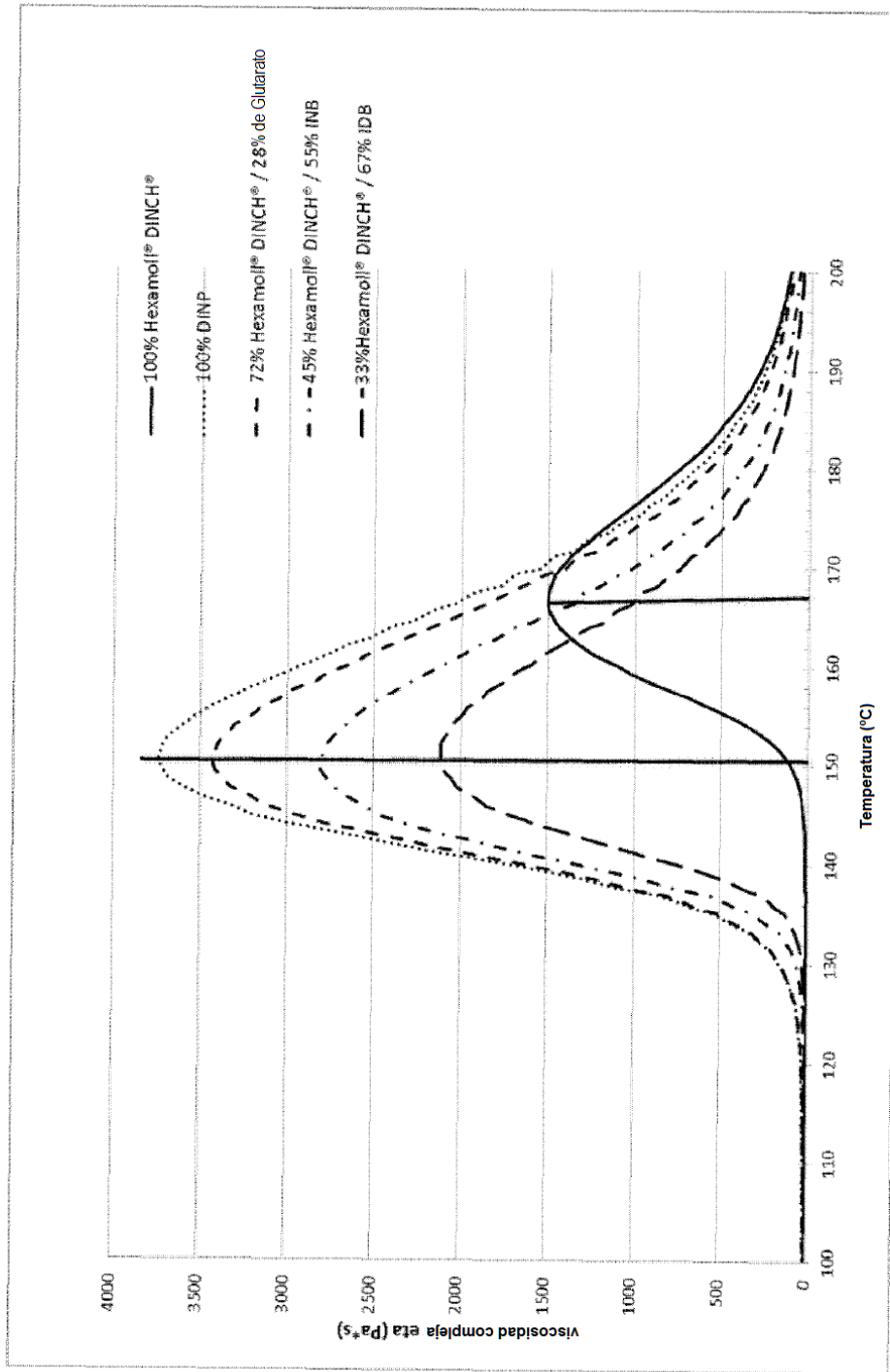


Fig. 3:

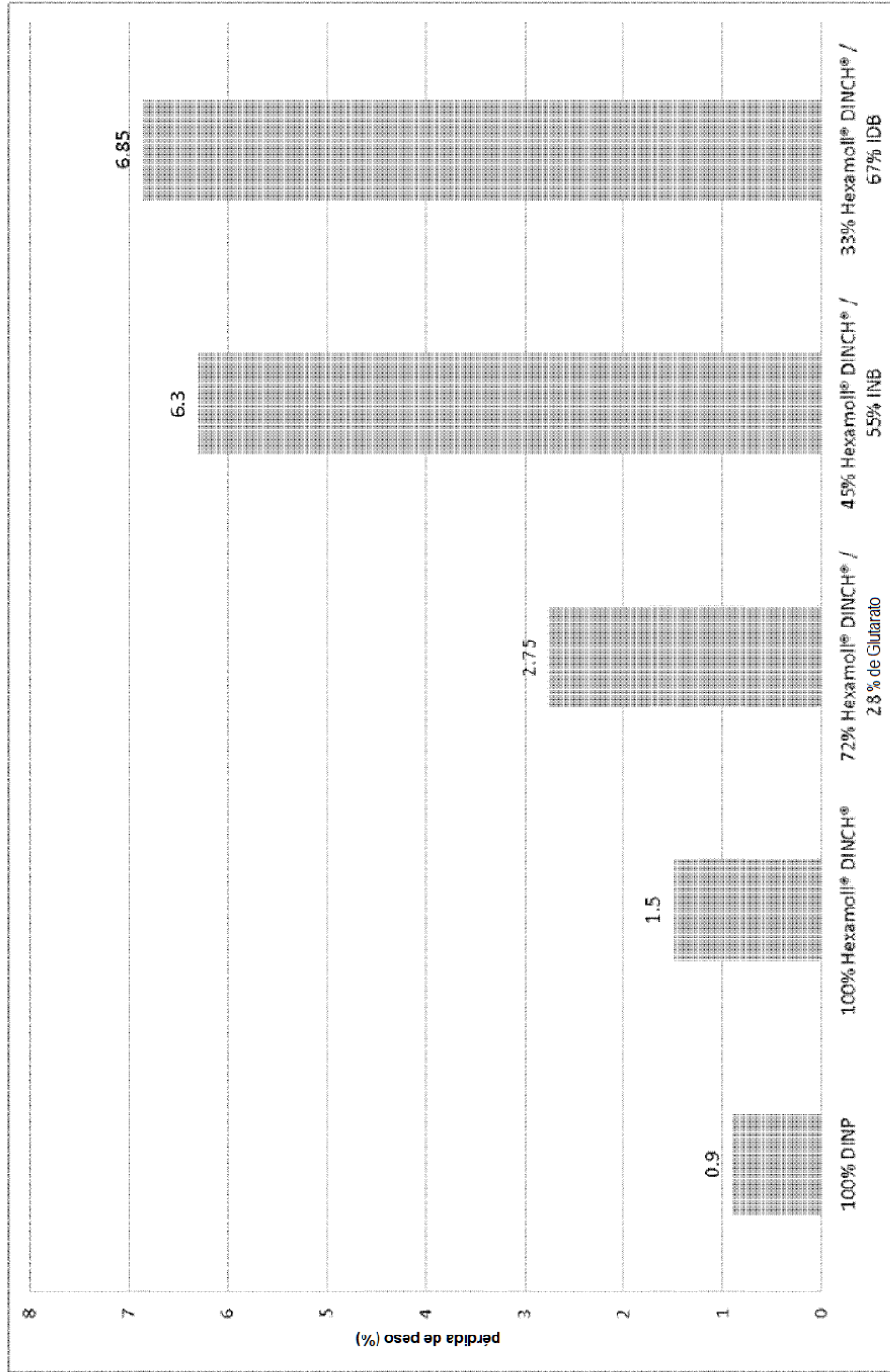


Fig. 4:

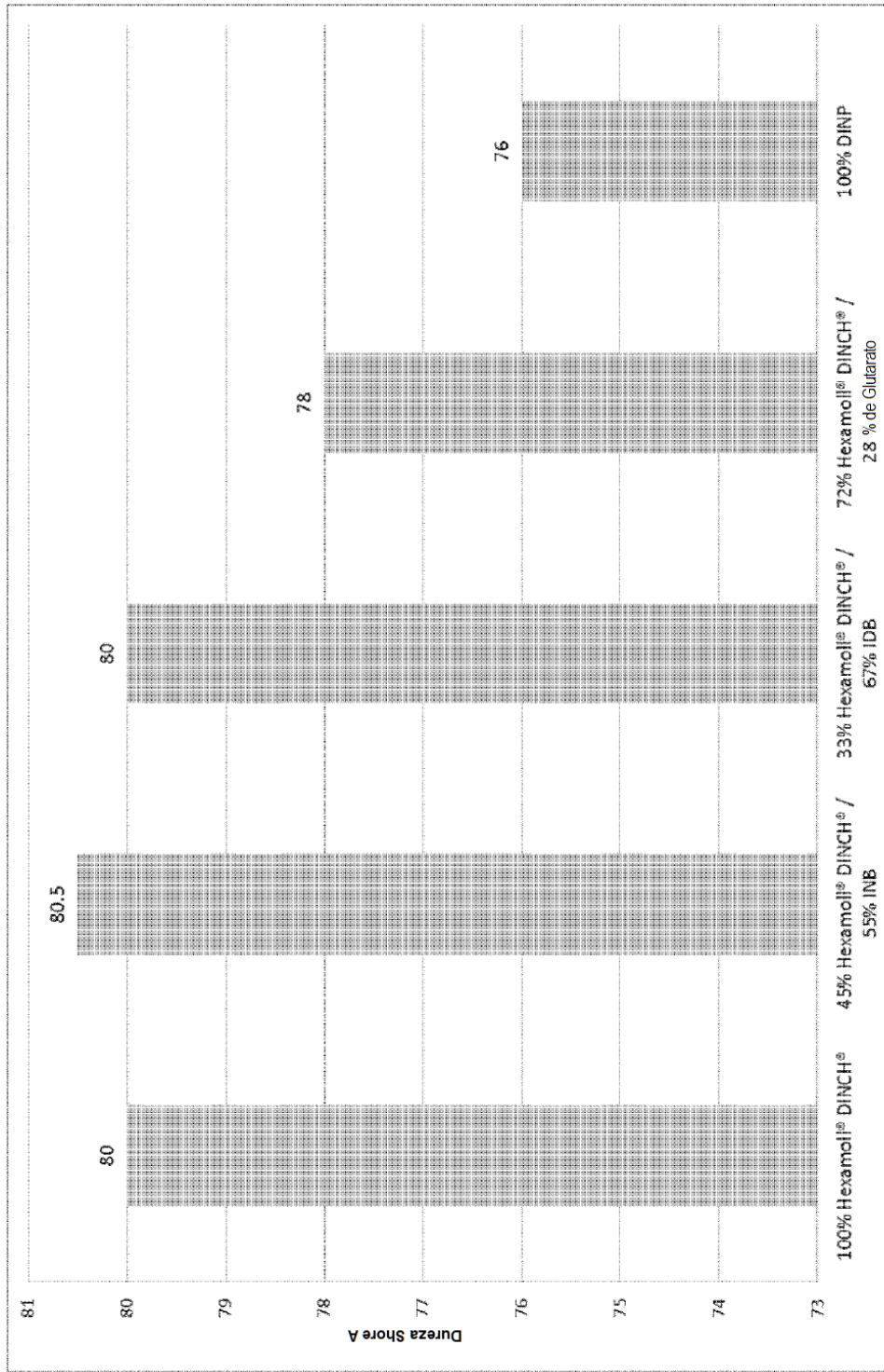


Fig. 5:

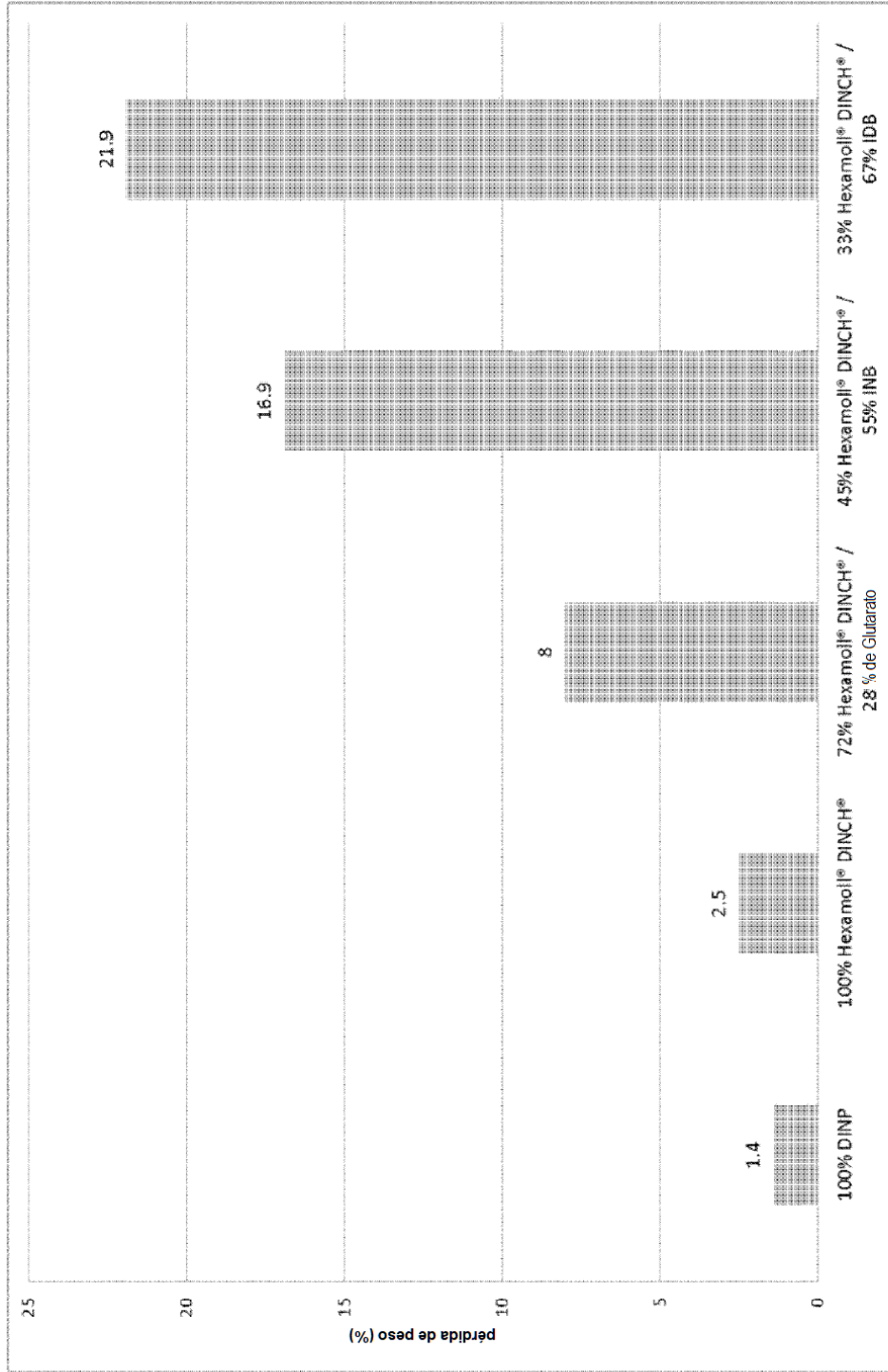


Fig. 6:

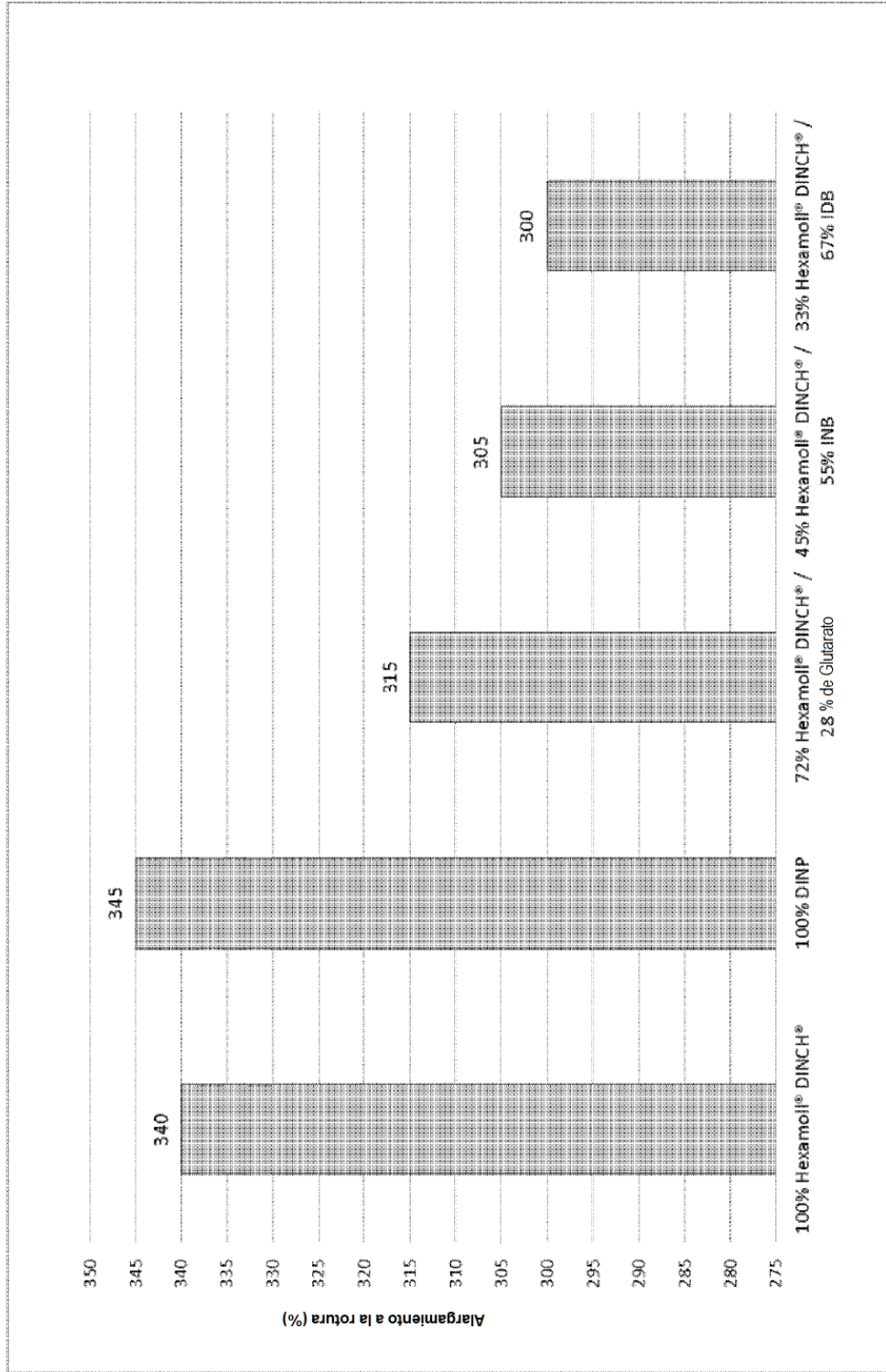


Fig. 7:

