

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 743 975**

51 Int. Cl.:

**C08K 5/00** (2006.01)

**C08K 5/11** (2006.01)

**C08K 5/12** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **29.09.2016 PCT/EP2016/073232**

87 Fecha y número de publicación internacional: **06.04.2017 WO17055429**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **29.09.2016 E 16775669 (1)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **29.05.2019 EP 3356457**

54 Título: **Composición de plastificante que contiene ésteres de ácido dicarboxílico poliméricos y ésteres de ácido 1,2-diclohexandicarboxílico**

30 Prioridad:

**30.09.2015 EP 15187697**

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

**21.02.2020**

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

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

74 Agente/Representante:

**CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel**

**ES 2 743 975 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 de plastificante que contiene ésteres de ácido dicarboxílico poliméricos y ésteres de ácido 1,2-diclohexandicarboxílico

Antecedentes de la invención

- 5 La presente invención se refiere a una composición de plastificante, que al menos contiene un éster de ácido dicarboxílico polimérico y al menos un éster de ácido 1,2-diclohexandicarboxílico, masas de moldeo que contienen un polímero termoplástico o un elastómero y tal composición de plastificante y al uso de estas composiciones de plastificante y masas de moldeo.

Estado de la técnica

- 10 Para lograr las propiedades de procesamiento o aplicación deseadas, se añade a un sinnúmero de plásticos los llamados plastificantes para hacerlos más blandos, flexibles y/o maleables. En general, el uso de plastificantes sirve para desplazar el intervalo termoplástico de los plásticos a temperaturas más bajas, a fin de obtener en el intervalo de temperaturas de procesamiento y más bajas las propiedades elásticas deseadas.

- 15 El cloruro de polivinilo (PVC) pertenece a los plásticos mayormente preparados en cantidad. Debido a su múltiple aplicabilidad, se halla actualmente en un sinnúmero de productos de la vida diaria. Por lo tanto, el PVC tiene una importancia económica muy importante. El PVC es originalmente un plástico duro y quebradizo hasta aproximadamente 80°C, que se utiliza como PVC duro (PVC-U) mediante la adición de termoestabilizadores y otros aditivos. Solo mediante la adición de plastificantes adecuados, se llega al PVC blando (PVC-P), que puede usarse para muchas aplicaciones para las que el PVC duro no es apropiado.

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

- 25 El hecho de que una sustancia sea apropiada para usar como plastificante para un polímero determinado, depende ampliamente de las propiedades del polímero por plastificar. Por lo general, se desean plastificantes que presentan una alta compatibilidad con el polímero por plastificar, le otorgan buenas propiedades termoplásticas y solo poseen una baja tendencia a la evaporación y/o exudación (alta permanencia).

En el mercado, se puede obtener un sinnúmero de distintos compuestos para plastificar el PVC y otros plásticos. Debido a su buena compatibilidad con el PVC y sus ventajosas propiedades de aplicación, se usaron en el pasado múltiples diésteres de ácido ftálico con alcoholes de distinta estructura química como plastificantes tales como, por ejemplo, ftalato de dietilhexilo (DEHP), ftalato de diisononilo (DINP) y ftalato de diisodecilo (DIDP).

- 30 Existe la necesidad de reemplazar por lo menos algunos de los plastificantes de ftalato mencionados al comienzo, ya que se sospecha que son perjudiciales para la salud. Esto vale en especial para ámbitos de aplicación sensibles como juguetes, envases de alimentos o artículos médicos.

En el estado de la técnica, se conocen distintos plastificantes alternativos con diferentes propiedades para diversos plásticos y especialmente para PVC.

- 35 Una clase de plastificantes conocida del estado de la técnica, que se puede usar como alternativa de los ftalatos, se basa en ácidos ciclohexanpolycarboxílicos, tal como se describen en el documento WO 99/32427. Contrariamente a sus análogos aromáticos no hidrogenados, estos compuestos son toxicológicamente inocuos y también se pueden usar en ámbitos de aplicación sensibles.

- 40 El documento WO 00/78704 describe ésteres de ácido dialquilciclohexan-1,3- y 1,4-dicarboxílico seleccionados para el uso como plastificantes en materiales sintéticos.

Otra clase de plastificantes conocidos del estado de la técnica, que se pueden usar como alternativa de los ftalatos, son los ésteres de ácido tereftálico, tal como se describen, por ejemplo, en el documento WO 2009/095126.

- 45 Además, también se usan como plastificantes los ésteres de ácido adípico, en especial también para cloruro de polivinilo. Los representantes más importantes son éster de ácido adípico con alcoholes C<sub>8</sub>, C<sub>9</sub> y C<sub>10</sub>, por ejemplo, adipato de di-(2-etilhexilo), adipatos de diisononilo y adipatos de diisodecilo, que se usan sobre todo en películas, perfiles, cuero artificial, cables y líneas a base de PVC blando, cuando los productos se deben usar a bajas temperaturas. En el documento DE 2009505, se describen, por ejemplo, éster de bis-isononilo de ácido adípico, que se obtienen por esterificación de ácidos adípicos con isononanoles, que se preparan a partir de 2-etilhexeno después de la oxosíntesis por reacción con monóxido de carbono e hidrógeno y opcionalmente posterior hidrogenación. Los ésteres de ácido bis-isononiladípico descritos han de ser apropiados como plastificantes para cloruro de polivinilo y se caracterizan por una baja volatilidad, baja viscosidad y buena resistencia al frío de las masas de cloruro de polivinilo plastificadas con ellos. En el documento US 4623748, se describen adipatos de dialquilo, que se preparan por reacción de oligómeros de propileno o butileno del proceso de Dimersol en presencia de halogenuros/óxidos de tantalio (V) soportados como catalizadores, reacción de las olefinas C<sub>8</sub>, C<sub>9</sub> o C<sub>12</sub> obtenidas
- 50

en alcoholes C<sub>9</sub>, C<sub>10</sub> o C<sub>13</sub> y esterificación de estos alcoholes con ácido adípico. Estos adipatos de dialquilo se han de caracterizar por altos puntos de inflamación y han de ser apropiados para usar como lubricantes. El documento EP 1171413 describe mezclas de diésteres de ácido adípico con nonanoles isoméricos que son apropiados como plastificantes para cloruro de polivinilo y que se han de caracterizar en especial por muy buenas propiedades de elasticidad en frío de las masas de cloruro de polivinilo plastificadas con ellos.

Además de los plastificantes monoméricos, también se usan distintos poliésteres como plastificantes. Los plastificantes de poliéster se preparan en general por 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 pimérico, ácido subérico, ácido sebácico o ácido azelaico. Opcionalmente se pueden terminar los grupos de alcohol terminales (en caso de síntesis de exceso de alcohol) con ácidos monocarboxílicos, por ejemplo, ácido acético, o bien grupos ácidos terminales (en caso de síntesis con exceso de ácido) con alcoholes monovalentes tales como 2-etilhexanol, isononanol, 2-propilheptanol o isodecanol. Los plastificantes de poliéster se usan sobre todo en la preparación de películas, revestimientos, perfiles, revestimientos de pisos y cables a base de PVC blando, cuando se imponen elevados requerimientos de resistencia a la extracción, sobre todo de nafta, aceites y grasas, resistencia a los rayos UV y volatilidad del plastificante.

El documento US 5281647 describe un procedimiento para preparar plastificantes de poliéster, en el que se hacen reaccionar ácidos dicarboxílicos, tales como ácido sebácico, ácido glutárico, ácido azelaico y/o ácido adípico con dioles estéricamente muy impedidos y escasas cantidades de dioles lineales en poliésteres y luego se esterifican los grupos terminales ácidos de los poliésteres con otro alcohol, así como su uso para la plastificación de caucho y PVC. Se describe concretamente la preparación de un plastificante de poliéster a base de ácido adípico, trimetilpentanodiol y propilenglicol, en donde los grupos ácidos terminales se esterifican con 2-etilhexanol. Estos poliésteres han de ser apropiados como plastificantes para PVC y caucho y se han de caracterizar por una elevada resistencia a la extracción de aceites y agua jabonosa.

El documento RO 104737 describe plastificantes de poliéster a base de ácido adípico y propilenglicol, cuyos grupos ácidos terminales están esterificados con 2-etilhexanol. Los poliésteres han de ser adecuados como plastificantes para PVC y se han de caracterizar en especial por una buena estabilidad de almacenamiento.

El documento EP 1113034 describe plastificantes de poliéster, asequibles por reacción de ácidos dicarboxílicos alifáticos, alcohol neopentílico, al menos otro diol y nonanoles isoméricos, un procedimiento para su preparación y su uso como plastificantes. Los poliésteres se han de caracterizar sobre todo por su baja tendencia a la migración, en especial frente a copolímeros de acrilnitrilo-butadieno-estireno, poliestireno y metacrilato de polimetilo.

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

El documento WO 03/029339 revela composiciones de PVC que contienen ésteres de ácido ciclohexanpolicarboxílico, así como mezclas de ésteres de ácido ciclohexanpolicarboxílico con otros plastificantes. Como otros plastificantes apropiados se mencionan plastificantes de ésteres no poliméricos tales como éster de ácido tereftálico, éster de ácido ftálico, éster de ácido isoftálico y éster de ácido adípico. Además, se revelan composiciones de PVC que contienen mezclas de ésteres de ácidos ciclohexanpolicarboxílicos con distintos plastificantes que gelifican rápidamente. Como plastificantes apropiados de rápida gelificación se mencionan en especial diversos benzoatos, ésteres de ácido sulfónico aromáticos, citratos, así como fosfatos. Los plastificantes de poliéster se mencionan únicamente en el marco de una enumeración global, sin concretarlos en el documento de patente de modo alguno.

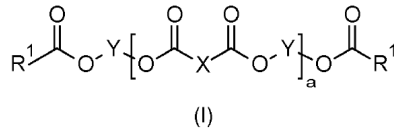
Sin embargo, una desventaja esencial de la mayoría de los plastificantes o bien las composiciones de plastificante antes descritos, que se tienen en cuenta desde un punto de vista toxicológico como alternativa de los ftalatos, consiste en que no poseen una compatibilidad suficientemente buena con los plásticos, en especial con el PVC, es decir, exudan en gran medida durante el uso y llevan así a una pérdida parcial de las propiedades elásticas de los plásticos plastificados preparados usando estos plastificantes. Esto rige sobre todo para los plastificantes de poliéster, cuyo uso es esencial para muchas aplicaciones, en las que se imponen elevados requerimientos a la resistencia a la extracción, sobre todo nafta, aceites y grasas, resistencia a los rayos UV y la volatilidad del plastificante.

La presente invención tiene por objeto proporcionar una composición de plastificante toxicológicamente inocua, que contiene al menos un plastificante de poliéster para polímeros y elastómeros termoplásticos, que presenta una alta compatibilidad con el polímero por plastificar y con ello no tiende o solo tiende en escasa medida a la exudación durante el uso, con lo cual se mantienen las propiedades elásticas de los plásticos plastificados preparados usando estos plastificantes incluso durante períodos prolongados.

Síntesis de la invención

Este objeto se soluciona sorprendentemente mediante una composición de plastificante, que contiene

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



5 en donde

X representa en cada caso 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 en cada caso 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,

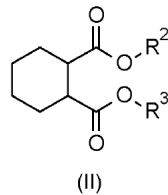
10 a representa un número entero de 1 a 100 y

R<sup>1</sup> se seleccionan, de modo independiente entre sí, de radicales alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub> no ramificados o ramificados,

en donde los grupos Y contenidos en los compuestos (I) pueden ser iguales o distintos entre sí y en donde para el caso de que los compuestos (I) contengan más de un grupo X, ellos pueden ser iguales o distintos entre sí,

y

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



en donde

R<sup>2</sup> y R<sup>3</sup> se seleccionan, de modo independiente entre sí, de radicales alquilo C<sub>7</sub>-C<sub>12</sub> ramificados y no ramificados.

20 Otro objeto de la invención son masas de moldeo que contienen al menos un polímero o elastómero termoplástico y una composición de plastificante, como se definió como antes y se define a continuación.

Otro objeto de la invención es el uso de una composición de plastificante, como se definió como antes y se define a continuación, como plastificante para polímeros termoplásticos, en especial cloruro de polivinilo (PVC) y elastómeros.

Otro objeto de la invención es el uso de estas masas de moldeo para preparar cuerpos moldeados y películas.

25 Descripción de la invención

Las composiciones de plastificante según la invención presentan al menos una de las siguientes ventajas:

- Las composiciones de plastificante según la invención se caracterizan por una alta compatibilidad con los polímeros por plastificar, en especial PVC.
- 30 - Las composiciones de plastificante según la invención no tienden o tienden solo en escasa medida a exudar durante el uso de los productos finales. De esa manera, se mantienen las propiedades elásticas de los plásticos plastificados preparados usando estas composiciones de plastificante incluso durante períodos prolongados.
- Las composiciones de plastificante según la invención son apropiadas de modo ventajoso para obtener un sinnúmero de las más diversas y complejas propiedades de procesamiento y aplicación de los plásticos.
- 35 - Las composiciones de plastificante según la invención son apropiadas para usar en la preparación de cuerpos moldeados y películas para ámbitos de aplicación sensibles tales como productos médicos, envases de alimentos, productos para el interior, por ejemplo, de viviendas y automóviles, juguetes, artículos de puericultura, etc.

- Para preparar los compuestos (I) que contienen las composiciones de plastificante según la invención se pueden usar eductos de fácil acceso.

- Los procedimientos para preparar los compuestos (I) usados según la invención son fáciles y eficaces. Por ello, los compuestos se pueden proporcionar sin problema en gran escala técnica.

- 5 En el marco de la presente invención, la expresión "alquileo C<sub>2</sub>-C<sub>12</sub>" se refiere a radicales hidrocarbonados divalentes con 2 a 12 átomos de carbono. Los radicales hidrocarbonados divalentes pueden ser no ramificados o ramificados. Entre ellos, se cuentan, por ejemplo, 1,2-etileno, 1,2-propileno, 1,3-propileno, 1,3-butileno, 1,4-butileno, 2-metil-1,3-propileno, 1,1-dimetil-1,2-etileno, 1,4-pentileno, 1,5-pentileno, 2-metil-1,4-butileno, 2,2-dimetil-1,3-propileno, 1,6-hexileno, 2-metil-1,5-pentileno, 3-metil-1,5-pentileno, 2,3-dimetil-1,4-butileno, 1,7-heptileno, 2-metil-1,6-hexileno, 3-metil-1,6-hexileno, 2-etil-1,5-pentileno, 3-etil-1,5-pentileno, 2,3-dimetil-1,5-pentileno, 2,4-dimetil-1,5-pentileno, 1,8-octileno, 2-metil-1,7-heptileno, 3-metil-1,7-heptileno, 4-metil-1,7-heptileno, 2-etil-1,6-hexileno, 3-etil-1,6-hexileno, 2,3-dimetil-1,6-hexileno, 2,4-dimetil-1,6-hexileno, 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.

La expresión "alquileo C<sub>2</sub>-C<sub>12</sub>" también contiene en su definición las expresiones "alquileo C<sub>2</sub>-C<sub>8</sub>", "alquileo C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>", "alquileo C<sub>2</sub>-C<sub>5</sub>" y "alquileo C<sub>3</sub>-C<sub>5</sub>".

- En el caso del "alquileo C<sub>2</sub>-C<sub>12</sub>" se trata preferiblemente de grupos alquileo C<sub>2</sub>-C<sub>8</sub> ramificados o no ramificados, con preferencia especial, de grupos alquileo C<sub>2</sub>-C<sub>5</sub> ramificados o no ramificados, con preferencia muy especial, de grupo alquileo C<sub>3</sub>-C<sub>5</sub> ramificados o no ramificados y, en especial, de 1,2-propileno, 1,3-propileno, 1,4-butileno y 2,2-dimetil-1,3-propileno.

Con preferencia, en el caso del "alquileo C<sub>2</sub>-C<sub>8</sub>" se trata de grupos alquileo C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub> ramificados o no ramificados, con preferencia especial, de grupos alquileo C<sub>2</sub>-C<sub>5</sub> ramificados o no ramificados, en especial de 1,3-propileno y 1,4-butileno.

- 25 En el marco de la presente invención, la expresión "alquilenilo C<sub>2</sub>-C<sub>12</sub>" se refiere a radicales hidrocarbonados divalentes con 2 a 12 átomos de carbono, que pueden ser no ramificados o ramificados, en donde la cadena principal presenta al menos un enlace doble, por ejemplo, 1, 2 o 3 enlaces dobles. Entre ellos, se cuentan, por ejemplo, etenileno, propenileno, 1-metil-etenileno, 1-butenileno, 2-butenileno, 1-metilpropenileno, 2-metilpropenileno, 1-pentenileno, 2-pentenileno, 1-metil-1-butenileno, 1-metil-2-butenileno, 1-hexenileno, 2-hexenileno, 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-heptenileno, 2-heptenileno, 3-heptenileno, 1-octenileno, 2-octenileno, 3-octenileno, nonenileno, decenileno undecenileno, dodecenileno, y similares.

Los enlaces dobles en los grupos alquilenilo pueden estar presentes, de modo independiente entre sí, en la configuración E y también en la configuración Z o como mezcla de ambas configuraciones.

- 35 La expresión "alquilenilo C<sub>2</sub>-C<sub>12</sub>" también contiene en su definición las expresiones "alquilenilo C<sub>2</sub>-C<sub>8</sub>", "alquilenilo C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>" y "alquilenilo C<sub>2</sub>-C<sub>5</sub>".

Con preferencia especial, en el caso del grupo alquilenilo C<sub>2</sub>-C<sub>12</sub> se trata de grupos alquilenilo C<sub>2</sub>-C<sub>8</sub> ramificados y no ramificados con un enlace doble, en especial de grupos alquilenilo C<sub>2</sub>-C<sub>5</sub> ramificados y no ramificados con un enlace doble.

- 40 Con preferencia especial, en el caso del grupo alquilenilo C<sub>2</sub>-C<sub>8</sub> se trata de grupos alquilenilo C<sub>2</sub>-C<sub>8</sub> ramificados y no ramificados con un enlace doble, con preferencia muy especial, de grupos alquilenilo C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub> ramificados y no ramificados con un enlace doble, en especial de grupos alquilenilo C<sub>2</sub>-C<sub>5</sub> ramificados y no ramificados con un enlace doble.

- 45 En el marco de la presente invención, la expresión "alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>" se refiere a grupos alquilo no ramificados o ramificados con 1 a 12 átomos de carbono. Entre ellos, se cuentan, por ejemplo, metilo, etilo, n-propilo, isopropilo, n-butilo, isobutilo, sec-butilo, tert-butilo, n-pentilo, 2-pentilo, 2-metilbutilo, 3-metilbutilo, 1,2-dimetilpropilo, 1,1-dimetilpropilo, 2,2-dimetilpropilo, 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, 1-etilhexilo, n-nonilo, isononilo, 2-propilhexilo, n-decilo, isodecilo, 2-propilheptilo, n-undecilo, isoundecilo, n-dodecilo, isododecilo, y similares.

La expresión "alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>" también contiene en su definición las expresiones "alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>" y "alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>", así como "alquilo C<sub>7</sub>-C<sub>12</sub>" y "alquilo C<sub>8</sub>-C<sub>12</sub>".

Con preferencia, en el caso del "alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>" se trata de grupos alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub> ramificados o no ramificados, en especial de grupos alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub> ramificados o no ramificados.

Con preferencia, en el caso de "alquilo C<sub>7</sub>-C<sub>12</sub>" se trata de grupos alquilo C<sub>7</sub>-C<sub>12</sub> ramificados o no ramificados, en especial de grupos alquilo C<sub>8</sub>-C<sub>11</sub> ramificados o no ramificados.

A menos que se indique lo contrario, los estándares de medición y las magnitudes estándar se refieren a las respectivas normas DIN, ISO, IUPAC o la bibliografía al momento de la fecha de presentación.

- 5 A menos que se indique lo contrario, la abreviatura "phr" representa "partes en peso por 100 partes en peso de polímero".

Compuestos de la fórmula general (I)

- 10 Con preferencia, X representa en la fórmula general (I), de modo independiente entre sí, un grupo alquileo C<sub>2</sub>-C<sub>8</sub> no ramificado o ramificado, con preferencia especial, un grupo alquileo C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub> no ramificado o ramificado. En especial, X representa en la fórmula general (I) de modo independiente entre sí, un grupo alquileo C<sub>2</sub>-C<sub>5</sub> no ramificado, en especial 1,3-propileno y 1,4-butileno.

En caso de que los compuestos de la fórmula general (I) contengan más de un grupo X, son preferiblemente iguales.

- 15 Con preferencia, Y representa en la fórmula general (I) un grupo alquileo C<sub>2</sub>-C<sub>12</sub> no ramificado o ramificado, con preferencia especial, un grupo alquileo C<sub>2</sub>-C<sub>8</sub> no ramificado o ramificado. En especial, Y representa en la fórmula general (I) un grupo alquileo C<sub>2</sub>-C<sub>5</sub> ramificado o no ramificado y en especial 1,2-propileno, 1,3-propileno, 1,2-butileno, 1,3-butileno, 1,4-butileno y 2,2-dimetil-1,3-propileno.

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

- 20 En caso de que los compuestos de la fórmula general (I) contengan más de un grupo Y, son distintos entre sí en una segunda variante.

Con preferencia, a en los compuestos de la fórmula general (I) representa un número entero de 1 a 70, con preferencia especial, un número entero de 2 a 50, en especial un número entero de 5 a 40.

- 25 Con preferencia, los radicales R<sup>1</sup> en la fórmula general (I) representan, de modo independiente entre sí, metilo, etilo, n-propilo, isopropilo, n-butilo, isobutilo, n-pentilo, 2-pentilo, 2-metilbutilo, 3-metilbutilo, n-hexilo, 1-metilpentilo, 2-metilpentilo, 1-etilbutilo, 2-etilbutilo, n-heptilo, 1-metilhexilo, 2-metilhexilo, 1-etilpentilo, 2-etilpentilo, 1-propilbutilo, n-octilo, isooctilo, 2-etilhexilo, n-nonilo, isononilo, 2-propilhexilo, n-decilo, isodecilo o 2-propilheptilo. Con preferencia especial, los radicales R<sup>1</sup> representan en la fórmula general (I) ambos metilo, ambos etilo, ambos n-propilo, ambos isopropilo, ambos n-butilo, ambos isobutilo o ambos n-pentilo.

- 30 En el caso de los compuestos de la fórmula general (I) usados en las composiciones de plastificante según la invención, se trata debido a su carácter polimérico no de compuestos unitarios, sino de mezclas de distintos compuestos. Por un lado, los compuestos (I) presentan distintas longitudes de cadena, es decir, se caracterizan por una masa molar media. Por otro lado, ambos radicales R<sup>1</sup>, así como los grupos X e Y contenidos en las unidades de repetición pueden ser diferentes entre sí. Además, en el caso de los radicales R<sup>1</sup> se puede tratar de mezclas isoméricas, tal como se definen a continuación.

- 35 Los plastificantes de poliéster contenidos en las composiciones de plastificante según la invención de la fórmula general (I) presentan en general una masa molar media en peso en el intervalo de 500 a 15000 g/mol, preferiblemente en el intervalo de 2000 a 10000 g/mol, con preferencia especial, en el intervalo de 3000 a 8000 g/mol. La masa molar media en peso se determina por lo general por medio de cromatografía de permeación en gel (GPC) en tetrahidrofurano respecto del estándar de poliestireno.

- 40 La cromatografía de permeación en gel se puede llevar a cabo en un equipo habitual en el mercado, por ejemplo, sistema GPC Infinity 1100 de la empresa Agilent Technologies. Tales sistemas de medición se componen usualmente de bomba, calefacción en columna, columnas y un detector, por ejemplo, DRI Agilent 1200.

- 45 Como medio de elución, se puede usar THF, que fluye, por ejemplo, a una velocidad de flujo de 1 ml/min a través de una combinación de dos columnas atemperadas a 35°C. Las muestras disueltas en una concentración de 2 mg/ml en THF se filtran usualmente antes de inyectar. La evaluación de los valores de medición obtenidos se realiza usualmente a través de una curva de calibración. Ella puede ser obtenida, por ejemplo, con estándares de poliestireno estrechamente distribuidos que, por ejemplo, se puede obtener de la empresa Polymer Laboratories con pesos moleculares de M = 162 a M = 50400.

- 50 Los plastificantes de poliéster contenidos en las composiciones de plastificante según la invención de la fórmula general (I) poseen en general una densidad a 20°C según la norma DIN 51757 en el intervalo de 1,000 a 1,300 g/cm<sup>3</sup>, con preferencia, en el intervalo de 1,100 a 1,200 g/cm<sup>3</sup>, con preferencia especial, en el intervalo de 1,120 a 1,160 g/cm<sup>3</sup>.

Los plastificantes de poliéster contenidos en las composiciones de plastificante según la invención de la fórmula general (I) poseen en general una viscosidad a 20°C según la norma DIN EN ISO 3219 en el intervalo de 1000 a 20000 mPa\*s, preferiblemente en el intervalo de 1500 a 15000 mPa\*s, con preferencia especial, en el intervalo de 2000 a 14000 mPa\*s. Para determinar la viscosidad dinámica según la norma DIN EN ISO 3219, se coloca una muestra del plastificante polimérico en cuestión sobre el estator de la unidad de rotor-estator, compuesta por una unidad de medición de placa cónica de 25 mm de diámetro, de un reómetro apropiado. La viscosidad dinámica se determina luego por una medición de rotación a 20°C y 128 rev/min.

Los plastificantes de poliéster contenidos en las composiciones de plastificante según la invención de la fórmula general (I) poseen en general un índice de refracción nD20 según la norma DIN 51423 en el intervalo de 1,450 a 1,485, preferiblemente, en el intervalo de 1,460 y 1,480, con preferencia especial, en el intervalo de 1,462 a 1,472.

Compuestos de la fórmula general (II)

Con preferencia, en los compuestos de la fórmula general (II), los radicales R<sup>2</sup> y R<sup>3</sup> representan, de modo independiente entre sí, n-octilo, n-nonilo, isononilo, 2-etilhexilo, isodecilo, 2-propilheptilo, n-undecilo o isoundecilo.

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

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

Un compuesto de la fórmula general (II) de especial preferencia es el di-(isononil)-1,2-ciclohexandicarboxilato.

Realizaciones preferidas

En una realización preferida 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> no ramificado o ramificado,

Y representa, de modo independiente entre sí, un grupo alquileo C<sub>2</sub>-C<sub>5</sub> no ramificado o ramificado,

a representa un número entero de 5 a 40,

R<sup>1</sup> representa, de modo independiente entre sí, un grupo alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub> y

R<sup>2</sup> y R<sup>3</sup> representan ambos un grupo alquilo C<sub>8</sub>-C<sub>11</sub>.

En una realización de especial preferencia 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>5</sub> no ramificado,

Y representa, de modo independiente entre sí, un grupo alquileo C<sub>3</sub>-C<sub>5</sub> no ramificado o ramificado,

a representa un número entero de 5 a 40,

R<sup>1</sup> representan ambos metilo, ambos etilo, ambos n-propilo, ambos isopropilo, ambos n-butilo, ambos isobutilo o ambos n-pentilo y

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

Adaptando las proporciones de los compuestos (I) y (II) en la composición de plastificante según la invención, se pueden adaptar las propiedades del plastificante a la correspondiente finalidad de aplicación. Esto se puede realizar por medio de ensayos de rutina. Para usar en ámbitos de aplicación especiales, puede ser de ayuda eventualmente añadir a las composiciones de plastificante según la invención otros plastificantes distintos de los compuestos (I) y (II). Por este motivo, la composición de plastificante según la invención puede contener eventualmente al menos otro plastificante distinto de los compuestos (I) y (II).

El plastificante adicional distinto de los compuestos (I) y (II) se selecciona de alquilaralquiléster de ácido ftálico, trialquilésteres de ácido trimelítico, alquilésteres de ácido benzoico, ésteres de ácido dibenzoico de glicoles, ésteres de ácido hidroxibenzoico, monoésteres de ácidos monocarboxílicos saturados, monoésteres de ácidos hidroximonocarboxílicos saturados, ésteres de ácidos monocarboxílicos insaturados, ésteres de ácidos hidroxidicarboxílicos saturados, amidas y ésteres de ácidos sulfónicos aromáticos, ésteres de ácido alquilsulfónico, ésteres de glicerina, ésteres de isosorbida, ésteres de ácido fosfórico, diésteres de ácido cítrico, triésteres de ácido cítrico, derivados de alquilpirrolidona, ésteres de ácido 2,5-furandicarboxílico, ésteres de ácido 2,5-tetrahidrofurandicarboxílico, aceites vegetales epoxidados, monoalquilésteres de ácido graso epoxidados, dialquilésteres de ácido 1,3-ciclohexandicarboxílico, dialquilésteres de ácido 1,4-ciclohexandicarboxílico, poliésteres distintos de los compuestos (I) de ácidos policarboxílicos alifáticos y/o aromáticos con al menos alcoholes divalentes.

Un alquilalquiléster de ácido ftálico apropiado es, por ejemplo, ftalato de bencilbutilo. Los trialquilésteres de ácido trimelítico apropiados presentan preferiblemente, de modo independiente entre sí, en cada caso 4 a 13 átomos de C, en especial 7 a 11 átomos de C, en las cadenas de alquilo. Los alquilésteres de ácido benzoico apropiados presentan preferiblemente, de modo independiente entre sí, en cada caso 7 a 13 átomos de C, en especial 9 a 13 átomos de C, en las cadenas de alquilo. Los alquilésteres de ácido benzoico apropiados son, por ejemplo, benzoato de isononilo, benzoato de isodecilo o benzoato de 2-propilheptilo. Los ésteres de ácido dibenzoico de glicoles son dibenzoato de dietilenglicol, dibenzoato de dipropilenglicol, dibenzoato de tripropilenglicol y dibenzoato de dibutilenglicol. Los monoésteres apropiados de ácidos monocarboxílicos saturados y ácidos hidroximonocarboxílicos saturados son, por ejemplo, ésteres de ácido acético, ácido butírico, ácido valérico o ácido láctico. Los ésteres de ácidos monocarboxílicos insaturados apropiados son, por ejemplo, ésteres de ácido acrílico. Los ésteres de ácidos hidroxidicarboxílicos saturados apropiados son, por ejemplo, ésteres de ácido málico. Los ésteres de ácido alquilsulfónico apropiados presentan preferiblemente un radical alquilo con 8 a 22 átomos de C. Entre ellos, se cuentan, por ejemplo, éster de fenilo o cresilo de ácido pentadecilsulfónico. Los ésteres de isosorbida apropiados son diéster de isosorbida, que están preferiblemente esterificados con ácidos carboxílicos C<sub>8</sub>-C<sub>13</sub>. Los ésteres de ácido fosfórico apropiados son fosfato de tri-2-etilhexilo, fosfato de trioctilo, fosfato de trifenilo, fosfato de isodecildifenilo, fosfato de bis-(2-etilhexil)fenilo y fosfato de 2-etilhexildifenilo. En los diésteres de ácido cítrico y triésteres de ácido cítrico, puede estar el grupo OH en forma libre o carboxilada, preferiblemente acetilada. Los radicales alquilo del triéster de ácido cítrico acetilado presentan preferiblemente, de modo independiente entre sí, 4 a 8 átomos de C, en especial 6 a 8 átomos de C. Son apropiados los derivados de alquilpirrolidona con radicales alquilo de 4 a 18 átomos de C. Los dialquilésteres de ácido 2,5-furandicarboxílico apropiados presentan, de modo independiente entre sí, en cada caso 7 a 13 átomos de C, preferiblemente 8 a 12 átomos de C, en las cadenas de alquilo. Los dialquilésteres de ácido 2,5-tetrahidrofurandicarboxílico apropiados presentan, de modo independiente entre sí, en cada caso 4 a 13 átomos de C, preferiblemente 8 a 12 átomos de C, en las cadenas de alquilo. Un aceite vegetal epoxidado apropiado es, por ejemplo, aceite de soja epoxidado, por ejemplo, asequible de la empresa Galata-Chemicals, Lampertheim, Alemania. Los monoalquilésteres de ácido graso epoxidados, por ejemplo, asequibles bajo los nombres comerciales de reFlex™ de la empresa PolyOne, Estados Unidos, también son adecuados. Los ésteres de ácido ciclohexan-1,4-dicarboxílico apropiados presentan, de modo independiente entre sí, en cada caso 4 a 13 átomos de C, en especial 8 a 11 átomos de C, en las cadenas de alquilo. Un éster de ácido ciclohexan-1,4-dicarboxílico apropiado es, por ejemplo, di-(2-etilhexil)-ciclohexan-1,4-dicarboxilato.

En todos los casos previamente mencionados, los radicales alquilo pueden ser lineales o ramificados e iguales o diferentes entre sí. Se remite a las realizaciones generales realizadas al comienzo respecto de los radicales alquilo apropiados y preferidos.

El contenido del plastificante distinto de al menos otro de los compuestos (I) y (II) en la composición de plastificante según la invención es usualmente del 0 al 50% en peso, preferiblemente del 0 al 40% en peso, con preferencia especial, del 0 al 30% en peso y en especial del 0 al 25% en peso, referido a la cantidad total del al menos otro plastificante y de los compuestos (I) y (II) en la composición de plastificante. En caso de que exista otro plastificante, entonces preferiblemente en una concentración de al menos el 0,01% en peso, preferiblemente al menos el 0,1% en peso, referido a la cantidad total del al menos otro plastificante y de los compuestos (I) y (II) en la composición de plastificante.

En una realización preferida, la composición de plastificante según la invención no contiene ningún otro plastificante distinto de los compuestos (I) y (II).

Con preferencia, el contenido de los compuestos de la fórmula general (I) en la composición de plastificante según la invención es del 10 al 99% en peso, con preferencia especial, del 30 al 95% en peso y en especial del 50 al 90% en peso, referido a la cantidad total de los compuestos (I) y (II) en la composición de plastificante.

Con preferencia, el contenido de los compuestos de la fórmula general (II) en la composición de plastificante según la invención es del 1 al 90% en peso, con preferencia especial, del 5 al 70% en peso y en especial del 10 al 50% en peso, referido a la cantidad total de los compuestos (I) y (II) en la composición de plastificante.

En la composición de plastificante según la invención, la relación en peso entre los compuestos de la fórmula general (II) y los compuestos de la fórmula general (I) está preferiblemente en el intervalo de 1:100 a 10:1, con preferencia especial, en el intervalo de 1:20 a 2:1 y en especial en el intervalo de 1:10 a 1:1.

#### Masas de moldeo

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

En una realización preferida, en el caso del polímero contenido en la masa de moldeo, se trata de un polímero termoplástico.

Como polímeros termoplásticos, se tienen en cuenta todos los polímeros procesables en forma termoplástica. En especial, estos polímeros termoplásticos se seleccionan entre:



- 5 - homo- o copolímeros que contienen en forma copolimerizada al menos un monómero, que se selecciona de monoolefinas C<sub>2</sub>-C<sub>10</sub>, tales como, por ejemplo, etileno o propileno, 1,3-butadieno, 2-cloro-1,3-butadieno, ésteres de ácidos de alquilo C<sub>2</sub>-C<sub>10</sub> con alcohol vinílico, cloruro de vinilo, cloruro de vinilideno, fluoruro de vinilideno, tetrafluoretileno, acrilato de glicidilo, metacrilato de glicidilo, acrilatos y metacrilatos con componentes de alcohol de alcoholes C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub> ramificados y no ramificados, compuestos vinilaromáticos tales como, por ejemplo, estireno, acrilnitrilo, metacrilnitrilo, anhídrido de ácido maleico y ácidos mono- y dicarboxílicos  $\alpha,\beta$ -etilénicamente insaturados;
- homo- y copolímeros de acetatos de vinilo;
- ésteres de polivinilo;
- policarbonatos (PC);
- 10 - poliésteres, tales como tereftalatos de polialquileno, polihidroxicanoatos (PHA), polibutilensuccinatos (PBS), polibutilensuccinatadipatos (PBSA);
- poliéteres;
- polietercetonas;
- poliuretanos termoplásticos (TPU);
- 15 - polisulfuros;
- polisulfonas;
- polietersulfonas,
- alquilésteres de celulosa,
- y mezclas de ellos.
- 20 Se han 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 especial del butanol, hexanol, octanol y 2-etilhexanol, metacrilato de polimetilo (PMMA), copolímeros de metacrilato de metilo-acrilato de butilo, copolímeros de acrilnitrilo-butadieno-estireno (ABS), copolímeros de etileno-propileno, copolímeros de etileno-propileno-dieno (EPDM), poliestireno (PS), copolímeros de estireno-acrilnitrilo (SAN), copolímeros de acrilnitrilo-estireno-acrilato (ASA), copolímeros de estireno-butadieno-metacrilato de metilo (SBMMA), copolímeros de estireno-anhídrido de ácido maleico, copolímeros de estireno-ácido metacrílico (SMA), polioximetileno (POM), alcohol polivinílico (PVAL), acetato de polivinilo (PVA), polivinilbutiral (PVB), policaprolactona (PCL), ácido polihidroxibutírico (PHB), ácido polihidroxivalérico (PHV), ácido poliláctico (PLA), etilcelulosa (EC), acetato de celulosa (CA), propionato de celulosa (CP) o acetato/butirato de celulosa (CAB).
- 25
- 30 En el caso del al menos un polímero termoplástico contenido en la masa de moldeo según la invención, se trata de cloruro de polivinilo (PVC), polivinilbutiral (PVB), homo- y copolímeros de acetato de vinilo, homo- y copolímeros de estireno, poliacrilatos, poliuretanos termoplásticos (TPU) o polisulfuros.
- Otro objeto de la presente invención se refiere a masas de moldeo, que contienen al menos un elastómero y al menos una composición de plastificante como se definió previamente.
- 35 Según qué polímero termoplástico o mezcla de polímeros termoplásticos estén contenidos en la masa de moldeo, se requerirán distintas cantidades de plastificante para obtener las propiedades termoplásticas deseadas. Esto se puede determinar por medio de algunos pocos ensayos de rutina. Si en el caso del al menos un polímero termoplástico contenido en la masa de moldeo según la invención no se trata de PVC, el contenido de la composición de plastificante en la masa de moldeo es por lo general de 0,5 a 300 phr (partes por cien de resina = partes en peso por cien partes en peso de polímero), preferiblemente, de 1,0 a 130 phr, con preferencia especial, de
- 40 2,0 a 100 phr.
- En especial, en el caso del al menos un polímero termoplástico contenido en la masa de moldeo según la invención, se trata de cloruro de polivinilo (PVC).
- 45 El cloruro de polivinilo se obtiene por homopolimerización de cloruro de vinilo. El cloruro de polivinilo (PVC) usado según la invención se puede preparar, por ejemplo, por polimerización en suspensión, polimerización en microsuspensión, polimerización en emulsión o polimerización de masa. La preparación de PVC por polimerización de cloruro de vinilo, así como la preparación y composición de PVC plastificado se describen, por ejemplo, en "Becker/Braun, Kunststoff-Handbuch, Band 2/1: Polyvinylchlorid", 2. Auflage, Carl Hanser Verlag, Múnich.
- El valor K, que caracteriza la masa molar del PVC y se determina según la norma DIN 53726, está para el PVC plastificado según la invención mayormente en el intervalo de 57 a 90, preferiblemente, en el intervalo de 61 a 85, en especial en el intervalo de 64 a 80.
- 50

En el marco de la invención, el contenido de PVC de las mezclas es del 20 al 95 % en peso, preferiblemente, del 40 al 90% en peso y en especial del 45 al 85% en peso.

5 Si en el caso del polímero termoplástico en las masas de moldeo según la invención se trata de cloruro de polivinilo, el contenido de plastificante total en la masa de moldeo es de 5 a 300 phr, preferiblemente, de 15 a 150 phr, con preferencia especial, de 30 a 120 phr.

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

10 En el caso del elastómero contenido en las masas de moldeo según la invención, se puede tratar de un caucho natural (NR) o de un caucho preparado por vía sintética o de mezclas de ellos. Los cauchos preferidos preparados por vía sintética son, 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 pueden vulcanizar con azufre.

15 En el marco de la invención, el contenido de elastómero en las masas de moldeo según la invención es del 20 al 95% en peso, preferiblemente del 45 al 90% en peso y en especial del 50 al 85% en peso, referido al peso total de la masa de moldeo.

20 En el marco de la invención, las masas de moldeo, que contienen al menos un elastómero, pueden contener además de los componentes anteriores, otros aditivos apropiados. A modo de ejemplo, pueden estar contenidos rellenos de refuerzo como hollín o dióxido de silicio, otros rellenos como resinas fenólicas, agentes de vulcanización o reticulación, aceleradores de la vulcanización o la reticulación, activadores, distintos tipos de aceite, agentes antienviejecimiento y otros aditivos distintos que, por ejemplo, se incorporan en neumáticos y otras masas de caucho.

Si en el caso del polímero en las masas de moldeo según la invención se trata de elastómeros, en especial de cauchos, el contenido de la composición de plastificante según la invención, como se definió con anterioridad, en la masa de moldeo es de 1,0 a 60 phr, preferiblemente de 2,0 a 40 phr, con preferencia especial, de 3,0 a 30 phr.

25 Además, en el caso del polímero en las masas de moldeo según la invención se puede tratar de mezclas de PVC con un elastómero. Con respecto a los elastómeros adecuados para ello y preferidos, se hace referencia a las realizaciones anteriores. El contenido del elastómero en estas mezclas poliméricas es usualmente del 1 al 50% en peso, preferiblemente del 3 al 40% en peso, en especial del 5 al 30% en peso.

30 Dependiendo de cuán grande sea la proporción del elastómero en la mezcla de polímeros, la cantidad de composición de plastificante según la invención necesaria para obtener las propiedades deseadas puede variar mucho en estas masas de moldeo.

El contenido de la composición de plastificante según la invención en estas masas de moldeo está usualmente en el intervalo de 0,5 a 300 phr, preferiblemente en el intervalo de 1,0 a 150 phr, con preferencia especial, en el intervalo de 2,0 a 120 phr.

Aditivos de la masa de moldeo

35 En el marco de la invención, las masas de moldeo, que contienen al menos un polímero termoplástico, pueden contener otros aditivos apropiados. A modo de ejemplo, pueden estar contenidos estabilizadores, lubricantes, rellenos, pigmentos, inhibidores de llama, estabilizadores de luz, propelentes, auxiliares de procesamiento polimérico, mejoradores de impacto, abrillantadores ópticos, agentes antiestáticos o bioestabilizadores.

40 A continuación, se describen algunos aditivos adecuados con más detalle. Sin embargo, los ejemplos enumerados no representan una limitación de las masas de moldeo de la invención, sino que son meramente ilustrativos. Todos los datos sobre el contenido están en % en peso referido a la masa de moldeo total.

Como estabilizadores se tienen en cuenta todos los estabilizadores de PVC usuales en forma sólida y en forma líquida, por ejemplo, estabilizadores usuales de Ca/Zn, Ba/Zn, Pb o Sn, así como también filosilicatos de unión a ácido.

45 Las masas de moldeo según la invención pueden presentar un contenido de estabilizadores del 0,05 al 7%, preferiblemente del 0,1 al 5%, con preferencia especial, del 0,2 al 4% y en especial del 0,5 al 3%.

Los lubricantes reducen la adherencia entre los plásticos por procesar y las superficies metálicas y sirven para contrarrestar las fuerzas de fricción al mezclar, plastificar y deformar.

50 Como lubricante, las masas de moldeo según la invención pueden contener todos los lubricantes usuales para el procesamiento de plásticos. Se tienen en cuenta, por ejemplo, hidrocarburos tales como aceites, parafinas y ceras de PE, alcoholes grasos con 6 a 20 átomos de carbono, cetonas, ácidos carboxílicos tales como ácidos grasos y ácido montánico, cera de PE oxidada, sales metálicas de ácidos carboxílicos, amidas de ácido carboxílico y ésteres

de ácido carboxílico, por ejemplo, con los alcoholes etanol, alcoholes grasos, glicerina, etanodiol, pentaeritritol y ácidos carboxílicos de cadena larga como componente ácido.

Las masas de moldeo según la invención pueden presentar un contenido de lubricante del 0,01 al 10%, preferiblemente del 0,05 al 5%, con preferencia especial, del 0,1 al 3% y en especial del 0,2 al 2%.

- 5 Los rellenos influyen sobre todo en la resistencia a la compresión, la tracción y la flexión, así como la dureza y la resistencia térmica de PVC plastificado en forma positiva.

En el marco de la invención, las masas de moldeo también pueden contener rellenos tales como, por ejemplo, hollín y otros rellenos inorgánicos tales como carbonatos de calcio naturales, por ejemplo, tiza, piedra caliza y mármol, carbonato de calcio sintéticos, dolomita, silicatos, ácido silícico, arena, tierra de diatomeas, silicatos de aluminio tales como caolín, mica y feldspato. Con preferencia, como rellenos se usan carbonatos de calcio, tiza, dolomita, caolín, silicatos, talco u hollín.

10

Las masas de moldeo según la invención pueden presentar un contenido de rellenos del 0,01 al 80%, preferiblemente del 0,1 al 60%, con preferencia especial, del 0,5 al 50% y en especial del 1 al 40%.

15 Las masas de moldeo según la invención también pueden contener pigmentos, para adaptar el producto obtenido a distintas posibilidades de uso.

En el marco de la presente invención, se pueden usar tanto pigmentos inorgánicos como también pigmentos orgánicos. Como pigmentos inorgánicos, se pueden usar, por ejemplo, pigmentos de cobalto, por ejemplo,  $\text{CoO/Al}_2\text{O}_3$  y pigmentos de cromo, por ejemplo,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ . Como pigmentos orgánicos, se tienen en cuenta, por ejemplo, pigmentos monoazoicos, pigmentos azoicos concentrados, pigmentos de azometina, pigmentos de antraquinona, quinacridonas, pigmentos de ftalocianina y pigmentos de dioxazina.

20

Las masas de moldeo según la invención pueden presentar un contenido de pigmentos del 0,01 al 10%, preferiblemente del 0,05 al 5%, con preferencia especial, del 0,1 al 3% y en especial del 0,5 al 2%.

A fin de evitar la inflamabilidad y reducir la producción de humo durante la combustión, las masas de moldeo según la invención también pueden contener inhibidores de llama.

- 25 Como inhibidores de llama, se pueden usar, por ejemplo, trióxido de antimonio, éster de fosfato, cloroparafina, hidróxido de aluminio y compuestos de boro.

Las masas de moldeo según la invención pueden presentar un contenido de inhibidores de llama del 0,01 al 10%, preferiblemente del 0,1 al 8%, con preferencia especial, del 0,2 al 5% y en especial del 0,5 al 2%.

30 A fin de proteger a los artículos fabricados a partir de las masas de moldeo según la invención de un daño en la superficie por la influencia de la luz, las masas de moldeo también pueden contener estabilizadores de luz, por ejemplo, absorbedores de los rayos UV.

Como estabilizadores de luz, se pueden usar en el marco de la presente invención, por ejemplo, hidroxibenzofenonas, hidroxifenilbenzotriazoles, cianoacrilatos o los llamados "hindered amine light stabilizers" (HALS, "estabilizadores de luz de amina impedida"), tales como los derivados de 2,2,6,6-tetrametilpiperidina.

- 35 Las masas de moldeo según la invención pueden presentar un contenido de estabilizadores de luz, por ejemplo, absorbedores de los rayos UV, del 0,01 al 7%, preferiblemente del 0,1 al 5%, con preferencia especial, del 0,2 al 4% y en especial del 0,5 al 3%.

Preparación de los compuestos de la fórmula general (I)

40 Los plastificantes de poliéster según la invención se preparan de una manera técnica conocida en sí, como se describe, por ejemplo, en el documento EP 1423476B1, mediante esterificación de ácidos dicarboxílicos alifáticos con dioles en presencia de un ácido monocarboxílico como grupo final. La longitud de cadena o bien el peso molar medio de los plastificantes de poliéster se controla a través de la relación de adición de los ácidos dicarboxílicos y los dialcoholes.

45 En el caso de ambos ácidos dicarboxílicos, que se usan para preparar los plastificantes de poliéster de la fórmula general (I), se trata preferiblemente de ácidos alquil  $\text{C}_2\text{-C}_6$ -dicarboxílicos no ramificados o ramificados, con preferencia especial, de ácidos alquil  $\text{C}_2\text{-C}_5$ -dicarboxílicos no ramificados. En especial, en el caso de los ácidos dicarboxílicos, que se usan para preparar los plastificantes de poliéster de la fórmula general (I), se trata de ácido glutárico y/o ácido adípico, en especial de ácido adípico.

50 En el caso de los dioles, que se usan para preparar los plastificantes de poliéster de la fórmula general (I), se trata preferiblemente de alquil  $\text{C}_2\text{-C}_8$ -dioles no ramificados o ramificados, tales como, por ejemplo, 1,2-etanodiol, 1,2-propanodiol, 1,3-propanodiol, 1,2-butanodiol, 1,3-butanodiol, 1,4-butanodiol, 1,2-pentanodiol, 1,3-pentanodiol, 2-metil-1,3-pentanodiol, 2,2-dimetil-1,3-pentanodiol, 1,4-pentanodiol, 1,5-pentanodiol, 1,2-hexanodiol, 1,3-hexanodiol,

1,4-hexanodiol, 1,5-hexanodiol, 1,6-hexanodiol o mezclas de estos dioles. Con preferencia especial, se trata de alcanodiolos C<sub>2</sub>-C<sub>5</sub> no ramificados y ramificados. En especial, en el caso de los dioles, que se usan para preparar los plastificantes de poliéster de la fórmula general (I), se trata de 1,2-propanodiol, 1,3-butanodiol, 1,4-butanodiol, 2,2-dimetil-1,3-propanodiol o mezclas de estos dioles.

- 5 Los plastificantes de poliéster de la fórmula general (I) según la invención contienen como fin de cadena un ácido monocarboxílico, preferiblemente ácido acético, ácido propiónico, ácido 2-etilhexanoico, ácido n-nonanoico, ácido isononanoico, ácido n-decanoico, ácido 2-propilheptanoico, con preferencia especial, ácido acético.

En especial, la composición de plastificante según la invención contiene un compuesto de la fórmula general (I), para cuya preparación se usan los siguientes materiales de partida:

- 10 - ácido adípico, 1,2-propanodiol y ácido acético  
 - ácido adípico, 1,3-butanodiol, 1,4-butanodiol y ácido acético

15 Como catalizadores de esterificación, se usan por lo general los catalizadores usuales para ello, por ejemplo, ácidos minerales tales como ácido sulfúrico y ácido fosfórico; ácidos sulfónicos orgánicos tales como ácido metansulfónico y ácido p-toluensulfónico; catalizadores anfotéricos, en especial compuestos de titanio, de estaño (IV) o de zirconio tales como tetraalcoxitanio, por ejemplo, tetrabutoxititanio y óxido de estaño (IV). El catalizador de esterificación se usa en una cantidad eficaz que está usualmente en el intervalo del 0,05 al 10% en peso, preferiblemente del 0,1 al 5% en peso, referido a la suma del componente ácido (o anhídrido) y componente alcohol. Otras representaciones detalladas para realizar el procedimiento de esterificación se hallan, por ejemplo, en los documentos US 6.310.235, US 5.324.853, DE-A 2612355 (Derwent Abstract No. DW 77-72638 Y) o DE A1945359 (Derwent Abstract No. DW 73-27151 U). Se hace total referencia a los documentos mencionados.

20 La esterificación se puede llevar a cabo por lo general a presión ambiente o a presión reducida o elevada. Preferiblemente, la esterificación se lleva a cabo a presión ambiente o a presión reducida.

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

25 En caso de que se lleve a cabo la esterificación en presencia de un disolvente, se trata en este caso preferiblemente de un disolvente orgánico inerte en las condiciones de reacción. Aquí pertenecen, por ejemplo, hidrocarburos alifáticos, hidrocarburos alifáticos halogenados, hidrocarburos aromáticos o aromáticos sustituidos o éteres. Preferiblemente, el disolvente se selecciona de pentano, hexano, heptano, ligroína, éter de petróleo, ciclohexano, diclorometano, triclorometano, tetraclorometano, benceno, tolueno, xileno, clorobenceno, diclorobenzoles, dibutiléter, THF, dioxano y mezclas de ellos.

30 La esterificación se lleva a cabo usualmente en un intervalo de temperaturas de 50 a 250°C.

Si el catalizador de esterificación se selecciona de ácidos orgánicos o ácidos minerales, la esterificación se lleva a cabo usualmente en un intervalo de temperaturas de 50 a 160°C.

35 Si el catalizador de esterificación se selecciona de catalizadores anfotéricos, la esterificación se lleva a cabo usualmente en un intervalo de temperaturas de 100 a 250°C.

La esterificación se puede llevar a cabo en ausencia o en presencia de un gas inerte. Por gas inerte se entiende, por lo general, un gas que no reacciona en las condiciones de reacción dadas con los eductos, reactivos, disolventes o los productos generados participantes de la reacción.

40 En una realización preferida, se disponen, por ejemplo, diácido, dialcohol y monoácido, así como titanato de isopropilbutilo como catalizador de esterificación en una caldera de reacción, primero se calienta hasta 100-150°C y se homogeneiza por agitación. Aquí se destila la parte principal del agua de esterificación, se separa por destilación a temperaturas de más de 100°C. La mezcla de reacción se calienta luego a presión normal hasta 200-300°C. Se separa en gran medida con agua del azeótropo a través de componentes de alcohol destilados y se regresa. Luego se sigue calentando la mezcla de reacción hasta 200-300°C, se aplica un vacío de 0 mbar a 500 mbar y por introducción de nitrógeno, se separa más agua de reacción de la mezcla de reacción. La mezcla de reacción se agita bajo vacío e introducción de nitrógeno a 200 -300°C hasta que el índice de acidez de la mezcla de reacción haya alcanzado un valor de <2 mg de KOH/g. Luego se enfría la mezcla hasta 120-160°C y se añade monoácido. A continuación, se vuelve a aplicar vacío y se separa el ácido excedente. Luego se filtra el producto de reacción a 50-150°C.

50 Los ácidos dicarboxílicos alifáticos, dioles y ácidos carboxílicos monovalentes usados para la preparación de los compuestos de la fórmula general (I) se pueden adquirir ya sea en comercios o por vías de síntesis conocidos en la bibliografía.

Como plastificantes de poliéster de la fórmula general (I), también se pueden usar plastificantes de poliéster asequibles en comercios. Los plastificantes de poliéster asequibles en comercios apropiados son, por ejemplo, plastificantes de poliéster del tipo Palamoll® 632 y del tipo Palamoll® 646, que son ofrecidos por BASF SE, Ludwigshafen.

#### 5 Compuestos de la fórmula general (II)

Los compuestos de la fórmula general (II) se pueden adquirir ya sea en comercios o se pueden preparar según procedimientos conocidos en el estado de la técnica, tal como se describe, por ejemplo, en el documento EP 1171413 B1.

10 Por lo general, los ésteres de ácido 1,2-ciclohexandicarboxílicos se obtienen mayormente por hidrogenación del núcleo de los correspondientes ésteres de ácido ftálico. La hidrogenación del núcleo se puede llevar a cabo de acuerdo con el procedimiento descrito en el documento WO 99/32427. Un procedimiento de hidrogenación del núcleo particularmente apropiado está descrito también de modo ilustrativo en el documento WO 2011082991 A2.

15 Además, los ésteres de ácido 1,2-diciclohexandicarboxílicos se pueden obtener por esterificación de ácido 1,2-ciclohexandicarboxílico o sus derivados apropiados con los correspondientes alcoholes. La esterificación se puede producir por procedimientos usuales conocidos por el experto en la técnica.

20 Los procedimientos para preparar los compuestos de la fórmula general (II) tienen en común que, partiendo de ácido ftálico, ácido 1,2-ciclohexandicarboxílico o sus derivados apropiados, se lleva a cabo una esterificación o bien una transesterificación, en donde se usan los correspondientes alcanos C<sub>7</sub>-C<sub>12</sub> como eductos. En el caso de estos alcoholes, se trata por lo general no de sustancias puras, sino de mezclas isoméricas, cuya composición y grado de pureza dependen del correspondiente procedimiento con el que se obtienen.

25 Los alcanos C<sub>7</sub>-C<sub>12</sub> preferidos, que se usan para preparar los compuestos (I) y (II) contenidos en la composición de plastificante según la invención, pueden ser lineales o ramificados o pueden estar compuestos por mezclas de alcanos C<sub>7</sub>-C<sub>12</sub> lineales y ramificados. Aquí se cuentan n-heptanol, isoheptanol, n-octanol, isooctanol, 2-etilhexanol, n-nonanol, isononanol, isodecanol, 2-propilheptanol, n-undecanol, isoundecanol, n-dodecanol o isododecanol. Se prefieren en especial los alcanos C<sub>8</sub>-C<sub>11</sub>, en especial 2-etilhexanol, isononanol y 2-propilheptanol, en especial isononanol.

#### Heptanol

30 Los heptanoles usados para preparar los compuestos de las fórmulas generales (I) y (II) pueden ser lineales o ramificados o pueden estar compuestos por mezclas de heptanoles lineales y ramificados. Preferiblemente, se usan mezclas de heptanoles ramificados, también denominados isoheptanoles, que se preparan por hidroformilación catalizada por rodio o preferiblemente por cobalto de dimerpropeno, asequible, por ejemplo, según el procedimiento de Dimersol® y posterior hidrogenación de los isoheptanoles obtenidos en una mezcla de isoheptanol. Según su preparación, se produce la mezcla de isoheptanol así obtenida a partir de varios isómeros. Esencialmente, los heptanoles lineales se pueden obtener por hidroformilación catalizada con rodio o preferiblemente con cobalto de 1-hexeno y posterior hidrogenación del n-heptanal obtenido en n-heptanol. La hidroformilación de 1-hexeno o bien dimerpropeno se puede llevar a cabo por procedimientos en sí conocidos: en el caso de la hidroformilación con catalizadores de rodio disueltos en forma homogénea en el medio de reacción, se pueden usar como catalizadores tanto carbonilos de rodio no complejados, que se forman in situ en las condiciones de la reacción de hidroformilación en la mezcla de reacción de hidroformilación bajo la acción del gas de síntesis, por ejemplo, de sales de rodio, como también compuestos de carbonilo de rodio complejos, en especial complejos con fosfinas orgánicas tales como trifenilfosfina u organofosfitos, preferiblemente bifosfitos formadores de quelatos tal como se describe, por ejemplo, en el documento US-A 5288918. En el caso de la hidroformilación catalizada con cobalto de estas olefinas, se usan en general compuestos de carbonilo de cobalto solubles en forma homogénea en la mezcla de reacción, que se forman en las condiciones de la reacción de hidroformilación bajo la acción del gas de síntesis in situ a partir de sales de cobalto. Si la hidroformilación catalizada con cobalto se lleva a cabo en presencia de trialkil- o triarilfosfinas, se forman directamente como producto de hidroformilación los heptanoles deseados, de modo que ya no se necesita una ulterior hidrogenación de la función aldehído.

50 Para la hidroformilación del 1-hexeno catalizada con cobalto o bien de las mezclas isoméricas de hexeno, sin apropiados, por ejemplo, los procedimientos establecidos industrialmente, explicados en Falbe, New Syntheses with Carbon Monoxide, Springer, Berlín, 1980, en las páginas 162-168, tal como el procedimiento de Ruhrchemie, el procedimiento de BASF, el procedimiento de Kuhlmann o el procedimiento de Shell. Mientras que los procedimientos de Ruhrchemie, BASF y Kuhlmann trabajan con compuestos de carbonilo de cobalto no modificados con ligandos como catalizadores y se obtienen en estos casos mezclas de hexanol, el procedimiento de Shell (documento DE-A 1593368) usa compuestos de carbonilo de cobalto modificado con ligando de fosfino o fosfito como catalizador, que 55 llevan directamente a las mezclas de hexanol debido a su elevada actividad de hidrogenación adicional. Se describen en detalle conformaciones ventajosas para realizar la hidroformilación con complejos de carbonilo de cobalto no modificados con ligandos en los documentos DE-A 2139630, DE-A 2244373, DE-A 2404855 y WO 01014297.

Para la hidroformilación catalizada con rodio del 1-hexeno o bien las mezclas isoméricas de hexeno, se puede usar el procedimiento establecido industrialmente de hidroformilación a baja presión de rodio con compuestos de carbonilo de rodio modificado con ligandos de trifenilfosfina, tal como es objeto del documento US-A 4148830. Ventajosamente, para la hidroformilación catalizada con rodio de olefinas de cadena larga, como de las mezclas isoméricas de hexeno obtenidas según los procedimientos previamente mencionados, sirven como catalizador los compuestos de carbonilo de rodio no modificados con ligando, en donde a diferencia del procedimiento a baja presión, se debe aplicar una mayor presión de 80 a 400 bar. La realización de tales procedimientos de hidroformilación a alta presión de rodio se describe, por ejemplo, en los documentos EP-A 695734, EP-B 880494 y EP-B 1047655.

Las mezclas de isoheptanal obtenidas por hidroformilación de las mezclas isoméricas de hexeno se hidrogenan catalíticamente de una manera en sí conocida en mezclas de isoheptanol. Preferiblemente, para ello se usan catalizadores heterogéneos, que contienen como componente catalíticamente activo metales y/u óxidos de metales del grupo VI a VIII, así como del subgrupo I del Sistema Periódico de los Elementos, en especial cromo, molibdeno, manganeso, renio, hierro, cobalto, níquel y/o cobre, eventualmente separados en un material de soporte como  $Al_2O_3$ ,  $SiO_2$  y/o  $TiO_2$ . Tales catalizadores se describen, por ejemplo, en los documentos DE-A 3228881, DE-A 2628987 y DE-A2445303. Con preferencia particular, la hidrogenación de los isoheptanales se lleva a cabo con un exceso de hidrógeno del 1,5 al 20% respecto de la cantidad de hidrógeno necesaria estequiométricamente para la hidrogenación de los isoheptanales, a temperaturas de 50 a 200°C y a una presión de hidrógeno de 25 a 350 bar y, para evitar reacciones secundarias, se añade a la alimentación de hidrogenación según el documento DE-A 2628987 una pequeña cantidad de agua, ventajosamente en forma de una solución acuosa de un hidróxido o carbonato de metal alcalino de acuerdo con las enseñanzas del documento WO 01087809.

#### Octanol

El 2-etilhexanol, que por muchos años fue el alcohol plastificante producido en las mayores cantidades, se puede obtener por condensación de aldol de n-butilaldehído en 2-etilhexenal y su posterior hidrogenación en 2-etilhexanol (véase Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry; 5. Auflage, Bd. A 10, p. 137-140, VCH Verlagsgesellschaft GmbH, Weinheim 1987).

Los octanoles esencialmente lineales se pueden obtener por hidroformilación de 1-hepteno catalizada con rodio o preferiblemente cobalto y posterior hidrogenación del n-octanal obtenido en n-octanol. El 1-hepteno necesario para ello se puede obtener de la síntesis de hidrocarburos de Fischer-Tropsch.

En el caso del alcohol isoocctanol, se trata, a diferencia del 2-etilhexanol o del n-octanol, ocasionado por su forma de preparación, no de un compuesto químico unitario, sino de una mezcla isomérica de alcoholes  $C_8$  de distinta ramificación, 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 en diferentes proporciones de cantidad en el isoocctanol según las condiciones y los procedimientos de preparación aplicados. El isoocctanol se prepara usualmente por codimerización de propeno con butenos, preferiblemente n-butenos y posterior hidroformilación de la mezcla así obtenida de isómeros de hepteno. La mezcla isomérica de octanal obtenida en la hidroformilación se puede hidrogenar posteriormente de una manera en sí habitual en el isoocctanol.

La codimerización de propeno con butenos en heptenos isoméricos se puede llevar a cabo ventajosamente con ayuda del procedimiento catalizado en forma homogénea Dimersol® (Chauvin et al; Chem. Ind.; mayo de 1974, p. 375-378), en el que como catalizador sirve un complejo de níquel-fosfina soluble en presencia de un compuesto de etilaluminio-cloro, por ejemplo, dicloruro de etilaluminio. Como ligandos de fosfina para el catalizador de complejo de níquel se pueden usar, por ejemplo, tributilfosfina, triisopropilfosfina, triciclohexilfosfina y/o tribencilfosfina. La reacción tiene lugar a temperaturas de 0 a 80°C, en donde ventajosamente se aplica una presión a la que las olefinas están disueltas en la mezcla de reacción líquida (Cornils; Hermann: Applied Homogeneous Catalysis with Organometallic Compounds; 2. Auflage; Bd. 1; p. 254 259, Wiley-VCH, Weinheim 2002).

Alternativamente al procedimiento Dimersol® operado con catalizadores de níquel disueltos en forma homogénea en el medio de reacción, la codimerización de propeno con butenos también se puede llevar a cabo con catalizadores de NiO heterogéneos separados en un soporte, en donde se obtienen similares distribuciones isoméricas de hepteno que en el procedimiento catalizado en forma homogénea. Tales catalizadores se usan, por ejemplo, en el llamado procedimiento Octol® (Hydrocarbon Processing, febrero de 1986, p. 31-33), un catalizador heterogéneo de níquel específico bien apropiado para la dimerización de olefinas o bien la codimerización se revela, por ejemplo, en el documento WO 9514647.

En vez de catalizadores a base de níquel, también se pueden usar catalizadores heterogéneos de ácido de Brønsted para la codimerización de propeno con butenos, en donde por lo general se obtienen heptenos más ramificados que en el procedimiento catalizado con níquel. Los ejemplos de catalizadores apropiados para ello son catalizadores de ácido fosfórico sólidos, por ejemplo, kieselguhr impregnado con ácido fosfórico o tierra de diatomeas, tal como se usan en el procedimiento PolyGas® en la di- o la oligomerización de olefinas (Chitnis et al.; Hydrocarbon Engineering 10, N° 6, junio de 2005). Los catalizadores de ácido de Brønsted muy apropiados para la codimerización de propeno y butenos en heptenos son zeolitas, de las que hace uso el procedimiento EMOGAS® desarrollado más

en base al procedimiento PolyGas®.

El 1- hepteno y las mezclas isoméricas de hepteno se convierten según los procedimientos conocidos mencionados previamente en relación con la preparación de n-heptanal y mezclas isoméricas de heptanal por medio de hidroformilación catalizada con rodio o cobalto, preferiblemente hidroformilación catalizada con cobalto, en n-octanal o bien mezclas isoméricas de octanal. Luego se hidrogenan, por ejemplo, por medio de un catalizador mencionado previamente en relación con la preparación de n-heptanol e isoheptanol en los correspondientes octanoles.

Nonanol

El nonanol esencialmente lineal se puede obtener por hidroformilación de 1-octeno por medio de hidrogenación catalizada con rodio o preferiblemente con cobalto y posterior hidrogenación de n-nonanal obtenido en este caso. La olefina de partida 1-octeno se puede obtener, por ejemplo, por una oligomerización de etileno por medio de un catalizador de complejo de níquel soluble en forma homogénea en el medio de reacción 1,4-butanodiol, por ejemplo, con ácido difenilfosfinoacético o ácido 2-difenilfosfinobenzoico como ligandos. Este procedimiento también se conoce bajo la denominación "Shell Higher Olefins Process" o procedimiento SHOP (véase Weisermel, Arpe: Industrielle Organische Chemie; 5. Auflage; p. 96; Wiley-VCH, Weinheim 1998).

En el caso del isononanol, que se usa para la síntesis del éster de diisononilo de las fórmulas generales (I) y (II) contenido en la composición de plastificante según la invención, se trata no de un compuesto químico unitario, sino de una mezcla de alcoholes C<sub>9</sub> isoméricos de distinta ramificación, que, según su tipo de preparación, en especial también de los materiales de partida utilizados, pueden tener diferentes grados de ramificación. En general, se preparan los isononanoles por dimerización de butenos en mezclas de isooceno, posterior hidroformilación de las mezclas de isoocenos e hidrogenación de las mezclas de isononanal obtenidas en este caso en mezclas de isononanol, tal como se explica en Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 5. Auflage, Bd. A1, p. 291-292, VCH Verlagsgesellschaft GmbH, Weinheim 1995.

Como material de partida para la preparación de los isononanoles se pueden usar tanto isobuteno, cis- y trans-2-buteno, como también 1-buteno o mezclas de estos isómeros de buteno. En el caso de la dimerización de isobuteno puro catalizada preferiblemente por medio de ácido líquido, por ejemplo, ácido sulfúrico o ácido fosfórico o ácido fosfórico o zeolitas o ácidos de Brønsted sólidos aplicados, por ejemplo, sobre kieselguhr, SiO<sub>2</sub> o Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> como material de soporte, se obtiene sobre todo el 2,4,4-trimetilpenteno fuertemente ramificado, también denominado diisobutileno, que proporciona después de la hidroformilación y la hidrogenación del aldehído isononanoles altamente ramificados.

Se prefieren isononanoles con un bajo grado de ramificación. Estas mezclas de isononanol de baja ramificación se preparan a partir de los butenos lineales 1-buteno, cis- y/o trans-2-buteno, que eventualmente aún pueden contener escasas cantidades de isobuteno, por la vía previamente descrita de la dimerización de buteno, la hidroformilación del isooceno y la hidrogenación de las mezclas de isononanal obtenidas. Una materia prima preferida es el llamado refinado II, que se obtiene del corte C<sub>4</sub> de un craqueo, por ejemplo, de un craqueo con vapor, que se produce después de la eliminación de alenos, acetilenos y dienos, en especial 1,3-butadieno, por su hidrogenación parcial en butenos lineales o su separación por destilación por extracción, por ejemplo, por medio de N-metilpirrolidona y ulterior separación catalizada con ácido de Brønsted del isobuteno allí contenido por su reacción con metanol o isobutanol según procedimientos establecidos en gran escala, con formación del aditivo para carburante metil-terc.-butiléter (MTBE) o del isobutil-terc.-butiléter que sirve para la obtención de isobuteno puro.

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

La dimerización de los butenos lineales o de la mezcla de butenos contenida en el refinado II se puede llevar a cabo por medio de los procedimientos habituales empleados en gran escala técnica, tal como se explicaron previamente en relación con la generación de mezclas de isoheptenos, por ejemplo, por medio de catalizadores de ácido de Brønsted heterogéneos, tal como se usan en el procedimiento PolyGas® o EMOGAS®, por medio del procedimiento Dimersol® usando catalizadores de complejo de níquel disueltos en forma homogénea en el medio de reacción o por medio de catalizadores con contenido de óxido de níquel (II) heterogéneos según el procedimiento Octol® o el procedimiento según el documento WO 9514647. Las mezclas de isooceno así obtenidas se convierten según los procedimientos conocidos explicados previamente en relación con la preparación de mezclas isoméricas de heptanal por medio de hidroformilación catalizada con rodio o cobalto, preferiblemente hidroformilación catalizada con cobalto, en mezclas de isononanal. Se hidrogenan luego, por ejemplo, por medio de uno de los catalizadores mencionados previamente en relación con la preparación de isoheptanol en las mezclas de isononanol apropiadas.

Las mezclas isoméricas de isononanol así preparadas se pueden caracterizar por su índice iso, que se puede calcular a partir del grado de ramificación de cada uno de los componentes isoméricos de isononanol en la mezcla de isononanoles multiplicado con su proporción porcentual en la mezcla de isononanoles. Así, por ejemplo, el n-nonanol con el valor 0, los metiloctanoles (una ramificación) con el valor 1 y los dimetilheptanoles (dos ramificaciones) con el valor 2 contribuyen con el índice iso de una mezcla de isononanol. Cuanto mayor sea la linealidad, más bajo será el índice iso de la mezcla de isononanoles en cuestión. Conforme a ello, el índice iso de

una mezcla de isononanoles se puede determinar por separación por cromatografía gaseosa de la mezcla de isononanoles en cada uno de sus isómeros y la cuantificación asociada de su porcentaje en cantidad en la mezcla de isononanoles, determinada por métodos estándar del análisis por cromatografía gaseosa. Para aumentar la volatilidad y mejorar la separación por cromatografía gaseosa de los nonanoles isoméricos, se trimetilsililan convenientemente antes del análisis por cromatografía gaseosa mediante métodos estándar, por ejemplo, por reacción con N-metil-N-trimetilsililtrifluoroacetamida. A fin de lograr la mejor separación posible de cada uno de los componentes en el análisis por cromatografía gaseosa, se usan preferiblemente columnas capilares con polidimetilsiloxano como fase estacionaria. Estas columnas capilares se pueden obtener en el mercado y requieren únicamente algunos pocos ensayos de rutina del experto en la técnica, a fin de seleccionar de la múltiple oferta del mercado un artículo manufacturado óptimo apropiado para esta tarea de separación.

Los diisononilésteres de las fórmulas generales (I) y (II) usados de la composición de plastificante según la invención están esterificados en general con isononanoles con un índice iso de 0,8 a 2, preferiblemente de 1,0 a 1,8 y con preferencia especial, de 1,1 a 1,5, que se pueden preparar según los procedimientos mencionados con anterioridad.

Únicamente a modo de ejemplo, se brindan a continuación posibles composiciones de mezclas de isononanoles, tal como se pueden usar para preparar los compuestos de las fórmulas generales (I) y (II) usados según la invención, debiendo tener en cuenta que las proporciones de los isómeros explicados en detalle en la mezcla de isononanoles pueden variar en función de la composición del material de partida, por ejemplo, refinado II, cuya composición de butenos puede variar según la producción y de oscilaciones en las condiciones aplicadas de producción, por ejemplo, la edad de los catalizadores utilizados y sus condiciones de temperatura y presión por adaptar. A modo de ejemplo, una mezcla de isononanoles, que se preparó por hidroformilación catalizada con cobalto y posterior hidrogenación de una mezcla de isoocteno generada usando el refinado II como materia prima por medio del catalizador y el procedimiento según el documento WO 9514647, puede tener la siguiente composición:

- 1,73 al 3,73% en peso, preferiblemente 1,93 al 3,53% en peso, con preferencia especial, 2,23 al 3,23% en peso de 3-etil-6-metilhexanol;
- 0,38 al 1,38% en peso, preferiblemente 0,48 al 1,28% en peso, con preferencia especial, 0,58 al 1,18% en peso de 2,6-dimetilheptanol;
- 2,78 al 4,78% en peso, preferiblemente 2,98 al 4,58% en peso, con preferencia especial, 3,28 al 4,28% en peso de 3,5-dimetilheptanol;
- 6,30 al 16,30% en peso, preferiblemente 7,30 al 15,30 % en peso, con preferencia especial, 8,30 al 14,30% en peso de 3,6-dimetilheptanol;
- 5,74 al 11,74% en peso, preferiblemente 6,24 al 11,24% en peso, con preferencia especial, 6,74 al 10,74% en peso de 4,6-dimetilheptanol;
- 1,64 al 3,64% en peso, preferiblemente 1,84 al 3,44% en peso, con preferencia especial, 2,14 al 3,14% en peso de 3,4,5-trimetilhexanol;
- 1,47 al 5,47% en peso, preferiblemente 1,97 al 4,97% en peso, con preferencia especial, 2,47 al 4,47% en peso de 3,4,5-trimetilhexanol, 3-metil-4-etilhexanol y 3-etil-4-metilhexanol;
- 4,0 al 10,00% en peso, preferiblemente 4,50 al 9,50% en peso, con preferencia especial, 5,00 al 9,00% en peso de 3,4-dimetilheptanol;
- 0,99 al 2,99% en peso, preferiblemente 1,19 al 2,79% en peso, con preferencia especial, 1,49 al 2,49% en peso de 4-etil-5-metilhexanol y 3-etilheptanol;
- 2,45 al 8,45% en peso, preferiblemente 2,95 al 7,95% en peso, con preferencia especial, 3,45 al 7,45% en peso de 4,5-dimetilheptanol y 3-metiloctanol;
- 1,21 al 5,21% en peso, preferiblemente 1,71 al 4,71% en peso, con preferencia especial, 2,21 al 4,21% en peso de 4,5-dimetilheptanol;
- 1,55 al 5,55 % en peso, preferiblemente 2,05 al 5,05 % en peso, con preferencia especial, 2,55 al 4,55 % en peso de 5,6-dimetilheptanol;
- 1,63 al 3,63 % en peso, preferiblemente 1,83 al 3,43 % en peso, con preferencia especial, 2,13 al 3,13 % en peso de 4-metiloctanol;
- 0,98 a 2,98 % en peso, preferiblemente 1,18 al 2,78 % en peso, con preferencia especial, 1,48 al 2,48 % en peso de 5-metiloctanol;
- 0,70 al 2,70 % en peso, preferiblemente 0,90 al 2,50 % en peso, con preferencia especial, 1,20 al 2,20 % en peso de 3,6,6-trimetilhexanol;



## ES 2 743 975 T3

- 1,96 al 3,96 % en peso, preferiblemente 2,16 al 3,76 % en peso, con preferencia especial, 2,46 al 3,46 % en peso de 7-metiloctanol;

- 1,24 al 3,24 % en peso, preferiblemente 1,44 al 3,04 % en peso, con preferencia especial, 1,74 al 2,74 % en peso de 6-metiloctanol;

- 5 - 0,1 al 3 % en peso, preferiblemente 0,2 al 2 % en peso, con preferencia especial, 0,3 al 1 % en peso de n-nonanol;
- 25 al 35 % en peso, preferiblemente 28 al 33 % en peso, con preferencia especial, 29 al 32 % en peso de otros alcoholes con 9 y 10 átomos de carbono;

con la condición de que la suma total de los componentes mencionados dé el 100% en peso.

- 10 Conforme a las realizaciones precedentes, una mezcla de isononanoles, que se preparó por hidroformilación catalizada con cobalto y posterior hidrogenación usando una mezcla de butenos con contenido de etileno como materia prima de la mezcla de isooctenos generada por medio del procedimiento PolyGas® o EMOGAS®, puede variar en el rango de las siguientes composiciones, en función de la composición de materias primas y oscilaciones de las condiciones de reacción aplicadas:

- 15 - 6,0 al 16,0 % en peso, preferiblemente 7,0 al 15,0 % en peso, con preferencia especial, 8,0 al 14,0 % en peso de n-nonanol;

- 12,8 al 28,8 % en peso, preferiblemente 14,8 al 26,8 % en peso, con preferencia especial, 15,8 al 25,8 % en peso de 6-metiloctanol;

- 12,5 al 28,8 % en peso, preferiblemente 14,5 al 26,5 % en peso, con preferencia especial, 15,5 al 25,5 % en peso de 4-metiloctanol;

- 20 - 3,3 al 7,3 % en peso, preferiblemente 3,8 al 6,8 % en peso, con preferencia especial, 4,3 al 6,3 % en peso de 2-metiloctanol;

- 5,7 al 11,7 % en peso, preferiblemente 6,3 al 11,3 % en peso, con preferencia especial, 6,7 al 10,7 % en peso de 3-etilheptanol;

- 25 - 1,9 al 3,9 % en peso, preferiblemente 2,1 al 3,7 % en peso, con preferencia especial, 2,4 a 3,4 % en peso de 2-etilheptanol;

- 1,7 al 3,7 % en peso, preferiblemente 1,9 al 3,5 % en peso, con preferencia especial, 2,2 al 3,2 % en peso de 2-propilhexanol;

- 3,2 al 9,2 % en peso, preferiblemente 3,7 al 8,7 % en peso, con preferencia especial, 4,2 al 8,2 % en peso de 3,5-dimetilheptanol;

- 30 - 6,0 al 16,0 % en peso, preferiblemente 7,0 al 15,0 % en peso, con preferencia especial, 8,0 al 14,0 % en peso de 2,5-dimetilheptanol;

1,8 al 3,8 % en peso, preferiblemente 2,0 al 3,6 % en peso, con preferencia especial, 2,3 al 3,3 % en peso de 2,3-dimetilheptanol;

- 35 - 0,6 al 2,6 % en peso, preferiblemente 0,8 al 2,4 % en peso, con preferencia especial, 1,1 al 2,1 % en peso de 3-etil-4-metilhexanol;

2,0 al 4,0 % en peso, preferiblemente 2,2 al 3,8 % en peso, con preferencia especial, 2,5 al 3,5 % en peso de 2-etil-4-metilhexanol;

- 0,5 al 6,5 % en peso, preferiblemente 1,5 al 6 % en peso, con preferencia especial, 1,5 al 5,5 % en peso de otros alcoholes con 9 átomos de carbono;

- 40 con la condición de que la suma total de los componentes mencionados dé el 100 % en peso.

### Decanol

En el caso del isodecanol, que se usa para la síntesis del diisodeciléster de las fórmulas generales (I) y (II) contenido en la composición de plastificante según la invención, se trata no de un compuesto químico unitario, sino de una mezcla compleja de decanoles isoméricos de distinta ramificación.

- 45 Se preparan en general mediante trimerización catalizada con níquel o ácido de Brønsted de propileno, por ejemplo, según el procedimiento previamente mencionado PolyGas® o EMOGAS®, posterior hidroformilación de la mezcla isomérica de isononenos obtenida en este caso por medio de catalizadores de carbonilo de rodio o cobalto homogéneos, preferiblemente por medio de catalizadores de carbonilo de cobalto y la hidrogenación de la mezcla

isomérica de isodecanal generada, por ejemplo, por medio de los catalizadores previamente mencionados en relación con la preparación de alcoholes C<sub>7</sub>-C<sub>9</sub> y procedimientos (Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry; 5. Auflage, Bd. A1, p. 293, VCH Verlagsgesellschaft GmbH, Weinheim 1985). El isodecanol así producido en general está muy ramificado.

- 5 En el caso del 2-propilheptanol, que se usa para la síntesis del di(2-propilheptil)éster de la fórmula general (II) contenido en la composición de plastificante según la invención, se puede tratar de 2-propilheptanol puro o de mezclas isoméricas de propilheptanol, tal como se forman en general en la preparación industrial de 2-propilheptanol y también comúnmente denominados 2-propilheptanol.

10 El 2-propilheptanol puro se puede obtener por condensación de aldol de n-valeraldehído y posterior hidrogenación del 2-propilheptenal formado en este caso, por ejemplo, de acuerdo con el documento US-A 2921089. En general, el 2-propilheptanol asequible en comercios contiene, además del componente principal 2-propilheptanol, condicionado por la preparación uno o varios de los isómeros de 2-propilheptanol 2-propil-4-metilhexanol, 2-propil-5-metilhexanol, 2-isopropil-heptanol, 2-isopropil-4-metilhexanol, 2-isopropil-5-metilhexanol y/o 2-propil-4,4-dimetilpentanol. La presencia de otros isómeros del 2-propilheptanol, por ejemplo, 2-etil-2,4-dimetilhexanol, 2-etil-2-metil-heptanol y/o 2-etil-2,5-dimetilhexanol en el 2-propilheptanol, es posible, debido a las bajas tasas de formación de los precursores aldehídicos de estos isómeros en el curso de la condensación de aldol, están contenidos, llegado el caso, solo en cantidades de trazas en el 2-propilheptanol y no desempeñan prácticamente un papel para las propiedades del plastificante de los compuestos preparados a partir de tales mezclas isoméricas de 2-propilheptanol.

20 Como material de partida para preparar 2-propilheptanol, se pueden usar diferentes fuentes de hidrocarburos, por ejemplo, 1-buteno, 2-buteno, refinado I –una mezcla de alcano/alqueno obtenida del corte C<sub>4</sub> de un craqueo después de la separación de alenos, acetilenos y dienos, que además de 1- y 2-buteno, también contiene cantidades relevantes de isobuteno o refinado II, que se obtiene del refinado I por separación de isobuteno y contiene como componentes de olefina además de 1- y 2-buteno solo escasas cantidades de isobuteno. De hecho, también se pueden usar mezclas de refinado I y refinado II como materia prima para la preparación de 2-propilheptanol. Estas olefinas o mezclas de olefinas se pueden hidroformilar según métodos en sí usuales con catalizadores de rodio o de cobalto, en donde a partir de 1-buteno se forma una mezcla de n- e iso-valeraldehído –la denominación de iso-valeraldehído designa el compuesto 2-metilbutanal-, cuya relación n/iso puede variar según el catalizador utilizado y las condiciones de hidroformilación en límites relativamente amplios. A modo de ejemplo, al usar un catalizador de rodio homogéneo modificado con trifenilfosfina (Rh/TPP) a partir de 1-buteno, se forma n- e iso-valeraldehído en una relación n/iso en general de 10:1 a 20:1, por el contrario, al usar catalizadores de hidroformilación de rodio modificados con ligados de fosfito, por ejemplo, según el documento US-A 5288918 o el documento WO 05028407 o con ligados de fosfoamidita, por ejemplo, según el WO 0283695 se forma casi exclusivamente n-valeraldehído. Mientras que el sistema de catalizadores Rh/TPP hace reaccionar al 2-buteno en la hidroformilación solo muy lentamente, de modo que la mayor parte del 2-buteno se pueden volver a recuperar de la mezcla de hidroformilación, resulta la hidroformilación del 2-buteno con los catalizadores de rodio modificados con los ligados de fosfito o los ligados de fosforamidita mencionados, en donde predominantemente se forma n-valeraldehído. Por el contrario, el isobuteno contenido en la materia prima olefínica, aunque a velocidad distinta, se hidroformila de prácticamente todos los sistemas de catalizadores en 3-metilbutanal y según el catalizador en escasa medida en pivalaldehído.

40 Los aldehídos C<sub>5</sub> obtenidos según los materiales de partida y los catalizadores usados, es decir, n-valeraldehído opcionalmente en mezcla con iso-valeraldehído, 3-metilbutanal y/o pivalaldehído, se pueden separar antes de la condensación de aldol si se desea total o parcialmente por destilación en cada uno de los componentes individuales, de modo que también aquí está la posibilidad de influir y controlar la composición isomérica del componente de alcohol C<sub>10</sub> de las mezclas de ésteres usadas según la invención. Asimismo, es posible agregar a la mezcla de aldehído C<sub>5</sub>, como se formó en la hidroformilación, sin la separación previa de los distintos isómeros de la condensación de aldol. En la condensación de aldol, que se puede llevar a cabo por medio de un catalizador básico, como una solución acuosa de hidróxido de sodio o de potasio, por ejemplo, según los procedimientos descritos en los documentos EP-A366089, US-A4426524 o US-A 5434313, se produce al usar n-valeraldehído como único producto de condensación 2-propilheptenal, pero por el contrario, al usar una mezcla de aldehídos C<sub>5</sub> isoméricos, se forma una mezcla isomérica de los productos de la condensación de homoaldol de iguales moléculas de aldehído y la condensación de aldol cruzada de distintos isómeros de valeraldehído. De hecho, la condensación de aldol se puede controlar mediante la reacción dirigida de los distintos isómeros de modo tal que preponderante o totalmente se forme un único isómero de la condensación de aldol. Los productos de la condensación de aldol en cuestión se pueden hidrogenar luego, usualmente después de la previa separación, preferiblemente por destilación de la mezcla de reacción y, si se desea, la purificación por destilación, con catalizadores de hidrogenación convencionales, por ejemplo, los previamente mencionados para la hidrogenación de aldehídos, en los correspondientes alcoholes o mezclas de alcoholes.

60 Como ya se mencionó, los compuestos de la fórmula general (II) contenidos en la composición de plastificante según la invención pueden estar esterificados con 2-propilheptanol puro. En general, para preparar estos ésteres, sin embargo, se usan mezclas del 2-propilheptanol con los isómeros mencionados de propilheptanol, en los que el contenido de 2-propilheptanol es de al menos el 50% en peso, preferiblemente del 60 al 98% en peso y con preferencia especial, del 80 al 95% en peso, en especial del 85 al 95% en peso.

Las mezclas apropiadas de 2-propilheptanol con los isómeros de propilheptanol comprenden, por ejemplo, aquellas del 60 al 98% en peso de 2-propilheptanol, 1 al 15% en peso de 2-propil-4-metil-hexanol y 0,01 al 20 en peso de 2-propil-5-metilhexanol y 0,01 al 24% en peso de 2-isopropilheptanol, en donde la suma de las proporciones de cada uno de los componentes no supera el 100% en peso. Con preferencia, las proporciones de cada uno de los

5

Otras mezclas apropiadas de 2-propilheptanol con los isómeros de propilheptanol comprenden, por ejemplo, aquellas del 75 al 95% en peso de 2-propilheptanol, 2 al 15 % en peso de 2-propil-4-metil-hexanol, 1 al 20% en peso de 2-propil-5-metil-hexanol, 0,1 al 4% en peso de 2-isopropilheptanol, 0,1 al 2% en peso de 2-isopropil-4-metilhexanol y 0,1 al 2% en peso de 2-isopropil-5-metil-hexanol, en donde la suma de las proporciones de cada uno de los componentes no supera el 100 % en peso. Con preferencia, las proporciones de cada uno de los componentes suman el 100 en peso.

10

Las mezclas preferidas de 2-propilheptanol con los isómeros de propilheptanol comprenden aquellas con el 85 al 95% en peso de 2-propilheptanol, 5 al 12% en peso de 2-propil-4-metil-hexanol y 0,1 al 2% en peso de 2-propil-5-metilhexanol y 0,01 al 1% en peso de 2-isopropilheptanol, en donde la suma de las proporciones de cada uno de los componentes no supera el 100% en peso. Con preferencia, las proporciones de cada uno de los componentes suman el 100% en peso.

15

Al usar las mezclas isoméricas mencionadas de 2-propilheptanol en lugar del 2-propilheptanol puro para preparar los compuestos de las fórmulas generales (I) y (II), esta composición isomérica de los grupos alquiléster o bien alquiléter corresponde prácticamente a la composición de las mezclas isoméricas de propilheptanol utilizadas para la esterificación.

20

#### Undecanol

Los undecanoles, que se usan para la preparación de los compuestos de las fórmulas generales (I) y (II) contenidos en la composición de plastificante según la invención, pueden ser lineales o ramificados o pueden estar compuestos por mezclas de undecanoles lineales y ramificados. Con preferencia, se usan mezclas de undecanoles ramificados, como también isoundecanol, como componente de alcohol.

25

El undecanol esencialmente lineal se puede obtener mediante la hidroformilación catalizada con rodio o preferiblemente cobalto de 1-deceno y posterior hidrogenación del n-undecanal obtenido en este caso. La olefina de partida 1-deceno se prepara mediante el procedimiento SHOP mencionado previamente en la preparación de 1-octeno.

30

Para preparar el isoundecanol ramificado, se puede someter el 1-deceno obtenido en el procedimiento SHOP a una isomerización del esqueleto, por ejemplo, por medio de tamices moleculares ácidos zeolíticos, tal como se describe en el documento WO 9823566, en donde se forman mezclas de decenos isoméricos, cuya hidroformilación catalizada con rodio y preferiblemente cobalto y posterior hidrogenación de las mezclas de isoundecanal obtenidas lleva al isoundecanol usado para preparar los compuestos (I) y (II) empleados según la invención. La hidroformilación de mezclas de 1-deceno o isodeceno por medio de catálisis con rodio o cobalto se puede llevar a cabo tal como se describió previamente en relación con la síntesis de alcoholes C<sub>7</sub> a C<sub>10</sub>. Lo mismo rige para la hidrogenación de mezclas de n-undecanal o isoundecanal en n-undecanol o bien isoundecanol.

35

Después de la purificación por destilación de la descarga de la hidrogenación, se pueden usar los alcoholes de alquilo C<sub>7</sub> a C<sub>11</sub> así obtenidos o bien sus mezclas, tal como se describieron con anterioridad, para la preparación de los compuestos de diéster de la fórmula general (II) usados según la invención.

40

#### Dodecanol

El dodecanol esencialmente lineal se puede obtener de modo ventajoso a través del procedimiento Alfol® o Epal®. Estos procedimientos contienen la oxidación y la hidrólisis de compuestos de trialkilaluminio lineales que se pueden estructurar a partir de trietilaluminio en forma gradual a través de varias reacciones de etilación usando catalizadores de Ziegler-Natta. A partir de las mezclas resultantes de alcoholes de alquilo ampliamente lineales de diferente longitud de cadena, se puede obtener después de la descarga por destilación de la fracción de alcohol de alquilo C<sub>12</sub> el n-dodecanol deseado.

45

Alternativamente, se puede preparar el n-dodecanol también por hidrogenación de ésteres metílicos de ácidos grasos naturales, por ejemplo, de aceite de coco.

50

El isododecanol ramificado se puede obtener análogamente a los conocidos procedimientos de codimerización y/u oligomerización de olefinas tal como se describe, por ejemplo, en el documento WO 0063151, con posterior hidroformilación e hidrogenación de las mezclas de isoundecenos, tal como se describe, por ejemplo, en el documento DE-A 4339713. Después de la purificación por destilación de la descarga de hidrogenación, se pueden usar los isododecanoles o bien sus mezclas así obtenidos, tal como se describió previamente, para la preparación de los compuestos de diéster de las fórmulas generales (I) o (II) usados según la invención.

55

Aplicaciones de la masa de moldeo

5 La masa de moldeo según la invención se usa preferiblemente para la producción de cuerpos moldeados, perfiles y películas. Estos incluyen, en particular, carcasas de electrodomésticos, como electrodomésticos de cocina y gabinetes de computadoras; herramientas; cámaras; tuberías; cables; mangueras, tales como mangueras de plástico, mangueras de agua y riego, mangueras industriales de caucho o mangueras químicas; revestimientos de alambre; perfiles para ventanas; perfiles de plástico, por ejemplo, para cintas transportadoras; componentes para la construcción de vehículos, como componentes de la carrocería, amortiguadores de vibraciones para motores; neumáticos; muebles, como sillas, mesas o estanterías; espuma para tapicería y colchones; lonas, tales como lonas para camiones, lonas para carpas o membranas para techos; sellos; películas compuestas, tales como películas de vidrio laminado de seguridad, en particular para cristales de vehículos y ventanas; películas autoadhesivas; laminaciones; lonas para carpas; membranas para techos; discos; cuero sintético; recipientes de envasado; cintas adhesivas o revestimientos.

15 Además, la masa de moldeo según la invención es adicionalmente adecuada para la producción de cuerpos moldeados y películas que entran en contacto directo con seres humanos o alimentos. Se trata principalmente de dispositivos médicos, productos de higiene, envases de alimentos, productos para interiores, juguetes y artículos de puericultura, productos deportivos y de ocio, ropa o fibras para telas, y similares.

20 En el caso de los productos médicos que se pueden producir a partir de la masa de moldeo según la invención, se trata, por ejemplo, de mangueras para nutrición enteral y hemodiálisis, mangueras respiratorias, tubos de infusión, bolsas de infusión, bolsas de sangre, catéteres, tubos traqueales, jeringas desechables, guantes o máscaras respiratorias.

En el caso de los empaques de alimentos que se pueden producir a partir de la masa de moldeo de acuerdo con la invención, se trata, por ejemplo, de películas para mantener la frescura, mangueras de alimentos, mangueras de agua potable, recipientes para almacenar o congelar alimentos, sellos de tapas, tapas, tapas de botellas o taponos de vino artificiales.

25 En el caso de los productos para el área interior que se pueden producir a partir de la masa de moldeo según la invención, se trata, por ejemplo, de revestimientos para pisos que se pueden construir de manera homogénea o de varias capas que consisten en al menos una capa de espuma, por ejemplo revestimientos para pisos, pisos deportivos o baldosas de vinilo de lujo (LVT), cuero sintético, revestimientos de paredes o papeles pintados con espuma o sin espuma en edificios o paneles de carrocería o cubiertas de consolas en automóviles.

30 Tanto los juguetes como los artículos de puericultura que pueden fabricarse a partir de la masa de moldeo de la invención incluyen, por ejemplo, muñecas, juguetes inflables como pelotas, figuras de juguete, animales de juguete, modelos anatómicos para entrenamiento, plastilina, dispositivos de flotación, fundas para cochecitos, cambio de almohadillas, botellas de agua caliente, anillos de dentición o viales.

35 En el caso de los productos deportivos y de ocio que se pueden producir a partir de la masa de moldeo según la invención, se trata, por ejemplo, de pelotas de ejercicio, colchonetas de ejercicio, cojines de asiento, pelotas de masaje y rodillos, zapatos o suelas de zapatos, pelotas, colchones de aire o botellas para beber.

En el caso de las prendas que se pueden producir a partir de las masas de moldeo de la invención, se trata, por ejemplo, de textiles (recubiertos) tales como ropa de látex, ropa de protección o ropa impermeable como chaquetas para lluvia o botas de goma.

40 Aplicaciones de no PVC

Además, la presente invención incluye el uso de la composición de plastificante según la invención como auxiliar y/o en medios auxiliares seleccionados de entre: medio auxiliar de calandrado; medios auxiliares reológicos; composiciones tensioactivas tales como auxiliares de flujo, coadyuvantes formadores de película, antiespumantes, inhibidores de espuma, agentes humectantes, agentes coalescentes y emulsionantes; lubricantes, tales como aceites lubricantes, grasas lubricantes y pastas lubricantes; apagadores para reacciones químicas; agentes desensibilizantes; productos farmacéuticos; plastificantes en adhesivos o selladores; modificadores y ajustadores de impacto.

La invención se explicará con más detalle con referencia a las figuras y los ejemplos descritos a continuación. Las figuras no pretenden ser ejemplos limitantes de la invención.

50 Descripción de las Figuras

Figura 1:

La Figura 1 muestra la compatibilidad de los plastificantes con las películas de PVC blando, que contienen 100 phr de la composición de plastificante usada según la invención, y también como comparación películas de PVC blando, que contienen exclusivamente los plastificantes Hexamoll® DINCH® (DINCH) o Palamoll® 632 (632) asequibles en

comercios. Se representa la pérdida en peso seco [porcentaje] en función de la duración del ensayo (tiempo de almacenamiento) [días].

**Ejemplos**

En los ejemplos, se usan las siguientes materias primas:

5

Materia prima	Fabricante
PVC en suspensión, marca registrada Solvin® 271 SP	NOVYN ChlorVinyls Limited, London, Reino Unido
Plastificante de poliéster a base de ácido adípico, 1,2-propanodiol y ácido acético, marca registrada Palamoll® 632	BASF SE, Ludwigshafen, Alemania
Diisononilciclohexandicarboxilato, marca registrada Haxamoll® DINCH®	BASF SE, Ludwigshafen, Alemania
Estabilizante de Ba-Zn, marca registrada Reagens® SLX/781	Reagens S.p.A., Boloña, Italia

Determinación de la masa molar

La masa molar media en número y media en peso se midió por medio de cromatografía de permeación en gel (GPC). La GPC se llevó a cabo en un equipo de sistema GPC Infinity 1100 de la empresa Agilent Technologies, compuesto por bomba, calefacción de columna, columnas y un detector DRI Agilent 1200. El eluyente es THF, que fluye a una velocidad de flujo de 1 ml/min a través de una combinación de dos columnas atemperadas a 35°C PLgel Mixed-E de la empresa Agilent. Las muestras disueltas en una concentración de 2 mg/ml en THF se filtran antes de inyectar a través de un filtro Macherei-Nagel PTFE-20/25 (0,2 µm). Se inyectaron 100 µm. La evaluación de los valores de medición obtenidos se realizó a través de una curva de calibración que se obtuvo con anterioridad con estándares de poliestireno estrechamente distribuidos de la empresa Polymer Laboratories con pesos moleculares de M = 162 a M = 50400.

10

15

I. Preparación y ensayo de películas de PVC blando producidas usando las composiciones de plastificante según la invención y usando plastificantes disponibles en comercios:

Receta

Aditivo	phr
PVC (PVC en suspensión homopolimérico, marca registrada Solvin® 271 SP)	100
Composición de plastificante según la invención	100
Estabilizante de Ba-Zn, marca registrada Reagens® SLX/781	2

20

Composiciones de plastificante utilizadas

Ejemplo	Composición de plastificante	
	Palamoll® 632 contenido/%	Hexamoll® DINCH contenido/%
1	80	20
2	60	40
3	50	50
V1	100	0
V2	0	100

I.a Preparación de películas de PVC blando

150 g de PVC (PVC en suspensión homopolimérico, marca registrada Solvin® 271 SP); 150 g de composición de plastificante y 2 g de estabilizante de Ba/Zn, marca registrada Reagens® SLX/781 se mezclaron con un mezclador manual a temperatura ambiente. La mezcla se plastificó luego en un molino mezclador de laboratorio calentado con aceite (empresa Collin, molino automático tipo 150, diámetro: 252 mm, ancho: 450 mm) y se procesó en un revestimiento enrollado. La temperatura de los dos rodillos era de 180°C en cada caso; las velocidades eran de 15 revoluciones/min (rodillo delantero) y de 12 revoluciones/min (rodillo trasero); el tiempo de laminación era de 5 minutos.

Esto dio un revestimiento enrollado con un espesor de 0,53 mm. El revestimiento enrollado enfriado se prensó entonces a una temperatura de 190°C y a una presión de 150 bar en 180 s en una prensa del tipo "Laborplattenpresse 400 P" de la empresa Collin en una película de PVC blando con un espesor de 0,50 mm prensado.

I.b Ensayo de la compatibilidad de los plastificantes en las películas de PVC blando

Propósito del ensayo

La prueba sirve para medir cuantitativamente la compatibilidad de los plastificantes en las formulaciones de PVC plastificado. Se lleva a cabo a temperatura elevada (70°C) y 100% de humedad relativa. Los datos obtenidos se evalúan respecto del tiempo de almacenamiento.

Especímenes

Para las pruebas, se utilizan muestras (películas) de 75 x 110 x 0,5 mm. Las películas se perforan en el costado, se etiquetan (soldador) y se pesan.

Equipos de prueba

Horno de secado Heraeus a 70°C, balanza analítica, dispositivo de medición de temperatura Testotherm con sensor para la medición del ambiente interior en el horno de secado.

Implementación

La temperatura en el interior del horno de secado se establece en los 70°C requeridos. Los portaobjetos pesados terminados se cuelgan en un marco de alambre y se colocan en una bandeja de vidrio, que se llena con agua (agua desionizada) a unos 5 cm. Cabe señalar que las películas no se tocan entre sí. No se debe permitir que los bordes inferiores de las películas cuelguen en el agua. La bandeja de vidrio está sellada con una película de polietileno para que no pueda escapar del vapor de agua que luego se forma en la bandeja de vidrio. El nivel del agua en la bandeja de vidrio se verifica a diario y, posiblemente, se reemplaza el agua que falta.

Tiempo de almacenamiento

Después de 7, 14 y 28 días, se sacan 2 películas de la bandeja de vidrio y se acondicionan con aire acondicionado durante 1 hora, colgando libremente. Posteriormente, las películas se limpian superficialmente con metanol. Luego, las películas se secan durante 16 h a 70°C en un horno de secado con convección forzada colgando libremente. Después de retirarlas del horno de secado, las películas se acondicionan con aire acondicionado durante 1 hora y luego se pesan. La media aritmética de las pérdidas de peso de las películas se da en cada caso.

Resultados

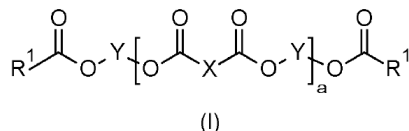
La Figura 1 muestra los resultados de los ensayos de compatibilidad de las películas de PVC que se produjeron usando las composiciones de plastificante según la invención (Ejemplos 1 a 3), así como usando el plastificante de polímero puro o de monómero (Ejemplos comparativos 1 y 2). Se representa aquí la pérdida en peso seco [%] en función de la duración del ensayo (tiempo de almacenamiento) [días].

Como se ha de reconocer muy bien en la Figura 1, el plastificante polimérico puro Palamoll® 632 tiene una muy mala compatibilidad con el PVC. La pérdida de peso en el ensayo de compatibilidad después de 28 días es de alrededor del 27%. Ya la adición de solo 20 phr de Hexamoll® DINCH® lleva con igual contenido de plastificante total de 100 phr a una clara reducción de la pérdida de peso de plastificante en más de la mitad y con ello a una clara mejora de la compatibilidad. Mediante otro aumento de la adición de Hexamoll® DINCH® con igual contenido de plastificante total, se puede seguir reduciendo claramente la pérdida de peso.

## REIVINDICACIONES

1. Composición de plastificante, que contiene

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



5 en donde

X representa en cada caso 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 en cada caso 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,

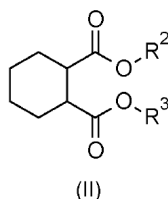
10 a representa un número entero de 1 a 100 y

R<sup>1</sup> se seleccionan, de modo independiente entre sí, de radicales alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub> no ramificados o ramificados,

en donde los grupos Y contenidos en los compuestos (I) pueden ser iguales o distintos entre sí y en donde, para el caso de que los compuestos (I) contengan más de un grupo X, pueden ser iguales o distintos entre sí

y

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



en donde

R<sup>2</sup> y R<sup>3</sup> se seleccionan, de modo independiente entre sí, de radicales alquilo C<sub>7</sub>-C<sub>12</sub> ramificados y no ramificados.

20 2. Composición de plastificante de acuerdo con la reivindicación 1, en donde la masa molar media en peso de los compuestos (I) está en el intervalo de 500 a 15000 g/mol.

3. Composición de plastificante de acuerdo con una de las reivindicaciones precedentes, en donde en el compuesto de la fórmula general (I), X representa en cada caso un grupo alquileo C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub> ramificado o no ramificado e Y representa en cada caso un grupo alquileo C<sub>2</sub>-C<sub>5</sub> ramificado o no ramificado.

25 4. Composición de plastificante de acuerdo con una de las reivindicaciones precedentes, en donde en el compuesto de la fórmula general (I), los grupos Y no todos tienen el mismo significado y

en donde, en el caso de que en el compuesto de la fórmula general (I) estén contenidos varios grupos X, estos tienen el mismo significado.

30 5. Composición de plastificante de acuerdo con una de las reivindicaciones precedentes, en donde en los compuestos de la fórmula general (I), R<sup>1</sup> representa, de modo independiente entre sí, metilo, etilo, n-propilo, isopropilo, n-butilo, isobutilo, n-pentilo, 2-pentilo, 2-metilbutilo, 3-metilbutilo, n-hexilo, 1-metilpentilo, 2-metilpentilo, 1-etilbutilo, 2-etilbutilo, n-heptilo, 1-metilhexilo, 2-metilhexilo, 1-etilpentilo, 2-etilpentilo, 1-propilbutilo, n-octilo, isoocilo o 2-etilhexilo.

35 6. Composición de plastificante de acuerdo con una de las reivindicaciones precedentes, en donde en los compuestos de la fórmula general (I), R<sup>1</sup> representan ambos metilo, ambos etilo, ambos n-propilo, ambos isopropilo, ambos n-butilo, ambos isobutilo o ambos n-pentilo.

7. Composición de plastificante de acuerdo con una de las reivindicaciones precedentes, en donde en los compuestos de la fórmula general (II), R<sup>2</sup> y R<sup>3</sup> presentan ambos 2-etilhexilo, ambos isononilo o ambos 2-

propilheptilo.

8. Composición de plastificante de acuerdo con una de las reivindicaciones precedentes, en donde la composición de plastificante contiene opcionalmente otro plastificante distinto de los compuestos (I) y (II), que se selecciona de alquilalquilésteres de ácido ftálico, trialquilésteres de ácido trimelítico, alquilésteres de ácido benzoico, ésteres de glicoles de ácido dibenzoico, ésteres de ácido hidroxibenzoico, monoésteres de ácidos monocarboxílicos saturados, monoésteres de ácidos hidroximonocarboxílicos, ésteres de ácidos monocarboxílicos insaturados, ésteres de ácidos hidroxidicarboxílicos saturados, amidas y ésteres de ácidos sulfónicos aromáticos, ésteres de ácido alquilsulfónico, ésteres de glicerina, ésteres de isosorbida, ésteres de ácido fosfórico, diésteres de ácido cítrico, triésteres de ácido cítrico, derivados de alquilpirrolidona, ésteres de ácido 2,5-furandicarboxílico, ésteres de ácido 2,5-tetrahidrofurandicarboxílico, aceites vegetales epoxidados, monoalquilésteres de ácidos grasos epoxidados, dialquilésteres de ácido 1,3-ciclohexandicarboxílico, dialquilésteres de ácido 1,4-ciclohexandicarboxílico, poliésteres distintos de los compuestos (I) de ácidos policarboxílicos alifáticos y/o aromáticos con al menos alcoholes divalentes.
9. Composición de plastificante de acuerdo con una de las reivindicaciones precedentes, en donde el contenido de compuestos de la fórmula general (I) en la composición de plastificante es del 10 al 99% en peso.
10. Composición de plastificante de acuerdo con una de las reivindicaciones precedentes, en donde el contenido de compuestos de la fórmula general (II) en la composición de plastificante es del 1 al 90% en peso.
11. Composición de plastificante de acuerdo con una de las reivindicaciones precedentes, en donde la relación en peso entre los compuestos de la fórmula general (II) y los compuestos de la fórmula general (I) está en el intervalo de 1:100 a 10:1.
12. Masa de moldeo que contiene al menos un polímero y una composición de plastificante tal como se define en una de las reivindicaciones 1 a 11.
13. Masa de moldeo de acuerdo con la reivindicación 12, en donde en el caso del polímero, se trata de un polímero termoplástico que está seleccionado de
- homo- o copolímeros que contienen al menos un monómero copolimerizado, que está seleccionado de monoolefinas C<sub>2</sub>-C<sub>10</sub>, 1,3-butadieno, 2-cloro-1,3-butadieno, alcohol vinílico y sus ésteres de alquilo C<sub>2</sub>-C<sub>10</sub>, cloruro de vinilo, cloruro de vinilideno, fluoruro de vinilideno, tetrafluoroetileno, acrilato de glicidilo, metacrilato de glicidilo, acrilatos y metacrilatos de alcoholes C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>, compuestos vinilaromáticos, acrilnitrilo, metacrilnitrilo, anhídrido de ácido maleico y ácidos mono- y dicarboxílicos  $\alpha,\beta$ -etilénicamente insaturados,
  - homo- y copolímeros de acetatos de vinilo,
  - ésteres de polivinilo,
  - policarbonatos,
  - poliésteres,
  - poliéteres,
  - polietercetonas
  - poliuretanos termoplásticos,
  - polisulfuros,
  - polisulfonas,
  - polietersulfonas,
  - alquilésteres de celulosa,
- y mezclas de ellos.
14. Masa de moldeo de acuerdo con la reivindicación 13, en donde el polímero termoplástico se selecciona de cloruro de polivinilo (PVC), polivinilbutiral (PVB), homo- y copolímeros de acetato de vinilo, homo- y copolímeros de estireno, poliacrilatos, poliuretanos termoplásticos (TPU) o polisulfuros.
15. Masa de moldeo de acuerdo con una de las reivindicaciones 13 o 14, en donde en el caso del polímero termoplástico se trata de cloruro de polivinilo (PVC).
16. Masa de moldeo de acuerdo con la reivindicación 15, en donde el contenido de la composición de plastificante en la masa de moldeo es de 5,0 a 300 phr.



17. Masa de moldeo de acuerdo con una de las reivindicaciones 12 a 14, que contiene al menos un polímero termoplástico distinto del cloruro de polivinilo, en donde el contenido de la composición de plastificante en la masa de moldeo es de 0,5 a 300 phr.
- 5 18. Masa de moldeo de acuerdo con la reivindicación 12, en donde en el caso del polímero se trata de un elastómero preferiblemente seleccionado de cauchos naturales, cauchos sintéticos y mezclas de ellos.
19. Masa de moldeo de acuerdo con la reivindicación 18, en donde el contenido de la composición de plastificante en la masa de moldeo es de 1,0 a 60 phr.
20. Uso de una composición de plastificante, tal como se define en una de las reivindicaciones 1 a 11, como plastificante para polímeros termoplásticos y elastómeros.
- 10 21. Uso de una masa de moldeo tal como se define en una de las reivindicaciones 12 a 19, para preparar cuerpos moldeados y películas, tales como, por ejemplo, carcasas de electrodomésticos, gabinetes de computadoras, herramientas, tuberías, cables, mangueras, revestimientos de alambre, perfiles para ventanas, perfiles de plástico para, por ejemplo, cintas transportadoras, componentes para la construcción de vehículos, neumáticos, muebles, espuma para tapicería y colchones, lonas, sellos, películas compuestas, películas autoadhesivas, laminaciones,
- 15 lonas para carpas, membranas para techos, discos, cuero sintético, recipientes de envasado, cintas adhesivas o revestimientos.
22. Uso de una masa de moldeo, tal como se define en una de las reivindicaciones 12 a 19, para preparar cuerpos moldeados y películas, que entran en contacto directo con los seres humanos o los alimentos.
- 20 23. Uso tal como se define en la reivindicación 22, en donde en el caso de los cuerpos moldeados y las películas que entran en contacto directo con los seres humanos o los alimentos, se trata de productos médicos, productos de higiene, envases de alimentos, productos para el interior, juguetes y artículos de puericultura, productos deportivos y para el tiempo libre, vestimenta o fibras para tejidos.

Figura 1

