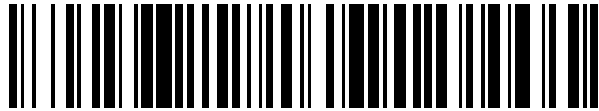


19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 712 641**

51 Int. Cl.:

**C08J 5/18** (2006.01)  
**C08K 5/11** (2006.01)  
**C08L 27/06** (2006.01)  
**C08K 5/00** (2006.01)  
**C08K 5/10** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **18.08.2015 PCT/EP2015/068910**
- 87 Fecha y número de publicación internacional: **25.02.2016 WO16026838**
- 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **18.08.2015 E 15754149 (1)**
- 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **21.11.2018 EP 3183291**

54 Título: **Composición plastificante que contiene ésteres poliméricos de ácidos dicarboxílicos**

30 Prioridad:

**19.08.2014 EP 14181413**  
**04.09.2014 EP 14183613**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:  
**14.05.2019**

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

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

74 Agente/Representante:

**CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel**

**ES 2 712 641 T3**

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

## DESCRIPCIÓN

Composición plastificante que contiene ésteres poliméricos de ácidos dicarboxílicos

Base de la invención

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

Estado de la técnica

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

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

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

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

En el mercado es obtenible una multiplicidad de diferentes compuestos para plastificar PVC y otros plásticos. Debido a su buena compatibilidad con el PVC y sus ventajosas propiedades técnicas de aplicación, en el pasado se usaron como plastificantes frecuentemente diésteres de ácido ftálico con alcoholes de diferente estructura química, como por ejemplo dietilhexilftalato (DEHP), diisonilftalato (DINP) y diisodecilftalato (DIDP).

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

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

35 Una clase de plastificante conocida a partir del estado de la técnica, que puede ser usada como alternativa a los ftalatos, se basa en ácidos ciclohexanopolicarboxílicos, como se describen en el documento WO 99/32427. Contrario a sus análogos aromáticos no hidrogenados, estos compuestos son toxicológicamente inobjetables y pueden ser usados también en ámbitos sensibles de aplicación.

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

45 También los ésteres del ácido adípico encuentran uso como plastificantes, en particular para cloruro de polivinilo. Los representantes más importantes son ésteres de ácido adípico con alcoholes C<sub>8</sub>, C<sub>9</sub> y C<sub>10</sub>, por ejemplo di-(2-etilhexil)-adipato, diisoniladipatos y diisodeciladipatos. Los ésteres mencionados de ácido adípico son usados sobre todo en láminas, perfiles, caucho artificial, cables y conducciones a base de PVC blando, cuando estos productos debieran ser usados a bajas temperaturas.

50 Por ejemplo, el documento DE 2 009 505 describe isononanoles para la preparación de bis-isononilésteres del ácido ftálico o ácido adípico y el uso de estos bis-isononilésteres, como plastificantes para cloruro de polivinilo. Los isononanoles usados para la preparación de bis-isononilésteres, son preparados a partir de 2-etilhexeno de acuerdo con la oxosíntesis mediante reacción de monóxido de carbono y agua, y dado el caso subsiguiente hidrogenación. Los bis-(isononil)ésteres de ácido adípico descritos deberían ser adecuados como plastificantes para cloruro de polivinilo y se distinguen por baja volatilidad, baja viscosidad y buena resistencia al frío de las masas de cloruro de

polivinilo plastificadas con ellos.

El documento US 4 623 748 describe dialquiladipatos, que son preparados mediante esterificación del ácido adípico con alcoholes de cadena larga. Los alcoholes C<sub>9</sub>, C<sub>10</sub> o C<sub>13</sub> usados para la esterificación son obtenidos mediante reacción de oligómeros de propileno o butileno del proceso Dimersol, en presencia de halogenuros/óxidos soportados de tantalio (V) como catalizadores, hasta las correspondientes olefinas C<sub>8</sub>, C<sub>9</sub> o C<sub>12</sub>, que son sometidas a continuación a una hidroformilación. Estos dialquiladipatos deberían distinguirse por altos puntos de inflamación y ser adecuados para el uso como lubricantes.

El documento EP 1 171 413 describe mezclas de diésteres del ácido adípico o de ácido ftálico con isómeros de nonanoles. Los diésteres descritos deberían ser adecuados como plastificantes para cloruro de polivinilo y distinguirse en particular por muy buenas propiedades elásticas en frío de las masas de cloruro de polivinilo plastificadas con ellos.

Aparte de los plastificantes monoméricos encuentran aplicación como plastificantes así mismo diferentes poliésteres. Los plastificantes de poliéster son preparados en general mediante esterificación de alcoholes polivalentes, por ejemplo 1,2-etanodiol, 1,2-propanodiol, 1,3-propanodiol, 1,3-butanodiol, 1,4-butanodiol, 1,5-pentanodiol o 1,6-hexanodiol, con un ácido policarboxílico, como ácido succínico, ácido glutárico, ácido adípico, ácido pimélico, ácido subérico, ácido sebácico o ácido azelaico. De modo opcional pueden cerrar grupos alcohol terminales (para síntesis con exceso de alcohol) con ácidos monocarboxílicos, por ejemplo ácido acético, o grupos ácido terminales (para síntesis con exceso de ácido) con alcoholes monovalentes, como 2-etilhexanol, isononanol, 2-propil-heptanol o isodecanol. Los plastificantes de poliéster son usados sobre todo en la fabricación de láminas, recubrimientos, perfiles, coberturas para pisos y cables a base de PVC blando, cuando se imponen elevados requerimientos sobre la estabilidad a la extracción, entre otros frente a la gasolina, aceites y grasas, la estabilidad contra UV y la volatilidad del plastificante.

El documento US 5 281 647 describe un procedimiento para la preparación de plastificantes de poliéster, en el cual ácidos dicarboxílicos, como ácido sebácico, ácido glutárico, ácido azelaico y/o ácido adípico reaccionan con dioles que tienen fuerte impedimento estérico y pequeñas cantidades de dioles lineales, hasta dar poliésteres, y a continuación los grupos ácido terminales del poliéster forman éster con otro alcohol, así como su uso para la plastificación de caucho y PVC. Concretamente se describe la preparación de un plastificante de poliéster a base de ácido adípico, trimetilpentanodiol y propilenglicol, en el que los grupos ácido terminales forman éster con 2-etilhexanol. Estos poliésteres deberían ser adecuados como plastificante para PVC y caucho y distinguirse por una elevada estabilidad a la extracción frente a los aceites y agua jabonosa.

El documento RO 104 737 describe plastificantes de poliéster a base de ácido adípico y propilenglicol, cuyos grupos ácido terminales forman éster con 2-etilhexanol.

Los poliésteres deberían ser adecuados como plastificantes para PVC y distinguirse en particular por una buena estabilidad al almacenamiento.

El documento EP 1 113 034 describe plastificantes de poliéster, obtenibles mediante reacción de ácidos dicarboxílicos alifáticos, neopentilalcohol, por lo menos otro diol e isómeros de nonanoles, un procedimiento para su preparación y su uso como plastificante. Los poliésteres deberían distinguirse sobre todo por una baja tendencia a la migración, en particular contra copolímeros de acrilonitrilo-butadieno-estireno, poliestireno y polimetilmetacrilato.

Para el ajuste de las propiedades deseadas de plastificante se conoce el uso de mezclas de plastificantes, por ejemplo al menos un plastificante que imparte buenas propiedades termoplásticas, pero no gelifica bien, en combinación con al menos un plastificante, que imparte buenas propiedades de gelificación.

El documento WO 03/029339 divulga composiciones de PVC que contienen ésteres de ácidos ciclohexanopolicarboxílicos así como mezclas de ésteres de ácidos ciclohexanopolicarboxílicos con otros plastificantes. Como otros plastificantes adecuados se mencionan plastificantes de ésteres no poliméricos, como ésteres de ácido tereftálico, ésteres de ácido ftálico, ésteres de ácido isoftálico y ésteres de ácido adípico. Además, se divulgan composiciones de PVC que contienen mezclas de ésteres de ácidos ciclohexanopolicarboxílicos con diferentes plastificantes que tienen rápida gelificación. Como plastificantes adecuados que tienen rápida gelificación se mencionan en particular diferentes benzoatos, ésteres de ácidos sulfónicos aromáticos, citratos así como fosfatos. Los plastificantes de poliéster son mencionados solamente en el marco de una enumeración muy general, si concretar el documento de patente de cualquier otra manera.

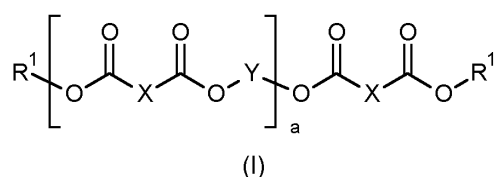
Una desventaja esencial de la mayoría de los plastificantes o composiciones de plastificante descritos anteriormente, que desde el punto de vista toxicológico entran en consideración como alternativas a los ftalatos, consiste sin embargo en que no poseen una compatibilidad suficientemente buena con plásticos, en particular con PVC, es decir exudan en notable extensión durante el uso y conducen con ello a una pérdida parcial de las

propiedades elásticas de los plásticos plastificados fabricados usando estos plastificantes. Esto es válido sobre todo para los plastificantes de poliéster, cuyo uso es indispensable para muchas aplicaciones, en las cuales se imponen elevadas exigencias a la estabilidad a la extracción, entre otros frente a la gasolina, aceites y grasas, la estabilidad contra UV y la volatilidad del plastificante.

- 5 La presente invención basa el objetivo en poner a disposición una composición plastificante toxicológicamente inobjetable, que contiene por lo menos un plastificante de poliéster para polímeros y elastómeros termoplásticos, que exhiba una elevada compatibilidad con el polímero que va a ser plastificado y por ello no tienda en absoluto a la exudación o sólo lo haga en pequeña extensión durante el uso, mediante la cual las propiedades elásticas de los plásticos plastificados fabricados mediante el uso de estos plastificantes también permanezcan por periodos más largos de tiempo.

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

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



en la que

- 15 X representa independientemente uno de otro un grupo alquileo C<sub>2</sub>-C<sub>8</sub> ramificado o no ramificado o un grupo alquenileno C<sub>2</sub>-C<sub>8</sub> ramificado o no ramificado, que contiene al menos un enlace doble,

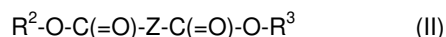
Y representa un grupo alquileo C<sub>2</sub>-C<sub>12</sub> ramificado o no ramificado o un grupo alquenileno C<sub>2</sub>-C<sub>12</sub> ramificado o no ramificado, que contiene al menos un enlace doble,

a representa un número entero de 1 a 100

- 20 y

R<sup>1</sup> son elegidos independientemente uno de otro de entre radicales alquilo C<sub>4</sub>-C<sub>12</sub> ramificados o no ramificados, en los que los grupos X presentes en los compuestos (I) pueden ser iguales o diferentes unos de otros y en los que en el caso en que los compuestos (I) contengan más de un grupo Y, éstos pueden ser iguales o diferentes unos de otros, y

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



en la que

Z representa un grupo alquileo C<sub>2</sub>-C<sub>5</sub> no ramificado o un grupo alquenileno C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub> no ramificado, con un enlace doble y

- 30 R<sup>2</sup> y R<sup>3</sup> son elegidos independientemente uno de otro de entre radicales alquilo C<sub>4</sub>-C<sub>12</sub> ramificados y no ramificados, en la que el contenido de los compuestos de la fórmula general (I) en la composición plastificante de acuerdo con la invención es de 50 a 90 % en peso, referida a la cantidad total de los compuestos (I) y (II) en la composición plastificante.

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

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

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

- 40 Descripción de la invención

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

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

- Las composiciones plastificantes de acuerdo con la invención no tienen en absoluto tendencia a la exudación o la tienen en sólo una baja extensión, durante el uso del producto final. Mediante ello las propiedades elásticas de los plásticos plastificados fabricados mediante uso de estas composiciones plastificantes, permanecen también por mayores períodos de tiempo.

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

- Las composiciones plastificantes de acuerdo con la invención son adecuadas para el uso para la fabricación de artículos moldeados y láminas para ámbitos sensibles de aplicación, como productos para medicina, empaques para alimentos, productos para los espacios interiores, por ejemplo de habitaciones y de automóviles, juguetes, artículos para el cuidado de niños, etc.

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

- Los procedimientos para la fabricación de los compuestos (I) usados de acuerdo con la invención son simples y eficientes. Los compuestos (I) pueden por ello ser preparados sin problema en gran escala técnica.

En el marco de la presente invención, la expresión "alquileo C<sub>2</sub>-C<sub>12</sub>" se refiere a radicales hidrocarburo divalentes con 2 a 12 átomos de carbono. Los radicales hidrocarburo divalentes pueden ser ramificados o no ramificados. Entre ellos se cuentan por ejemplo 1,2-etileno, 1,2-propileno, 1,3-propileno, 1,3-butileno, 1,4-butileno, 2-metil-1,3-propileno, 1,1-dimetil-1,2-etileno, 1,4-pentileno, 1,5-pentileno, 2-metil-1,4-butileno, 2,2-dimetil-1,3-propileno, 1,6-hexileno, 2-metil-1,5-pentileno, 3-metil-1,5-pentileno, 2,3-dimetil-1,4-butileno, 1,7-heptileno, 2-metil-1,6-hexileno, 3-metil-1,6-hexileno, 2-etil-1,5-pentileno, 3-etil-1,5-pentileno, 2,3-dimetil-1,5-pentileno, 2,4-dimetil-1,5-pentileno, 1,8-octileno, 2-metil-1,7-heptileno, 3-metil-1,7-heptileno, 4-metil-1,7-heptileno, 2-etil-1,6-hexileno, 3-etil-1,6-hexileno, 2,3-dimetil-1,6-hexileno, 2,4-dimetil-1,6-hexileno, 1,9-nonileno, 2-metil-1,8-octileno, 3-metil-1,8-octileno, 4-metil-1,8-octileno, 2-etil-1,7-heptileno, 3-etil-1,7-heptileno, 1,10-decileno, 2-metil-1,9-nonileno, 3-metil-1,9-nonileno, 4-metil-1,9-nonileno, 5-metil-1,9-nonileno, 1,11-undecileno, 2-metil-1,10-decileno, 3-metil-1,10-decileno, 5-metil-1,10-decileno, 1,12-dodecileno y similares. Preferiblemente "alquileo C<sub>2</sub>-C<sub>12</sub>" son grupos alquileo C<sub>2</sub>-C<sub>8</sub> ramificados o no ramificados, de modo particular preferiblemente grupos alquileo C<sub>2</sub>-C<sub>5</sub> ramificados o no ramificados en particular son 1,2-propileno, 1,3-propileno, 1,4-butileno y 2,2-dimetil-1,3-propileno.

La expresión "alquileo C<sub>2</sub>-C<sub>12</sub>" comprende en su definición también la expresión "alquileo C<sub>2</sub>-C<sub>8</sub>", "alquileo C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>" y "alquileo C<sub>2</sub>-C<sub>5</sub>".

En el marco de la presente invención, la expresión "alquilenilo C<sub>2</sub>-C<sub>12</sub>" se refiere a radicales hidrocarburo divalentes con 2 a 12 átomos de carbono, que pueden ser ramificados o no ramificados, en los que la cadena principal exhibe al menos un enlace doble. Preferiblemente "alquilenilo C<sub>2</sub>-C<sub>12</sub>" son grupos alquilenilo C<sub>2</sub>-C<sub>8</sub> ramificados y no ramificados con un enlace doble. Entre ellos se cuentan por ejemplo etenileno, propenileno, 1-metil-etenileno, 1-, 2-butenileno, 1-metilpropenileno, 2-metilpropenileno, 1-, 2-, pentenileno, 1-metil-1-butenileno, 1-metil-2-butenileno, 1-, 2-, 3-hexenileno, 1-metil-1-pentenileno, 1-metil-2-pentenileno, 1-metil-3-pentenileno, 1,4-dimetil-1-butenileno, 1,4-dimetil-2-butenileno, 1-, 2-, 3-heptenileno, 1-, 2-, 3-octenileno y similares. De modo particular preferiblemente "alquilenilo C<sub>2</sub>-C<sub>12</sub>" son grupos alquilenilo C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub> ramificados y no ramificados con un enlace doble, en particular grupos alquilenilo C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub> ramificados y no ramificados con un enlace doble.

Los enlaces dobles en los grupos alquilenilo C<sub>2</sub>-C<sub>12</sub> pueden estar presentes independientemente uno de otro en la configuración E como también en la Z o como mezcla de ambas configuraciones.

La expresión "alquilenilo C<sub>2</sub>-C<sub>12</sub>" comprende en su definición también la expresión "alquilenilo C<sub>2</sub>-C<sub>8</sub>" y "alquilenilo C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>".

En el marco de la presente invención, la expresión "alquilo C<sub>4</sub>-C<sub>12</sub>" se refiere a grupos alquilo ramificados o no ramificados con 4 a 12 átomos de carbono. Entre ellos se cuentan n-butilo, isobutilo, sec.-butilo, tert.-butilo, n-pentilo, 2-pentilo, 2-metilbutilo, 3-metilbutilo, 1,2-dimetilpropilo, 1,1-dimetilpropilo, 2,2-dimetilpropilo, 1-etilpropilo, n-hexilo, 1-metilpentilo, 2-metilpentilo, 1-etilbutilo, 2-etilbutilo, n-heptilo, 1-metilhexilo, 2-metilhexilo, 1-etilpentilo, 2-etilpentilo, 1-propilbutilo, 1-etil-2-metilpropilo, n-octilo, isooctilo, 2-etilhexilo, n-nonilo, isononilo, 2-propilhexilo, n-decilo, isodecilo, 2-propilheptilo, n-undecilo, isoundecilo, n-dodecilo, isododecilo y similares. Preferiblemente "alquilo C<sub>4</sub>-C<sub>12</sub>" son grupos alquilo C<sub>7</sub>-C<sub>12</sub> ramificados o no ramificados, en particular grupos alquilo C<sub>8</sub>-C<sub>10</sub> ramificados o no ramificados.

La expresión "alquilo C<sub>4</sub>-C<sub>12</sub>" comprende en su definición también la expresión "alquilo C<sub>7</sub>-C<sub>12</sub>" y "alquilo C<sub>8</sub>-C<sub>10</sub>".

Preferiblemente X en la fórmula general (I) representa independientemente uno de otro un grupo alquileo C<sub>2</sub>-C<sub>8</sub> ramificado o no ramificado, de modo particular preferiblemente representa un grupo alquileo C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub> ramificado o no ramificado. En particular X en la fórmula general (I) representa independientemente uno de otro un grupo alquileo C<sub>2</sub>-C<sub>5</sub> no ramificado (= (CH<sub>2</sub>)<sub>k</sub> con k = 2, 3, 4, o 5), especialmente representa 1,3-propileno y 1,4-butileno.

Preferiblemente Y en la fórmula general (I) representa un grupo alquileo C<sub>2</sub>-C<sub>12</sub> ramificado o no ramificado, de modo particular preferiblemente representa un grupo alquileo C<sub>2</sub>-C<sub>5</sub> ramificado o no ramificado. En particular Y en la fórmula general (I) representa un grupo alquileo C<sub>3</sub>-C<sub>5</sub> ramificado o no ramificado, en especial representa 1,2-propileno, 1,3-propileno y 1,4-butileno y 2,2-dimetil-1,3-propileno.

Preferiblemente los radicales R<sup>1</sup> en la fórmula general (I) representan independientemente uno de otro alquilo C<sub>8</sub>-C<sub>10</sub>, por ejemplo representan n-octilo, iso-octilo, 2-etilohexilo, n-nonilo, isononilo, 2-propilohexilo, n-decilo, isodecilo o 2-propiloheptilo. De modo particular preferiblemente los radicales R<sup>1</sup> en la fórmula general (I) representan ambos n-octilo, representan ambos isononilo o representan ambos 2-propiloheptilo.

Preferiblemente los grupos X presentes en los compuestos (I) son iguales.

En caso que los compuestos (I) contengan más de un grupo Y, en una primera variante preferida, estos son iguales.

En caso que los compuestos (I) contengan más de un grupo Y, en una segunda variante estos son diferentes uno de otro.

En una primera variante preferida de modo particular, los grupos X presentes en los compuestos (I) son iguales, en la que los compuestos (I) contienen más de un grupo Y, que son diferentes uno de otro.

En otra variante preferida de modo particular los grupos X presentes en los compuestos (I) son iguales, en la que los compuestos (I) contienen más de un grupo Y, que así mismo son iguales.

Preferiblemente, a en los compuestos de la fórmula general (I) representa un número entero de 1 a 70, de modo particular preferiblemente representa un número entero de 2 a 50, en particular representa un número entero de 5 a 40.

Debido a su carácter polimérico, los compuestos de la fórmula general (I) usados en las composiciones plastificantes de acuerdo con la invención, no son compuestos únicos, sino mezclas de diferentes compuestos. Por un lado, los compuestos (I) exhiben diferentes longitudes de cadena, es decir se caracterizan por un promedio de masa molar. Por otro lado, ambos radicales R<sup>1</sup> así como los grupos X e Y presentes en las unidades de repetición pueden ser diferentes. Además, los radicales R<sup>1</sup> pueden ser mezclas de isómeros, como se define a continuación.

Los plastificantes de poliéster de la fórmula general (I) presentes en las composiciones plastificantes de acuerdo con la invención exhiben en general un promedio ponderado de masa molar en el intervalo de 500 a 15000, preferiblemente en el intervalo de 2000 a 10000, de modo particular preferiblemente en el intervalo de 3000 a 8000. El promedio ponderado de masa molar es determinado por regla general mediante cromatografía de permeación en gel (GPC) en tetrahidrofurano contra estándares de poliestireno.

Los plastificantes de poliéster de la fórmula general (I) presentes en las composiciones plastificantes de acuerdo con la invención poseen en general una densidad a 20 °C de acuerdo con DIN 51757 en el intervalo de 1,000 a 1,200 g/cm<sup>3</sup>, preferiblemente en el intervalo de 1,010 a 1,170 g/cm<sup>3</sup>, de modo particular preferiblemente en el intervalo de 1,020 a 1,150 g/cm<sup>3</sup>.

Los plastificantes de poliéster de la fórmula general (I) presentes en las composiciones plastificantes de acuerdo con la invención poseen en general una viscosidad a 20 °C de acuerdo con DIN EN ISO 3219 en el intervalo de 1000 a 20000 mPa\*s, preferiblemente en el intervalo de 1200 a 15000 mPa\*s, de modo particular preferiblemente en el intervalo de 1500 a 14000 mPa\*s. Para la determinación de la viscosidad dinámica de acuerdo con DIN EN ISO 3219 se aplica una pequeña muestra del plastificante polimérico en cuestión con ayuda de una pipeta desechable, sobre el estator de la unidad rotor-estator, consistente en una unidad de medición de placa-cono con diámetro de 25 mm, de un reómetro adecuado. A continuación se determina la viscosidad dinámica mediante una medición de rotación a 20 °C y 128 rpm.

Los plastificantes de poliéster de la fórmula general (I) presentes en las composiciones plastificantes de acuerdo con la invención poseen en general un índice de refracción n<sub>D20</sub> de acuerdo con DIN 51423 en el intervalo de 1,440 a 1,485, preferiblemente en el intervalo de 1,450 a 1,480, de modo particular preferiblemente en el intervalo de 1,460 a 1,475.

En los compuestos de la fórmula general (II) Z representa un grupo alquileo C<sub>2</sub>-C<sub>5</sub> no ramificado o un grupo alquenileno C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub> no ramificado con un enlace doble.

Preferiblemente Z en los compuestos de la fórmula general (II) representa un grupo alquileo C<sub>2</sub>-C<sub>5</sub> no ramificado, en particular representa 1,3-propileno y 1,4-butileno.

5 Preferiblemente en los compuestos de la fórmula general (II) los radicales R<sup>2</sup> y R<sup>3</sup> representan independientemente uno de otro alquilo C<sub>8</sub>-C<sub>12</sub>, por ejemplo representan n-octilo, n-nonilo, isononilo, 2-etilhexilo, isodecilo, 2-propilheptilo, n-undecilo o isoundecilo. De modo particular preferiblemente, los radicales R<sup>2</sup> y R<sup>3</sup> en los compuestos de la fórmula general (II) representan independientemente uno de otro alquilo C<sub>8</sub>-C<sub>10</sub>.

10 En otra forma preferida de realización, en los compuestos de la fórmula general (II), los radicales R<sup>2</sup> y R<sup>3</sup> son iguales.

En particular en los compuestos de la fórmula general (II), los radicales R<sup>2</sup> y R<sup>3</sup> representan ambos 2-etilhexilo, ambos representan isononilo o ambos representan 2-propilheptilo.

Son compuestos de la fórmula general (II) preferidos de modo especial di-(2-etilhexil)-adipato, di-(isononil)-adipato y di-(2-propilheptil)-adipato.

15 En una forma preferida de realización de la presente invención, en los compuestos de las fórmulas generales (I) y (II)

X representa un grupo alquileo C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub> ramificado o no ramificado,

Y representa independientemente uno de otro un grupo alquileo C<sub>2</sub>-C<sub>5</sub> ramificado o no ramificado,

Z representa un grupo alquileo C<sub>2</sub>-C<sub>5</sub> no ramificado,

20 a representa un número entero de 5 a 40,

R<sup>1</sup> representa independientemente uno de otro un grupo alquilo C<sub>8</sub>-C<sub>10</sub> y

R<sup>2</sup> y R<sup>3</sup> representan ambos un grupo alquilo C<sub>8</sub>-C<sub>12</sub>,

en los que los grupos X presentes en los compuestos (I) son iguales.

25 En una forma de realización de la presente invención preferida de modo particular, en los compuestos de las fórmulas generales (I) y (II)

X representa un grupo alquileo C<sub>2</sub>-C<sub>5</sub> no ramificado,

Y representa independientemente uno de otro un grupo alquileo C<sub>3</sub>-C<sub>5</sub> ramificado o no ramificado,

Z representa 1,3-propileno y 1,4-butileno,

a representa un número entero de 5 a 40,

30 R<sup>1</sup> representan ambos n-octilo, representan ambos isononilo o representan ambos 2-propilheptilo y

R<sup>2</sup> y R<sup>3</sup> representan ambos 2-etilhexilo, representan ambos isononilo o representan ambos 2-propilheptilo,

en los que los grupos X presentes en los compuestos (I) son iguales.

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

40 El plastificante adicional diferente de los compuestos (I) y (II) es elegido de entre alquilaralquilésteres de ácido ftálico, ésteres de ácido 1,2-ciclohexano-dicarboxílico, ésteres de ácido 1,3-ciclohexanodicarboxílico, ésteres de ácido 1,4-ciclohexanodicarboxílico, trialquilésteres de ácido trimelítico, alquilésteres de ácido benzoico, ésteres de ácido dibenzoico de glicoles, ésteres de ácido hidroxibenzoico, ésteres de ácidos monocarboxílicos saturados, ésteres de ácidos monocarboxílicos insaturados, ésteres de ácidos dicarboxílicos saturados diferentes de los compuestos (II), ésteres de ácidos dicarboxílicos insaturados diferentes de los compuestos (II), amidas y ésteres de

5 ácidos sulfónicos aromáticos, ésteres de ácido alquilsulfónico, ésteres de glicerina, ésteres de isosorbida, ésteres de ácido fosfórico, triésteres de ácido cítrico, derivados de alquilpirrolidona, ésteres de ácido 2,5-furanodicarboxílico, ésteres de ácido 2,5-tetrahidrofuranodicarboxílico, aceites vegetales epoxidados y monoalquilésteres de ácidos grasos epoxidados, poliésteres diferentes de los compuestos (I), de ácidos policarboxílicos alifáticos y/o aromáticos con alcoholes al menos divalentes.

Un alquilaralquiléster de ácido ftálico adecuado es por ejemplo bencilbutilftalato. Los dialquilésteres de ácido ciclohexano-1,2-dicarboxílico adecuados exhiben independientemente uno de otro 4 a 13 átomos de C, preferiblemente 8 a 13 átomos de C, en las cadenas alquilo. Un dialquiléster de ácido ciclohexano-1,2-dicarboxílico adecuado es por ejemplo diisononilciclohexano-1,2-dicarboxilato. Los ésteres de ácido ciclohexano-1,3-dicarboxílico adecuados exhiben independientemente uno de otro 4 a 13 átomos de C, preferiblemente 8 a 13 átomos de C, en las cadenas alquilo. Los ésteres de ácido ciclohexano-1,4-dicarboxílico adecuados exhiben independientemente uno de otro en cada caso 4 a 13 átomos de C, en particular 8 a 11 átomos de C, en las cadenas alquilo. Un éster de ácido ciclohexano-1,4-dicarboxílico adecuado es por ejemplo di-(2-etilhexil)-ciclohexano-1,4-dicarboxilato. Los trialquilésteres adecuados de ácido trimelítico exhiben en la cadena alquilo preferiblemente independientemente uno de otro en cada caso 4 a 13 átomos de C, en particular 7 a 11 átomos de C. Los alquilésteres adecuados de ácido benzoico exhiben en la cadena alquilo preferiblemente independientemente uno de otro en cada caso 7 a 13 átomos de C, en particular 9 a 13 átomos de C. Son alquilésteres adecuados de ácido benzoico por ejemplo isononilbenzoato, isodecylbenzoato o 2-propilheptilbenzoato. Los ésteres adecuados de ácido dibenzoico con glicoles son dietilenglicoldibenzoato, dipropilenglicoldibenzoato, tripropilenglicoldibenzoato y dibutilenglicoldibenzoato. Son ésteres adecuados de ácidos monocarboxílicos saturados por ejemplo ésteres de ácido acético, ácido butírico, ácido valérico o ácido láctico. Son ésteres adecuados de ácidos monocarboxílicos insaturados por ejemplo ésteres de ácido acrílico. Los ésteres adecuados de ácidos dicarboxílicos saturados, diferentes de los compuestos (II) son por ejemplo ésteres de ácido málico o ácido tartárico. Los ésteres adecuados de ácidos alquilsulfónicos exhiben preferiblemente un radical alquilo con 8 a 22 átomos de C. Entre ellos se cuentan por ejemplo fenil- o cresiléster del ácido pentadecilsulfónico. Son ésteres adecuados de isosorbida los ésteres de isosorbida, que están esterificados preferiblemente con ácidos carboxílicos C<sub>8</sub>-C<sub>13</sub>. Son ésteres adecuados de ácido fosfórico tri-2-etilhexilfosfato, trioctilfosfato, trifenilfosfato, isodecildifenilfosfato, bis-(2-etilhexil)fenil-fosfato y 2-etilhexildifenil-fosfato. En los triésteres de ácido cítrico los grupos OH pueden estar presentes en forma libre o carboxilada, preferiblemente acetilada. Los radicales alquilo de los triésteres acetilados de ácido cítrico exhiben preferiblemente independientemente uno de otro 4 a 8 átomos de C, en particular 6 a 8 átomos de C. Son adecuados los derivados de alquilpirrolidona con radicales alquilo de 4 a 18 átomos de C. Los dialquilésteres adecuados de ácido 2,5-furanodicarboxílico exhiben en la cadena alquilo independientemente uno de otro en cada caso 7 a 13 átomos de C, preferiblemente 8 a 12 átomos de C. Los dialquilésteres adecuados de ácido 2,5-tetrahidrofuranodicarboxílico exhiben en la cadena alquilo independientemente uno de otro en cada caso 7 a 13 átomos de C, preferiblemente 8 a 12 átomos de C. Un aceite vegetal epoxidado adecuado es por ejemplo aceite de soja epoxidado, obtenible por ejemplo de la compañía Galata-Chemicals, Lampertheim, Alemania. Son adecuados también monoalquilésteres epoxidados de ácidos grasos, obtenibles por ejemplo bajo el nombre comercial reFlex<sup>MR</sup> de la compañía PolyOne, EEUU.

40 En todos los casos mencionados anteriormente, los radicales alquilo pueden ser en cada caso lineales o ramificados y en cada caso iguales o diferentes. Se hace referencia a las realizaciones generales hechas al principio, respecto a radicales alquilo adecuados y preferidos.

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

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

50 El contenido de los compuestos de la fórmula general (I) en la composición plastificante de acuerdo con la invención es de 50 a 99 % en peso, referido a la cantidad total de los compuestos (I) y (II) en la composición plastificante.

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

55 En la composición plastificante de acuerdo con la invención la relación en peso entre compuestos de la fórmula general (II) y compuestos de la fórmula general (I) está preferiblemente en el intervalo de 1:10 a 1:1.



Masas para moldeo

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

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

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

10 - homo- o copolímeros, que contienen en forma de copolímero al menos un monómero que es elegido de entre monoolefinas C<sub>2</sub>-C<sub>10</sub>, como por ejemplo etileno o propileno, 1,3-butadieno, 2-cloro-1,3-butadieno, vinilalcohol y sus alquil C<sub>2</sub>-C<sub>10</sub> ésteres, cloruro de vinilo, cloruro de vinilideno, fluoruro de vinilideno, tetrafluoretileno, glicidilacrilato, glicidilmetacrilato, acrilatos y metacrilatos con componentes de alcohol de alcoholes C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub> ramificados y no ramificados, compuestos vinilaromáticos como por ejemplo estireno, (met)acrilonitrilo, ácidos mono- y dicarboxílicos con insaturación  $\alpha,\beta$  etilénica, y anhídrido maleico;

- homo- y copolímeros de vinilacetales;

15 - polivinilésteres;

- policarbonatos (PC);

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

- poliéteres;

20 - polietercetonas;

- poliuretanos termoplásticos (TPU);

- polisulfuros;

- polisulfonas;

y mezclas de ellos.

25 Son de mencionar por ejemplo poliacrilatos con radicales alcohol iguales o diferentes, del grupo de los alcoholes C<sub>4</sub>-C<sub>8</sub>, en particular del butanol, hexanol, octanol y 2-etilhexanol, polimetilmetacrilato (PMMA), copolímeros de metilmetacrilato-butilacrilato, copolímeros de acrilonitrilo-butadieno-estireno (ABS), copolímeros de etileno-propileno, copolímeros de etileno-propileno-dieno (EPDM), poliestireno (PS), copolímeros de estireno-acrilonitrilo (SAN), acrilonitrilo-estireno-acrilato (ASA), copolímeros de estireno-butadieno-metilmetacrilato (SBMMA),  
30 copolímeros de estireno-anhídrido maleico, copolímeros de estireno-ácido metacrílico (SMA), polioximetileno (POM), polivinilalcohol (PVAL), polivinilacetato (PVA), polivinilbutiral (PVB), policaprolactona (PCL), ácido polihidroxibutírico (PHB), ácido polihidroxivaleriánico (PHV), ácido poliláctico (PLA), etilcelulosa (EC), acetato de celulosa (CA), propionato de celulosa (CP) o acetato/butirato de celulosa (CAB).

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

40 Dependiendo de cuál polímero termoplástico o mezcla de polímeros termoplásticos esté presente en las masas para moldeo, se requieren diferentes cantidades de plastificante para alcanzar las propiedades termoplásticas deseadas. Estas pueden ser determinadas mediante pocos ensayos rutinarios. Si el al menos un polímero termoplástico presente en las masas para moldeo de acuerdo con la invención no es PVC, el contenido de la composición plastificante de acuerdo con la invención en la masa para moldeo es por regla general de 0,5 a 300 phr (partes por ciento de resina = partes en peso por 100 partes en peso de polímero), preferiblemente 1,0 a 130 phr, de modo particular preferiblemente 2,0 a 100 phr.

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

El cloruro de polivinilo es obtenido mediante homopolimerización de cloruro de vinilo. El cloruro de polivinilo (PVC) usado de acuerdo con la invención puede por ejemplo ser fabricado mediante polimerización en suspensión,

polimerización en microsuspensión, polimerización en emulsión o polimerización en masa. La fabricación de PVC mediante polimerización de cloruro de vinilo así como la fabricación y composición de PVC plastificado, son descritas por ejemplo en "Becker/Braun, Kunststoff-Handbuch, volumen 2/1: Polyvinylchlorid", 2ª edición, editorial Carl Hanser, Múnich.

- 5 El valor K, que caracteriza la masa molar de PVC y es determinado de acuerdo con DIN 53726, está para el PVC plastificado de acuerdo con la invención usualmente entre 57 y 90, preferiblemente entre 61 y 85, en particular entre 64 y 80.

En el marco de la invención, el contenido de PVC en las mezclas está en 20 a 95 % en peso, preferiblemente en 40 a 90 % en peso y en particular en 45 a 80 % en peso.

- 10 Si el polímero termoplástico en las masas para moldeo de acuerdo con la invención es cloruro de polivinilo, el contenido de composición plastificante de acuerdo con la invención en las masas para moldeo es por regla general de 5,0 a 300 phr, preferiblemente 15 a 150 phr y de modo particular preferiblemente 30 a 120 phr.

Otro objetivo de la presente invención se refiere a masas para moldeo, que contienen un elastómero y una composición plastificante de acuerdo con la invención.

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

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

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

- 25 En el marco de la invención, las masas para moldeo, que contienen al menos un elastómero, pueden contener adicionalmente a los componentes anteriores, otros aditivos adecuados. Por ejemplo pueden estar presentes materiales de relleno de refuerzo, como hollín o dióxido de silicio, otros materiales de relleno como resina de fenol, agentes de vulcanización o entrecruzamiento, acelerantes de vulcanización o entrecruzamiento, activadores, diferentes tipos de aceite, agentes protectores contra el envejecimiento y otros aditivos diferentes, que pueden mezclarse por ejemplo en masas de caucho maduras y otras.

- 30 Si el polímero en las masas para moldeo de acuerdo con la invención es un elastómero, en especial caucho, el contenido de composición plastificante de acuerdo con la invención, como se definió anteriormente, en las masas para moldeo es de 1,0 a 60 phr, preferiblemente 2,0 a 40 phr, de modo particular preferiblemente 3,0 a 30 phr.

- 35 Adicionalmente, el polímero en las masas para moldeo de acuerdo con la invención puede ser mezclas de PVC con un elastómero. Respecto a los elastómeros adecuados y preferidos, se hace referencia a las realizaciones precedentes. El contenido de elastómeros en estas mezclas de polímero está comúnmente en 1 a 50 % en peso, preferiblemente en 3 a 40 % en peso, en particular en 5 a 30 % en peso.

Dependiendo de qué tan grande es la fracción de elastómero en la mezcla de polímero, para alcanzar las propiedades deseadas puede variar fuertemente la cantidad necesaria de composición plastificante de acuerdo con la invención en estas masas para moldeo.

- 40 El contenido de la composición plastificante de acuerdo con la invención en estas masas para moldeo está comúnmente en el intervalo de 0,5 a 300 phr, preferiblemente en el intervalo de 1,0 a 150 phr, de modo particular preferiblemente en el intervalo de 2,0 a 120 phr.

Aditivos para masas para moldeo

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

30 En el marco de la presente invención pueden usarse tanto pigmentos inorgánicos, como también pigmentos orgánicos. Como pigmentos inorgánicos pueden usarse por ejemplo pigmentos de cobalto, como CoO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, y pigmentos de cromo, por ejemplo Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Como pigmentos orgánicos entran en consideración por ejemplo monoazopigmentos, pigmentos azo condensados, pigmentos de azometina, pigmentos de antraquinona, quinacridona, pigmentos de ftalocianina y pigmentos de dioxazina.

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

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

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

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

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

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

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

## Preparación de los compuestos de la fórmula general (I)

Los plastificantes de poliéster de acuerdo con la invención son preparados de manera técnica de por sí conocida, como se describe por ejemplo en el documento EP 1113034 B1, mediante esterificación de ácidos dicarboxílicos alifáticos con dioles en presencia de alcoholes monovalentes como grupos de cierre y un catalizador de esterificación. La longitud de cadena o el promedio de peso molar del plastificante de poliéster son controlados mediante la relación de adición de los ácidos dicarboxílicos y los di-alcoholes.

Los ácidos dicarboxílicos, que son usados para la preparación de los plastificantes de poliéster de la fórmula general (I), son preferiblemente ácidos alquil C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>-dicarboxílicos ramificados o no ramificados, de modo particular preferiblemente ácidos alquil C<sub>2</sub>-C<sub>5</sub>-dicarboxílicos no ramificados. En particular los ácidos dicarboxílicos, que son usados para la preparación de los plastificantes de poliéster de la fórmula general (I), son ácido glutárico y/o ácido adípico, en especial ácido adípico.

Los dioles que son usados para la preparación de los plastificantes de poliéster de la fórmula general (I), son preferiblemente alquil C<sub>2</sub>-C<sub>8</sub>-dioles ramificados o no ramificados, de modo particular preferiblemente alquil C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>-dioles ramificados y no ramificados, como por ejemplo 1,2-etanodiol, 1,2-propanodiol, 1,3-propanodiol, 1,2-butanodiol, 1,3-butanodiol, 1,4-butanodiol, 2-metil-1,3-propanodiol, 1,2-pentanodiol, 1,3-pentanodiol, 1,4-pentanodiol, 1,5-pentanodiol, 2,2-dimetil-1,3-propanodiol, 1,2-hexanodiol, 1,3-hexanodiol, 1,4-hexanodiol, 1,5-hexanodiol, 1,6-hexanodiol, 2-metil-1,3-pentanodiol, 1,7-hexanodiol, 2,2-dimetil-1,3-pentanodiol o mezclas de estos dioles. En particular los dioles, que son usados para la preparación del plastificante de poliéster de la fórmula general (I), son 1,2-propanodiol, 1,3-butanodiol, 1,4-butanodiol, 2,2-dimetil-1,3-propanodiol o mezclas de estos dioles.

Los alcoholes monovalentes, que son usados como cierre de cadena en la preparación de los plastificantes de poliéster de la fórmula general (I), son preferiblemente alcanoles C<sub>7</sub>-C<sub>12</sub> ramificados o no ramificados o mezclas de alcanoles C<sub>7</sub>-C<sub>12</sub> ramificados o no ramificados. Entre ellos se cuentan n-heptanol, isoheptanol, n-octanol, isooctanol, 2-etilhexanol, n-nonanol, isononanol, 2-propilhexanol, n-decanol, isodecanol, 2-propilheptanol, n-undecanol, isoundecanol, n-dodecanol, isododecanol o mezclas de estos alcoholes. De modo particular preferiblemente los alcoholes monovalentes que son usados como cierre de cadena en la preparación de plastificantes de poliéster de la fórmula general (I), son n-octanol, isooctanol, 2-etilhexanol, n-nonanol, isononanol, 2-propilhexanol, n-decanol, isodecanol, 2-propilheptanol o mezclas de estos alcoholes, y en particular son n-octanol, isononanol, 2-propilheptanol o mezclas de estos alcoholes.

En especial, la composición plastificante de acuerdo con la invención contiene un compuesto de la fórmula general (I), para su fabricación se usan los siguientes aditivos:

ácido adípico, 1,2-propanodiol y n-octanol o

ácido adípico, 1,2-propanodiol, 2,2-dimetil-1,3-propanodiol e isononanol o

ácido adípico, 1,4-butanodiol, 2,2-dimetil-1,3-propanodiol e isononanol.

Como catalizadores de esterificación se usan por regla general los catalizadores corrientes para ello, por ejemplo ácidos minerales, como ácido sulfúrico y ácido fosfórico; ácidos sulfónicos orgánicos, como ácido metanosulfónico y ácido p-tolueno sulfónico; catalizadores anfóteros, en particular compuestos de titanio, estaño (IV) o zirconio, como tetraalcoxítitanios, por ejemplo tetrabutoxititanio, y óxido de estaño (IV).

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

Por ejemplo en los documentos US 6,310,235, US 5,324,853, DE-A 2612355 o DE-A 1945359 se describen otros procedimientos adecuados para la preparación de los compuestos de la fórmula general (I) mediante esterificación.

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

La esterificación puede ser ejecutada en ausencia de un solvente añadido o en presencia de un solvente orgánico, el cual preferiblemente forma un azeótropo con el agua de esterificación.

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

dioxano y mezclas de ellos.

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

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

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

La esterificación puede ocurrir en ausencia o en presencia de un gas inerte. Por regla general se entiende por un gas inerte, aquel que bajo las condiciones dadas de reacción no entra en reacción con los reactivos que toman parte en la reacción, reactivos, solventes o los productos formados.

- 10 En una forma preferida de realización se colocan previamente en un recipiente de reacción por ejemplo ácido adípico, 1,4-butanodiol, neopentilglicol, isononanol así como isopropilbutiltitanato como catalizador de esterificación, se calienta primero a 100 °C a 140 °C y se homogeneiza mediante agitación. Se calienta entonces la mezcla de reacción a presión normal a 160 °C a 190 °C. La esterificación se inicia con escisión de agua a aproximadamente 150 °C. El agua de reacción formada es separada por destilación en una columna. Los componentes de alcohol sobredestilados son separados y retornados. A continuación se calienta nuevamente la mezcla de reacción a 200 °C a 250 °C, se aplica un vacío de 150 mbar a 300 mbar y mediante conducción de nitrógeno se elimina más agua de reacción de la mezcla de reacción. Se agita la mezcla de reacción bajo vacío e introducción de nitrógeno a 200 °C a 250 °C por el tiempo necesario, hasta que el número de ácido de la mezcla de reacción haya alcanzado un valor de < 15 mg de KOH/g.

- 20 A continuación se bombea la mezcla de reacción para la esterificación final en un segundo recipiente y se agita por el tiempo necesario a 200 °C a 250 °C, un vacío de 10 mbar a 150 mbar y eliminación de agua residual y del exceso de isononanol, mediante conducción de una corriente aumentada de nitrógeno, hasta que el número de ácido de la mezcla de reacción ha alcanzado un valor de < 1,0 mg de KOH/g. Después de ello se filtra el producto de reacción aun a 100 °C a 140 °C.

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

- 30 Como plastificantes de poliéster de la fórmula general (I) pueden usarse también plastificantes de poliéster obtenibles comercialmente. Los plastificantes de poliéster obtenibles comercialmente son por ejemplo plastificantes de poliéster que son ofrecidos bajo los nombres comerciales Palamoll® 638 (plastificante de poliéster a base de ácido adípico, 1,2-propanodiol y n-octanol), Palamoll® 652 (plastificante de poliéster a base de ácido adípico, 1,2-propanodiol, neopentilglicol e isononanol), Palamoll® 654 (plastificante de poliéster a base de ácido adípico, 1,4-butanodiol, neopentilglicol e isononanol) o Palamoll® 656 (plastificante de poliéster a base de ácido adípico, 1,4-butanodiol, neopentilglicol e isononanol), de la compañía BASF SE, Ludwigshafen.

- 35 Compuestos de la fórmula general (II)

Los compuestos de la fórmula general (II) pueden ser adquiridos comercialmente o preparados de acuerdo con procedimientos conocidos en el estado de la técnica, como se describe por ejemplo en el documento EP 1171413 B1.

- 40 Normalmente, la preparación de los compuestos de éster de la fórmula general (II) ocurre mediante esterificación de los correspondientes ácidos dicarboxílicos alifáticos con los correspondientes alcoholes alifáticos, de acuerdo con procedimientos conocidos por los expertos, como ya se aclaró anteriormente para la preparación de los compuestos de la fórmula general (I). Entre ellos se cuenta la reacción de al menos un componente de alcohol, elegido de entre los alcoholes R<sup>2</sup>-OH o R<sup>3</sup>-OH, con un ácido dicarboxílico de la fórmula general HO-C(=O)-Z-C(=O)-OH o un derivado adecuado de ellos. Son derivados adecuados por ejemplo los halogenuros de ácido y anhídridos de ácido. Un halogenuro de ácido preferido es el cloruro de ácido.

- 50 La preparación de los compuestos de éster de la fórmula general (II) puede ocurrir también mediante transesterificación de ésteres, que son diferentes de los ésteres de la fórmula general (II), con los correspondientes alcoholes alifáticos de acuerdo con procedimientos conocidos por los expertos. Para ello se cuenta la reacción de los dialquíl (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)-ésteres, en particular de dimetil- o dietil ésteres de los ácidos dicarboxílicos HO-C(=O)-Z-C(=O)-OH con al menos un alcohol R<sup>2</sup>-OH o R<sup>3</sup>-OH o mezclas de ellos en presencia de un catalizador adecuado de transesterificación.

Como catalizadores de transesterificación entran en consideración los catalizadores corrientes usados comúnmente para las reacciones de transesterificación, que son usados normalmente también en reacciones de esterificación. Entre ellos se cuentan por ejemplo ácidos minerales, como ácido sulfúrico y ácido fosfórico; ácidos sulfónicos orgánicos, como ácido metanosulfónico y ácido p-toluenosulfónico; o catalizadores metálicos especiales del grupo de los catalizadores de estaño (IV), por ejemplo dialquilestaño dicarboxilatos como dibutilestaño diacetato, alcóxidos de trialquilestaño, compuestos de monoalquilestaño como dióxido de monobutilestaño, sales de estaño como acetato de estaño u óxidos de estaño; del grupo de los catalizadores de titanio, titanatos monoméricos y poliméricos y quelatos de titanio como tetraetilortotitanato, tetrapropilortotitanato, tetrabutylortotitanato, trietanolamintitanato; del grupo de los catalizadores de zirconio, zirconatos y quelatos de zirconio como tetrapropilzirconato, tetrabutylzirconato, trietanolaminozirconato; así como catalizadores de litio como sales de litio, alcóxidos de litio; o acetilacetato de aluminio (III), de cromo (III), de hierro (III), de cobalto (II), de níquel (II) y de zinc (II).

La cantidad de catalizador de transesterificación usado está en 0,05 a 5 % en peso, preferiblemente en 0,10 a 1 % en peso. Preferiblemente la mezcla de reacción es calentada hasta el punto de ebullición de la mezcla de reacción de modo que la temperatura de reacción está, dependiendo de los reactivos, entre 20 °C y 200 °C.

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

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

La transesterificación de los dialquil ( $C_1-C_4$ )-ésteres, en particular de los dimetil- o dietilésteres, de los ácidos dicarboxílicos  $HO-C(=O)-Z-C(=O)-OH$  con al menos un alcohol  $R^2-OH$  o  $R^3-OH$  o mezclas de ellos ocurre preferiblemente en presencia de al menos un alcoholato de titanio (IV). Los alcoholatos de titanio (IV) son tetrapropoxititanio, tetrabutoxititanio o mezclas de ellos. Preferiblemente el componente de alcohol es usado al menos en el doble de la cantidad estequiométrica, referida al dialquil- $(C_1-C_4)$ -éster usado.

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

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

La transesterificación puede ocurrir en ausencia o en presencia de un gas inerte. Por regla general, se entiende por un gas inerte, el que bajo las condiciones dadas de reacción, no entra en reacción con los reactivos que toman parte en la reacción, reactivos o solventes o los productos que se forman. Preferiblemente la transesterificación es ejecutada sin adición de un gas inerte.

El procedimiento para la preparación de los compuestos de la fórmula general (II) considera que partiendo de los correspondientes ácidos dicarboxílicos alifáticos o derivados adecuados de ellos, se ejecuta una esterificación o una transesterificación, en la que como reactivos se usan los correspondientes alcanos  $C_4-C_{12}$ . Estos alcoholes pueden ser sustancias puras o mezclas de isómeros, cuya composición y grado de pureza depende del respectivo procedimiento con el cual fueron presentadas.

Los alcanos  $C_4-C_{12}$ , que se usan para la preparación de los compuestos (II) presentes en la composición plastificante pueden ser de cadena recta o ramificada o consistir en mezclas de alcanos  $C_4-C_{12}$  de cadena recta y ramificada. Entre ellos se cuentan n-butanol, isobutanol, n-pentanol, isopentanol, n-hexanol, isohexanol, n-heptanol, isoheptanol, n-octanol, isooctanol, 2-etilhexanol, n-nonanol, isononanol, isodecanol, 2-propilheptanol, n-undecanol, isoundecanol, n-dodecanol o isododecanol. Se prefieren alcanos  $C_7-C_{12}$ , en particular 2-etilhexanol, isononanol y 2-propilheptanol, en especial 2-etilhexanol.

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

Los alcoholes C<sub>7</sub>-C<sub>12</sub> preferidos que se usan para la preparación de los compuestos (I) y (II) presentes en la composición plastificante de acuerdo con la invención, pueden ser de cadena recta o ramificada o consistir en mezclas de alcoholes C<sub>7</sub>-C<sub>12</sub> de cadena recta y ramificada. Entre ellos se cuentan n-heptanol, isoheptanol, n-octanol, isooctanol, 2-etilhexanol, n-nonanol, isononanol, isodecanol, 2-propilheptanol, n-undecanol, isoundecanol, n-dodecanol o isododecanol. Son alcoholes C<sub>7</sub>-C<sub>12</sub> preferidos de modo particular 2-etilhexanol, isononanol y 2-propilheptanol, en particular isononanol.

#### 10 Heptanol

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

Para la hidroformilación de 1-hexeno o las mezclas de isómeros de hexeno catalizada con cobalto son adecuados por ejemplo los procedimientos establecidos a escala industrial ilustrados en Falbe, *New Syntheses with Carbon Monoxide*, Springer, Berlín, 1980 en las páginas 162 - 168, como el procedimiento de Ruhrchemie, el procedimiento de BASF, el procedimiento de Kuhlmann o el procedimiento de Shell. Mientras los procedimientos de Ruhrchemie, BASF y Kuhlmann trabajan con compuestos de carbonil-cobalto no modificados con ligando como catalizadores, y al respecto obtienen mezclas de hexanal, el procedimiento de Shell (DE-A 1593368) usa como catalizador compuestos de carbonil-cobalto modificados con ligando de fosfina o fosfito, que debido a su actividad de hidrogenación adicionalmente elevada conducen directamente a las mezclas de hexanol. En los documentos DE-A 2139630, DE-A 2244373, DE-A 2404855 y WO 01014297 se describen detalladamente modificaciones ventajosas para la realización de la hidroformilación con complejos de carbonilo-cobalto no modificados con ligando.

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

Las mezclas de isoheptanal obtenidas de acuerdo con la hidroformilación de las mezclas de isómeros de hexeno son hidrogenadas catalíticamente de modo de por sí corriente, hasta mezclas de isoheptanol. Para ello se usan preferiblemente catalizadores heterogéneos, que como componente catalíticamente activo contienen metales y/u óxidos de metales de los grupos VI a VIII así como el grupo I secundario del Sistema Periódico de Elementos, en particular cromo, molibdeno, manganeso, renio, hierro, cobalto, níquel y/o cobre, dado el caso depositados sobre un material de soporte como Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SiO<sub>2</sub> y/o TiO<sub>2</sub>. Tales catalizadores son descritos por ejemplo en los documentos DE-A 3228881, DE-A 2628987 y DE-A 2445303. De manera particularmente ventajosa se ejecuta la hidrogenación de los isoheptanales con un exceso de hidrógeno de 1,5 a 20 % sobre la cantidad de hidrógeno

estequiométricamente necesaria para la hidrogenación de los isoheptanales, a temperaturas de 50 a 200 °C y una presión de hidrógeno de 25 a 350 bar, y para evitar las reacciones secundarias del trascurso de la hidrogenación de acuerdo con DE-A 2628987 se añade una pequeña cantidad de agua, ventajosamente en forma de una solución acuosa de un hidróxido o carbonato de metal alcalino, correspondiente a la enseñanza del documento WO 01087809.

#### Octanol

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

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

A diferencia del 2-etilhexanol o n-octanol, condicionado por su forma de preparación, el alcohol isoocctanol no es un compuesto químico único, sino que es una mezcla de isómeros de diferentes alcoholes C<sub>8</sub> ramificados, por ejemplo de 2,3-dimetil-1-hexanol, 3,5-dimetil-1-hexanol, 4,5-dimetil-1-hexanol, 3-metil-1-heptanol y 5-metil-1-heptanol, que pueden estar presentes en el isoocctanol en diferentes relaciones de cantidad, dependiendo de las condiciones y procedimiento de preparación aplicados. El isoocctanol es preparado comúnmente mediante la codimerización de propeno con butenos, preferiblemente n-butenos, y subsiguiente hidroformilación de la mezcla de isómeros de hepteno obtenida al respecto. La mezcla de isómeros de octanal obtenida en la hidroformilación puede a continuación ser hidrogenada hasta isoocctanol, de forma de por sí corriente.

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

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

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

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

#### Nonanol

Puede obtenerse nonanol esencialmente de cadena recta mediante la hidroformilación de 1-octeno, catalizada por rodio o preferiblemente por cobalto y subsiguiente hidrogenación del n-nonanal obtenido al respecto. La olefina de partida 1-octeno puede ser obtenida por ejemplo mediante una oligomerización de etileno mediante un catalizador



homogéneo complejo de níquel soluble en el medio de reacción - 1,4-butanodiol - con por ejemplo ácido difenilfosfinoacético o ácido 2-difenilfosfinobenzoico como ligandos. Este procedimiento es conocido también bajo la denominación Shell Higher Olefins Process o procedimiento SHOP (véase Weisermel, Arpe: Industrielle Organische Chemie; 5ª edición; p. 96; Wiley- VCH, Weinheim 1998).

- 5 El isononanol, el cual es usado para la síntesis del diisononiléster de las fórmulas generales (I) y (II) presente en la composición plastificante de acuerdo con la invención, no es un compuesto químico único, sino que es una mezcla de diferentes isómeros de alcoholes C<sub>9</sub> ramificados que, dependiendo del tipo de su preparación, en particular también de las sustancias de partida usadas, pueden tener diferentes grados de ramificación. En general, se preparan los isononanoles mediante dimerización de butenos hasta mezclas de isoocteno, subsiguiente
- 10 hidroformilación de las mezclas de isoocteno e hidrogenación de la mezcla obtenida al respecto de isononanal hasta dar mezclas de isononanol, como se ilustra en Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 5ª edición, volumen A1, S. 291 - 292, VCH Verlagsgesellschaft GmbH, Weinheim 1995.

- Como materiales de partida para la preparación de los isononanoles pueden usarse tanto isobuteno, cis- y trans-2-buteno como también 1-buteno o mezclas de estos isómeros de buteno. En la dimerización de isobuteno puro catalizada predominantemente en medio líquido, por ejemplo por ácido sulfúrico o ácido fosfórico, o en medio sólido, por ejemplo ácido fosfórico aplicado sobre tierra de infusorios, SiO<sub>2</sub> o Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> como material de soporte o por zeolitas o ácidos Brønsted, se obtiene predominantemente el 2,4,4-trimetilpenteno fuertemente ramificado, también denominado como diisobutileno, que después de la hidroformilación e hidrogenación del aldehído entrega isononanoles altamente ramificados.

- 20 Se prefieren isononanoles con un bajo grado de ramificación. Tales mezclas de isononanol con baja ramificación son preparadas a partir de los butenos lineales 1-buteno, cis- y/o trans-2-buteno, que dado el caso pueden contener aún pequeñas cantidades de isobuteno, mediante la ruta descrita previamente de la dimerización de buteno, hidroformilación de isoocteno e hidrogenación de la mezcla obtenida de isononanal. Una materia prima preferida es el denominado producto refinado II, que es obtenido a partir del corte C<sub>4</sub> de un sistema de craqueo, por ejemplo un sistema de craqueo con vapor, después de la eliminación de alenos, acetilenos y dienos, en particular 1,3-butadieno, mediante su hidrogenación parcial hasta butenos lineales o su separación mediante destilación con extracción, por ejemplo por medio de N-metilpirrolidona, y subsiguiente eliminación catalizada por ácidos Brønsted del isobuteno allí obtenido, mediante su reacción con metanol o isobutanol de acuerdo con procedimientos establecidos a escala industrial, con formación del aditivo para combustibles metil-tert.-butiléter (MTBE) o del isobutil-tert.-butiléter que sirve para la obtención de isobuteno puro.

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

- La dimerización de los butenos lineales o de la mezcla de butenos presente en el producto refinado II puede ser ejecutada por medio del procedimiento practicado a escala industrial usualmente, como se aclaró previamente en
- 35 relación con la generación de mezclas de isohepteno, por ejemplo mediante catalizadores heterogéneos de ácidos Brønsted, como se usan en los procedimientos Poly-Gas®- o EMOGAS®, por medio del procedimiento Dimersol® utilizando catalizadores homogéneos complejos de níquel disueltos en el medio de reacción o por medio de catalizadores heterogéneos que tienen óxido de níquel (II) de acuerdo con el procedimiento de Octol® o el procedimiento de acuerdo con el documento WO 9514647. Las mezclas de isoocteno obtenidas al respecto son transformadas en mezclas de isononanal, de acuerdo con el procedimiento conocido, aclarado previamente en
- 40 relación con la preparación de mezclas de isómeros de heptanal, mediante hidroformilación catalizada por rodio o por cobalto, preferiblemente hidroformilación catalizada por cobalto. Estas son hidrogenadas a continuación hasta las mezclas adecuadas de isononanol, por ejemplo por medio de uno de los catalizadores mencionados previamente en relación con la preparación de isoheptano.

- 45 Las mezclas de isómeros de isononanol así preparadas pueden caracterizarse por su índice iso, el cual puede calcularse a partir del grado de ramificación de los componentes isoméricos individuales de isononanol en la mezcla de isononanol, multiplicado por su fracción porcentual en la mezcla de isononanol. Así, por ejemplo n-nonanol contribuye con el valor 0, metiloctanoles (una ramificación) contribuyen con el valor 1 y dimetilheptanoles (dos ramificaciones) contribuyen con el valor 2 al índice iso de una mezcla de isononanol. Cuanto más alta es la linealidad, tanto más bajo es el índice iso de la mezcla en cuestión de isononanol. De acuerdo con ello, el índice iso de una mezcla de isononanol puede ser determinado mediante separación por cromatografía de gases de la mezcla de isononanol, en sus isómeros individuales y con ello cuantificación acompañante de sus fracciones porcentuales en cantidades en la mezcla de isononanol, determinadas de acuerdo con métodos estándar del análisis de cromatografía de gases. Con el propósito de aumentar la volatilidad y mejoramiento de la separación por
- 50 cromatografía de gases de nonanoles isoméricos, se introducen grupos trimetilsililo en estos de manera conveniente, antes del análisis por cromatografía de gases, mediante métodos estándar, por ejemplo mediante reacción con N-metil-N-trimetilsililtrifluoroacetamida. Para alcanzar una separación tan buena como sea posible de

los componentes individuales en el análisis por cromatografía de gases, se usan preferiblemente columnas capilares con polidimetilsiloxano como fase estacionaria. Tales columnas capilares están disponibles en el comercio, y se requieren sólo unos pocos ensayos de rutina por parte del experto, para elegir de entre la variada oferta del mercado, un artículo adecuado óptimo para esta tarea de separación.

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

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

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

- 20 -1,73 a 3,73 % en peso, preferiblemente 1,93 a 3,53 % en peso, de modo particular preferiblemente 2,23 a 3,23 % en peso 3-etil-6-metil-hexanol;

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

- 25 -2,78 a 4,78 % en peso, preferiblemente 2,98 a 4,58 % en peso, de modo particular preferiblemente 3,28 a 4,28 % en peso 3,5-dimetilheptanol;

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

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

- 30 -1,64 a 3,64 % en peso, preferiblemente 1,84 a 3,44 % en peso, de modo particular preferiblemente 2,14 a 3,14 % en peso 3,4,5-trimetilhexanol;

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

- 35 -4,00 a 10,00 % en peso, preferiblemente 4,50 a 9,50 % en peso, de modo particular preferiblemente 5,00 a 9,00 % en peso 3,4-dimetilheptanol;

-0,99 a 2,99 % en peso, preferiblemente 1,19 a 2,79 % en peso, de modo particular preferiblemente 1,49 a 2,49 % en peso 4-etil-5-metilhexanol y 3-etilheptanol;

-2,45 a 8,45 % en peso, preferiblemente 2,95 a 7,95 % en peso, de modo particular preferiblemente 3,45 a 7,45 % en peso 4,5-dimetilheptanol y 3-metiloctanol;

- 40 -1,21 a 5,21 % en peso, preferiblemente 1,71 a 4,71 % en peso, de modo particular preferiblemente 2,21 a 4,21 % en peso 4,5-dimetilheptanol;

-1,55 a 5,55 % en peso, preferiblemente 2,05 a 5,05 % en peso, de modo particular preferiblemente 2,55 a 4,55 % en peso 5,6-dimetilheptanol;

- 45 -1,63 a 3,63 % en peso, preferiblemente 1,83 a 3,43 % en peso, de modo particular preferiblemente 2,13 a 3,13 % en peso 4-metiloctanol;

-0,98 a 2,98 % en peso, preferiblemente 1,18 a 2,78 % en peso, de modo particular preferiblemente 1,48 a 2,48 % en peso 5-metiloctanol;

## ES 2 712 641 T3

- 0,70 a 2,70 % en peso, preferiblemente 0,90 a 2,50 % en peso, de modo particular preferiblemente 1,20 a 2,20 % en peso 3,6,6-trimetilhexanol;
- 1,96 a 3,96 % en peso, preferiblemente 2,16 a 3,76 % en peso, de modo particular preferiblemente 2,46 a 3,46 % en peso 7-metiloctanol;
- 5 –1,24 a 3,24 % en peso, preferiblemente 1,44 a 3,04 % en peso, de modo particular preferiblemente 1,74 a 2,74 % en peso 6-metiloctanol;
- 0,1 a 3 % en peso, preferiblemente 0,2 a 2 % en peso, de modo particular preferiblemente 0,3 a 1 % en peso n-nonanol;
- 10 –25 a 35 % en peso, preferiblemente 28 a 33 % en peso, de modo particular preferiblemente 29 a 32 % en peso de otros alcoholes con 9 y 10 átomos de carbono, teniendo como condición que la suma total de los mencionados componentes es 100 % en peso.
- De modo correspondiente a las realizaciones precedentes, una mezcla de isononanol, que fue preparada mediante hidroformilación catalizada con cobalto y subsiguiente hidrogenación de una mezcla de isoocteno, generada mediante uso de una mezcla de buteno que tiene etileno como materia prima, por medio del procedimiento PolyGas® o EMOGASO, puede variar en el intervalo de las siguientes composiciones, dependiendo de la composición de materia prima y fluctuaciones de las condiciones de reacción aplicadas:
- 15 –6,0 a 16,0 % en peso, preferiblemente 7,0 a 15,0 % en peso, de modo particular preferiblemente 8,0 a 14,0 % en peso n-nonanol;
- 12,8 a 28,8 % en peso, preferiblemente 14,8 a 26,8 % en peso, de modo particular preferiblemente 15,8 a 25,8 % en peso 6-metiloctanol;
- 20 –12,5 a 28,8 % en peso, preferiblemente 14,5 a 26,5 % en peso, de modo particular preferiblemente 15,5 a 25,5 % en peso 4-metiloctanol;
- 3,3 a 7,3 % en peso, preferiblemente 3,8 a 6,8 % en peso, de modo particular preferiblemente 4,3 a 6,3 % en peso 2-metiloctanol;
- 25 –5,7 a 11,7 % en peso, preferiblemente 6,3 a 11,3 % en peso, de modo particular preferiblemente 6,7 a 10,7 % en peso 3-etilheptanol;
- 1,9 a 3,9 % en peso, preferiblemente 2,1 a 3,7 % en peso, de modo particular preferiblemente 2,4 a 3,4 % en peso 2-etilheptanol;
- 30 –1,7 a 3,7 % en peso, preferiblemente 1,9 a 3,5 % en peso, de modo particular preferiblemente 2,2 a 3,2 % en peso 2-propilhexanol;
- 3,2 a 9,2 % en peso, preferiblemente 3,7 a 8,7 % en peso, de modo particular preferiblemente 4,2 a 8,2 % en peso 3,5-dimetilheptanol;
- 6,0 a 16,0 % en peso, preferiblemente 7,0 a 15,0 % en peso, de modo particular preferiblemente 8,0 a 14,0 % en peso 2,5-dimetilheptanol;
- 35 –1,8 a 3,8 % en peso, preferiblemente 2,0 a 3,6 % en peso, de modo particular preferiblemente 2,3 a 3,3 % en peso 2,3-dimetilheptanol;
- 0,6 a 2,6 % en peso, preferiblemente 0,8 a 2,4 % en peso, de modo particular preferiblemente 1,1 a 2,1 % en peso 3-etil-4-metilhexanol;
- 40 –2,0 a 4,0 % en peso, preferiblemente 2,2 a 3,8 % en peso, de modo particular preferiblemente 2,5 a 3,5 % en peso 2-etil-4-metilhexanol;
- 0,5 a 6,5 % en peso, preferiblemente 1,5 a 6 % en peso, de modo particular preferiblemente 1,5 a 5,5 % en peso de otros alcoholes con 9 átomos de carbono;
- teniendo como condición que la suma total de los mencionados componentes sea 100 % en peso.
- Decanol
- 45 El isodecanol, que es usado para la síntesis del diisododecilester de las fórmulas generales (I) y (II) presente en la composición plastificante de acuerdo con la invención, no es un compuesto químico único, sino que es una mezcla

compleja de diferentes isómeros ramificados de decanoles.

Estos son preparados en general mediante la trimerización de propileno catalizada por níquel o por ácidos Brønsted, por ejemplo de acuerdo con los procedimientos PolyGas® o EMOGAS® ilustrados previamente, subsiguiente hidroformilación de la mezcla de isómeros de isononeno obtenidos al respecto por medio de catalizadores homogéneos de rodio o carbonil-cobalto, preferiblemente por medio de catalizadores de carbonil-cobalto e hidrogenación de la mezcla resultante de isómeros de isodecanal, por ejemplo mediante los catalizadores y procedimientos mencionados previamente en relación con la preparación de alcoholes C<sub>7</sub>-C<sub>9</sub> (Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry; 5ª edición, volumen A1, p. 293, VCH Verlagsgesellschaft GmbH, Weinheim 1985). El isodecanol así producido es en general fuertemente ramificado.

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

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

Como material de partida para la preparación de 2-propilheptanol pueden usarse diferentes fuentes de hidrocarburos, por ejemplo 1-buteno, 2-buteno, producto refinado I - una mezcla de alcano/alqueno obtenida a partir del corte C<sub>4</sub> de un sistema de craqueo después de separación de alenos, acetilenos y dienos, que aparte de 1- y 2-buteno contiene aún cantidades significativas de isobuteno - o producto refinado II, que es obtenido a partir de producto refinado I mediante separación de isobuteno y como componentes de olefina, aparte de 1- y 2-buteno, contiene aún pequeñas cantidades de isobuteno. Evidentemente, para la preparación de 2-propilheptanol pueden usarse también mezclas de producto refinado I y producto refinado II, como materia prima. Estas olefinas o mezclas de olefinas pueden ser hidroformiladas de acuerdo con métodos de por sí corrientes, con catalizadores de cobalto o rodio, en los que a partir de 1-buteno se forma una mezcla de n- e iso-valeraldehído - la denominación de iso-valeraldehído define el compuesto 2-metilbutanal, cuya relación n/iso puede variar dentro de límites relativamente amplios, dependiendo del catalizador y condiciones de hidroformilación usados. Por ejemplo, en el uso de un catalizador homogéneo de rodio (Rh/TPP) modificado con trifenilfosfina, a partir de 1-buteno se forman n- e iso-valeraldehído en una relación n/iso de en general 10:1 a 20:1, mientras por uso de catalizadores de hidroformilación de rodio modificados con ligandos de fosfito, por ejemplo de acuerdo con los documentos US-A 5288918 o WO 05028407, o con ligandos de fosfoamidita, por ejemplo de acuerdo con el documento WO 0283695, se forma casi exclusivamente n-valeraldehído. Mientras en el sistema de catalizador Rh/TPP, el 2-buteno reacciona sólo muy lentamente en la hidroformilación, de modo que la mayor parte del 2-buteno de la mezcla de hidroformilación puede ser recuperado nuevamente, con los catalizadores mencionados de rodio modificados con ligando de fosfito o con ligando de amidita de fósforo, es exitosa la hidroformilación de 2-buteno, en la que se forma predominantemente n-valeraldehído. En contraste, el isobuteno presente en la materia prima olefínica, aunque también con diferente velocidad, es hidroformilado en prácticamente todos los sistemas de catalizador hasta 3-metilbutanal y, dependiendo del catalizador, en menor extensión hasta pivalaldehído.

Los aldehídos C<sub>5</sub> obtenidos dependiendo de los materiales de partida y catalizadores usados, es decir n-valeraldehído dado el caso en mezcla con iso-valeraldehído, 3-metilbutanal y/o pivalaldehído, pueden ser separados mediante destilación, en los componentes individuales antes de la condensación aldólica, en caso de desearse completamente o parcialmente, de modo que aquí también existe una posibilidad de influir en y modular la composición de isómeros de los componentes de alcohol C<sub>10</sub> de la mezcla de ésteres usada de acuerdo con la invención. De modo similar es posible alimentar la mezcla de aldehídos C<sub>5</sub>, como se forma en la hidroformilación, sin la separación previa de los isómeros individuales de la condensación aldólica. En la condensación aldólica, que puede ser ejecutada por medio de un catalizador básico, como una solución acuosa de hidróxido de sodio o de potasio, por ejemplo de acuerdo con el procedimiento descrito en los documentos EP-A 366089, US-A 4426524 o US-A 5434313, por uso de n-valeraldehído surge 2-propilheptenal como único producto de condensación, mientras por uso de una mezcla de isómeros de aldehídos C<sub>5</sub> se forma una mezcla de isómeros de los productos de la condensación homoaldólica de las mismas moléculas de aldehído y la condensación aldólica cruzada de diferentes

isómeros de valeraldehído. Evidentemente, la condensación aldólica puede ser modulada mediante la reacción focalizada de isómeros individuales, de modo que predominantemente o completamente se forma un isómero individual de condensación aldólica. Los productos de condensación aldólica en cuestión pueden a continuación ser hidrogenados con catalizadores corrientes de hidrogenación, por ejemplo los mencionados previamente para la hidrogenación de aldehídos, hasta los correspondientes alcoholes o mezclas de alcoholes, usualmente después de separación precedente de la mezcla de reacción, preferiblemente por destilación y en caso de desearse purificación por destilación.

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

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

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

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

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

#### Undecanol

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

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

Para la preparación de isoundecanoles ramificados puede someterse el 1-deceno obtenido en el procedimiento SHOP a una isomerización del esqueleto, por ejemplo por medio de tamices moleculares de zeolitas ácidas, como se describe en el documento WO 9823566, en la que se forman mezclas de isómeros de decenos, cuya hidroformilación catalizada por rodio o preferiblemente cobalto y subsiguiente hidrogenación de la mezcla obtenida de isoundecanal conduce al isoundecanol usado para la preparación de los compuestos (I) y (II) usados de acuerdo con la invención. La hidroformilación de 1-deceno o mezclas de isodeceno mediante catálisis con rodio o cobalto puede ocurrir como se describió anteriormente en relación con la síntesis de alcoholes C<sub>7</sub> a C<sub>10</sub>. De modo correspondiente es válido para la hidrogenación de n-undecanal o mezclas de isoundecanal hasta n-undecanol o isoundecanol.

Después de purificación mediante destilación de la descarga de la hidrogenación, pueden usarse los alquilalcoholes C<sub>7</sub> a C<sub>11</sub> así obtenidos o sus mezclas, como se describió anteriormente, para la preparación de los compuestos (I) o compuestos de diéster de la fórmula general (II) usados de acuerdo con la invención.

Dodecanol

5 El dodecanol esencialmente de cadena recta puede ser obtenido de manera ventajosa mediante los procedimientos de Alfol® o Epal®. Estos procedimientos incluyen la oxidación e hidrólisis de compuestos de triálquilaluminio de cadena recta, que se construyen partiendo de trietilaluminio, en etapas mediante varias reacciones de etilación, usando catalizadores Ziegler-Natta. De las mezclas resultantes de alquilalcoholes ampliamente de cadena recta de diferentes longitudes de cadena, puede obtenerse el n-dodecanol deseado, después de descarga con destilación de la fracción de alquilalcohol C<sub>12</sub>.

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

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

Aplicaciones de masas para moldeo

20 Las masas para moldeo de acuerdo con la invención son usadas preferiblemente para la fabricación de artículos moldeados y láminas. A ellos pertenecen en particular carcasas para aparatos electrónicos, como por ejemplo aparatos de cocina y carcasas para computador; herramientas; cámaras; tuberías; cables; mangueras, como por ejemplo mangueras de plástico, mangueras para agua e irrigación, mangueras de caucho para la industria o mangueras para sustancias químicas; coberturas para alambre; perfiles de ventana; perfiles sintéticos para dispositivos transportadores, como por ejemplo perfiles sintéticos para bandas transportadoras; componentes para la construcción de automóviles, como por ejemplo componentes de carrocería, amortiguadores de vibración para motores; llantas; muebles, como por ejemplo sillas, mesas o estanterías; espumas para tapicería y colchones; lonas como por ejemplo lonas para camiones, lonas para tiendas; membranas para techos; sellamientos; láminas para unión, como láminas para vidrio de seguridad laminado, en particular paneles para vehículos y ventanas; láminas autoadhesivas; películas laminadas; discos para grabación; cuero artificial; contenedores para empaques; láminas para cinta adhesiva o recubrimientos.

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

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

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

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

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

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

El vestuario que puede ser fabricado a partir de las masas para moldeo de acuerdo con la invención son por ejemplo textiles (recubiertos) como ropa de látex, ropa protectora o ropa impermeable, como chaquetas impermeables o botas de caucho.

Aplicaciones de no PVC

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

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

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

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

Descripción de las figuras

Figura 1:

- 20 La figura 1 muestra la compatibilidad de láminas blandas de PVC hacia el plastificante, que contienen 100 phr de composición plastificante que contiene Palamoll® 638 y Plastomoll® DOA en diferentes relaciones de cantidades, así como en comparación láminas blandas de PVC, que contienen exclusivamente el plastificante Plastomoll® DOA o Palamoll® 638 obtenible comercialmente. Se representa la pérdida de peso seco [porcentaje] en función de la duración de la prueba (tiempo de almacenamiento) [días].

Figura 2:

- 25 La figura 2 muestra la compatibilidad de láminas blandas de PVC hacia el plastificante, que contienen 100 phr de composiciones plastificante, que contiene Palamoll® 638 y Plastomoll® DNA en diferentes relaciones de cantidad, así como en comparación láminas blandas de PVC, que contienen exclusivamente el plastificante Plastomoll® DNA o Palamoll® 638 obtenible comercialmente. Se representa la pérdida de peso seco [porcentaje] en función de la duración de la prueba (tiempo de almacenamiento) [días].

**Ejemplos**

- 30 En los ejemplos se usan los siguientes materiales de carga:

| Material de carga  | Fabricante                         |
|--|------------------------------------|
| PVC en suspensión,<br>nombre de marca Solvin® 271 SP   | SolVin SA, Brussels,<br>Bélgica    |
| Plastificante de poliéster a base de ácido adípico, 1,2-propanodiol y n-octanol, nombre de marca Palamoll® 638 | BASF SE, Ludwigshafen,<br>Alemania |
| Di-(2-etilhexil)-adipato,<br>Nombre de marca Plastomoll® DOA   | BASF SE, Ludwigshafen,<br>Alemania |
| Di-(isononil)-adipato,<br>Nombre de marca Plastomoll® DNA  | BASF SE, Ludwigshafen,<br>Alemania |
| Estabilizante de Ba-Zn,  | Reagens S.p.A., Bologna,           |

|                                  |            |
|----------------------------------|------------|
| Material de carga                | Fabricante |
| Nombre de marca Reagens® SLX/781 | Italia     |

### I) Ejemplos de preparación

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

- 5 Se colocaron previamente en un recipiente de reacción de 15 m<sup>3</sup> 6500 kg de ácido adípico (producto disponible comercialmente, obtenible por ejemplo de la compañía BASF SE, Ludwigshafen), 3207 kg de 1,2-propanodiol (producto disponible comercialmente, por ejemplo obtenible de la compañía BASF SE, Ludwigshafen), 1170 kg de n-octanol (producto disponible comercialmente, por ejemplo obtenible de la compañía Sasol, Johannesburgo, Sudáfrica) así como 0,5 kg de isopropil-n-butiltitanato (producto disponible comercialmente, por ejemplo obtenible de la compañía DuPont, Wilmington, EEUU), se calentó a 130°C y mediante agitador se homogeneizó. Se calentó la mezcla de reacción entonces a presión normal a 175°C y se agitó por 4 h. La esterificación con escisión de agua comenzó a aproximadamente 150°C. El agua de reacción formada fue separada mediante destilación en una columna. Se separaron 1,2-propanodiol y n-octanol que pasaron la destilación, y se retornaron. A continuación se calentó la mezcla de reacción a 230°C, se aplicó un vacío de 200 mbar y mediante introducción de nitrógeno (2 m<sup>3</sup>/h) se eliminó más agua de reacción de la mezcla de reacción. Después de agitar por en total 22 h bajo estas condiciones de reacción, el número de ácido de la mezcla de reacción había caído a un valor de <15 mg de KOH/g. Se agitó entonces la mezcla de reacción a 230°C y 100 mbar. Al respecto, se introdujo una corriente elevada de nitrógeno de 30 m<sup>3</sup>/h, por medio de la cual se eliminó el agua residual y el exceso de n-octanol. Después de agitar por 10 h bajo estas condiciones de reacción, el número de ácido de la mezcla de reacción había caído a un valor de <1 mg de KOH/g. Después de ello se filtró el producto de reacción a 120°C, sobre todo para separar los productos de reacción de catalizador insolubles.

El plastificante fabricado de este modo consistía en 49 % molar de unidades de ácido adípico, en 42 % molar de unidades de 1,2-propanodiol y en 9 % molar de unidades de n-octanol. El plastificante tenía una densidad a 20 °C de 1,12 g/cm<sup>3</sup>, una viscosidad dinámica a 20 °C de 9000 mPa\*s y un índice de refracción nD20 de 1,467.

- 25 I.b) Producción del plastificante Plastomoll® DOA (di-(2-etilhexil)-adipato)

- La producción ocurrió mediante esterificación de 782 g de 2-etilhexanol (producto disponible comercialmente, por ejemplo obtenible de la compañía Oxea, Oberhausen) (exceso de 20 % respecto a ácido adípico) con 365 g de ácido adípico (producto disponible comercialmente, obtenible por ejemplo de la compañía BASF SE, Ludwigshafen) y 0,42 g de isopropil-butiltitanato como catalizador (producto disponible comercialmente, por ejemplo obtenible de la compañía DuPont, Wilmington, EEUU) en un autoclave de 2 litros bajo burbujeo de N<sub>2</sub> (10 l/h) a una velocidad de agitación de 500 rpm y una temperatura de reacción de 230 °C. El agua de reacción formada fue eliminada de la mezcla de reacción, fugándose con la corriente de N<sub>2</sub>. El tiempo de reacción fue de 180 min. A continuación se separó por destilación el exceso de 2-etilhexanol a un vacío de 50 mbar. Se neutralizaron 1000 g de di-(2-etilhexil)-adipato crudo con 150 ml de soda cáustica al 0,5% por agitación durante 10 a 80 °C. Se formó una mezcla de dos fases, con una fase orgánica superior y una fase acuosa inferior (licor gastado con catalizador hidrolizado). Se separó la fase acuosa y se lavó adicionalmente la fase orgánica dos veces con 200 ml de agua. Para la purificación adicional, el di-(2-etilhexil)-adipato neutralizado y lavado fue sometido a evaporación con vapor de agua a 180 °C y 50 mbar de vacío por 2 h. El di-(2-etilhexil)-adipato purificado fue entonces secado por 30 min a 150 °C / 50 mbar mediante conducción de una corriente de N<sub>2</sub> (2 l/h), a continuación se mezcló con agitación por 5 min con carbón activado y se succionó a través de un filtro con ayuda de filtración Supra-Theorit 5 (temperatura 80 °C).

El di-(2-etilhexil)-adipato así obtenido posee una densidad a 20 °C de 0,925 g/cm<sup>3</sup>, una viscosidad dinámica a 20 °C de 14,0 mPa\*s, un índice de refracción nD20 de 1,4470, un número de ácido de 0,04 mg de KOH/g, un contenido de agua de 0,03 % y una pureza de acuerdo con GC de 99,93 %.

I.c) Producción del plastificante Plastomoll® DNA (Diisononiladipato)

- 45 Etapa 1 del procedimiento (formación de dímero de buteno):

La formación de dímero de buteno fue ejecutada de modo continuo en un reactor adiabático consistente en dos reactores parciales (longitud: en cada caso 4 m, diámetro: en cada caso 80 cm) con enfriamiento intermedio a 30 bar. Como un producto de uso se empleó un producto refinado II con la siguiente composición:



|                 |              |
|-----------------|--------------|
| i-butano:       | 2 % en peso  |
| n-butano:       | 10 % en peso |
| i-buteno:       | 2 % en peso  |
| 1 buteno:       | 32 % en peso |
| trans buteno-2: | 37 % en peso |
| cis buteno-2:   | 17 % en peso |

5 Como catalizador sirvió un material de acuerdo con DE 4339713, consistente en 50 % en peso de NiO, 12,5 % en peso de TiO<sub>2</sub>, 33,5 % en peso de SiO<sub>2</sub> y 4 % en peso de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> en forma de comprimidos de 5 x 5 mm. La reacción fue ejecutada con un rendimiento de 0,375 kg de producto refinado II/I de catalizador ·h, una relación de retorno de hidrocarburos C<sub>4</sub> que no reaccionaron al producto refinado II fresco fue de 3, una temperatura de entrada en el primer reactor parcial de 38 °C y una temperatura de entrada en el segundo reactor parcial de 60 °C. El rendimiento referido al buteno presente en el producto refinado II estuvo en 83,1 %; la selectividad respecto a los octenos deseados fue de 83,3 %. Mediante destilación fraccionada se separó de la descarga del reactor, la fracción de octeno de producto refinado II que no reaccionó y los compuestos de alto punto de ebullición.

10 Etapa 2 del procedimiento (hidroformilación y subsiguiente hidrogenación):

15 Se hicieron reaccionar de modo discontinuo en un autoclave, 750 g de la mezcla de octeno fabricada en la etapa 1 del procedimiento, con 0,13 % en peso de dicobaltooctacarbonilo Co<sub>2</sub>(CO)<sub>8</sub> como catalizador con adición de 75 g de agua a 185 °C y bajo una presión de gas de síntesis de 280 bar, a una relación de mezcla de H<sub>2</sub> a CO de 60/40 por 5 horas. El consumo de gas de síntesis, para reconocer una caída de presión en el autoclave, fue compensado mediante compresión posterior. Después de reducir la presión del autoclave, se liberó del catalizador de cobalto la descarga de reacción con ácido acético al 10 % en peso, mediante oxidación con introducción de aire y se hidrogenó el producto de la fase orgánica con níquel Raney a 125 °C y una presión de hidrógeno de 280 bar por 10 h. Mediante destilación fraccionada de la descarga de reacción se separó la fracción de isononanol de las parafinas C<sub>8</sub> y los compuestos de alto punto de ebullición.

20 Etapa 3 del procedimiento (esterificación):

25 En la tercera etapa del procedimiento reaccionaron 865,74 g de la fracción de isononanol obtenida en la etapa 2 del procedimiento (20 % de exceso molar respecto al ácido adípico) con 365,25 g de ácido adípico (producto disponible comercialmente, obtenible por ejemplo de la compañía BASF SE, Ludwigshafen) y 0,42 g de isopropilbutiltitanato como catalizador (producto disponible comercialmente, por ejemplo obtenible de la compañía DuPont, Wilmington, EEUU) en un autoclave de 2 litros bajo burbujeo de N<sub>2</sub> (10 l/h) a una velocidad de agitación de 500 rpm y una temperatura de reacción de 230 °C. Se eliminó de la mezcla de reacción el agua de reacción formada, fugándose con la corriente de N<sub>2</sub>. El tiempo de reacción fue de 180 min. A continuación se separó por destilación el exceso de isononanol a un vacío de 50 mbar. Se neutralizaron 1000 g del diisononiladipato crudo con 150 ml de lejía cáustica al 0,5% mediante agitación durante 10 minutos a 80 °C. Se formó una mezcla de dos fases con una fase orgánica superior y una fase acuosa inferior (licor gastado con catalizador hidrolizado). Se separó la fase acuosa y se lavó adicionalmente la fase orgánica dos veces con 200 ml de agua. Para la purificación adicional se evaporó el diisononiladipato neutralizado y lavado, con vapor de agua a 180°C y 50 mbar de vacío durante dos horas. El diisononiladipato purificado fue entonces secado por 30 min a 150 °C / 50 mbar mediante conducción de una corriente de N<sub>2</sub> (2 l/h), a continuación se agitó durante 5 min con carbón activado y se succionó a través de un filtro con ayuda de filtración Supra-Theorit 5 (temperatura 80°C).

35 El diisononiladipato así obtenido posee una densidad a 20 °C de 0,920 g/cm<sup>3</sup>, una viscosidad dinámica a 20 °C de 19,2 mPa·s, un índice de refracción n<sub>D20</sub> de 1,4500, un número de ácido de 0,03 mg KOH/g, un contenido de agua de 0,02 % y una pureza de acuerdo con GC de 99,86 %.

40 II) Producción y prueba de láminas de PVC blando, fabricadas usando composiciones plastificantes de acuerdo con la invención y usando plastificante disponible comercialmente.

Receta:

## ES 2 712 641 T3

|   |                |
|---|----------------|
| Material de carga   | Fracción [phr] |
| PVC (suspensión de homopolímero de PVC, nombre de marca Solvin® 271 SP) | 100            |
| Composición plastificante de acuerdo con la invención                   | 100            |
| Estabilizante de Ba-Zn, nombre de marca Reagens® SLX/781                | 2              |

Composiciones plastificantes usadas:

| Ejemplo | Composición plastificante      |                                  |                                  |
|---------|--------------------------------|----------------------------------|----------------------------------|
|         | Contenido de Palamoll® 638 [%] | Contenido de Plastomoll® DOA [%] | Contenido de Plastomoll® DNA [%] |
| 1       | 80                             | 20                               | 0                                |
| 2       | 60                             | 40                               | 0                                |
| 3       | 50                             | 50                               | 0                                |
| 4       | 80                             | 0                                | 20                               |
| 5       | 60                             | 0                                | 40                               |
| 6       | 50                             | 0                                | 50                               |
| V1      | 100                            | 0                                | 0                                |
| V2      | 0                              | 100                              | 0                                |
| V3      | 0                              | 0                                | 100                              |

### II.a) Producción de las láminas de PVC blando

- 5 Con un mezclador de mano se mezclaron a temperatura ambiente 150 g de PVC (suspensión de homopolímero de PVC, nombre de marca Solvin® 271 SP); 150 g de composición plastificante y 2 g de estabilizante de Ba/Zn, nombre de marca Reagens® SLX/781. A continuación se realizó la plastificación de la mezcla en un equipo de laminación mixto de laboratorio calentado con aceite (compañía Collin, equipo automático de laminación tipo 150, diámetro: 252 mm, ancho: 450 mm) y se procesó hasta una hoja homogeneizada. La temperatura en los dos rodillos era en cada caso 180 °C; el número de revoluciones fue de 15 rpm (rodillos anteriores) y 12 rpm (rodillos posteriores); el tiempo de laminación fue de 5 minutos. Se obtuvo así una hoja homogeneizada con una densidad de 0,53 mm. La hoja homogeneizada fría fue a continuación comprimida a una temperatura de 190 °C y una presión de 150 bar en un periodo de 180 segundos en una prensa del tipo "Laborplattenpresse 400 P (002)" de la compañía Collin hasta una lámina de PVC blando con un espesor de 0,50 mm.

### 15 II.b) Prueba de la compatibilidad del plastificante en las láminas de PVC blando

Propósito del estudio

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

### 20 Muestras:

Para la prueba se usan muestras (láminas) con un tamaño de 75 x 110 x 0,5 mm. Las muestras son perforadas en el lado ancho, marcadas (plancha de soldadura) y pesadas.

Aparato de prueba:

- 5 Cámara de secado Heraeus a 70 °C, balanza analítica, medidor de temperatura Testotherm con sensor para la medición del espacio interior en la cámara de secado.

Ejecución:

- 10 Se ajusta la temperatura en el espacio interior de la cámara de secado, a los 70 °C estipulados. Las láminas pesadas listas son colgadas en un estante de alambre y colocadas en una tina de vidrio, que está llena con aproximadamente 5 cm de agua (agua desmineralizada). Debe tenerse en consideración que las láminas no se toquen mutuamente. No se permite que los bordes inferiores de las láminas cuelguen dentro del agua. La tina de vidrio está sellada herméticamente al vapor de agua, con una lámina de polietileno, con ello no puede escapar el vapor de agua formado posteriormente en la tina de vidrio. Se controla diariamente el nivel de agua en el depósito de vidrio y se reemplaza agua eventualmente faltante.

Tiempo de almacenamiento:

- 15 Después de 7, 14 y 28 días se retiran en cada caso dos láminas de la tina de vidrio y se las deja equilibrar durante 1 hora colgando libremente en el aire. Después de ello se limpia la superficie de las láminas con metanol. A continuación se secan las láminas, colgando libremente por 16 h a 70 °C en una cámara de secado con convección forzada. Después del retiro de la cámara de secado, se dejan equilibrar las láminas por 1 hora colgando libremente y a continuación se pesan. Se indica en cada caso el valor promedio aritmético de la pérdida de peso de las láminas.
- 20

Resultados

- 25 La figura 1 y la figura 2 muestra los resultados de las pruebas de compatibilidad de láminas de PVC, que fueron fabricadas usando las composiciones plastificantes de acuerdo con la invención (ejemplos 1 a 6) así como usando el plastificante polimérico o monomérico puro (ejemplos 1 a 3 de comparación). Se representa la pérdida de peso seco [porcentaje] en función de la duración de la prueba (tiempo de almacenamiento) [días].

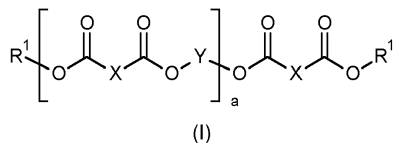
- 30 Como se reconoce muy bien en la figura 1, el plastificante polimérico puro Palamoll® 638 tiene una muy mala compatibilidad con PVC. La pérdida de peso en la prueba de compatibilidad después de 28 días está en casi 18 %. Ya el uso de sólo 20 phr de Plastomoll® DOA, para el mismo contenido total de plastificante de 100 phr conduce a una clara reducción de la pérdida de peso de plastificante en casi la mitad y con ello a un claro mejoramiento de la compatibilidad. Mediante otra elevación de la adición de Plastomoll® DOA para el mismo contenido total de plastificante, se reduce la pérdida de peso prácticamente hasta la menor pérdida de peso del Plastomoll® DOA puro.

- 35 Como se reconoce muy bien en la figura 2, también la adición de sólo 20 phr de Plastomoll® DNA para el mismo contenido total de plastificante de 100 phr conduce a una clara reducción de la pérdida de peso de plastificante de casi la mitad, y con ello a un claro mejoramiento de la compatibilidad. También aquí, mediante otra elevación de la adición de Plastomoll® DNA, para el mismo contenido total de plastificante, se reduce la pérdida de peso prácticamente a la menor pérdida de peso del Plastomoll® DNA puro.

## REIVINDICACIONES

1. Composición plastificante, que contiene

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



5 en la que

X representa independientemente uno de otro un grupo alquileo C<sub>2</sub>-C<sub>8</sub> no ramificado o ramificado o un grupo alquenileno C<sub>2</sub>-C<sub>8</sub> no ramificado o ramificado, que contiene al menos un enlace doble,

Y representa un grupo alquileo C<sub>2</sub>-C<sub>12</sub> no ramificado o ramificado o un grupo alquenileno C<sub>2</sub>-C<sub>12</sub> no ramificado o ramificado, que contiene al menos un enlace doble,

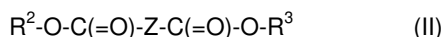
10 a representa un número entero de 1 a 100

y

R<sup>1</sup> son elegidos independientemente uno de otro de entre radicales alquilo C<sub>4</sub>-C<sub>12</sub> no ramificados o ramificados,

en la que los grupos X presentes en los compuestos (I) pueden ser iguales o diferentes unos de otros y en la que para el caso en que los compuestos (I) contengan más de un grupo Y, éstos pueden ser iguales o diferentes unos de otros, y

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



en la que

20 Z representa un grupo alquileo C<sub>2</sub>-C<sub>5</sub> no ramificado o un grupo alquenileno C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub> no ramificado con un enlace doble

y

R<sup>2</sup> y R<sup>3</sup> son elegidos independientemente uno de otro de entre radicales alquilo C<sub>4</sub>-C<sub>12</sub> no ramificados y ramificados,

en la que el contenido de los compuestos de la fórmula general (I) en la composición plastificante de acuerdo con la invención es de 50 a 90 % en peso, referida a la cantidad total de los compuestos (I) y (II) en la composición plastificante.

2. Composición plastificante de acuerdo con la reivindicación 1, en la que el promedio ponderado de masa molar de los compuestos (I) está en el intervalo de 500 a 15000.

3. Composición plastificante de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 y 2, en la que en los compuestos de la fórmula general (I), X representa independientemente uno de otro un grupo alquileo C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub> ramificado o no ramificado e Y representa un grupo alquileo C<sub>2</sub>-C<sub>5</sub> ramificado o no ramificado.

4. Composición plastificante de acuerdo con las reivindicaciones 1 a 3, en la que los grupos X presentes en los compuestos (I) son iguales y los compuestos (I) contienen más de un grupo Y, que son iguales o diferentes uno de otro.

5. Composición plastificante de acuerdo con una de las reivindicaciones precedentes, en la que en los compuestos de la fórmula general (I), R<sup>1</sup> representa independientemente uno de otro n-octilo, isooctilo, 2-etilhexilo, n-nonilo, isononilo, 2-propilhexilo, n-decilo, isodecilo o 2-propilheptilo.

6. Composición plastificante de acuerdo con una de las reivindicaciones precedentes, en la que en los compuestos de la fórmula general (I) ambos radicales R<sup>1</sup> representan n-octilo, ambos representan isononilo o ambos representan 2-propilheptilo.

7. Composición plastificante de acuerdo con una de las reivindicaciones precedentes, en la que en los compuestos de la fórmula general (II), Z representa un grupo alquileo C<sub>2</sub>-C<sub>5</sub> no ramificado.

8. Composición plastificante de acuerdo con una de las reivindicaciones precedentes, en la que en los compuestos de la fórmula general (II),  $R^2$  y  $R^3$  representan ambos 2-etilhexilo, ambos representan isononilo o ambos representan 2-propilheptilo.
- 5 9. Composición plastificante de acuerdo con una de las reivindicaciones precedentes, en la que la composición plastificante contiene dado el caso otro plastificante diferente de los compuestos (I) y (II), el cual es elegido de entre alquilaralquilésteres de ácido ftálico, ésteres de ácido 1,2-ciclohexano-dicarboxílico, ésteres de ácido 1,3-ciclohexanodicarboxílico, ésteres de ácido 1,4-ciclohexanodicarboxílico, trialquilésteres de ácido trimelítico, alquilésteres de ácido benzoico, ésteres de ácido dibenzoico de glicoles, ésteres de ácido hidroxibenzoico, ésteres de ácidos monocarboxílicos saturados, ésteres de ácidos monocarboxílicos insaturados, ésteres de ácidos dicarboxílicos saturados diferentes de los compuestos (II), ésteres de ácidos dicarboxílicos insaturados diferentes de los compuestos (II), amidas y ésteres de ácidos sulfónicos aromáticos, ésteres de ácidos alquilsulfónicos, ésteres de glicerina, ésteres de isosorbida, ésteres de ácido fosfórico, triésteres de ácido cítrico, derivados de alquilpirrolidona, ésteres de ácido 2,5-furanodicarboxílico, ésteres de ácido 2,5-tetrahidrofuranodicarboxílico, aceites vegetales epoxidados y monoalquilésteres de ácidos grasos epoxidados, poliésteres de ácidos policarboxílicos alifáticos y/o aromáticos con alcoholes al menos divalentes diferentes de los compuestos (I).
- 10 10. Composición plastificante de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 8, en la que la composición plastificante no contiene otros plastificantes diferentes de los compuestos (I) y (II).
11. Composición plastificante de acuerdo con una de las reivindicaciones precedentes, en la que la relación en peso entre los compuestos de la fórmula general (II) y compuestos de la fórmula general (I) está en el intervalo de 1:10 a 1:1.
- 20 12. Masa para moldeo, que contiene al menos un polímero y una composición plastificante como se define en una de las reivindicaciones 1 a 11.
13. Masa para moldeo de acuerdo con la reivindicación 12, en la que el polímero es un polímero termoplástico que es elegido de entre
- 25 - homo- o copolímeros, que contienen en forma de copolímero al menos un monómero que es elegido de entre monoolefinas  $C_2-C_{10}$ , 1,3-butadieno, 2-cloro-1,3-butadieno, vinilalcohol y sus alquil  $C_2-C_{10}$  ésteres, cloruro de vinilo, cloruro de vinilideno, fluoruro de vinilideno, tetrafluoretileno, glicidilacrilato, glicidilmetacrilato, acrilatos y metacrilatos de alcoholes  $C_1-C_{10}$ , compuestos vinilaromáticos, (met)acrilonitrilo, anhídrido maleico y ácidos mono- y dicarboxílicos con insaturación  $\alpha,\beta$  etilénica;
- 30 - homo- y copolímeros de vinilacetales;
- polivinilésteres;
- policarbonatos (PC);
- poliésteres,
- poliéteres,
- 35 - polietercetonas,
- poliuretanos termoplásticos,
- polisulfuros,
- polisulfonas,
- polietersulfonas,
- 40 - alquilésteres de celulosa,
- y mezclas de ellos.
14. Masas para moldeo de acuerdo con la reivindicación 13, en la que el polímero termoplástico es elegido de entre cloruro de polivinilo (PVC), polivinilbutiral (PVB), homo- y copolímeros de vinilacetato, homo- y copolímeros de estireno, poliácrilatos, poliuretanos termoplásticos (TPU) o polisulfuros
- 45 15. Masa para moldeo de acuerdo con una de las reivindicaciones 13 o 14, en la que el polímero termoplástico es cloruro de polivinilo (PVC).

16. Masa para moldeo de acuerdo con la reivindicación 15, en la que el contenido de la composición plastificante en la masa para moldeo es 5,0 a 300 phr.
- 5 17. Masa para moldeo de acuerdo con una de las reivindicaciones 13 o 14, que contiene al menos un polímero termoplástico diferente de cloruro de polivinilo, en la que el contenido de la composición plastificante en la masa para moldeo es de 0,5 a 300 phr.
18. Masa para moldeo de acuerdo con la reivindicación 12, en la que el polímero es un elastómero, elegido preferiblemente de entre cauchos naturales, cauchos sintéticos y mezclas de ellos.
19. Masa para moldeo de acuerdo con la reivindicación 18, en la que el contenido de la composición plastificante en la masa para moldeo es de 1,0 a 60 phr.
- 10 20. Uso de una composición plastificante, como se define en una de las reivindicaciones 1 a 11, como plastificante para polímeros y elastómeros termoplásticos.
- 15 21. uso de una masa para moldeo, como se define en una de las reivindicaciones 12 a 19, para la fabricación de artículos moldeados y láminas, como por ejemplo carcasas para aparatos electrónicos, carcasas para computador, herramientas, tuberías, cables, mangueras, coberturas para alambre, perfiles de ventana, perfiles sintéticos para dispositivos transportadores, componentes para la construcción de automóviles, llantas, muebles, espumas para tapicería y colchones, lonas, membranas para techos, sellamientos, láminas para unión, láminas autoadhesivas, películas laminadas, discos para grabación, cuero artificial, contenedores para empaques, láminas para cinta adhesiva o recubrimientos.
- 20 22. Uso de una masa para moldeo, como se define en una de las reivindicaciones 12 a 19 para la fabricación de artículos moldeados y láminas, que entra en contacto directo con humanos o alimentos.
- 25 23. Uso como se define en la reivindicación 22, en el que los artículos moldeados y láminas que entran en contacto directo con humanos o alimentos, son productos para medicina, productos para higiene, empaques para alimentos, productos para los espacios interiores, juguetes, artículos para el cuidado de niños, productos para el deporte y tiempo libre, vestuario o fibras para tejidos.

Fig. 1:

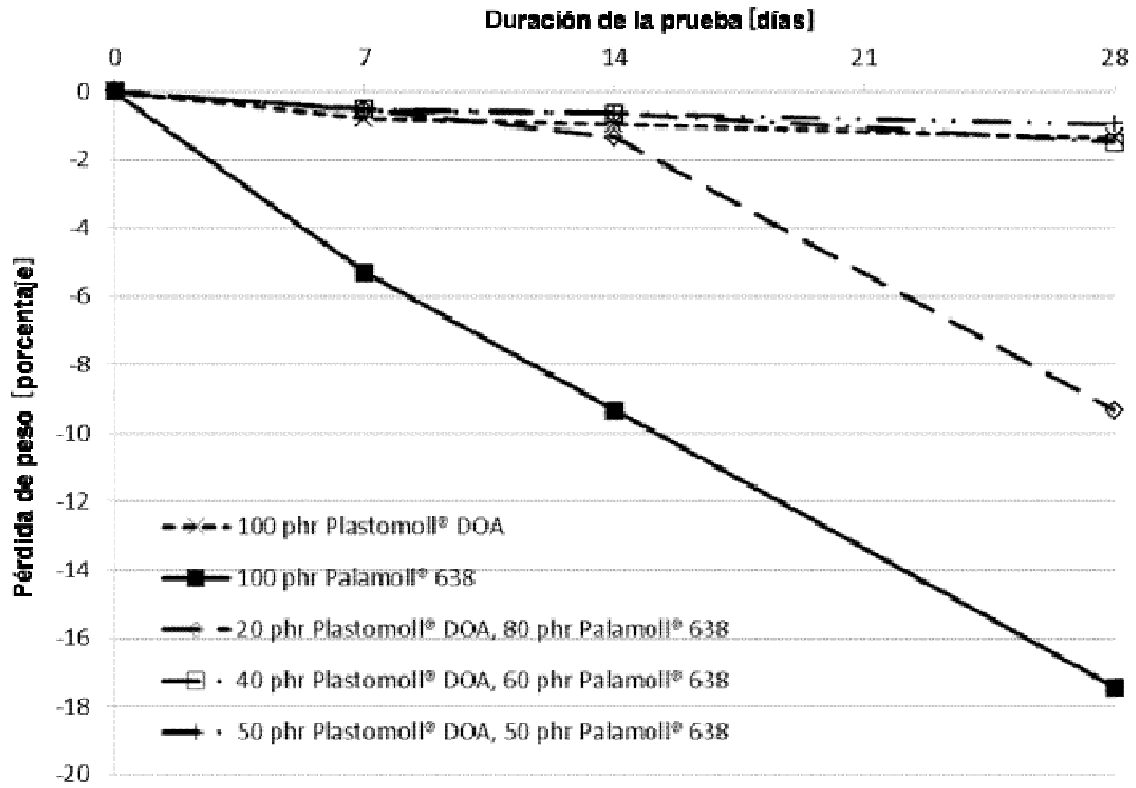


Fig. 2:

