(19) OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

(11) Número de publicación: **2 755 737**

(51) Int. CI.:

C07C 69/82 (2006.01)
C08L 67/03 (2006.01)

(12) TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA T3

(86) Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **12.05.2016 PCT/KR2016/005039**

(87) Fecha y número de publicación internacional: **17.11.2016 WO16182377**

(96) Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **12.05.2016 E 16793023 (9)**

(97) Fecha y número de publicación de la concesión europea: **16.10.2019 EP 3296286**

(54) Título: **Compuesto a base de éster, composición que lo contiene, procedimiento de preparación del mismo y composición de resina que lo contiene**

(30) Prioridad:

14.05.2015 KR 20150067549

(45) Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
23.04.2020

(73) Titular/es:

LG CHEM, LTD. (100.0%)
128 Yeoui-daero, Yeongdeungpo-gu
Seoul 07336, KR

(72) Inventor/es:

KIM, HYUN KYU;
LEE, MI YEON;
MOON, JEONG JU;
KIM, JOO HO y
JEONG, SEOK HO

(74) Agente/Representante:

LÓPEZ CAMBA, María Emilia

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

Compuesto a base de éster, composición que lo contiene, procedimiento de preparación del mismo y composición de resina que lo contiene

Campo de la invención

La presente solicitud reivindica la prioridad y los beneficios de la solicitud de patente coreana n.º 10-2015-0067549 depositada en la oficina de propiedad intelectual de Corea el 14 de mayo de 2015.

La presente invención se refiere a un compuesto a base de éster, una composición que lo comprende, un procedimiento de preparación del mismo, y en particular, a una composición plastificante a base de éster que comprende un compuesto a base de tereftalato, composiciones del mismo y procedimientos de preparación del mismo.

Descripción de la técnica relacionada

El documento US 4 620 026 A describe composiciones a base de éster para su uso como plastificantes y enseña una mezcla de diésteres del ácido tereftálico para dicho uso, donde dichos compuestos de diéster comprenden al menos un grupo éter en el extremo terminal del mismo.

En los plastificantes comunes, los alcoholes reaccionan con ácidos policarboxílicos tal como el ácido ftálico y el ácido adípico para preparar los ésteres correspondientes a los mismos. Los ejemplos comercialmente importantes de los mismos incluyen adipato de alcoholes C8, C9 y C10, por ejemplo, adipato de di(2-etilhexilo), adipato de diisononilo y adipato de diisodecilo; y ftalato de alcoholes C8, C9 y C10, por ejemplo, ftalato de di(2-etilhexilo), ftalato de diisononilo y ftalato de diisodecilo.

Específicamente, a través de un plastisol y una mezcla en seco, el ftalato de di(2-etilhexilo) se usa para preparar juguetes, películas, zapatos, pintura, materiales para pisos, guantes, papeles pintados, cuero sintético, selladores, lonas, materiales para revestimiento de pisos de automóviles, muebles, esteras de espuma y paneles insonorizados, y también se pueden usar en la producción de aislantes y exteriores de cables de PVC y otros productos de PVC de plastificación de calandrado.

Como compuestos de éster utilizados actualmente como plastificantes, se usan principalmente ftalto de di-(2-etilhexilo) (DEHP), ftalato de diisononilo (DINP), ftalato de di-2-propilheptilo (DPHP) o ftalato de diisodecilo (DIDP) y similares, sin embargo, estos productos son perjudiciales para el cuerpo humano debido a que las hormonas ambientales alteran el sistema endocrino y, dependiendo de la aplicación, tienen un límite para mejorar las propiedades físicas de los productos en términos de procesabilidad con resinas, velocidades de absorción, pérdida volátil, pérdida de migración, estabilidad térmica y similares.

En consecuencia, se ha requerido el desarrollo de compuestos de éster que son respetuosos con el medio ambiente o que no están basados en ftalatos, y que son capaces de mejorar suficientemente las propiedades físicas de los productos existentes en términos de diversas propiedades físicas, tales como pérdida volátil, pérdida de migración y estabilidad térmica, así como procesabilidad con resinas, velocidades de absorción, dureza, resistencia a la tracción y una tasa de alargamiento, y los procedimientos de preparación de los mismos.

Además, el tereftalato de diisononilo tiene poca compatibilidad con las resinas de PVC y, por lo tanto, tiene un límite de uso a pesar de la excelente competitividad de costes, y aunque se han llevado a cabo estudios para complementar esta debilidad, hasta ahora no ha habido mucho progreso. Sin embargo, siempre que se mejoren las propiedades físicas del tereftalato de diisononilo desde una nueva perspectiva, se espera un uso a gran escala y se ha requerido el desarrollo de tecnología genérica para ello.

Descripción de la invención

Problema técnico

En vista de lo anterior, la presente invención proporciona un novedoso compuesto a base de éster.

La presente invención proporciona una composición plastificante a base de éster que proporciona excelentes propiedades como plastificante en la formulación de láminas y en la formulación de compuestos de alambres, materiales para interiores de automóviles, películas, láminas, tubos, papeles pintados, juguetes, materiales para pisos y similares, y que tiene una excelente resistencia para el estrés.

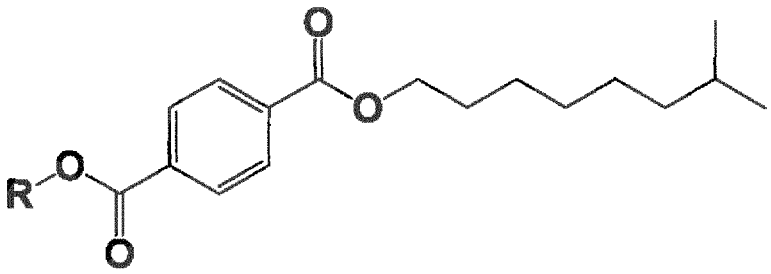
La presente invención proporciona un procedimiento para preparar la composición plastificante a base de éster. También se describe en esta invención una composición de resina que comprende la composición plastificante a base de éster.

Solución técnica

El objeto anterior se consigue según la materia objeto de las reivindicaciones independientes. Las realizaciones preferidas de la invención son el resultado de las sub-reivindicaciones.

Una realización de la presente invención proporciona un compuesto a base de éster representado por la siguiente fórmula química 1.

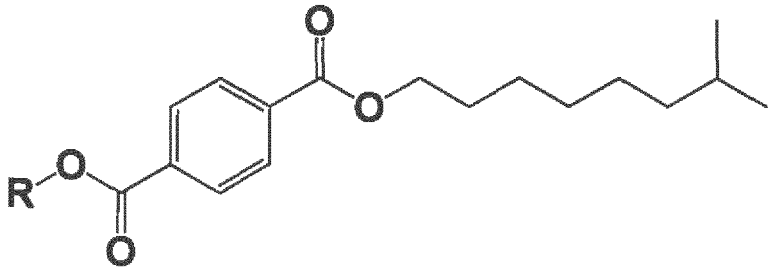
[Fórmula química 1]



En la fórmula química 1, R es un grupo butilo o un grupo isobutilo.

Otra realización de la presente invención proporciona una composición plastificante que comprende un compuesto a base de éster representado por la siguiente fórmula química 1.

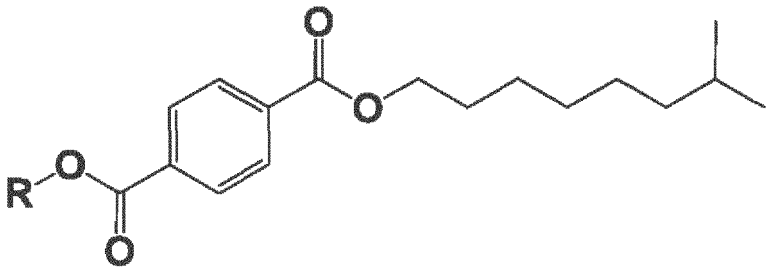
[Fórmula química 1]



En la fórmula química 1, R es un grupo butilo o un grupo isobutilo.

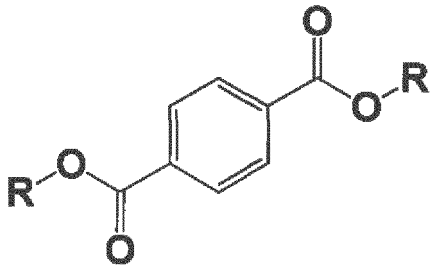
Otra realización de la presente invención proporciona una composición plastificante a base de éster que comprende un compuesto a base de éster representado por la siguiente fórmula química 1, un compuesto a base de éster representado por la siguiente fórmula química 2 y un compuesto a base de éster representado por la siguiente fórmula química 3.

[Fórmula química 1]



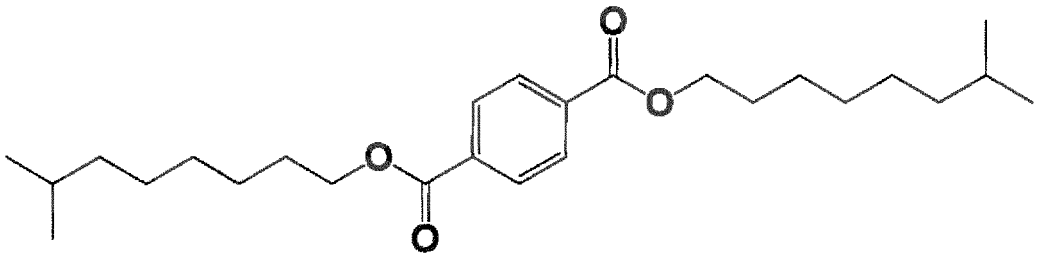
En la fórmula química 1, R es un grupo butilo o un grupo isobutilo.

[Fórmula química 2]



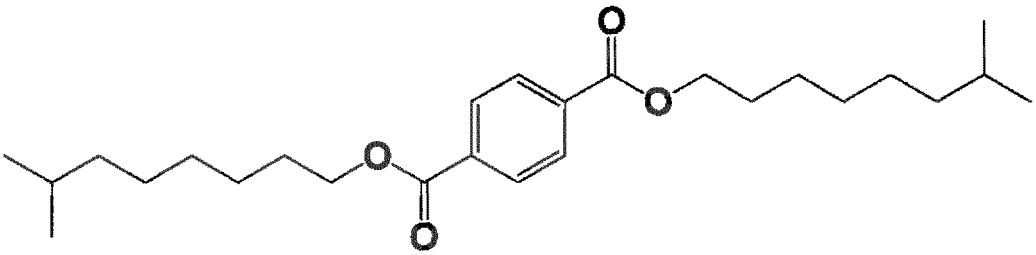
En la fórmula química 2, los R son cada uno un grupo butilo o un grupo isobutilo.

[Fórmula química 3]



Otra realización de la presente invención proporciona un procedimiento para preparar la composición plastificante a base de éster descrita anteriormente, incluyendo el procedimiento realizar la transesterificación de un compuesto a base de éster representado por la siguiente fórmula química 3 y un alcohol representado por la siguiente fórmula química 4.

[Fórmula química 3]



[Fórmula química 4]

R-OH

En la fórmula química 4, R es un grupo butilo o un grupo isobutilo. También se describe en esta invención una composición de resina que comprende de 5 partes en peso a 100 partes en peso de la composición plastificante a base de éster descrita anteriormente basada en 100 partes en peso de una resina que comprende al menos una seleccionada del grupo que consiste en etileno acetato de vinilo, polietileno, polipropileno, cloruro de polivinilo, poliestireno, poliuretano, elastómeros termoplásticos y ácido poliláctico.

Efectos ventajosos

Una composición plastificante a base de éster según una realización de la presente invención es un novedoso compuesto de éster a base de tereftalato para un plastificante preparado por transesterificación, y cuando se usa en una composición de resina, la composición plastificante a base de éster puede proporcionar excelentes propiedades tales como la resistencia a la migración y resistencia a la volatilidad, así como una excelente resistencia a la tracción y una tasa de alargamiento, y es capaz de proporcionar productos de resina que tienen una excelente resistencia al estrés.

Modo de llevar a cabo la invención

Ejemplo

En lo sucesivo, la presente invención se describirá en detalle con referencia a ejemplos. Sin embargo, los ejemplos según la presente invención pueden modificarse a diversas otras formas, y el alcance de la presente invención no debe interpretarse como limitado a los ejemplos descritos a continuación. Los ejemplos de la presente invención se proporcionan para describir más completamente la presente invención para aquellos que tienen un conocimiento medio en la técnica.

Ejemplo de preparación 1: Preparación de tereftalato de diisononilo

A un reactor de 4 bocas y 3 litros provisto de un refrigerador, un extractor de agua, un condensador, un decantador, una bomba de reflujo, un controlador de temperatura, un agitador y similares, se añadieron 498,4 g de ácido tereftálico purificado (PTA), 1172,1 g de alcohol isononílico (KH Neochem) (la relación molar de ácido tereftálico:alcohol isononílico fue 1:3) y 1,54 g de un catalizador a base de titanio (TIPT, titanato de tetraisopropilo) como catalizador (0,3 partes en peso basado en 100 partes en peso del ácido tereftálico), y la temperatura se elevó lentamente hasta aproximadamente 170 °C. Se comenzó a generar agua cerca de aproximadamente 170 °C, y se llevó a cabo una reacción de éster durante aproximadamente 4,5 horas mientras se añadía continuamente nitrógeno gaseoso a una temperatura de reacción de aproximadamente 220 °C y bajo presión atmosférica, y la reacción terminó cuando un valor ácido alcanzó 0,01. Después de que terminó la reacción, se realizó una destilación extractiva durante 0,5 horas a 4 horas a presión reducida para eliminar las materias primas sin reaccionar. La neutralización se realizó usando una solución alcalina después de enfriar la solución de reacción. Después de eso, se eliminó la humedad deshidratando la solución de reacción. Se añadió un medio de filtro a la solución de reacción sin humedad, y el resultado se agitó durante un determinado período de tiempo y luego se filtró para preparar finalmente 1162 g de tereftalato de diisononilo (rendimiento: 99,0 %).

Ejemplo 1

A un reactor provisto de un agitador, un condensador y un decantador, se añadieron 2000 g de tereftalato de diisononilo obtenido en el ejemplo de preparación 1 y 340 g de n-butanol (17 partes en peso basado en 100 partes en peso del DINIP), y luego, el resultado fue sometido a transesterificación durante 2 horas a una temperatura de reacción de 160 °C bajo atmósfera de nitrógeno para preparar una composición plastificante a base de éster que comprende 4,0 % en peso de tereftalato de dibutilo (DBTP), 35,0 % en peso de tereftalato de butilisononilo (BINTP) y 61,0 % en peso de tereftalato de diisononilo (DINTP).

El producto de reacción pasó por destilación mixta para eliminar el butanol y el alcohol 2-etilhexílico, y se preparó una composición plastificante final a base de éster.

Ejemplo 2

La transesterificación se realizó de la misma manera que en el ejemplo 1, excepto que se usaron 2000 g de tereftalato de diisononilo y 340 g de isobutanol para preparar finalmente una composición plastificante a base de éster que comprende 5,0 % en peso de tereftalato de diisobutilo, 37,0 % en peso de tereftalato de isobutilisononilo y 58,0 % en peso de tereftalato de diisononilo.

Ejemplo 3

La transesterificación se realizó de la misma manera que en el ejemplo 1, excepto que se usaron 2000 g de tereftalato de diisononilo y 160 g de n-butanol para preparar finalmente una composición plastificante a base de éster que comprende 2,0 % en peso de tereftalato de dibutilo, 25,0 % en peso de tereftalato de butilisononilo y 73,0 % en peso de tereftalato de diisononilo.

Ejemplo comparativo 1

El tereftalato de diisononilo (DINTP) se usó solo como composición plastificante.

Ejemplo de prueba 1: Formulación de lámina y evaluación de rendimiento

40 partes en peso de cada una de las composiciones plastificantes a base de éster preparadas en los ejemplos 1 a 3, y los ejemplos comparativos 1 y 2 se mezclaron, como plastificante, con 2,5 partes en peso de aceite epoxidado y 3 partes en peso de un estabilizador BZ (BZ153T) como aditivos basado en 100 partes en peso de una resina de cloruro de polivinilo (PVC (LS100S)) a 98 °C con 700 rpm. Se preparó un compuesto trabajando en el resultado durante 4 minutos a 160 °C usando un molino de rodillos, y luego trabajando en el resultado durante 2,5 minutos (baja presión) y 2 minutos (alta presión) a 180 °C usando una prensa.

Para la lámina, se midieron la dureza, la resistencia a la tracción, la tasa de alargamiento, la pérdida de migración y la pérdida volátil de la siguiente manera, y los resultados se muestran en la siguiente tabla 1. También se realizó una prueba de estrés y los resultados se muestran en la siguiente tabla 2.

<Elementos de evaluación de propiedades físicas>

Medición de la dureza

La dureza Shore (Shore "A") a 25 °C se midió según la norma ASTM D2240.

Medición de la resistencia a la tracción

Después de tirar de una velocidad de cruceta a 200 mm/min utilizando UTM (fabricante; Instron, nombre del modelo; 4466), un dispositivo de prueba, según el procedimiento ASTM D638, se midió el punto donde se cortó la muestra. La resistencia a la tracción se calculó de la siguiente manera:

Resistencia a la tracción (kgf/mm^2)= valor de carga (kgf)/espesor (mm) x anchura (mm)

Medición de la tasa de alargamiento

Después de tirar de una velocidad de cruceta de 200 mm/min utilizando UTM según el procedimiento ASTM D638, se midió el punto donde se cortó la muestra y luego se calculó la tasa de alargamiento de la siguiente manera:

Tasa de alargamiento (%) = [longitud después del alargamiento/longitud inicial] x 100.

Medición de la pérdida de migración

Se obtuvo una muestra que tiene un espesor de 2 mm o mayor según la norma KSM-3156, y una carga de 1 kgf/cm^2 se aplicó después de unir ABS (color natural) en ambas superficies de la muestra. La muestra se dejó desatendida durante 24 horas en un horno de convección forzada (80 °C), se sacó y se enfrió durante 4 horas a temperatura ambiente. Después de eso, se retiró el ABS unido en ambas superficies de la muestra, se midieron los pesos antes y después de dejar la muestra desatendida en el horno, y la cantidad de pérdida de migración se calculó a través de la ecuación de la siguiente manera.

Cantidad de pérdida de migración (%) = [(peso inicial de la muestra a temperatura ambiente-peso de la muestra después de ser dejada desatendida en el horno)/peso inicial de la muestra a temperatura ambiente] x 100

Medición de la pérdida volátil

Después de trabajar en la muestra preparada durante 72 horas a 100 °C, se midió el peso de la muestra.

Pérdida volátil (% en peso) = peso inicial de la muestra-(peso de la muestra después de trabajar durante 72 horas a 100 °C)/peso inicial de la muestra x 100.

Medición de la resistencia al calor

El grado de cambio de color entre la muestra inicial y la muestra después de realizar la prueba de pérdida volátil se midió utilizando el procedimiento de medición de volatilidad baja. Los valores medidos fueron determinados por los cambios en el valor E con respecto a los valores L, a y b usando un colorímetro.

Prueba de estrés

En cuanto a la prueba de estrés, la muestra se dejó desatendida durante 24 horas, 72 horas y 168 horas a temperatura ambiente mientras se doblaba, y el grado de migración (el grado de exudación) se observó y expresó como un número. El número más cercano a 0 representa excelentes propiedades.

[Tabla 1]

	Dureza (Shore "A")	Resistencia a la tracción (kg/cm^2)	Tasa de alargamiento (%)	Pérdida de migración (%)	Pérdida volátil (%)	Resistencia al calor (ΔE)
Ejemplo 1	93,5	236,8	342,8	1,33	1,19	1,18
Ejemplo 2	94,0	239,2	342,0	1,12	1,41	1,20
Ejemplo 3	94,7	238,5	341,9	1,37	0,85	1,20
Ejemplo comparativo 1	95,3	235,8	336,1	1,69	0,59	1,22

[Tabla 2]

	Después de 24 horas	Después de 72 horas	Después de 168 horas
Ejemplo 1	1,0	2,0	2,0
Ejemplo 2	1,0	2,0	2,0
Ejemplo 3	1,0	2,5	2,0
Ejemplo comparativo 1	1,5	3,0	3,0

Como se muestra en la tabla 1, se identificó que las láminas que usan una composición plastificante que comprende i-BINTP o n-BINTP de los ejemplos 1 a 3 mostraron una tasa de alargamiento y propiedades de resistencia a la tracción mejoradas en comparación con la lámina del ejemplo comparativo 1 que usa DINTP en la técnica como plastificante, y como se muestra en la tabla 2 que enumera los resultados de la prueba de estrés, se identificó que, como se expresa en números, el plastificante en la lámina del ejemplo comparativo 1 rezumaba continuamente a medida que pasaba el tiempo, y tenía un grado de migración y transformación menos superior en comparación con los ejemplos 1 a 3.

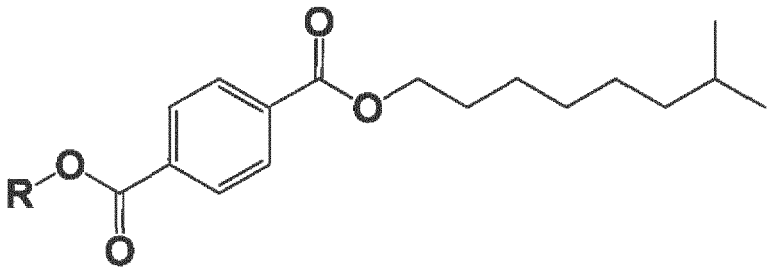
Teniendo en cuenta que el DINTP del ejemplo comparativo 1 tiene una procesabilidad bastante pobre y no tiene comerciabilidad, y el DINP del ejemplo comparativo 2 no se puede usar debido a problemas ambientales a pesar del excelente rendimiento, se puede ver que las diferencias de rendimiento entre las composiciones plastificantes utilizadas en la preparación de la lámina de los ejemplos 1 a 3 y la composición plastificante del ejemplo comparativo 1 que se ha usado en la técnica son significativas.

En lo sucesivo, la presente invención se describirá con más detalle para iluminar la presente invención.

Los términos o palabras utilizados en la presente memoria descriptiva y las reivindicaciones no deben interpretarse de manera limitada a definiciones comunes o de diccionario, y deben interpretarse como significados y conceptos correspondientes a ideas tecnológicas de la presente invención basadas en un principio donde los inventores pueden definir adecuadamente los conceptos de términos para describir la invención de la mejor manera posible.

Una realización de la presente invención proporciona un compuesto a base de éster representado por la siguiente fórmula química 1.

[Fórmula química 1]



En la fórmula química 1, R es un grupo butilo o un grupo isobutilo.

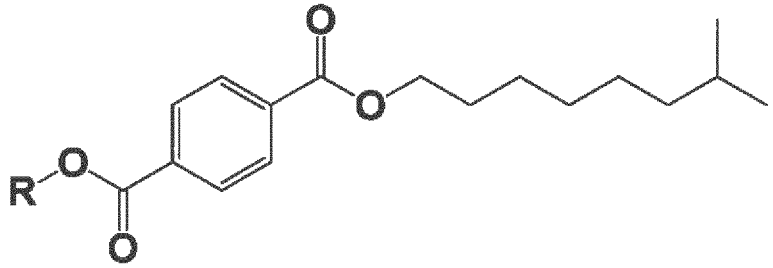
Otra realización de la presente invención proporciona una composición plastificante que comprende el compuesto a

base de éster representado por la fórmula química 1.

Cuando se usa una composición plastificante que comprende el compuesto a base de éster representado por la fórmula química 1, la estabilidad del procesamiento se puede asegurar en comparación con los plastificantes existentes tales como el tereftalato de diisononilo debido a las características estructurales que tiene un grupo butilo o un grupo isobutilo como un sustituyente del benceno, que es diferente de las composiciones plastificantes existentes que comprenden tereftalato de diisononilo, y se pueden proporcionar plastificantes que tienen excelentes propiedades tales como dureza y resistencia a la tracción, que tienen excelente resistencia al estrés y que pueden usarse en aplicaciones completamente diferentes de las aplicaciones existentes.

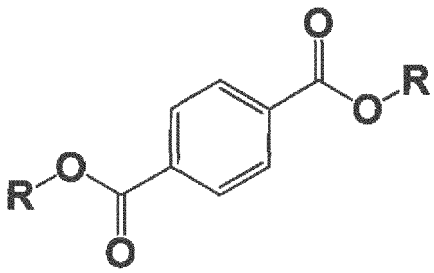
Además, una realización de la presente invención proporciona una composición plastificante a base de éster que comprende un compuesto a base de éster representado por la siguiente fórmula química 1, un compuesto a base de éster representado por la siguiente fórmula química 2 y un compuesto a base de éster representado por la siguiente fórmula química 3:

[Fórmula química 1]



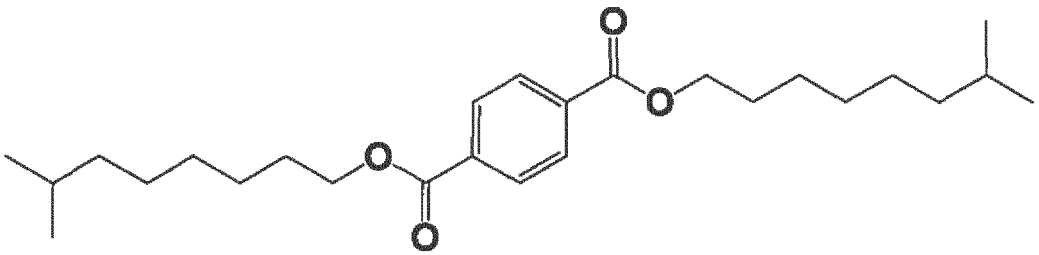
En la fórmula química 1, R es un grupo butilo o un grupo isobutilo.

[Fórmula química 2]



En la fórmula química 2, los R son cada uno un grupo butilo o un grupo isobutilo.

[Fórmula química 3]



Además, los sustituyentes R en las fórmulas químicas 1 y 2 son iguales entre sí, y cuando R en la fórmula química 1 es un grupo butilo, los R en la fórmula química 2 también son un grupo butilo, y cuando R en la fórmula química 1 es un grupo isobutilo, los R en la fórmula química 2 también son un grupo isobutilo.

El compuesto a base de tereftalato representado por la fórmula química 1 según una realización de la presente invención es un compuesto a base de tereftalato que tiene grupos éster (-COO-) en 1,4 posiciones, es decir, posiciones para en el anillo de benceno, y puede proporcionan excelentes propiedades físicas, tales como resistencia a la

migración y resistencia a la volatilidad, así como resistencia a la tracción y una tasa de alargamiento en comparación con los compuestos de éster a base de ftalato que tienen grupos éster (-COO-) en otras posiciones, por ejemplo, posiciones orto (1,2 posiciones en el anillo de benceno) o las posiciones meta (1,3 posiciones en el anillo de benceno), y también pueden proporcionar propiedades de fuerte resistencia al estrés.

Cuando se usa la composición plastificante a base de éster según una realización de la presente invención como plastificante de una composición de resina, se puede asegurar un nivel igual de dureza, resistencia a la tracción y tasa de alargamiento en comparación con los compuestos a base de ftalato normalmente utilizados en plastificantes existentes, y además de lo anterior, la pérdida volátil puede disminuir, la resistencia a la migración puede ser significativamente superior y la resistencia al estrés puede ser excelente.

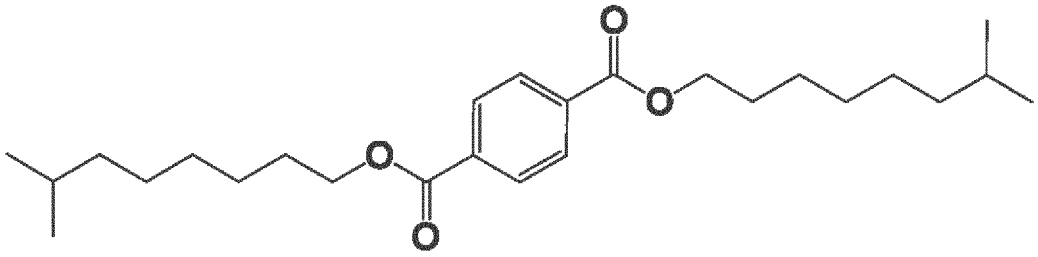
Según una realización de la presente invención, el compuesto a base de éster representado por la fórmula química 1, el compuesto a base de éster representado por la fórmula química 2 y el compuesto a base de éster representado por la fórmula química 3 pueden estar comprendidos en cantidades del 0,5 % en peso al 70 % en peso, del 0,5 % en peso al 50 % en peso y del 0,5 % en peso al 85 % en peso, respectivamente, y específicamente pueden estar comprendidos en cantidades del 10 % en peso al 50 % en peso, del 0,5 % en peso al 50 % en peso y del 35 % en peso al 80 % en peso, respectivamente, basado en el peso total de la composición plastificante a base de éster.

Según una realización de la presente invención, una relación de mezcla en peso de la suma de los compuestos no híbridos de las fórmulas químicas 2 y 3 y el compuesto híbrido de la fórmula química 1 puede ser de 95:5 a 30:70 y preferentemente de 90:10 a 40:60.

Según una realización de la presente invención, al comprender el compuesto a base de tereftalato de las fórmulas químicas 1 a 3 en el intervalo de relación de peso específico mencionado anteriormente, la composición plastificante a base de éster es capaz de mejorar aún más la procesabilidad de la resina al tener una velocidad de absorción para la resina y un tiempo de fusión corto a la vez que es respetuoso con el medio ambiente, y es capaz de mejorar aún más las propiedades físicas tales como la dureza, la resistencia a la tracción, la tasa de alargamiento, la pérdida de migración, la pérdida volátil de la lámina, la estabilidad térmica y la resistencia a la intemperie acelerada (QUV).

Una realización de la presente invención puede proporcionar un procedimiento para preparar la composición plastificante a base de éster que comprende realizar la transesterificación de un compuesto a base de éster representado por la siguiente fórmula química 3 y un alcohol representado por la siguiente fórmula química 4:

[Fórmula química 3]



[Fórmula química 4]

R-OH

En la fórmula química 4, R es un grupo butilo o un grupo isobutilo.

La "transesterificación" utilizada en la presente invención significa una reacción donde un alcohol y un éster reaccionan para intercambiar R" del éster con R' del alcohol como se muestra en la siguiente fórmula de reacción 1 a continuación.

[Fórmula de reacción 1]

Según una realización de la presente invención, cuando progresa la transesterificación, el compuesto a base de éster representado por la fórmula química 2 se puede preparar cuando un alcóxido del alcohol representado por la fórmula

química 4 ataca al carbono de dos grupos de éster (RCOOR") presentes en el compuesto a base de éster representado por la fórmula química 3; el compuesto representado por la fórmula química 1 se puede preparar cuando un alcóxido del alcohol representado por la fórmula química 4 ataca al carbono de un grupo éster (RCOOR") presente en el compuesto a base de éster representado por la fórmula química 3; y el compuesto representado por la fórmula química 3 puede permanecer como una porción sin reaccionar sin reacciones.

Además, la transesterificación tiene la ventaja de no causar un problema de aguas residuales en comparación con la esterificación entre ácido-alcohol, y puede progresar sin un catalizador y, por lo tanto, es capaz de resolver un problema causado por el uso de un catalizador ácido.

Según una realización de la presente invención, el compuesto a base de éster representado por la fórmula química 1, el compuesto a base de éster representado por la fórmula química 2 y el compuesto a base de éster representado por la fórmula química 3 se pueden preparar por transesterificación en cantidades del 0,5 % en peso al 70 % en peso, del 0,5 % en peso al 50 % en peso y del 0,5 % en peso al 85 % en peso, respectivamente, y específicamente en cantidades del 10 % en peso al 50 % en peso, del 0,5 % en peso al 50 % en peso y del 35 % en peso al 80 % en peso, respectivamente, basado en el peso total de la composición plastificante a base de éster.

Estar dentro del intervalo mencionado anteriormente es efectivo para preparar una composición plastificante a base de éster que tiene alta eficiencia de procedimiento y excelente procesabilidad y velocidad de absorción.

Según una realización de la presente invención, la composición plastificante a base de éster preparada por transesterificación puede comprender todos los del compuesto a base de éster representado por la fórmula química 1, el compuesto a base de éster representado por la fórmula química 2 y el compuesto a base de éster representado por la fórmula química 3, y una relación de composición de la composición plastificante a base de éster puede controlarse dependiendo de la cantidad añadida del alcohol representado por la fórmula química 4.

Según una realización de la presente invención, la cantidad añadida del alcohol representado por la fórmula química 4 puede ser de 0,1 partes en peso a 89,9 partes en peso, específicamente de 3 partes en peso a 50 partes en peso y más específicamente de 5 partes en peso a 40 partes en peso basado en 100 partes en peso del compuesto de fórmula química 3.

Según una realización de la presente invención, una fracción molar del compuesto de fórmula química 3 que participa en la transesterificación puede aumentar a medida que aumenta la cantidad añadida del alcohol representado por la fórmula química 4 en la composición plastificante a base de éster y, en consecuencia, el contenido del compuesto a base de éster representado por la fórmula química 1 y el compuesto a base de éster representado por la fórmula química 2 puede aumentar en la composición plastificante a base de éster.

En correspondencia con esto, el contenido del compuesto representado por la fórmula química 3 presente sin reaccionar tiende a disminuir.

Según una realización de la presente invención, una relación molar del compuesto a base de éster representado por la fórmula química 3 y el alcohol representado por la fórmula química 4 es, por ejemplo, de 1:0,005 a 5,0, de 1:0,05 a 2,5, o de 1:0.1 a 1,0, y estar dentro de este intervalo es efectivo para preparar una composición plastificante a base de éster que tiene alta eficiencia de procedimiento y un excelente efecto de mejora de procesabilidad.

Según una realización de la presente invención, la transesterificación puede realizarse durante 10 minutos a 10 horas, preferentemente durante 30 minutos a 8 horas y más preferentemente durante 1 hora a 6 horas a una temperatura de reacción de 120 °C a 190 °C, preferentemente de 135 °C a 180 °C y más preferentemente de 141 °C a 179 °C. Dentro de los intervalos de temperatura y tiempo mencionados anteriormente, se puede obtener efectivamente una composición plastificante a base de éster que tiene una relación de composición diana. En esta invención, el tiempo de reacción puede calcularse a partir del momento en que la temperatura alcanza la temperatura de reacción después de elevar la temperatura de los reactivos.

Según una realización de la presente invención, la transesterificación puede realizarse bajo un catalizador ácido o un catalizador metálico, y esto es efectivo para reducir el tiempo de reacción.

Un ejemplo del catalizador ácido puede comprender ácido sulfúrico, ácido metanosulfónico, ácido p-toluenosulfónico o similares, y un ejemplo del catalizador metálico puede comprender catalizadores de metales orgánicos, catalizadores de óxidos metálicos, catalizadores de sales metálicas o los propios metales.

Un ejemplo del componente metálico puede ser cualquiera seleccionado del grupo que consiste en estaño, titanio y circonio, o una mezcla de dos o más tipos de los mismos.

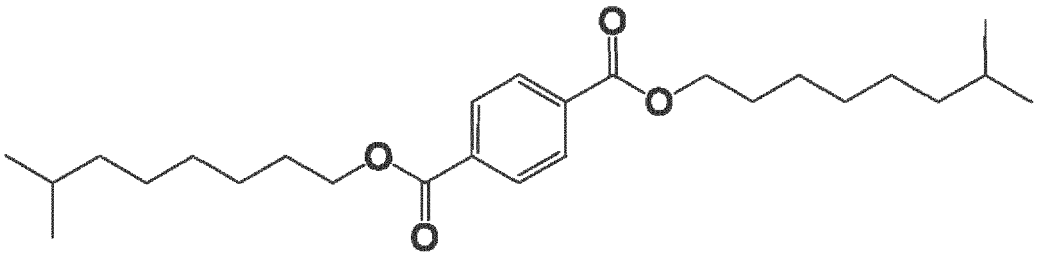
Además, según una realización de la presente invención, el procedimiento puede comprender además eliminar el alcohol sin reaccionar y los subproductos de reacción, por ejemplo, el compuesto a base de éster representado por la fórmula química 3, por destilación después de la transesterificación.

Un ejemplo de la destilación puede comprender la destilación en dos etapas que realiza la separación del alcohol representado por la fórmula química 4 y los subproductos de reacción usando una diferencia de punto de ebullición.

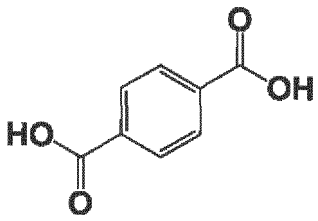
Como otro ejemplo, la destilación puede ser una destilación mixta. Esto es efectivo para asegurar de manera relativamente estable la composición plastificante a base de éster en una relación de composición diana. La destilación mixta significa destilar butanol y subproductos de reacción al mismo tiempo.

Además, el compuesto a base de éster representado por la fórmula química 3 utilizado en la transesterificación de la presente invención puede prepararse por esterificación de un compuesto representado por la siguiente fórmula química 5 con un alcohol representado por la siguiente fórmula química 6 o al menos un isómero de este alcohol en presencia de un catalizador:

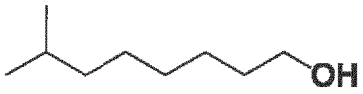
[Fórmula química 3]



[Fórmula química 5]



[Fórmula química 6]



La esterificación puede realizarse durante 10 minutos a 10 horas, preferentemente durante 30 minutos a 8 horas y más preferentemente durante 1 hora a 6 horas a una temperatura de 80 °C a 270 °C y preferentemente de 150 °C a 250 °C. El compuesto de fórmula química 3 se puede preparar efectivamente en los intervalos de temperatura y tiempo mencionados anteriormente.

Según una realización de la presente invención, el catalizador en la esterificación puede ser un catalizador de metal orgánico que comprende un catalizador a base de Sn o a base de Ti, un catalizador ácido que comprende un catalizador a base de ácido sulfónico o a base de ácido sulfúrico, o un catalizador mixto de los mismos, y los tipos de catalizador no están limitados.

Según una realización de la presente invención, el compuesto representado por la fórmula química 5 y el alcohol representado por la fórmula química 6 (o una mezcla del alcohol y al menos un isómero del mismo) se pueden usar en una cantidad de relación molar de 1:1 a 7 y preferentemente en una relación molar de 1:2 a 5.

Según una realización de la presente invención, el alcohol representado por la fórmula química 6 se puede

preparar usando procedimientos comunes o se pueden comprar productos disponibles en el mercado. Cuando se usan productos disponibles en el mercado, el alcohol representado por la fórmula química 6 puede estar compuesto como una mezcla con al menos un isómero de alcohol, y el alcohol representado por la fórmula química 6: los isómeros del mismo pueden estar compuestos en cantidades de, por ejemplo, 50 partes por peso a 100 partes en peso:0 partes en peso a 50 partes en peso, y preferentemente en 70 partes en peso a 100 partes en peso:0 partes en peso a 30

partes en peso.

Según una realización de la presente invención, el uso del alcohol representado por la fórmula química 6 que comprende isómeros puede conducir a la preparación de una mezcla donde se mezclan el compuesto a base de éster representado por la fórmula química 3 y los isómeros del mismo. En consecuencia, en la composición plastificante a base de éster según una realización de la presente invención, los compuestos representados por las fórmulas químicas 2 y 3, y preferentemente los compuestos representados por las fórmulas químicas 1 y 3 pueden incluir cada uno además isómeros de los mismos.

A través de la esterificación para preparar el compuesto a base de éster representado por la fórmula química 3 según una realización de la presente invención, el compuesto a base de éster representado por la fórmula química 3 se puede preparar con un rendimiento de aproximadamente 80 % o más, y realizando la transesterificación del compuesto a base de éster representado por la fórmula química 3 preparado como anteriormente y el alcohol representado por la fórmula química 4, se puede preparar fácilmente una composición plastificante a base de éster que tiene una composición diana.

Además, la esterificación directa, es decir, la esterificación utilizada en la preparación del compuesto a base de éster representado por la fórmula química 3 también se puede utilizar en la preparación del compuesto a base de éster mixto representado por la fórmula química 1. En otras palabras, el compuesto a base de éster representado por la fórmula química 1 puede producirse por transesterificación, o puede prepararse por la esterificación directa utilizada en la preparación del compuesto a base de éster representado por la fórmula química 3.

Por ejemplo, para preparar el compuesto a base de éster representado por la fórmula química 1 utilizando una esterificación directa, el compuesto a base de éster representado por la fórmula química 1 puede prepararse usando ácido tereftálico, el compuesto representado por la fórmula química 5, isobutanol o butanol, el alcohol representado por la fórmula química 4 y el alcohol isononílico, el alcohol representado por la fórmula química 6, como reactivos.

Además, la presente invención proporciona una composición de resina que comprende la composición plastificante a base de éster y una resina.

Según una realización de la presente invención, las resinas conocidas en la técnica pueden usarse como la resina. Los ejemplos de las mismas pueden comprender al menos una seleccionada del grupo que consiste en etileno acetato de vinilo, polietileno, polipropileno, cloruro de polivinilo, poliestireno, poliuretano, elastómeros termoplásticos y ácido poliláctico, pero no están limitadas a los mismos.

Según una realización de la presente invención, la composición plastificante a base de éster puede estar comprendida en una cantidad de 5 partes en peso a 100 partes en peso basado en 100 partes en peso de la resina.

Según una realización de la presente invención, la composición de resina puede incluir además una carga.

La carga puede estar comprendida en una cantidad de 0 partes en peso a 300 partes en peso, preferentemente en 50 partes en peso a 200 partes en peso y más preferentemente en 100 partes en peso a 200 partes en peso basado en 100 partes en peso de la resina.

Según una realización de la presente invención, la carga puede usar cargas conocidas en la técnica, y no está particularmente limitada. Los ejemplos de las mismas pueden comprender al menos una seleccionada del grupo que consiste en sílice, carbonato de magnesio, carbonato de calcio, carbón duro, talco, hidróxido de magnesio, dióxido de titanio, óxido de magnesio, hidróxido de calcio, hidróxido de aluminio, silicato de aluminio, silicato de magnesio y sulfato de bario.

Además, según una realización de la presente invención, la composición de resina puede comprender además otros aditivos tales como un estabilizador según sea necesario.

Los otros aditivos, tales como un estabilizador, pueden incluirse cada uno, por ejemplo, en una cantidad de 0 partes en peso a 20 partes en peso y preferentemente en 1 parte en peso a 15 partes en peso basado en 100 partes en peso de la resina.

Los ejemplos del estabilizador que pueden usarse según una realización de la presente invención pueden incluir un estabilizador a base de calcio-zinc (a base de Ca-Zn) tal como una sal compleja de ácido esteárico de calcio-zinc, pero no están limitados a los mismos.

Además, según una realización de la presente invención, la composición de resina puede incluir además uno o más tipos de plastificantes seleccionados entre ftalato de dioctilo (DOP), ftalato de dibutilo (DBP), tereftalato de dioctilo (DOTP), ftalato de diisononilo (DINP), ftalato de diisodecilo (DIDP) y tereftalato de di-(2-etilhexilo) (DEHTP). El plastificante puede estar comprendido en una cantidad de 0 partes en peso a 150 partes en peso y preferentemente de 5 partes en peso a 100 partes en peso basado en 100 partes en peso de la resina.

Según una realización de la presente invención, la composición de resina tiene una viscosidad de sol de 4 a 15 Pa·s (4000 cp a 15000 cp), de 5 a 11 Pa·s (5000 cp a 11000 cp), o de 6 a 9 Pa·s (6000 cp a 9000 cp), y estar dentro de este intervalo es eficaz para asegurar una procesabilidad estable.

La viscosidad del sol de la presente descripción se mide usando un viscosímetro Brookfield (tipo LV), y se usa un huso #4, y la medición se realiza a 6 rpm y 12 rpm. En cuanto a la muestra, por ejemplo, se prepara un plastisol mezclando PVC (PB900, LG Chem.) 100 phr, una composición plastificante a base de éster 75 phr, un estabilizador (KSZ111XF) 4 phr,

un agente espumante (W1039) 3 phr, TiO_2 (TMCA100) 13 phr, $CaCO_3$ (OMYA10) 130 phr, un agente reductor de la viscosidad (Exa-sol) 10 phr y un agente de dispersión (BYK3160) 1 phr, y la medición puede realizarse después de almacenar el plastisol durante 1 hora a 25 °C.

La composición de resina puede ser, por ejemplo, una composición de resina que reduce una cantidad del agente reductor de la viscosidad introducido en comparación con los productos existentes, o sin el agente reductor de la viscosidad, es decir, una composición de resina sin agente reductor de la viscosidad.

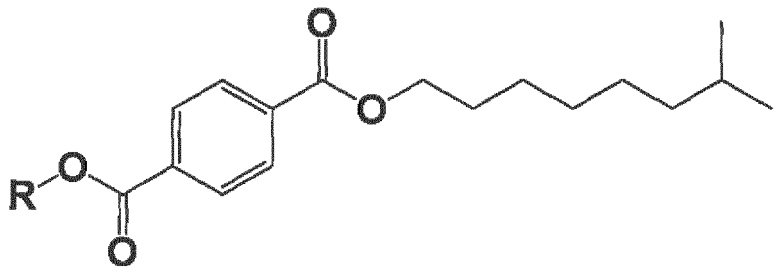
La composición libre de agente reductor de la viscosidad de la presente invención significa que no comprende un agente reductor de la viscosidad para controlar la viscosidad de la composición de resina en absoluto.

La composición plastificante a base de éster según una realización de la presente invención tiene una velocidad de absorción para una resina y un tiempo de fusión corto, y por lo tanto mejora la procesabilidad de la resina, y es capaz de proporcionar excelentes propiedades físicas durante la formulación de la lámina y la formulación de compuestos de cables, materiales para interiores de automóviles, películas, láminas, tubos, papeles pintados, juguetes, materiales para pisos y similares.

REIVINDICACIONES

1. Un compuesto a base de éster representado por la siguiente fórmula química 1:

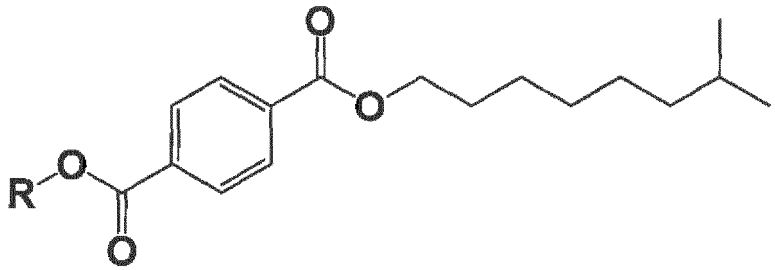
[Fórmula química 1]



donde, en la fórmula química 1, R es un grupo butilo o un grupo isobutilo.

2. Una composición plastificante que comprende un compuesto a base de éster representado por la siguiente fórmula química 1:

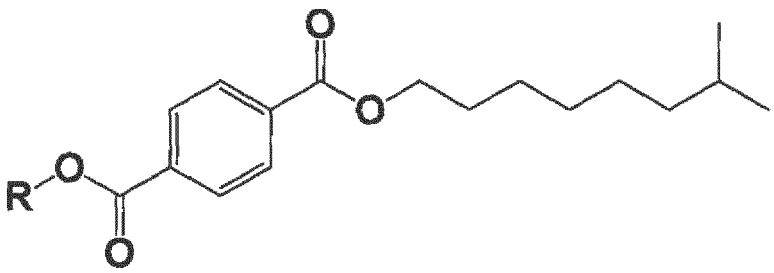
[Fórmula química 1]



donde, en la fórmula química 1, R es un grupo butilo o un grupo isobutilo.

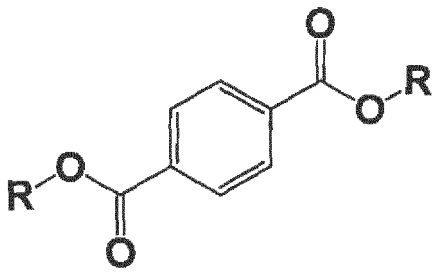
3. Una composición plastificante a base de éster que comprende un compuesto a base de éster representado por la siguiente fórmula química 1, un compuesto a base de éster representado por la siguiente fórmula química 2 y un compuesto a base de éster representado por la siguiente fórmula química 3, donde cada R en las siguientes fórmulas químicas 1 y 2 son iguales entre sí:

[Fórmula química 1]



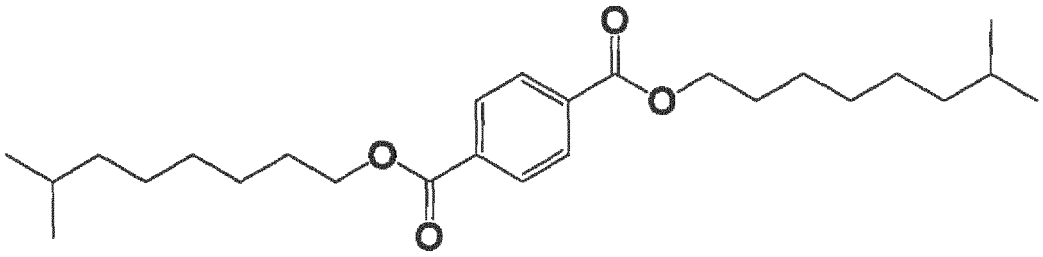
donde, en la fórmula química 1, R es un grupo butilo o un grupo isobutilo;

[Fórmula química 2]



donde, en la fórmula química 2, R es un grupo butilo o un grupo isobutilo;

[Fórmula química 3]



4. La composición plastificante a base de éster de la reivindicación 3, donde la composición plastificante a base de éster comprende del 0,5 % en peso al 70 % en peso del compuesto a base de éster representado por la fórmula química 1, del 0,5 % en peso al 50 % en peso del compuesto a base de éster representado por la fórmula química 2 y del 0,5 % en peso al 85 % en peso del compuesto a base de éster representado por la fórmula química 3, basado en el peso total de la composición plastificante a base de éster.

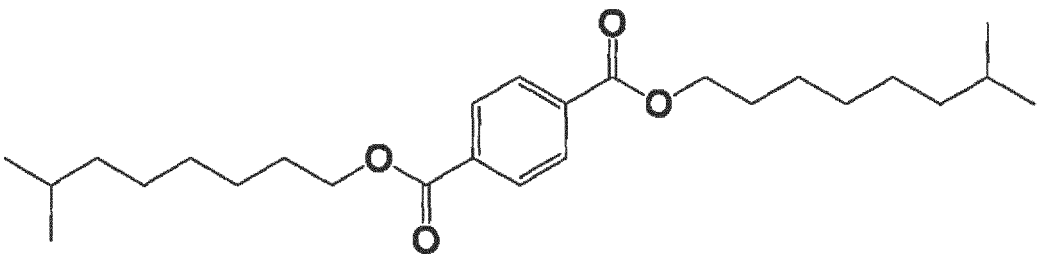
5. La composición plastificante a base de éster de la reivindicación 3, donde la composición plastificante a base de éster comprende del 10 % en peso al 50 % en peso del compuesto a base de éster representado por la fórmula química 1, del 0,5 % en peso al 50 % en peso del compuesto a base de éster representado por la fórmula química 2 y del 35 % en peso al 80 % en peso del compuesto a base de éster representado por la fórmula química 3, basado en el peso total de la composición plastificante a base de éster.

6. La composición plastificante a base de éster de la reivindicación 3, donde una relación de mezcla en peso de una suma del compuesto a base de éster representado por la fórmula química 2 y el compuesto a base de éster representado por la fórmula química 3, y el compuesto a base de éster representado por la fórmula química 1 es de 95:5 a 30:70.

7. La composición plastificante a base de éster de la reivindicación 3, que es un plastificante sin éter.

8. Un procedimiento de preparación de la composición plastificante a base de éster de la reivindicación 3, comprendiendo el procedimiento realizar la transesterificación de un compuesto a base de éster representado por la siguiente fórmula química 3 y un alcohol representado por la siguiente fórmula química 4:

[Fórmula química 3]



[Fórmula química 4]

R-OH

donde, en la fórmula química 4, R es un grupo butilo o un grupo isobutilo.

9. El procedimiento de preparación de la composición plastificante a base de éster de la reivindicación 8, donde una relación molar del compuesto representado por la fórmula química 3 y el alcohol representado por la fórmula química 4 es de 1:0.005 a 1:5.

10. El procedimiento de preparación de la composición plastificante a base de éster de la reivindicación 8, donde el alcohol representado por la fórmula química 4 se añade en una cantidad de 0,1 partes en peso a 89,9 partes en peso basado en 100 partes en peso del compuesto representado por la fórmula química 3.

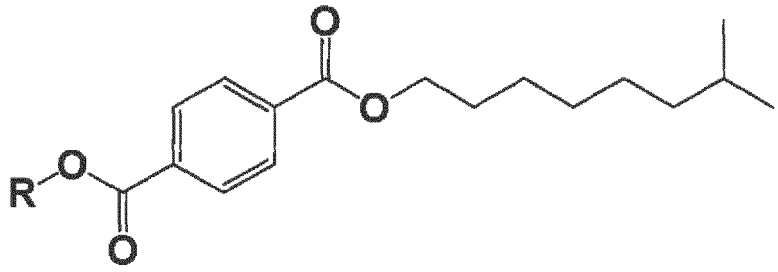
11. El procedimiento de preparación de la composición plastificante a base de éster de la reivindicación 8, donde la transesterificación se realiza a una temperatura de 120 °C a 190 °C.

12. El procedimiento de preparación de la composición plastificante a base de éster de la reivindicación 8, donde la transesterificación es una reacción no catalítica.

13. El procedimiento de preparación de la composición plastificante a base de éster de la reivindicación 8, el procedimiento comprende además eliminar el alcohol sin reaccionar representado por la fórmula química 4 y los subproductos de reacción por destilación después de realizar la transesterificación.

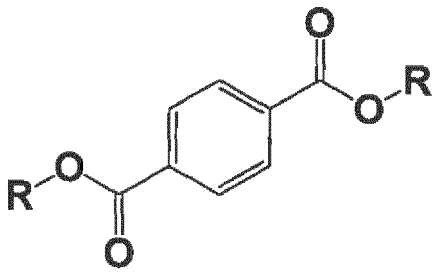
14. El procedimiento de preparación de la composición plastificante a base de éster de la reivindicación 8, donde parte del compuesto representado por la fórmula química 3 se convierte en un compuesto representado por la siguiente fórmula química 1 y un compuesto representado por la siguiente fórmula química 2 por transesterificación:

[Fórmula química 1]



donde, en la fórmula química 1, R es un grupo butilo o un grupo isobutilo;

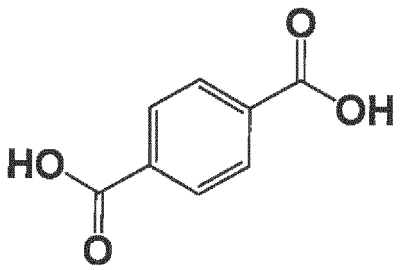
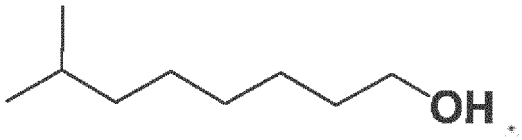
[Fórmula química 2]



donde, en la fórmula química 2, los R son un grupo butilo o un grupo isobutilo.

15. El procedimiento de preparación de la composición plastificante a base de éster de la reivindicación 8, donde el compuesto representado por la fórmula química 3 se prepara realizando la esterificación de un compuesto representado por la siguiente fórmula química 5 y un alcohol representado por la siguiente fórmula química 6 en presencia de un catalizador:

[Fórmula química 5]



[Fórmula química 6]