

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 769 226**

51 Int. Cl.:

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: **19.01.2017 PCT/EP2017/051018**

87 Fecha y número de publicación internacional: **27.07.2017 WO17125458**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **19.01.2017 E 17700561 (8)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **06.11.2019 EP 3405518**

54 Título: **Composición plastificante, que contiene ésteres y diésteres de ácidos dicarboxílicos alifáticos, que son elegidos de entre ésteres de ácido 1,2-ciclohexanodicarboxílicos y ésteres de ácido tereftálico**

30 Prioridad:

20.01.2016 EP 16152103

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

25.06.2020

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 2 769 226 T3

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

DESCRIPCIÓN

Composición plastificante, que contiene ésteres y diésteres de ácidos dicarboxílicos alifáticos, que son elegidos de entre ésteres de ácido 1,2-ciclohexanodicarboxílicos y ésteres de ácido tereftálico

Base de la invención

5 La presente invención se refiere a una composición plastificante, que contiene uno o varios ésteres de ácido(s) dicarboxílico(s) alifático(s) dicarboxílicos y uno o varios diésteres, que es/son elegido(s) de entre ésteres de ácido 1,2-ciclohexanodicarboxílico(s) y ésteres de ácido tereftálico, así como masas para moldeo, que contienen un polímero termoplástico o un elastómero y una composición plastificante así, y el uso de estas composiciones plastificantes y masas para moldeo.

10 Estado de la técnica

Para alcanzar las propiedades deseadas de procesamiento y aplicación, a una multiplicidad de plásticos se añaden los denominados plastificantes, para hacerlos más blandos, más flexibles y/o más maleables. En general, el uso de plastificantes sirve para desplazar la región termoplástica de los plásticos, hacia temperaturas más bajas, para obtener las propiedades elásticas deseadas en el intervalo de temperaturas más bajas de procesamiento y uso.

15 El cloruro de polivinilo (PVC) pertenece a los plásticos cuantitativamente más fabricados. Debido a su multifacética facilidad de aplicación, se encuentra hoy en una multiplicidad de productos de la vida diaria. Por ello al PVC se le asigna una importancia económica muy grande. El PVC es un plástico originalmente duro y quebradizo hasta aproximadamente 80 °C, que es usado como PVC duro por adición de termoestabilizantes y otros agregados (PVC-U). Justo por adición de plastificantes adecuados, se llega a PVC blando (PVC-P), que puede ser usado para
20 muchos propósitos de aplicación, para los cuales no es adecuado el PVC duro.

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

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

30 En el mercado es obtenible una multiplicidad de diferentes compuestos para plastificar PVC y otros plásticos. Debido a su buena compatibilidad con el PVC y sus ventajosas propiedades técnicas de aplicación, en el pasado se usaron como plastificantes muchos diésteres de ácido ftálico con alcoholes de diversa estructura química, como por ejemplo dietilhexilftalato (DEHP), diisonoilftalato (DINP) y diisodecilftalato (DIDP). los ftalatos de cadena corta, como por ejemplo dibutilftalato (DBP), diisobutilftalato (DIBP), bencilbutilftalato (BBP) o diisooeptilftalato (DIHP), son
35 usados como agentes de gelificación rápida ("*fast fuse*"), por ejemplo para la fabricación de los denominados plastisoles. Aparte de los ftalatos de cadena corta, para el mismo propósito pueden usarse también ésteres de ácidos dibenzoicos como dipropilenglicoldibenzoatos. Otra categoría de plastificantes con buenas propiedades de gelificación son por ejemplo los fenil- y cresilésteres de ácidos alquilsulfónicos, que son obtenibles bajo los nombres comerciales Mesamoll®.

40 Ante todo, los plastisoles son una suspensión de plásticos de polvo fino en plastificantes líquidos. Al respecto, a temperatura ambiente la velocidad de disolución del polímero en el plastificante, es muy baja. Ya por calentamiento a temperaturas más elevadas, el polímero se disuelve de manera apreciable en el plastificante. Al respecto, los agregados aislados individuales de plástico se hinchan y funden, hasta un gel tridimensional altamente viscoso. Este procedimiento es denominado como gelificación y tiene lugar desde una cierta temperatura mínima, que es denominada temperatura de gelificación o de disolución. La etapa de la gelificación no es reversible.

45 Puesto que los plastisoles están presentes en forma líquida, son usados muy frecuentemente para el recubrimiento de los más diversos materiales, como por ejemplo textiles, fieltros de vidrio etc. Al respecto, muy frecuentemente el recubrimiento está constituido por varias capas.

50 Por ello en la práctica, en el procesamiento de productos de plastisol se procede frecuentemente de modo que se aplica una capa de plastisol y justo a continuación se gelifica el plástico, en particular PVC, con el plastificante por encima de la temperatura de disolución, por consiguiente surge una capa sólida consistente en una mezcla de partículas de plástico gelificado, parcialmente gelificado y no gelificado. Sobre esta capa gelificada se aplica entonces la siguiente capa y, después de la aplicación de la última capa, se procesa la estructura total mediante calentamiento a temperaturas elevadas, completamente hasta dar el producto plástico completamente gelificado.

Aparte de los plastisoles, pueden fabricarse también mezclas secas en polvo de plastificante y plásticos. Tales mezclas secas, en particular a base de PVC, pueden ser procesadas entonces a temperaturas elevadas, por ejemplo mediante extrusión, procesadas adicionalmente hasta dar un granulado o procesadas mediante procedimientos convencionales de moldeo, como moldeo por inyección, extrusión o calandrado, hasta dar el producto plástico completamente gelificado.

Debido a las crecientes exigencias técnicas y económicas sobre el procesamiento de polímeros termoplásticos y elastómeros, se desean además plastificantes, que posean buenas propiedades de gelificación.

En particular en la fabricación y procesamiento de plastisoles de PVC, por ejemplo para la fabricación de recubrimientos de PVC, entre otros se desea tener a disposición un plastificante con más baja temperatura de gelificación que los agentes de gelificación rápida ("*fast fuser*"). Además se desea también una elevada estabilidad del plastisol al almacenamiento, es decir que con el tiempo a temperatura ambiente, el plastisol no gelificado no debería exhibir o sólo debería exhibir una baja elevación de viscosidad. Estas propiedades deberían ser alcanzadas en lo máximo posible mediante adición de un plastificante adecuado con propiedades de gelificación rápida, en la que debería ser innecesario el uso de otros aditivos que disminuyen la viscosidad y/o de solventes.

No obstante, por regla general los agentes de gelificación rápida frecuentemente exhiben una compatibilidad que requiere mejora con los polímeros que tienen aditivos. Además, mayormente exhiben una elevada volatilidad tanto en el procesamiento, como también durante el uso del producto final. Además, en muchos casos la adición de agentes de gelificación rápida repercute de manera desventajosa en las propiedades mecánicas del producto final. Por ello, para el ajuste de las propiedades deseadas del plastificante se conoce el uso de mezclas de plastificantes, por ejemplo al menos un plastificante, que imparte buenas propiedades termoplásticas, pero no bien gelifica, en combinación con al menos un agente de gelificación rápida.

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

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

Una categoría de plastificantes conocida a partir del estado de la técnica, que puede ser usada como alternativa a los ftalatos, se basa en ácidos ciclohexanopolicarboxílicos, como se describen en el documento WO 99/32427. Contrario a sus análogos aromáticos no hidrogenados, estos compuestos son inobjektibles desde el punto de vista toxicológico y pueden ser usados también en ámbitos sensibles de aplicación.

El documento RU 2057115 C1 describe el uso de una mezcla de ésteres que contiene di-ciclohexilésteres de ácido adípico (30 a 38 % en peso), ácido succínico (22 a 24 % en peso) y ácido glutárico (42 a 46 % en peso), como plastificantes para PVC.

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

El documento US 7973194 B1 enseña el uso de dibencilciclohexano-1,4-dicarboxilato, bencil-butilciclohexano-1,4-dicarboxilato y dibutilcilcohexano-1,4-dicarboxilato como plastificantes de gelificación rápida, para PVC.

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

El documento WO 2012/069278 describe el uso de una combinación de diisoniltereftalato con un grado medio de ramificación de los grupos isonilo de 1,15 a 2,5 y otro plastificante, que reduce la temperatura de procesamiento de la composición plastificante.

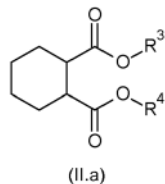
El documento WO 03/029339 divulga composiciones de PVC que contienen ésteres de ácidos ciclohexanopolicarboxílicos, así como mezclas de ácidos ciclohexanopolicarboxílicos con otros plastificantes. Como plastificantes adecuados se mencionan plastificantes de éster no poliméricos, como ésteres de ácido tereftálico, ésteres de ácido ftálico, ésteres de ácido isoftálico y ésteres de ácido adípico. Además se divulgan composiciones de PVC que contienen mezclas de ésteres de ácidos ciclohexanopolicarboxílicos con diferentes plastificantes que gelifican rápidamente. Como plastificantes adecuados que gelifican rápidamente se mencionan en particular diferentes benzoatos, ésteres de ácidos sulfónicos aromáticos, citratos así como fosfatos.

El documento EP 1354867 describe isonilésteres de isómeros de ácido benzoico, sus mezclas con alquilésteres de ácido ftálico, alquilésteres de ácido adípico o alquilésteres de ácidos ciclohexanodicarboxílicos, así como un

R¹ y R² son elegidos, independientemente uno de otro, de entre cicloalquilo C₅-C₇, en el que los radicales cicloalquilo están, independientemente uno de otro, no sustituidos o sustituidos con por lo menos un radical alquilo C₁-C₁₀,

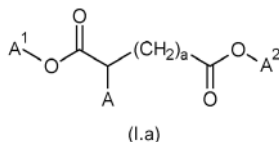
y

- 5 b) uno o varios compuesto(s) de la fórmula general (II.a),



en la que

- 10 R³ y R⁴ son elegidos, independientemente uno de otro, de entre radicales alquilo C₄-C₁₂ ramificados o no ramificados, teniendo como condición que la composición plastificante no contiene compuestos de la fórmula (I.a)



en la que

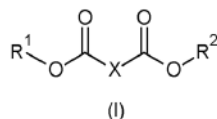
- 15 A representa metilo o etilo,

A¹ y A² son elegidos, independientemente uno de otro, de entre radicales cicloalquilo C₅-C₇ ramificados y no ramificados, que son no sustituidos o están sustituidos con al menos un radical alquilo C₁-C₁₀,

a es 1 o 2.

Un segundo objetivo preferido es una composición plastificante, que contiene

- 20 a) uno o varios compuesto(s) de la fórmula general (I),



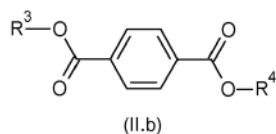
en la que

- 25 X representa un grupo alquilenos C₂-C₈ no ramificado o un grupo alquilenos C₆-C₈ ramificado o un grupo alquilenos C₂-C₈ no ramificado o ramificado, que contiene al menos un enlace doble, y

R¹ y R² son elegidos, independientemente uno de otro, de entre cicloalquilo C₅-C₇, en el que los radicales cicloalquilo son, independientemente uno de otro, no sustituidos o está sustituidos con por lo menos un radical alquilo C₁-C₁₀,

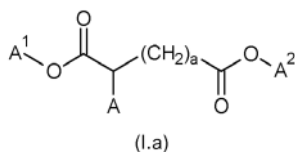
- 30 y

b) uno o varios compuesto(s) de la fórmula general (II.b),



en la que

- 5 R³ y R⁴ son elegidos, independientemente uno de otro, de entre radicales alquilo C₄-C₁₂ ramificados y no ramificados, teniendo como condición que la composición plastificante no contiene compuestos de la fórmula (I.a)



en la que

- 10 A representa metilo o etilo,

A¹ y A² son elegidos, independientemente uno de otro, de entre radicales cicloalquilo C₅-C₇ ramificados y no ramificados, que son no sustituidos o están sustituidos con al menos un radical alquilo C₁-C₁₀,

a es 1 o 2.

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

Otro objetivo de la invención son plastisoles, que contienen una composición plastificante como se definió anteriormente y se define en lo sucesivo.

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

Otro objetivo de la invención es el uso de una composición plastificante como se definió anteriormente y se define en lo sucesivo, como plastificante en plastisoles.

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

- 25 Descripción de la invención

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

- Las composiciones plastificantes de acuerdo con la invención se distinguen por una elevada compatibilidad con los polímeros que van a ser ablandados, en particular PVC.
- 30 - Las composiciones plastificantes de acuerdo con la invención poseen una elevada permanencia. Las composiciones plastificantes de acuerdo con la invención muestran con ello una baja volatilidad, tanto en el procesamiento, como también durante el uso del producto final.
- Las composiciones plastificantes de acuerdo con la invención son adecuadas de manera ventajosa para alcanzar una multiplicidad de las más diversas y complejas propiedades de procesamiento y aplicación de los plásticos.
- 35 - La composición plastificante de acuerdo con la invención es adecuada de manera ventajosa para la fabricación de plastisoles.
- Debido a su extraordinariamente baja temperatura de disolución de acuerdo con DIN 53408 (julio de 1967), los compuestos (I) presentes en la composición plastificante de acuerdo con la invención son muy bien adecuados como agentes de gelificación rápida. Para reducir la temperatura necesaria para la gelificación de un polímero termoplástico, y/o elevar su velocidad de gelificación, son suficientes ya bajas cantidades de compuestos (I) en la
- 40 composición plastificante de acuerdo con la invención.

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

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

- Los procedimientos para la preparación de los compuestos (I) usados de acuerdo con la invención son simples y eficientes, por lo cual éstos pueden ser suministrados sin problema a gran escala.

10 Como se mencionó anteriormente, se estableció sorprendentemente que los compuestos de la fórmula general (I) presentes en la composición plastificante usada de acuerdo con la invención, exhiben muy bajas temperaturas de disolución de acuerdo con DIN 53408 y son adecuados por ello, en especial en combinación con diésteres de la fórmula general (II), en particular con ésteres de ácidos 1,2-ciclohexanodicarboxílicos de la fórmula general (II.a) y/o con diésteres de ácido tereftálico de la fórmula general (II.b), para el mejoramiento del comportamiento de gelificación de polímeros termoplásticos y elastómeros. Al respecto, ya cantidades relativamente bajas de los compuestos (I) en la composición plastificante de acuerdo con la invención son suficientes para disminuir la temperatura necesaria para la gelificación y/o aumentar la velocidad de gelificación.

En combinación con compuestos de la fórmula general (I) pueden usarse compuestos de las fórmulas (II.a) o (II.b).

En combinación con compuestos de la fórmula general (I) puede usarse así mismo una mezcla de compuestos de las fórmulas (II.a) y (II.b).

20 En el marco de la presente invención se entiende por un agente de gelificación rápida o "*fast fuser*", un plastificante que exhibe una temperatura de disolución determinada de acuerdo con DIN 53408, inferior a 120 °C. Tales agentes de gelificación rápida son usados en particular para la fabricación de plastisoles.

En el marco de la presente invención, la abreviatura phr (*parts per hundred resin*) usada anteriormente o a continuación representa las partes en peso de plastificante por 100 partes en peso de polímero.

25 En el marco de la invención, el sufijo C_n-C_m indica el número de átomos de carbono, que puede exhibir una molécula denominada con él o un radical denominado con él.

En el sentido de la presente invención, la expresión "cicloalquilo C₅-C₇" comprende hidrocarburos saturados cíclicos con 5, 6 o 7 átomos de carbono. Entre ellos se cuentan por ejemplo ciclopentilo, ciclohexilo, cicloheptilo. De modo particular se prefiere ciclohexilo.

30 Los grupos cicloalquilo C₅-C₇ sustituidos pueden, en función de su tamaño de anillo, exhibir uno o varios (por ejemplo 1, 2, 3, 4 o 5) sustituyentes alquilo C₁-C₁₀. Al respecto, los sustituyentes alquilo C₁-C₁₀ son elegidos en cada caso, independientemente uno de otro, de entre grupos alquilo C₁-C₁₀ ramificados y de cadena recta, por ejemplo etilo, metilo, n-propilo, isopropilo, n-butilo, isobutilo, sec-butilo, tert-butilo, n-pentilo, n-hexilo, n-heptilo, n-octilo, n-nonilo, n-decilo y los isómeros estructurales de ellos.

35 Los ejemplos de grupos cicloalquilo C₅-C₇ sustituidos son 2-metilciclopentilo, 3-metilciclopentilo, 2-metilciclohexilo, 3-metilciclohexilo, 4-metilciclohexilo, 2-metilcicloheptilo, 3-metilcicloheptilo, 4-metilcicloheptilo, 2-etilciclopentilo, 3-etilciclopentilo, 2-etilciclohexilo, 3-etilciclohexilo, 4-etilciclohexilo, 2-etilcicloheptilo, 3-etilcicloheptilo, 4-etilcicloheptilo. Se prefieren 2-metilciclopentilo, 2-metilciclohexilo y 2-metilcicloheptilo.

40 En el marco de la presente invención la expresión "alquilo C₄-C₁₂" comprende grupos alquilo o no ramificados o ramificados, con 4 a 12 átomos de carbono. Entre ellos se cuentan por ejemplo n-butilo, isobutilo, sec-butilo, tert-butilo, n-pentilo, 2-pentilo, 2-metilbutilo, 3-metilbutilo, 1,2-dimetilpropilo, 1,1-dimetilpropilo, 2,2-dimetilpropilo, 1-etilpropilo, n-hexilo, 1-metilpentilo, 2-metilpentilo, 1-etilbutilo, 2-etilbutilo, n-heptilo, 1-metilhexilo, 2-metilhexilo, 1-etilpentilo, 2-etilpentilo, 1-propilbutilo, 1-etil-2-metilpropilo, n-octilo, isooctilo, 2-etilhexilo, n-nonilo, isononilo, 2-propilhexilo, n-decilo, isodecilo, 2-propilheptilo, n-undecilo, isoundecilo, n-dodecilo, isododecilo y los isómeros estructurales de ellos.

45 Preferiblemente "alquilo C₄-C₁₂" son grupos alquilo C₇-C₁₂ ramificados o no ramificados. Preferiblemente alquilo C₇-C₁₂ es elegido de entre n-heptilo, 1-metilhexilo, 2-metilhexilo, 1-etilpentilo, 2-etilpentilo, 1-propilbutilo, 1-etil-2-metilpropilo, n-octilo, isooctilo, 2-etilhexilo, n-nonilo, isononilo, 2-propilhexilo, n-decilo, isodecilo, 2-propilheptilo, n-undecilo, isoundecilo, n-dodecilo, isododecilo y similares. Preferiblemente "alquilo C₇-C₁₂" son grupos alquilo C₇-C₁₂ ramificados o no ramificados, en particular son grupos alquilo C₈-C₁₁ ramificados o no ramificados. De modo particular preferiblemente alquilo C₈-C₁₁ representa n-octilo, n-nonilo, isononilo, 2-etilhexilo, isodecilo, 2-propilheptilo, n-undecilo o isoundecilo.

En el marco de la presente invención la expresión "alquilo C₁-C₁₀" comprende grupos alquilo C₁-C₁₀ de cadena recta y ramificados, por ejemplo metilo, etilo, propilo, butilo, pentilo, hexilo, heptilo, octilo, nonilo y decilo.

5 En el marco de la presente invención, la expresión "grupo alquileo C₂-C₈ no ramificado" se refiere a radicales hidrocarburo divalentes no ramificados, con 2 a 8 átomos de carbono. Entre ellos se cuentan por ejemplo 1,2-etileno, 1,2-propileno, 1,3-propileno, 1,4-butileno, 1,5-pentileno, 1,6-hexileno, 1,7-heptileno, y 1,8-octileno.

Preferiblemente el grupo alquileo C₂-C₈ no ramificado es grupo alquileo C₂-C₅ no ramificado, por ejemplo es 1,2-etileno, 1,3-propileno, 1,4-butileno y 1,5-pentileno.

10 En el marco de la presente invención la expresión "grupo alquileo C₆-C₈ ramificado" se refiere a radicales hidrocarburo divalentes ramificados con 6 a 8 átomos de carbono. Entre ellos se cuentan por ejemplo 2-metil-1,5-pentileno, 3-metil-1,5-pentileno, 2,3-dimetil-1,4-butileno, 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, 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 y similares.

15 En el marco de la presente invención, el "grupo alquileo C₂-C₈" son radicales hidrocarburo divalentes con 2 a 8 átomos de carbono, que pueden ser no ramificados o ramificados, en los que la cadena principal exhibe al menos un enlace doble.

20 Preferiblemente, el "grupo alquileo C₂-C₈" son grupos alquileo C₂-C₆ ramificados y no ramificados con un enlace doble. 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 y similares. De modo particular preferiblemente, el "grupo alquileo C₂-C₈" son grupos alquileo C₂-C₄ no ramificados con un enlace doble.

Los enlaces dobles en los grupos alquileo pueden estar presentes, independientemente uno de otro, en la configuración E o -Z o como mezcla de ambas configuraciones.

25 En los grupos alquileo y grupos alquileo con una o varias ramificaciones, el átomo de carbono en el punto de ramificación o los átomos de carbono en los respectivos puntos de ramificación puede(n) exhibir, independientemente uno de otro, una configuración R o una -S o ambas configuraciones en fracciones iguales o diferentes.

Compuestos de la fórmula (I)

30 Preferiblemente los radicales R¹ y R² en la fórmula general (I) representan, independientemente uno de otro, ciclopentilo, ciclohexilo, cicloheptilo, 2-metilciclopentilo, 2-metilciclohexilo y 2-metilcicloheptilo, preferiblemente representan ciclopentilo, ciclohexilo, cicloheptilo. De modo particular preferiblemente los radicales R¹ y R² son iguales. De modo muy particular, preferiblemente los radicales R¹ y R² en la fórmula general (I) representan ambos ciclohexilo.

35 Preferiblemente en los compuestos de la fórmula general (I), X representa un grupo alquileo C₂-C₅ no ramificado o un grupo alquileo C₂-C₄ no ramificado con un enlace doble.

De modo particular preferiblemente, en los compuestos de la fórmula general (I), X representa un grupo alquileo C₂-C₅ no ramificado, por ejemplo 1,2-etileno, 1,3-propileno, 1,4-butileno y 1,5-pentileno. En particular X representa 1,3-propileno o 1,4-butileno.

40 Los compuestos preferidos de la fórmula general (I) son elegidos de entre

- di-(ciclopentil)-glutarato,

- di-(ciclohexil)-glutarato,

- di-(cicloheptil)-glutarato,

- di-(2-metilciclopentil)-glutarato,

45 - di-(2-metilciclohexil)-glutarato,

- di-(2-metilcicloheptil)-glutarato,

- di-(ciclopentil)-adipato,

- di-(ciclohexil)-adipato,
- di-(cicloheptil)-adipato,
- di-(2-metilciclopentil)-adipato,
- di-(2-metilciclohexil)-adipato,
- 5 - di-(2-metilcicloheptil)-adipato,

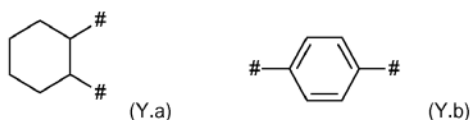
así como mezclas de dos o más de dos de los compuestos mencionados anteriormente.

Un compuesto de la fórmula general (I) preferido de modo particular es diciticlohexiladipato.

Compuestos de la fórmula general (II)

En los compuestos de la fórmula general (II), Y es elegido de entre los grupos de las fórmulas (Y.a) y (Y.b)

10



en la que # representan los respectivos puntos de unión a los grupos éster.

15 En una realización preferida, en los compuestos de la fórmula general (II), (II.a) y (II.b), los radicales R³ y R⁴ representan, independientemente uno de otro, alquilo C₇-C₁₂, por ejemplo n-heptilo, 1-metilhexilo, 2-metilhexilo, 1-etilpentilo, 2-etilpentilo, 1-propilbutilo, 1-etil-2-metilpropilo, n-octilo, isooctilo, 2-etilhexilo, n-nonilo, isononilo, 2-propilhexilo, n-decilo, isodecilo, 2-propilheptilo, n-undecilo, isoundecilo, isododecilo o similares. De modo particular preferiblemente R³ y R⁴ representan, independientemente uno de otro, n-octilo, n-nonilo, isononilo, 2-etilhexilo, isodecilo, 2-propilheptilo, n-undecilo o isoundecilo.

20 En una forma preferida de realización, en los compuestos de la fórmula general (II) los radicales R³ y R⁴ son iguales.

Preferiblemente en los compuestos de la fórmula general (II), los radicales R³ y R⁴ representan ambos alquilo C₇-C₁₂, de modo particular preferiblemente ambos representan 2-etilhexilo, ambos representan isononilo o ambos representan 2-propilheptilo.

25 Compuestos de la fórmula (II.a)

En una realización preferida, en los compuestos de la fórmula (II.a) los radicales R³ y R⁴ representan, independientemente uno de otro, alquilo C₇-C₁₂, preferiblemente representan, independientemente uno de otro, n-octilo, n-nonilo, isononilo, 2-etilhexilo, isodecilo, 2-propilheptilo, n-undecilo o isoundecilo, de modo particular preferiblemente representan 2-etilhexilo, isononilo o 2-propilheptilo, en particular isononilo.

30 En otra realización preferida, en los compuestos de la fórmula (II.a) los radicales R³ y R⁴ tienen estos mismos significados.

Preferiblemente en los compuestos de la fórmula (II.a), los radicales R³ y R⁴ representan ambos alquilo C₇-C₁₂, de modo particular preferiblemente representan ambos 2-etilhexilo, representan ambos isononilo o representan ambos 2-propilheptilo, en particular representan isononilo.

35 Un compuesto preferido de modo particular de la fórmula (II) es di-(isononil)-1,2-ciclohexanodicarboxilato.

Compuestos de la fórmula (II.b)

40 En una realización preferida en los compuestos de la fórmula (II.b), los radicales R³ y R⁴ representan, independientemente uno de otro, alquilo C₇-C₁₂, de modo particular preferiblemente representan, independientemente uno de otro, n-octilo, n-nonilo, isononilo, 2-etilhexilo, isodecilo, 2-propilheptilo, n-undecilo o isoundecilo, de modo particular preferiblemente representan 2-etilhexilo, isononilo o 2-propilheptilo, en particular 2-etilhexilo.

En una forma preferida de realización en los compuestos de la fórmula (II.b) los radicales R³ y R⁴ son iguales.

Preferiblemente en los compuestos de la fórmula general (II.b) los radicales R³ y R⁴ representan ambos alquilo C₇-C₁₂, de modo particular preferiblemente ambos representan 2-etilhexilo, ambos representan isononilo o ambos representan 2-propilheptilo, en particular representan 2-etilhexilo.

Un compuesto de la fórmula (II.b) preferido de modo particular es di-(2-etilhexil)-tereftalato.

5 Formas particulares de realización

Mediante el ajuste de las fracciones los compuestos (I) y (II) en la composición plastificante de acuerdo con la invención pueden ajustarse las propiedades plastificantes a los correspondientes propósitos de uso. Para el uso en ámbitos especiales de aplicación, dado el caso puede ser de ayuda añadir a las composiciones plastificantes de acuerdo con la invención otros plastificantes diferentes de los compuestos (I), (I.a) y (II). Por esta razón, la composición plastificante de acuerdo con la invención puede contener dado el caso al menos otro plastificante diferente de los compuestos (I) y (II).

El plastificante adicional diferente de los compuestos (I), (I.a) y (II) es elegido de entre dialquilésteres de ácido ftálico, alquilaralquilésteres de ácido ftálico, trialquilésteres de ácido trimelítico, ésteres de ácidos 1,2-ciclohexanodicarboxílicos diferentes de los compuestos (II), dialquilésteres de diácido tereftálico diferentes de los compuestos (II), alquilésteres de ácidos 1,3- y 1,4-ciclohexanodicarboxílicos, ésteres de ácidos ciclohexanodicarboxílicos diferentes de los compuestos (II), alquilésteres de ácido benzoico, ésteres de ácido dibenzoico de glicoles, ésteres de ácido hidroxibenzoico, ésteres de ácidos monocarboxílicos saturados, ésteres de ácidos dicarboxílicos saturados e insaturados diferentes de los compuestos (I) y (I.a), amidas y ésteres de ácidos sulfónicos aromáticos, ésteres de ácidos alquilsulfónicos, ésteres de glicerina, ésteres de isosorbida, ésteres de ácido fosfórico, triésteres de ácido cítrico, derivados de alquilpirrolidona, alquilésteres de ácidos 2,5-furanodicarboxílicos, alquilésteres de ácidos 2,5-tetrahidrofuranodicarboxílicos, aceites vegetales epoxidados, monoalquilésteres de ácidos grasos epoxidados, poliésteres de ácidos policarboxílicos alifáticos y/o aromáticos con alcoholes al menos divalente.

Los dialquilésteres de ácido ftálico preferidos, que de manera ventajosa pueden estar mezclados con los compuestos (I) y (II) exhiben, independientemente uno de otro, 4 a 13 átomos de átomos de C, preferiblemente 8 a 13 átomos de C, en la cadena alquilo. Un alquilaralquiléster de ácido ftálico adecuado es por ejemplo bencilbutilftalato. Los trialquilésteres de ácido trimelítico adecuados exhiben preferiblemente, independientemente uno de otro, en cada caso 4 a 13 átomos de C, en particular 7 a 11 átomos de C, en la cadena alquilo. Los alquilésteres de ácido benzoico preferidos exhiben preferiblemente, independientemente uno de otro, en cada caso 7 a 13 átomos de C, en particular 9 a 13 átomos de C, en la cadena alquilo. Los alquilésteres de ácido benzoico adecuados son por ejemplo isononilbenzoato, isodecilbenzoato o 2-propilheptilbenzoato. Los ésteres adecuados de ácido dibenzoico con glicoles son dietilenglicoldibenzoato y dibutilenglicoldibenzoato. Los ésteres adecuados de ácidos monocarboxílicos saturados son por ejemplo los ésteres del ácido acético, del ácido butírico, del ácido valerianoico, o del ácido láctico. Los ésteres adecuados de ácidos dicarboxílicos saturados diferentes de los compuestos de la fórmula (I) y (I.a) son por ejemplo ésteres del ácido succínico, del ácido azelaico y del ácido sebáico. Los ésteres adecuados de ácidos dicarboxílicos insaturados diferentes de los compuestos de la fórmula (I) y (I.a) son por ejemplo ésteres del ácido maleico y ácido fumárico con 6 a 13 átomos de C en el radical alquilo. Los ésteres adecuados de ácidos alquilsulfónicos exhiben preferiblemente un radical alquilo con 8 a 22 átomos de C. Entre ellos se cuentan por ejemplo los fenil- o cresil ésteres de ácido pentadecilsulfónico. Los ésteres adecuados de isosorbida son los diésteres de isosorbida, que están esterificado preferiblemente con ácidos carboxílicos C₈-C₁₃. Los ésteres adecuados de ácido fosfórico son tri-2-etilhexilfosfato, trioctilfosfato, trifenilfosfato, isodecildifenilfosfato, bis-(2-etilhexil)fenil-fosfato y 2-etilhexildifenilfosfato. En los triésteres de ácido cítrico, el grupo OH puede estar presente en forma libre o carboxilada, preferiblemente acetilada. Los radicales alquilo de los triésteres acetilados de ácido cítrico exhiben preferiblemente, independientemente uno de otro, 4 a 8 átomos de C, en particular 6 a 8 átomos de C. Son adecuados los derivados de alquilpirrolidona con radicales alquilo de 4 a 18 átomos de C. Los dialquilésteres de ácidos 2,5-furanodicarboxílicos adecuados exhiben, independientemente uno de otro, en cada caso 7 a 13 átomos de C, preferiblemente 8 a 12 átomos de C, en la cadena alquilo. Los dialquilésteres adecuados de ácidos 2,5-tetrahidrofuranodicarboxílicos exhiben, independientemente uno de otro, en cada caso 7 a 13 átomos de C, preferiblemente 8 a 12 átomos de C, en la cadena alquilo. Un aceite vegetal epoxidado adecuado es por ejemplo aceite de soja epoxidado, obtenible por ejemplo de la compañía Galata-Chemicals, Lampertheim, Alemania. Son adecuados también los monoalquilésteres de ácidos grasos epoxidados, obtenibles por ejemplo bajo el nombre comercial reFlex^{MR} de la compañía PolyOne, EEUU. Los poliésteres de ácidos policarboxílicos alifáticos y aromáticos son preferiblemente poliésteres del ácido adípico con alcoholes polivalentes, en particular dialquilenglicolpoliadipatos con 2 a 6 átomos de carbono en el radical alquilenos.

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

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

- 5 En caso que esté presente otro plastificante, entonces preferiblemente en una concentración de al menos 0,01 % en peso, preferiblemente al menos 0,1 % en peso, referida a la totalidad de la cantidad del al menos otro plastificante y los compuestos (I) y (II) en la composición plastificante.

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

- 10 Preferiblemente el contenido de compuestos de la fórmula general (I) en la composición plastificante de acuerdo con la invención es de 1 a 70 % en peso, de modo particular preferiblemente 2 a 50 % en peso y en particular 3 a 30 % en peso, referida a la totalidad de la cantidad de compuestos (I) y (II) en la composición plastificante.

- 15 Preferiblemente el contenido de compuestos de la fórmula general (II) en la composición plastificante de acuerdo con la invención es de 30 a 99 % en peso, de modo particular preferiblemente 50 a 98 % en peso y en particular 70 a 97 % en peso, referida a la totalidad de la cantidad de los compuestos (I) y (II) en la composición plastificante.

En la composición plastificante de acuerdo con la invención la relación en peso entre compuestos de la fórmula general (I) y compuestos de la fórmula general (II) está preferiblemente en el intervalo de 1:100 a 2:1, de modo particular preferiblemente en el intervalo de 1:50 a 1:1 y en particular en el intervalo de 1:35 a 1:2.

Masas para moldeo

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

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

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

- 30 - Homo- o copolímeros, que contienen al menos un monómero en forma de copolímero, que es elegido de entre monoolefinas C₂-C₁₀, como por ejemplo etileno o propileno, 1,3-butadieno, 2-cloro-1,3-butadieno, vinilalcohol y sus alquil C₂-C₁₀ ésteres, cloruro de vinilo, cloruro de vinilideno, fluoruro de vinilideno, tetrafluoretileno, glicidilacrilato, glicidilmetacrilato, acrilatos y metacrilatos con componentes de alcohol de alcoholes C₁-C₁₀ ramificados y no ramificados, compuestos vinilaromáticos como por ejemplo estireno, acrilonitrilo, metacrilonitrilo, ácidos mono- y dicarboxílicos con insaturación etilénica α , β , y anhídrido maleico;

- homo- y copolímeros de vinilacetales;

- ésteres de polivinilo;

- policarbonatos (PC);

- 35 - poliésteres, como polialquiltereftalatos, polihidroxicanoatos (FA), polibutilensuccinatos (PBS), polibutilensuccinatadipatos (PBSA);

- poliéteres;

- polietercetonas;

- poliuretanos termoplásticos (TPU);

- 40 - polisulfuros;

- polisulfonas;

- polietersulfonas;

- alquilésteres de celulosa;

y mezclas de ellos.

- Se mencionan también por ejemplo poliacrilatos con radicales alcohol iguales o diferentes del grupo de los alcoholes C₄-C₈, de modo particular del butanol, hexanol, octanol y 2-etilhexanol, polimetilmetacrilato (PMMA), copolímeros de metilmetacrilato-butilacrilato, copolímeros de acrilonitrilo-butadieno-estireno (ABS), copolímeros de etileno-propileno, copolímeros de etileno-propileno-dieno (EPDM), poliestireno (PS), copolímeros de estireno-acrilonitrilo (SAN), acrilonitrilo-estireno-acrilato (ASA), copolímeros de estireno-butadieno-metilmetacrilato (SBMMA), copolímeros de estireno-anhídrido maleico, copolímero de estireno-ácido metacrílico (SMA), polioximetileno (POM), polivinilalcohol (PVAL), polivinilacetato (PVA), polivinilbutiral (PVB), policaprolactona (PCL), ácido polihidroxibutírico (PHB), ácido polihidroxivaleriánico (PHV), ácido poliláctico (PLA), etilcelulosa (EC), acetato de celulosa (CA), propionato de celulosa (CP) o acetato/butirato de celulosa (CAB).
- 5
- 10 Preferiblemente el al menos un polímero termoplástico presente en las masas para moldeo de acuerdo con la invención es cloruro de polivinilo (PVC), polivinilbutiral (PVB), homo- y copolímeros de vinilacetato, homo- y copolímeros de estireno, poliacrilatos, poliuretanos termoplásticos (TPU) o polisulfuros.
- Dependiendo de cuál polímero termoplástico o mezcla de polímeros termoplásticos estén presentes en las en masas para moldeo, se usan diferentes cantidades de plastificante. Por regla general, el contenido total de plastificante en las masas para moldeo es de 0,5 a 300 phr (*parts per hundred resin* = partes en peso por 100 partes en peso de polímero), preferiblemente 0,5 a 130 phr, de modo particular preferiblemente 1 a 100 phr.
- 15
- En especial, el al menos un polímero termoplástico contenido en las masas para moldeo de acuerdo con la invención, es cloruro de polivinilo (PVC).
- El cloruro de polivinilo es obtenido mediante homopolimerización de cloruro de vinilo. El cloruro de polivinilo (PVC) usado de acuerdo con la invención puede ser preparado por ejemplo mediante polimerización en suspensión, polimerización en microsuspensión, polimerización en emulsión o polimerización en masa. La preparación de PVC mediante polimerización de cloruro de vinilo así como fabricación y composición de PVC plastificado son descritas por ejemplo en "Becker/Braun, Kunststoff-Handbuch, volumen 2/1: Polyvinylchlorid", 2ª edición, editorial Carl Hanser, Munich.
- 20
- 25 El valor K, que caracteriza la masa molar de PVC y es determinado de acuerdo con DIN EN ISO 1628-2 (noviembre de 1999), está para el PVC plastificado de acuerdo con la invención, mayormente entre 57 y 90, preferiblemente entre 61 y 85, en particular entre 64 y 80.
- En el marco de la invención, el contenido de PVC en las masas para moldeo de acuerdo con la invención está en 20 a 95 % en peso, preferiblemente en 40 a 90 % en peso y en particular en 45 a 85 % en peso.
- 30
- Si el polímero termoplástico en las masas para moldeo de acuerdo con la invención es cloruro de polivinilo, la totalidad del contenido de plastificante en las masas para moldeo es de 1 a 300 phr, preferiblemente 5 a 150 phr, de modo particular preferiblemente 10 a 130 phr y en particular 15 a 120 phr.
- Otro objetivo de la presente invención se refiere a masas para moldeo, que contienen al menos un elastómero y al menos una composición plastificante, como se definió anteriormente.
- 35
- Preferiblemente el elastómero contenido en las masas para moldeo de acuerdo con la invención es al menos un caucho natural (NR), o al menos un caucho fabricado por rutas de síntesis, o mezclas de ellos. Los cauchos preferidos fabricados por rutas de síntesis 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 dejan vulcanizar con azufre.
- 40
- En el marco de la invención, el contenido de elastómero en las masas para moldeo de acuerdo con la invención está en 20 a 95 % en peso, preferiblemente en 45 a 90 % en peso y en particular en 50 a 85 % en peso.
- En el marco de la invención, las masas para moldeo, que contienen al menos un elastómero, pueden contener adicionalmente a los componentes precedentes, otros aditivos adecuados. Por ejemplo pueden contener otros materiales de relleno de refuerzo, como negro de humo o dióxido de silicio, otros materiales de relleno, un donador de metileno, como hexametilentetraamina (HMT), un aceptador de metileno, como resinas de fenol modificadas con cardanol (de nueces de anacardo), un agente de vulcanización o de entrecruzamiento, un acelerador de vulcanización o de entrecruzamiento, activadores, diferentes tipos de aceite, agentes protectores contra el envejecimiento y otros diferentes aditivos, que son incorporados mezclando por ejemplo en masas de llantas y de otros cauchos.
- 45
- 50 Si el polímero en las masas para moldeo de acuerdo con la invención es un caucho, el contenido de la composición plastificante de acuerdo con la invención, como se definió anteriormente, en las masas para moldeo es de 1 a 60 phr, preferiblemente 1 a 40 phr, de modo particular preferiblemente 2 a 30 phr.

Aditivos para masas para moldeo

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

En el marco de la presente invención pueden usarse tanto pigmentos inorgánicos, como también pigmentos orgánicos. Como pigmentos inorgánicos pueden usarse por ejemplo pigmentos de cobalto, por ejemplo $\text{CoO}/\text{Al}_2\text{O}_3$, y pigmentos de cromo, por ejemplo Cr_2O_3 . Como pigmentos orgánicos entran en consideración por ejemplo pigmentos monoazo, pigmentos azo condensados, pigmentos de azometina, pigmentos de antraquinona, quinacridona, pigmentos de ftalocianina, pigmentos de dioxazina y pigmentos de dicetopirrolpirrol.

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

Para disminuir la inflamabilidad y reducir la generación de olores en la combustión, las masas para moldeo de acuerdo con la invención pueden contener también agentes ignífugos.

Como agentes ignífugos pueden usarse por ejemplo trióxido de antimonio, ésteres de fosfato, cloroparafina, hidróxido de aluminio o compuestos de boro.

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

Para proteger los artículos fabricados con las masas para moldeo de acuerdo con la invención, frente al deterioro en la zona superficial por la influencia de la luz, las masas para moldeo pueden contener también estabilizantes contra la luz, como por ejemplo sustancias que absorben UV.

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

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

10 Plastisoles

Otro objetivo de la invención se refiere a un plastisol, que contiene una composición plastificante como se definió anteriormente.

15 En el marco de esta invención, los plastisoles son una suspensión de plásticos en polvo fino en la composición plastificante líquida de acuerdo con la invención. Los plásticos adecuados son los polímeros mencionados anteriormente, en particular polímeros termoplásticos. En esta memoria se hace referencia en toda extensión a los polímeros adecuados y preferidos, mencionados bajo masas para moldeo.

Los plastisoles están presentes usualmente en forma líquida. Bajo determinados prerrequisitos, la gelificación de plastisoles es irreversible.

20 Los plastisoles preferidos contienen PVC como polímero. Una realización especial son los plastisoles, que contienen PVC como único componente de polímero.

Preparación de los compuestos de la fórmula general (I)

A continuación se describe la preparación de los compuestos de la fórmula general (I) contenidos en las composiciones plastificantes de acuerdo con la invención.

Esterificación

25 La preparación de los compuestos de éster de la fórmula general (I) puede ocurrir mediante esterificación de los correspondientes ácidos dicarboxílicos alifáticos con los correspondientes alcoholes alifáticos, de acuerdo con procedimientos comunes conocidos por los expertos. Entre ellos se cuenta la reacción de al menos un componente de alcohol, elegido de entre los alcoholes R^1-OH o R^2-OH , con un ácido dicarboxílico de la fórmula general $HO-C(=O)-X-C(=O)-OH$ o un derivado adecuado de él. Son derivados adecuados por ejemplo los halogenuros de ácido y anhídridos de ácido. Un halogenuro de ácido preferido es el cloruro de ácido. Como catalizadores de esterificación pueden usarse los catalizadores usuales para ello, por ejemplo ácidos minerales, como ácido sulfúrico y ácido fosfórico, ácidos sulfónicos orgánicos, como ácido metanosulfónico y ácido p-toluenosulfónico, catalizadores anfóteros, en particular compuestos de titanio, de estaño (IV) o de zirconio, como tetraalcoxítitanio, por ejemplo tetrabutoxititanio, y óxido de estaño (IV). El agua que surge en la reacción puede ser eliminada mediante medidas corrientes, por ejemplo por destilación. El documento WO 02/38531 describe un procedimiento para la preparación de ésteres de ácidos carboxílicos polibásicos, en el cual a) en una zona de reacción, se calienta hasta ebullición una mezcla que consiste esencialmente en el componente ácido o un anhídrido del mismo y el componente de alcohol, en presencia de un catalizador de esterificación, b) los vapores que contienen alcohol y agua son eliminados mediante rectificación en una fracción rica en alcohol y una fracción rica en agua, c) se retorna a la zona de reacción la fracción rica en alcohol y se conduce fuera del procedimiento la fracción rica en agua. El procedimiento descrito en el documento WO 02/38531 así como los catalizadores allí divulgados, son adecuados así mismo para la esterificación.

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

Por ejemplo en los documentos US 6,310,235, US 5,324,853, DE-A 2612355 (Derwent Abstract Nr. DW 77-72638 Y) o DE-A 1945359 (Derwent Abstract Nr. DW 73-27151 U) se describen otros procedimientos adecuados para la preparación de los compuestos, mediante esterificación. Se hace referencia en toda extensión a los documentos mencionados.

50 Por regla general, la esterificación de los ácidos dicarboxílicos $HO-C(=O)-X-C(=O)-OH$ ocurre en presencia de los componentes de alcohol R^1-OH o R^2-OH mencionados anteriormente, mediante un ácido orgánico o ácido mineral,

en particular ácido sulfúrico concentrado. Al respecto, el componente de alcohol es usado de manera ventajosa en una cantidad que es al menos el doble de la cantidad estequiométrica, referida a la cantidad de ácidos dicarboxílicos $\text{HO-C(=O)-X-C(=O)-OH}$ o un derivado adecuado de ellos, en la mezcla de reacción.

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

La esterificación puede ser ejecutada en ausencia de un solvente añadido o en presencia de un solvente orgánico.

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

15 La esterificación es ejecutada usualmente en un intervalo de temperatura de 50 a 250 °C. Si el catalizador de esterificación es elegido de entre ácidos orgánicos o ácidos minerales, usualmente la esterificación es ejecutada en un intervalo de temperatura de 50 a 160 °C. Si el catalizador de esterificación es elegido de entre catalizadores anfóteros, usualmente la esterificación es ejecutada en un intervalo de temperatura de 100 a 250 °C.

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

20 Transesterificación

25 La preparación de los compuestos de éster de la fórmula general (I) puede ocurrir mediante transesterificación de ésteres, que son diferentes de los ésteres de la fórmula general (I), con los correspondientes alcoholes alifáticos, de acuerdo con procedimientos conocidos por los expertos. Entre ellos se cuenta la reacción de los dialquil ($\text{C}_1\text{-C}_2$) ésteres de los ácidos dicarboxílicos $\text{HO-C(=O)-X-C(=O)-OH}$ con al menos un alcohol $\text{R}^1\text{-OH}$ o $\text{R}^2\text{-OH}$ o mezclas de ellos, en presencia de un catalizador adecuado de transesterificación.

30 Como catalizadores de transesterificación entran en consideración los catalizadores usados comúnmente de modo usual para reacciones de transesterificación, que son usados usualmente también en reacciones de esterificación. Entre ellos se cuentan por ejemplo ácidos minerales, como ácido sulfúrico y ácido fosfórico; ácidos sulfónicos orgánicos, como ácido metanosulfónico y ácido p-toluenosulfónico o catalizadores metálicos especiales del grupo de los catalizadores de estaño (IV), por ejemplo dialquil estaño dicarboxilatos como dibutil estaño diacetato, trialquil estaño alcóxidos, compuestos de monoalquil estaño como dióxido de monobutil estaño, sales de estaño como acetato de estaño u óxido de estaño; del grupo de los catalizadores de titanio, titanatos y quelatos de titanio monoméricos y poliméricos como tetraetilortotitanato, tetrapropilortotitanato, tetrabutilortotitanato, trietanolaminotitanato; del grupo de los catalizadores de zirconio, zirconatos y quelato de zirconio como tetrapropilzirconato, tetrabutilzirconato, trietanolaminzirconato; así como catalizadores de litio como sales de litio, alcóxidos de litio; o acetilacetato de aluminio (III), cromo (III), hierro (III), cobalto (II), níquel (II) y zinc (II).

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

40 La transesterificación puede ocurrir a presión ambiente o presión reducida o elevada. Preferiblemente la transesterificación es ejecutada a una presión de 0,001 a 200 bar, de modo particular preferiblemente 0,01 a 5 bar. El alcohol de bajo punto de ebullición que se escinde en la transesterificación es separado por destilación preferiblemente de modo continuo, con el propósito de desplazar el equilibrio de la reacción de transesterificación. La columna de destilación requerida para ello está por regla general conectada directamente con el reactor de transesterificación, preferiblemente está instalada directamente en éste. En el caso del uso de varios reactores de transesterificación conectados en serie, cada uno de estos reactores puede estar equipado con una columna de destilación o puede, preferiblemente desde el último recipiente de la cascada de reactores de transesterificación, retornar la mezcla evaporada de alcohol mediante una o varias tuberías de recolección, a una columna de destilación. El alcohol de alto punto de ebullición recuperado en esta destilación es retornado preferiblemente de nuevo a la transesterificación.

50 En el caso del uso de un catalizador anfótero, su separación es exitosa en general mediante hidrólisis y subsiguiente separación del óxido metálico formado, por ejemplo mediante filtración. Preferiblemente se hidroliza el catalizador después de ocurrida la reacción, por medio de lavado con agua y se separa por filtración el óxido metálico precipitado. En caso de desearse, puede someterse el filtrado a un procesamiento adicional para el

aislamiento y/o purificación del producto. Preferiblemente, el producto es separado por destilación.

La transesterificación de los dialquil (C_1-C_2) ésteres de los ácidos dicarboxílicos $HO-C(=O)-X-C(=O)-OH$ con al menos un alcohol R^1-OH o R^2-OH o mezclas de ellos ocurre preferiblemente en presencia de al menos un alcoholato de titanio (IV). Los alcoholatos de titanio (IV) preferidos son tetrapropoxititanio, tetrabutoxititanio o mezclas de ellos. Preferiblemente el componente de alcohol es usado en al menos el doble de la cantidad estequiométrica, referida al di-(alquil C_1-C_2) éster usado.

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

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

La transesterificación puede ocurrir en ausencia o en presencia de un gas inerte. Por regla general se entiende por un gas inerte, el que bajo las condiciones dadas de reacción no presenta reacciones con las materias primas, reactivos o solventes partícipes de reacción o los productos que surgen. Preferiblemente la transesterificación es realizada sin añadir un gas inerte.

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

Michael Tuttle Musser en "Cyclohexanol and Cyclohexanone" en "Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry" (2011) (DOI: 10.1002/14356007.a08_217.pub2) divulga rutas de síntesis técnica para la obtención de ciclohexanol a gran escala. El ciclohexanol puede ser obtenido básicamente mediante la ruta de la hidrogenación de fenol en fase gaseosa o mediante oxidación catalizada de ciclohexano con ayuda de catalizadores de metales de transición en fase líquida, mediante oxígeno del aire. El ciclohexanol puede ser obtenido de manera selectiva y con elevados rendimientos usando ácido bórico en fase líquida y con oxidación así mismo con ayuda de oxígeno del aire. Este último procedimiento ignora la etapa intermedia de un éster de ácido peroxobórico del ciclohexanol. Además, se realiza a gran escala técnica así mismo un proceso, partiendo de benceno. Al respecto, el benceno es hidrogenado en etapas y se separa ciclohexeno de los componentes secundarios, como benceno y ciclohexano que no reaccionaron. A continuación, en una etapa catalizada reacciona ciclohexeno de manera muy selectiva y en grandes rendimientos (hasta 95 % sobre todas las etapas) hasta ciclohexanol.

Michael Tuttle Musser, en "Adipinic Acid" en "Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry" (2000) (DOI: 10.1002/14356007.a01_269) divulga rutas técnicas de síntesis para la obtención de ácido adípico. Actualmente la totalidad de la demanda mundial de ácido adípico es cubierta escasamente mediante la ruta de oxidación de ciclohexanol o ciclohexanona o una mezcla de ellos con ayuda de ácido nítrico.

Compuestos de la fórmula general (II)

Los compuestos de las fórmulas generales (II), (II.a) y (II.b) pueden ser adquiridos comercialmente o ser preparados de acuerdo con procedimientos conocidos en el estado de la técnica.

Por ejemplo pueden obtenerse los diésteres mediante esterificación o transesterificación de los diácidos o derivados adecuados de ellos, con los correspondientes alcoholes. Los procedimientos corrientes son conocidos por los expertos. La esterificación puede ocurrir de acuerdo con procedimientos corrientes conocidos por los expertos.

Compuestos de la fórmula general (II.a)

Por regla general, los ésteres de ácido 1,2-ciclohexanodicarboxílico son obtenidos mayormente mediante hidrogenación del núcleo del correspondiente éster de ácido ftálico. La hidrogenación del núcleo puede ocurrir de acuerdo con el procedimiento descrito en el documento WO 99/32427. Por ejemplo también en el documento WO 2011/082991 A2 se describe un procedimiento particularmente adecuado de hidrogenación del núcleo.

Así mismo pueden prepararse ésteres de ácido 1,2-ciclohexanodicarboxílico en una secuencia de reacción de la reacción de Diels Alder y subsiguiente hidrogenación y esterificación o subsiguiente esterificación e hidrogenación. Por ejemplo a partir del documento WO 02/066412 los expertos conocen procedimientos adecuados.

Además, pueden obtenerse ésteres de ácido 1,2-ciclohexanodicarboxílico mediante esterificación de ácido 1,2-ciclohexanodicarboxílico o sus derivados adecuados, con los correspondientes alcoholes. La esterificación puede ocurrir de acuerdo con procedimientos comunes conocidos por los expertos.

De los procedimientos para la preparación de los compuestos de la fórmula general (II.a) es común que partiendo de ácido ftálico, ácidos 1,2-ciclohexanodicarboxílicos o derivados adecuados de ellos, se ejecuta una esterificación o una transesterificación, en las que como reactivo se usan los correspondientes alcoholes C₄-C₁₂. Por regla general, estos alcoholes no son sustancias puras, sino que son mezclas de isómeros, cuya composición y grado de pureza depende del respectivo procedimiento, con el cual fueron sintetizados.

Los alcoholes C₄-C₁₂ preferidos, que son usados para la preparación de los compuestos (II.a) presentes en la composición plastificante de acuerdo con la invención, pueden ser de cadena recta o ramificada o consistir en mezclas de alcoholes C₄-C₁₂ de cadena recta y ramificada. Entre ellos se cuentan n-heptanol, isoheptanol, n-octanol, isooctanol, 2-etilhexanol, n-nonanol, isononanol, isodecanol, 2-propilheptanol, n-undecanol, isoundecanol, n-dodecanol o isododecanol. De modo particular son alcoholes C₇-C₁₂ preferidos 2-etilhexanol, isononanol y 2-propilheptanol, en particular isononanol.

De modo particular preferiblemente se prefieren alcoholes C₇-C₁₂, en particular 2-etilhexanol, isononanol y 2-propilheptanol, en particular isononanol.

Compuestos de la fórmula (II.b)

Por regla general, los dialquilesteres de ácido tereftálico son obtenidos mediante esterificación de ácido tereftálico o derivados adecuados del mismo, con los correspondientes alcoholes. La esterificación puede ocurrir de acuerdo con procedimientos usuales conocidos usuales por los expertos, como se describe por ejemplo en WO 2009/095126.

De los procedimientos para la preparación de los compuestos de la fórmula general (II.b) es común que partiendo de ácido tereftálico o derivados adecuados de ellos, se ejecuta una esterificación o una transesterificación, en las que como reactivo se usan los correspondientes alcoholes C₄-C₁₂. Por regla general, estos alcoholes no son sustancias puras, sino que son mezclas de isómeros, cuya composición y grado de pureza depende del respectivo procedimiento, con el cual fueron sintetizados. Preferiblemente como reactivos se usan alcoholes C₇-C₁₂.

Los alcoholes C₄-C₁₂ preferidos, que son usados para la preparación de los compuestos (II.b) presentes en la composición plastificante de acuerdo con la invención, pueden ser de cadena recta o ramificada o consistir en mezclas de alcoholes C₄-C₁₂ de cadena recta y ramificada. Entre ellos se cuentan n-butanol, isobutanol, n-pentanol, isopentanol, n-hexanol, isohexanol, n-heptanol, isoheptanol, n-octanol, isooctanol, 2-etilhexanol, n-nonanol, isononanol, isodecanol, 2-propilheptanol, n-undecanol, isoundecanol, n-dodecanol o isododecanol. De modo particular se prefieren alcoholes C₇-C₁₂, en particular 2-etilhexanol, isononanol y 2-propilheptanol, en especial 2-etilhexanol.

Los compuestos de la fórmula (II.b) son obtenibles comercialmente. Un plastificante de la fórmula (II.b) adecuado obtenible comercialmente es por ejemplo di-(2-etilhexil)-tereftalato (DOTP), el cual es ofrecido bajo el nombre comercial Eastman 168TM de la compañía Eastman Chemical B.V., Capelle aan den IJssel, Países Bajos así como bajo el nombre comercial Palatinal® DOTP de la compañía BASF Corp., Florham Park, NJ, EEUU.

Alcoholes

En el marco del presente documento se entiende respecto a los alcoholes denominados en lo sucesivo bajo el concepto "isoalcohol", una mezcla de isómeros estructurales, en tanto no se indique de otro modo.

Heptanol

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

compuestos de carbonil-cobalto solubles de manera homogénea en el medio de reacción, que se forman in situ a partir de sales de cobalto bajo las condiciones de la reacción de hidroformilación, bajo acción de gas de síntesis. Si la hidroformilación catalizada por cobalto es conducida en presencia de trialkil- o triarilfosfinas, como productos de hidroformilación se forman directamente los heptanoles deseados, de manera que no se requiere más ninguna otra

5

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

10

15

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

20

Las mezclas de isoheptanal obtenidas de acuerdo con la hidroformilación de las mezclas de isómeros de hexeno son hidrogenadas catalíticamente de modo de por sí corriente, hasta mezclas de isoheptanol. Para ello se usan preferiblemente catalizadores heterogéneos, que como componente catalíticamente activo contienen metales y/u óxidos de metales de los grupos VI a VIII así como el grupo I secundario del Sistema Periódico de Elementos, en particular cromo, molibdeno, manganeso, renio, hierro, cobalto, níquel y/o cobre, dado el caso depositados sobre un material de soporte como Al_2O_3 , SiO_2 y/o TiO_2 . Tales catalizadores son descritos por ejemplo en los documentos DE-A 3228881, DE-A 2628987 y DE-A 2445303. De manera particularmente ventajosa se ejecuta la hidrogenación de los isoheptanales con un exceso de hidrógeno de 1,5 a 20 % sobre la cantidad de hidrógeno estequiométricamente necesaria para la hidrogenación de los isoheptanales, a temperaturas de 50 a 200 °C y una presión de hidrógeno de 25 a 350 bar, y para evitar las reacciones secundarias del trascurso de la hidrogenación de acuerdo con DE-A 2628987 se añade una pequeña cantidad de agua, ventajosamente en forma de una solución acuosa de un hidróxido o carbonato de metal alcalino, correspondiente a la enseñanza del documento WO 01087809.

25

30

35

Octanol

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

40

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

45

A diferencia del 2-etilhexanol o n-octanol, condicionado por su forma de preparación, el alcohol isooctanol no es un compuesto químico único, sino que es una mezcla de isómeros de diferentes alcoholes C_8 ramificados, por ejemplo de 2,3-dimetil-1-hexanol, 3,5-dimetil-1-hexanol, 4,5-dimetil-1-hexanol, 3-metil-1-heptanol y 5-metil-1-heptanol, que pueden estar presentes en el isooctanol en diferentes relaciones de cantidad, dependiendo de las condiciones y procedimiento de preparación aplicados. El isooctanol es preparado comúnmente mediante la codimerización de propeno con butenos, preferiblemente n-butenos, y subsiguiente hidroformilación de la mezcla de isómeros de hepteno obtenida al respecto. La mezcla de isómeros de octanal obtenida en la hidroformilación puede a continuación ser hidrogenada hasta isooctanol, de forma de por si corriente.

50

La codimerización de propeno con butenos hasta dar isómeros de heptenos puede ocurrir de manera ventajosa con ayuda del procedimiento Dimersol® de catálisis homogénea (Chauvin et al; *Chem. Ind.*; mayo de 1974, pp. 375 - 378), en el cual como catalizador sirve un complejo soluble de níquel-fosfina en presencia de un compuesto de etilaluminocloro, por ejemplo dicloruro de etilaluminio. Como ligandos de fosfina para el catalizador de complejo de

55

níquel pueden usarse por ejemplo tributilfosfina, triisopropilfosfina, triciclohexilfosfina y/o tribencilfosfina. La reacción tiene lugar a temperaturas de 0 a 80 °C, en la que de manera ventajosa se ajusta una presión en la cual las olefinas se presentan disueltas en la mezcla líquida de reacción (Cornils; Hermann: Applied Homogeneous Catalysis with Organometallic Compounds; 2ª edición; vol. 1; pp. 254 - 259, Wiley-VCH, Weinheim 2002).

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

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

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

Nonanol

- Puede obtenerse nonanol esencialmente de cadena recta mediante la hidroformilación de 1-octeno, catalizada por rodio o preferiblemente por cobalto y subsiguiente hidrogenación del n-nonanal obtenido al respecto. La olefina de partida 1-octeno puede ser obtenida por ejemplo mediante una oligomerización de etileno mediante un catalizador complejo de níquel soluble de modo homogéneo en el medio de reacción - 1,4-butanodiol - con por ejemplo ácido difenilfosfinoacético o ácido 2-difenilfosfinobenzoico como ligandos. Este procedimiento es conocido también bajo la denominación Shell Higher Olefins Process o procedimiento SHOP (véase Weisermel, Arpe: Industrielle Organische Chemie; 5ª edición; p. 96; Wiley- VCH, Weinheim 1998).

- 35 El isononanol, el cual es usado para la síntesis del diisononiléster de la fórmula general (II) presente en la composición plastificante de acuerdo con la invención, no es un compuesto químico único, sino que es una mezcla de diferentes isómeros de alcoholes C₉ ramificados que, dependiendo del tipo de su preparación, en particular también de las sustancias de partida usadas, puede tener diferentes grados de ramificación. En general, se preparan los isononanoles mediante dimerización de butenos hasta mezclas de isoocteno, subsiguiente hidroformilación de las mezclas de isoocteno e hidrogenación de la mezcla obtenida de isononanal hasta dar mezclas de isononanol, como se ilustra en Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 5ª edición, volumen A1, pp. 291 - 292, VCH Verlagsgesellschaft GmbH, Weinheim 1995.

- 40 Como materiales de partida para la preparación de los isononanoles pueden usarse tanto isobuteno, cis- y trans-2-buteno como también 1-buteno o mezclas de estos isómeros de buteno. En la dimerización de isobuteno puro catalizada predominantemente en medio líquido, por ejemplo por ácido sulfúrico o ácido fosfórico, o en medio sólido, por ejemplo ácido fosfórico aplicado sobre tierra de infusorios, SiO₂ o Al₂O₃ como material de soporte o por zeolitas o ácidos Brønsted, se obtiene predominantemente el 2,4,4-trimetilpenteno fuertemente ramificado, también denominado como diisobutileno, que después de la hidroformilación e hidrogenación del aldehído entrega isononanoles altamente ramificados.

- 45 Se prefieren isononanoles con un bajo grado de ramificación. Tales mezclas de isononanol con baja ramificación son preparadas a partir de los butenos lineales 1-buteno, cis- y/o trans-2-buteno, que dado el caso pueden contener aún pequeñas cantidades de isobuteno, mediante la ruta descrita previamente de la dimerización de buteno, hidroformilación de isoocteno e hidrogenación de la mezcla obtenida de isononanal. Una materia prima preferida es el denominado producto refinado II, que es obtenido a partir del corte C₄ de un sistema de craqueo, por ejemplo un sistema de craqueo con vapor, el cual es tratado después de la eliminación de alenos, acetilenos y dienos, en particular 1,3-butadieno, mediante su hidrogenación parcial hasta butenos lineales o su separación mediante destilación con extracción, por ejemplo por medio de N-metilpirrolidona, y subsiguiente eliminación catalizada por

ácidos Brønsted del isobuteno allí obtenido, mediante su reacción con metanol o isobutanol de acuerdo con procedimientos establecidos a escala industrial, con formación del aditivo para combustibles metil-tert.-butiléter (MTBE) o del isobutil-tert.-butiléter que sirve para la obtención de isobuteno puro.

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

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

Las mezclas de isómeros de isononanol así preparadas pueden caracterizarse por su índice iso, el cual puede ser calculado a partir del grado de ramificación de los componentes isoméricos individuales de isononanol en la mezcla de isononanol, multiplicado por su fracción porcentual en la mezcla de isononanol. Así, por ejemplo n-nonanol contribuye con el valor 0, metiloctanoles (una ramificación) contribuyen con el valor 1 y dimetilheptanoles (dos ramificaciones) contribuyen con el valor 2 al índice iso de una mezcla de isononanol. Cuanto más alta es la linealidad, tanto más bajo es el índice iso de la mezcla en cuestión de isononanol.

De acuerdo con ello, el índice iso de una mezcla de isononanol puede ser determinado mediante separación por cromatografía de gases de la mezcla de isononanol, en sus isómeros individuales y con ello cuantificación acompañante de sus fracciones porcentuales en cantidades en la mezcla de isononanol, determinadas de acuerdo con métodos estándar del análisis de cromatografía de gases. Con el propósito de aumentar la volatilidad y mejorar la separación por cromatografía de gases de nonanoles isoméricos, se introducen grupos trimetilsililo en éstos de manera conveniente, antes del análisis por cromatografía de gases, mediante métodos estándar, por ejemplo
30 mediante reacción con N-metil-N-trimetilsililtrifluoroacetamida. Para alcanzar una separación tan buena como sea posible de los componentes individuales en el análisis por cromatografía de gases, se usan preferiblemente columnas capilares con polidimetilsiloxano como fase estacionaria. Tales columnas capilares están disponibles en el comercio, y se requieren sólo unos pocos ensayos de rutina por parte del experto, para elegir de entre la variada oferta del mercado, un artículo adecuado óptimo para esta tarea de separación.

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

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

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

50 -1,73 a 3,73 % en peso, preferiblemente 1,93 a 3,53 % en peso, de modo particular preferiblemente 2,23 a 3,23 % en peso de 3-etil-6-metil-hexanol;

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

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

ES 2 769 226 T3

- 6,30 a 16,30 % en peso, preferiblemente 7,30 a 15,30 % en peso, de modo particular preferiblemente 8,30 a 14,30 % en peso de 3,6-dimetilheptanol;
- 5,74 a 11,74 % en peso, preferiblemente 6,24 a 11,24 % en peso, de modo particular preferiblemente 6,74 a 10,74 % en peso de 4,6-dimetilheptanol;
- 5 –1,64 a 3,64 % en peso, preferiblemente 1,84 a 3,44 % en peso, de modo particular preferiblemente 2,14 a 3,14 % en peso de 3,4,5-trimetilhexanol;
- 1,47 a 5,47 % en peso, preferiblemente 1,97 a 4,97 % en peso, de modo particular preferiblemente 2,47 a 4,47 % en peso de 3,4,5-trimetilhexanol, 3-metil-4-etilhexanol y 3-etil-4-metilhexanol;
- 10 –4,00 a 10,00 % en peso, preferiblemente 4,50 a 9,50 % en peso, de modo particular preferiblemente 5,00 a 9,00 % en peso de 3,4-dimetilheptanol;
- 0,99 a 2,99 % en peso, preferiblemente 1,19 a 2,79 % en peso, de modo particular preferiblemente 1,49 a 2,49 % en peso de 4-etil-5-metilhexanol y 3-etilheptanol;
- 2,45 a 8,45 % en peso, preferiblemente 2,95 a 7,95 % en peso, de modo particular preferiblemente 3,45 a 7,45 % en peso de 4,5-dimetilheptanol y 3-metiloctanol;
- 15 –1,21 a 5,21 % en peso, preferiblemente 1,71 a 4,71 % en peso, de modo particular preferiblemente 2,21 a 4,21 % en peso de 4,5-dimetilheptanol;
- 1,55 a 5,55 % en peso, preferiblemente 2,05 a 5,05 % en peso, de modo particular preferiblemente 2,55 a 4,55 % en peso de 5,6-dimetilheptanol;
- 20 –1,63 a 3,63 % en peso, preferiblemente 1,83 a 3,43 % en peso, de modo particular preferiblemente 2,13 a 3,13 % en peso de 4-metiloctanol;
- 0,98 a 2,98 % en peso, preferiblemente 1,18 a 2,78 % en peso, de modo particular preferiblemente 1,48 a 2,48 % en peso de 5-metiloctanol;
- 0,70 a 2,70 % en peso, preferiblemente 0,90 a 2,50 % en peso, de modo particular preferiblemente 1,20 a 2,20 % en peso de 3,6,6-trimetilhexanol;
- 25 –1,96 a 3,96 % en peso, preferiblemente 2,16 a 3,76 % en peso, de modo particular preferiblemente 2,46 a 3,46 % en peso de 7-metiloctanol;
- 1,24 a 3,24 % en peso, preferiblemente 1,44 a 3,04 % en peso, de modo particular preferiblemente 1,74 a 2,74 % en peso de 6-metiloctanol;
- 30 –0,1 a 3 % en peso, preferiblemente 0,2 a 2 % en peso, de modo particular preferiblemente 0,3 a 1 % en peso de n-nonanol;
- 25 a 35 % en peso, preferiblemente 28 a 33 % en peso, de modo particular preferiblemente 29 a 32 % en peso de otros alcoholes con 9 y 10 átomos de carbono;
- teniendo como condición que la totalidad de la suma de los componentes mencionados da 100 % en peso.
- 35 De modo correspondiente a las realizaciones precedentes, una mezcla de isononanol que fue preparada mediante hidroformilación catalizada con cobalto y subsiguiente hidrogenación usando una mezcla de buteno que tiene etileno como materia prima, mezcla de isoocteno generada por medio del procedimiento PolyGas® o EMOGAS®, puede variar en el intervalo de las siguientes composiciones, dependiendo de la composición de materia prima y fluctuaciones de las condiciones aplicadas de reacción:
- 40 –6,0 a 16,0 % en peso, preferiblemente 7,0 a 15,0 % en peso, de modo particular preferiblemente 8,0 a 14,0 % en peso de n-nonanol;
- 12,8 a 28,8 % en peso, preferiblemente 14,8 a 26,8 % en peso, de modo particular preferiblemente 15,8 a 25,8 % en peso de 6-metiloctanol;
- 12,5 a 28,8 % en peso, preferiblemente 14,5 a 26,5 % en peso, de modo particular preferiblemente 15,5 a 25,5 % en peso de 4-metiloctanol;
- 45 –3,3 a 7,3 % en peso, preferiblemente 3,8 a 6,8 % en peso, de modo particular preferiblemente 4,3 a 6,3 % en peso de 2-metiloctanol;

–5,7 a 11,7 % en peso, preferiblemente 6,3 a 11,3 % en peso, de modo particular preferiblemente 6,7 a 10,7 % en peso de 3-etilheptanol;

–1,9 a 3,9 % en peso, preferiblemente 2,1 a 3,7 % en peso, de modo particular preferiblemente 2,4 a 3,4 % en peso de 2-etilheptanol;

5 –1,7 a 3,7 % en peso, preferiblemente 1,9 a 3,5 % en peso, de modo particular preferiblemente 2,2 a 3,2 % en peso de 2-propilheptanol;

–3,2 a 9,2 % en peso, preferiblemente 3,7 a 8,7 % en peso, de modo particular preferiblemente 4,2 a 8,2 % en peso de 3,5-dimetilheptanol;

10 –6,0 a 16,0 % en peso, preferiblemente 7,0 a 15,0 % en peso, de modo particular preferiblemente 8,0 a 14,0 % en peso de 2,5-dimetilheptanol;

–1,8 a 3,8 % en peso, preferiblemente 2,0 a 3,6 % en peso, de modo particular preferiblemente 2,3 a 3,3 % en peso de 2,3-dimetilheptanol;

–0,6 a 2,6 % en peso, preferiblemente 0,8 a 2,4 % en peso, de modo particular preferiblemente 1,1 a 2,1 % en peso de 3-etil-4-metilhexanol;

15 –2,0 a 4,0 % en peso, preferiblemente 2,2 a 3,8 % en peso, de modo particular preferiblemente 2,5 a 3,5 % en peso de 2-etil-4-metilhexanol;

–0,5 a 6,5 % en peso, preferiblemente 1,5 a 6 % en peso, de modo particular preferiblemente 1,5 a 5,5 % en peso de otros alcoholes con 9 átomos de carbono;

teniendo como condición que la totalidad de la suma de los componentes mencionados es 100 % en peso.

20 Decanol

El isodecanol, que es usado para la síntesis del diisododecilester de la fórmula general (II) presente en la composición plastificante de acuerdo con la invención, no es un compuesto químico único, sino que es una mezcla compleja de diferentes isómeros ramificados de decanoles.

25 Estos son preparados en general mediante la trimerización de propileno catalizada por níquel o por ácidos Brønsted, por ejemplo de acuerdo con los procedimientos PolyGas® o EMOGAS® ilustrados previamente, subsiguiente hidroformilación de la mezcla de isómeros de isononeno obtenidos al respecto por medio de catalizadores homogéneos de rodio o carbonil-cobalto, preferiblemente por medio de catalizadores de carbonil-cobalto e hidrogenación de la mezcla resultante de isómeros de isodecanol, por ejemplo mediante los catalizadores y procedimientos mencionados previamente en relación con la preparación de alcoholes C₇-C₉ (Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry; 5ª edición, volumen A1, p. 293, VCH Verlagsgesellschaft GmbH, Weinheim 1985). El isodecanol así producido es en general fuertemente ramificado.

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

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

50 Como material de partida para la preparación de 2-propilheptanol pueden usarse diferentes fuentes de hidrocarburos, por ejemplo 1-buteno, 2-buteno, producto refinado I - una mezcla de alcano/alqueno obtenida a partir del corte C₄ de un sistema de craqueo después de separación de alenos, acetilenos y dienos, que aparte de 1- y 2-buteno contiene aún cantidades significativas de isobuteno - o producto refinado II, que es obtenido a partir de producto refinado I mediante separación de isobuteno y como componentes de olefina, aparte de 1- y 2-buteno,

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

Los aldehídos C₅ obtenidos dependiendo de los materiales de partida y catalizadores usados, es decir n-valeraldehído dado el caso en mezcla con iso-valeraldehído, 3-metilbutanal y/o pivalaldehído, pueden ser separados mediante destilación, en los componentes individuales antes de la condensación aldólica, en caso de desearse completamente o parcialmente, de modo que en este caso también existe una posibilidad de influir en y modular la composición de isómeros de los componentes de alcohol C₁₀ de la mezcla de ésteres usada de acuerdo con la invención. De modo similar es posible alimentar la mezcla de aldehídos C₅, como se forma en la hidroformilación, sin la separación previa de los isómeros individuales de la condensación aldólica. En la condensación aldólica, que puede ser ejecutada por medio de un catalizador básico, como una solución acuosa de hidróxido de sodio o de potasio, por ejemplo de acuerdo con el procedimiento descrito en los documentos EP-A 366089, US-A 4426524 o US-A 5434313, por uso de n-valeraldehído surge 2-propilheptenal como único producto de condensación, mientras por uso de una mezcla de isómeros de aldehídos C₅ se forma una mezcla de isómeros de los productos de la condensación homoaldólica de las mismas moléculas de aldehído y la condensación aldólica cruzada de diferentes isómeros de valeraldehído. Evidentemente, la condensación aldólica puede ser modulada mediante la reacción focalizada de isómeros individuales, de modo que predominantemente o completamente se forma un isómero individual de condensación aldólica. Los productos de condensación aldólica en cuestión pueden a continuación ser hidrogenados con catalizadores corrientes de hidrogenación, por ejemplo los mencionados previamente para la hidrogenación de aldehídos, hasta los correspondientes alcoholes o mezclas de alcoholes, usualmente después de separación precedente, preferiblemente por destilación de la mezcla de reacción y en caso de desearse purificación por destilación.

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

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

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

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

Por uso de las mencionadas mezclas de isómeros de 2-propilheptanol en lugar de 2-propilheptanol puro, para la preparación de los compuestos de la fórmula general (II), la composición de isómeros de los grupos alquilester o grupos alquileter corresponde prácticamente a la composición de la mezcla de isómeros de propilheptanol usada para la esterificación.

5 Undecanol

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

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

15 Para la preparación de isoundecanoles ramificados puede someterse el 1-deceno obtenido en el procedimiento SHOP a una isomerización del esqueleto, por ejemplo por medio de un tamices moleculares de zeolitas ácidas, como se describe en el documento WO 9823566, en la que se forman mezclas de isómeros de decenos, cuya hidroformilación catalizada por rodio o preferiblemente cobalto y subsiguiente hidrogenación de la mezcla obtenida de isoundecanal conduce al isoundecanol usado para la preparación de los compuestos (II) usados de acuerdo con la invención. La hidroformilación de 1-deceno o mezclas de isodeceno mediante catálisis con rodio o cobalto puede ocurrir como se describió anteriormente en relación con la síntesis de alcoholes C₇ a C₁₀. De modo correspondiente es válido para la hidrogenación de n-undecanal o mezclas de isoundecanal hasta n-undecanol o isoundecanol.

20 Después de purificación mediante destilación de la descarga de la hidrogenación, pueden usarse los alquilalcoholes C₇ a C₁₁ así obtenidos o sus mezclas, como se describió anteriormente, para la preparación de los compuestos de diéster de la fórmula general (II) usados de acuerdo con la invención.

25 Dodecanol

El dodecanol esencialmente de cadena recta puede ser obtenido de manera ventajosa mediante los procedimientos de Alfol® o Epal®. Estos procedimientos incluyen la oxidación e hidrólisis de compuestos de trietilaluminio de cadena recta, que se construyen partiendo de trietilaluminio, en etapas mediante varias reacciones de etilación, usando catalizadores Ziegler-Natta. De las mezclas resultantes de alquilalcoholes ampliamente de cadena recta de diferentes longitudes de cadena puede obtenerse el n-dodecanol deseado, después de descarga con destilación de la fracción de alquilalcohol C₁₂.

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

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

40 Aplicaciones de plastisol

Como ya se expuso, la composición plastificante de acuerdo con la invención es adecuada en particular para la fabricación de plastisoles, debido a sus buenas propiedades de gelificación.

Otro objetivo de la invención se refiere por ello al uso de una composición plastificante, como se definió anteriormente, como plastificante en un plastisol.

45 Los plastisoles pueden ser fabricados a partir de diferentes plásticos. En una forma preferida de realización, los plastisoles de acuerdo con la invención son un plastisol de PVC.

La fracción de composición plastificante de acuerdo con la invención en los plastisoles de PVC es comúnmente de 5 a 300 phr, preferiblemente 30 a 200 phr.

50 Los plastisoles son aplicados en el molde del producto listo, comúnmente a temperatura ambiente mediante diferentes procedimientos, como procedimientos de aplicación con brocha, procedimientos de serigrafía, procedimientos de riego, como la regadura en capas o regadura por rotación, procedimientos de inmersión,

procedimientos de inyección y similares. A continuación, por calentamiento ocurre la gelificación, en lo cual después del enfriamiento se obtiene un producto homogéneo más o menos flexible.

Los plastisoles de PVC son adecuados en particular para la fabricación para láminas de PVC, para la fabricación de cuerpos huecos sin uniones, guantes y para la aplicación en el ámbito textil, como por ejemplo para recubrimientos textiles.

En especial, los plastisoles de PVC a base de la composición plastificante de acuerdo con la invención son adecuados para la producción de cuero artificial, por ejemplo de cuero artificial para la construcción de vehículos a motor; protección de la parte inferior de la carrocería para automóviles a motor; sellamiento de uniones; recubrimientos para el lado posterior de alfombras; recubrimientos pesados; bandas transportadoras; recubrimientos de inmersión y artículos fabricados mediante procedimientos de inmersión; juguetes, como muñecas, balones o animales de juguete; modelos anatómicos para la formación; coberturas para pisos; coberturas para paredes; textiles (recubiertos), como ropa de látex, ropa de protección o ropa contra la lluvia, como chaquetas contra la lluvia; planos; tiendas para campaña; recubrimientos de bobinas; membranas para techos; masas de sellamiento para cierres; máscaras para respirar y guantes.

15 Aplicaciones en masas para moldeo

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

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

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

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

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

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

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

El vestuario que puede ser fabricado a partir de las masas para moldeo de acuerdo con la invención es por ejemplo ropa de látex, ropa de protección, chaquetas para la lluvia o botas de caucho.

Aplicaciones de no PVC

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

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

En los siguientes ejemplos y figuras se usan las siguientes abreviaturas: phr para partes en peso por 100 partes en peso de polímero.

Descripción de las figuras

Figura 1

La figura 1 muestra el comportamiento de gelificación de los plastisoles de PVC, que como plastificantes contienen mezclas específicas de Hexamoll® DINCH® con dicitlohexiladipato y di-n-butilftalato, así como los agentes de gelificación rápida Vestinol® INB o Jayflex® MB 10 obtenibles comercialmente. La fracción del agente de gelificación rápida en las mezclas plastificantes es elegida de modo se alcanza que la temperatura de gelificación de Palatinol® N. se representa la viscosidad compleja η^* [Pa*s] de los plastisoles en función de la temperatura [°C]. Adicionalmente se representa como comparación el comportamiento de gelificación de los plastisoles de PVC, que contienen exclusivamente los plastificantes Hexamoll® DINCH® o Palatinol® N obtenibles comercialmente. La totalidad de contenido de plastificante en los plastisoles es de 100 phr.

Figura 2

La figura 2 muestra la volatilidad en proceso de plastisoles de PVC, que contienen 60 phr de la composición plastificante de acuerdo con la invención así como diferentes mezclas de Hexamoll® DINCH® con dibutilftalato, así como con los agentes de gelificación rápida Vestinol® INB o Jayflex® MB 10 obtenibles comercialmente. La composición de las mezclas con Hexamoll® DINCH® corresponde a las concentraciones representadas en la figura 1, de manera que se alcanza una temperatura de gelificación de 150 °C. Se representa la pérdida de peso de los plastisoles en %. Adicionalmente se representa la volatilidad en proceso de plastisoles de PVC, que contienen exclusivamente los plastificantes Hexamoll® DINCH® o Palatinol® N obtenibles comercialmente.

Figura 3

La figura 3 muestra la volatilidad de lámina de las láminas de PVC, que fueron fabricadas a partir de plastisoles que contienen 60 phr de la composición plastificante usada de acuerdo con la invención así como diferentes mezclas de Hexamoll® DINCH® con dibutilftalato, así como los agentes de gelificación rápida Vestinol® INB o Jayflex® MB 10 obtenibles comercialmente. Se representa la pérdida de peso de las láminas de PVC en %. Adicionalmente se representa la volatilidad de láminas de las láminas de PVC, que fueron fabricadas a partir de plastisoles que contienen exclusivamente los plastificantes Hexamoll® DINCH® o Palatinol® N obtenibles comercialmente.

Figura 4

La figura 4 muestra la dureza Shore A de láminas de PVC, que fueron fabricadas a partir de plastisoles de PVC, que contienen 60 phr de la composición plastificante usada de acuerdo con la invención y diferentes mezclas de Hexamoll® DINCH® con dibutilftalato, así como con los agentes auxiliares de gelificación Vestinol® INB o Jayflex® MB 10 obtenibles comercialmente. Adicionalmente se representa la dureza Shore A de láminas que fueron fabricadas a partir de plastisoles de PVC, que contienen exclusivamente los plastificantes Hexamoll® DINCH® o Palatinol® N obtenibles comercialmente.

Figura 5

La figura 5 muestra la compatibilidad de láminas de PVC, que fueron fabricadas a partir de plastisoles, que contienen 60 phr de la composición plastificante usada de acuerdo con la invención y diferentes mezclas de Hexamoll® DINCH® con dibutilftalato, así como con los agentes de gelificación rápida Vestinol® INB o Jayflex® MB 10 obtenibles comercialmente. Adicionalmente se representa la compatibilidad de láminas que fueron fabricadas a partir de plastisoles de PVC, que contienen exclusivamente los plastificantes Hexamoll® DINCH® o Palatinol® N obtenibles comercialmente. Se representa la pérdida de porcentaje en peso [%] en función del tiempo de almacenamiento [d].

Figura 6

La figura 6 muestra el comportamiento de gelificación de plastisoles de PVC, que como plastificante contienen mezclas específicas de Eastman 168^{MR} (di-(2-etilhexil)-tereftalato) con dicitlohexiladipato, así como los agentes de gelificación rápida Vestinol® INB o Jayflex® MB 10 obtenibles comercialmente. La fracción del agente de gelificación rápida en las mezclas de plastificante es elegida de modo que se alcanza la temperatura de gelificación de Palatinol® N. Se representa la viscosidad compleja η^* [Pa*s] de los plastisoles en función de la temperatura [°C]. Adicionalmente, se presenta como comparación el comportamiento de gelificación de plastisoles de PVC, que contienen exclusivamente los plastificantes Eastman 168^{MR} o Palatinol® N obtenibles comercialmente. La totalidad de contenido de plastificante de los plastisoles es de 100 phr.

Figura 7

La figura 7 muestra la volatilidad en proceso de plastisoles de PVC, que contienen 60 phr de la composición plastificante de acuerdo con la invención así como diferentes mezclas de Eastman 168^{MR} con los agentes de gelificación rápida Vestinol® INB o Jayflex® MB 10 obtenibles comercialmente. La composición de las mezclas con Eastman 168^{MR} corresponde a las concentraciones representadas en la figura 1, de modo que se alcanza una temperatura de gelificación de 150 °C. Se representa la pérdida de peso de los plastisoles en %. Adicionalmente se representa la volatilidad en proceso de plastisoles de PVC, que contienen exclusivamente los plastificantes Eastman 168^{MR} o Palatinol® N obtenibles comercialmente.

Figura 8

La figura 8 muestra la volatilidad de láminas de las láminas de PVC, que fueron fabricadas a partir de plastisoles, que contienen 60 phr de la composición plastificante usada de acuerdo con la invención así como diferentes mezclas de Eastman 168^{MR} con los agentes de gelificación rápida Vestinol® INB o Jayflex® MB 10 obtenibles comercialmente. Se representa la pérdida de peso de las láminas de PVC en %. Adicionalmente se representa la volatilidad de láminas de las láminas de PVC, que fueron fabricadas a partir de plastisoles que contienen exclusivamente plastificantes Eastman 168^{MR} o Palatinol® N obtenibles comercialmente.

Figura 9

La figura 9 muestra la dureza Shore A de láminas de PVC, que fueron fabricadas a partir de plastisoles de PVC, que contienen 60 phr de la composición plastificante usada de acuerdo con la invención y diferentes mezclas de Eastman 168^{MR} con los agentes de gelificación rápida Vestinol® INB o Jayflex® MB 10, obtenibles comercialmente. Adicionalmente se representa la dureza Shore A de láminas que fueron fabricadas a partir de plastisoles de PVC, que contienen exclusivamente los plastificante Eastman 168^{MR} o Palatinol® N obtenibles comercialmente.

Figura 10

La figura 10 muestra la compatibilidad de láminas de PVC, que fueron fabricadas a partir de plastisoles, que contienen 60 phr de la composición plastificante usada de acuerdo con la invención y diferentes mezclas de Eastman 168^{MR} con los agentes de gelificación rápida Vestinol® INB o Jayflex® MB 10, obtenibles comercialmente. Adicionalmente se representa la compatibilidad de láminas que fueron construidas a partir de plastisoles de PVC, que contienen exclusivamente los plastificantes Eastman 168^{MR} o Palatinol® N obtenibles comercialmente. Se representa la pérdida en porcentaje en peso [%] en función del tiempo de almacenamiento [d].

Ejemplos

En los ejemplos se usan los siguientes aditivos:

Aditivo	Fabricante
PVC homopolimérico en emulsión, nombre comercial Solvin® 367 NC	INOVYN ChlorVinyls Limited, Londres, Reino Unido
(Cont.)	
PVC homopolimérico en emulsión, nombre comercial Vinnolit® P 70	Vinnolit GmbH, Ismaning, Alemania
Isononilbenzoato, nombre comercial Vestinol® INB	Evonik, Marl, Alemania

Aditivo	Fabricante
Isodecilbenzoato, nombre comercial Jayflex® MB 10	Exxonmobil Chemical Belgium, Amberes, Bélgica
Diisononilciclohexanodicarboxilato, nombre comercial Hexamoll® DINCH®	BASF SE, Ludwigshafen, Alemania
Diisononilftalato, nombre comercial Palatino® N	BASF SE, Ludwigshafen, Alemania
Dibutilftalato, nombre comercial Palatino® C	BASF SE, Ludwigshafen, Alemania
Di-(2-etilhexil)-tereftalato (DOTP), nombre comercial Eastman 168 ^{MR}	Eastman Chemical B.V., Capelle aan den IJssel, Países Bajos
Estabilizante de Ba-Zn, nombre comercial Reagens® SLX/781	Reagens S.p.A., Bologna, Italia

A) preparación de un compuesto (I) usado de acuerdo con la invención

Ejemplo A1: síntesis de dicitlohexiladipato mediante esterificación directa

5 En un matraz de 2 litros redondo con cuello, equipado con un separador Dean-Stark de agua y un embudo de goteo con igualación de presión, se colocaron previamente 600 g (6,00 mol, 4,0 equivalentes) de ciclohexanol en 500 g de tolueno. Se calentó la mezcla bajo agitación hasta reflujo y se añadieron 219 g (1,50 mol, 1,0 equivalente) de ácido adípico seguido por 11,5 g (0,12 mol, 8 % molar) de ácido sulfúrico a 99,9, en 3 a 4 porciones, siempre que la reacción se hiciera más lenta. Se hizo seguimiento al transcurso de la reacción mediante la cantidad de agua separada en el aparato Dean-Stark. Una vez se completó la reacción se tomó una muestra de la mezcla de reacción y se analizó mediante cromatografía de gases (GC). Se enfrió la mezcla de reacción a temperatura ambiente, se transfirió a un embudo de separación y se lavó dos veces con solución saturada de NaHCO₃. Se lavó la fase orgánica con solución saturada de sal común, se secó con Na₂SO₄ anhidro y se retiró el solvente bajo presión reducida.

15 El dicitlohexiladipato así obtenido es un sólido blanco con un punto de fusión de 34 °C y posee un número de ácido de 0,03 mg de KOH/g, un contenido de agua de 0,02 % y una pureza de acuerdo con GC de 99,86 %.

B) Determinación de la temperatura de disolución de acuerdo con DIN 53408

Para la caracterización del comportamiento de gelificación de los compuestos (I) usados de acuerdo con la invención, se determinó la temperatura de disolución de acuerdo con DIN 53408 en PVC. Cuanto más baja es la temperatura de disolución, tanto mejor es el comportamiento de gelificación de la sustancia en cuestión para PVC.

20 En la siguiente tabla se citan las temperaturas de disolución del plastificantes dicitlohexiladipato usado de acuerdo con la invención y, como comparación, las temperaturas de disolución de los agentes de gelificación rápida Vestinol® INB y Jayflex® MB 10 obtenibles comercialmente, los plastificante Hexamoll® DINCH®, Eastman 168^{MR} y Palatino® N obtenibles comercialmente.

Ejemplo	Sustancia	Temperatura de disolución de acuerdo con DIN 53408 [°C]
B1 *	Dicitlohexiladipato	93
(Cont.)		
B2	Vestinol® INB	128
B3	Jayflex® MB 10	131

Ejemplo	Sustancia	Temperatura de disolución de acuerdo con DIN 53408 [°C]
B4 *	Hexamoll® DINCH®	151
B5 *	Eastman 168 ^{MR}	144
B6	Palatinol® N	131
*Estos compuestos son usados en las composiciones plastificantes de acuerdo con la invención.		

Como es evidente a partir de la tabla, agente de gelificación rápida diciclohexiladipato usado de acuerdo con la invención muestra una temperatura de disolución claramente menor que los agentes de gelificación rápida Vestinol® INB, Jayflex® MB 10, Hexamoll® DINCH®, Eastman 168^{MR} y Palatinol® N obtenibles comercialmente.

5 C) Pruebas técnicas de aplicación

C1) Determinación del comportamiento de gelificación de plastisoles de PVC que contienen la composición plastificante de acuerdo con la invención

Para el estudio del comportamiento de gelificación de plastisoles de PVC a base de las composiciones plastificantes de acuerdo con la invención, se fabricaron plastisoles de PVC, que contienen composiciones plastificantes en diferentes relaciones de cantidades, de acuerdo con la siguiente receta:

10

Aditivo	Fracción [phr]
PVC (mezcla de 70 partes en peso de PVC homopolimérico en emulsión, nombre comercial Solvin® 367 NC y 30 partes en peso de PVC homopolimérico en emulsión, nombre comercial Vinnolit® P 70)	100
Composición plastificante de acuerdo con la invención	100
Estabilizante de Ba-Zn, tipo Reagens® SLX/781	2

Como comparación se fabricaron además plastisoles, que contienen plastificante de comparación como componente individual.

15

La fabricación de los plastisoles ocurrió de manera que se pesaron juntos los dos tipos de PVC en un vaso de PE (polietileno). En un segundo vaso de PE se pesaron los componentes líquidos. Con ayuda de un aparato de disolución (Compañía Jahnke & Kunkel, IKA-Werk, tipo RE-166 A, 60-6000 1/min, diámetro del disco de disolución = 40 mm) se agitó a 400 rpm incorporando el PVC en los componentes líquidos. Una vez surgió un plastisol, se elevó el número de revoluciones a 2500 1/min y se homogeneizó por 150 s. Se transfirió el plastisol desde el vaso de PE hasta un platillo de acero y se dejó éste en un desecador a una presión de 10 mbar. Mediante ello se eliminó el aire presente en el plastisol. Dependiendo del contenido de aire, el plastisol se expandió más o menos fuertemente. En este estado, sacudiendo el desecador se destruyó la superficie del plastisol y se la llevó al colapso. A partir de este momento se dejó el plastisol por otros 15 min en el desecador a una presión de 10 mbar. Después de ello se desconectó la bomba de vacío, se aireó el desecador y se transfirió nuevamente el plastisol al vaso de PE. El plastisol así obtenido fue usado para las mediciones reológicas. Para todos los plastisoles el inicio de las mediciones fue 30 minutos después de la homogenización.

20

25

30

Para gelificar un plastisol de PVC líquido y transformar desde el estado de partículas de PVC dispersas de manera homogénea en plastificante, en una matriz sólida homogénea de PVC blando, tiene que suministrarse en forma de calor la energía necesaria para ello. En un procedimiento de procesamiento se ponen a disposición para ello los parámetros de temperatura y tiempo de residencia. Cuanto más rápidamente transcurra la gelificación (índice de ello es la temperatura de disolución, es decir cuanto más baja es ésta, tanto más rápidamente gelifica el material), puede elegirse una temperatura tanto más baja (para igual tiempo de residencia) o un tiempo de residencia (para igual temperatura).

El estudio del comportamiento de gelificación de un plastisol ocurrió de acuerdo con procedimientos internos con un reómetro MCR302 de la compañía Anton Paar. Para ello se midió la viscosidad de la pasta bajo calentamiento con cizallamiento bajo constante (oscilación).

Para el estudio de la oscilación, se usaron los siguientes parámetros:

- 5 - Sistema de medición: placas paralelas, diámetro de 50 mm
- Amplitud: 1%
- Frecuencia: 1 Hz
- Ancho de rendija: 1 mm
- Temperatura inicial: 20 °C
- 10 - Perfil de temperatura: 20 °C a 200 °C
- Tasa de calentamiento: 10 K/min
- Número de puntos de medición: 201
- Duración de la medición de los puntos de medición individuales: 0,09 min

15 La medición ocurrió en dos etapas. La primera etapa sirvió para atemperar la muestra. A 20 °C se sometió a ligero cizallamiento el plastisol por 2 min con amplitud constante (γ) con $\gamma = 1$ %. En la segunda etapa se usó el programa de temperatura. En la medición se registraron el módulo de almacenamiento y el módulo de pérdida. A partir de estas dos magnitudes se calculó la viscosidad compleja η^* . La temperatura en la cual se alcanzó el máximo de la viscosidad compleja fue denominada como la temperatura de gelificación del plastisol.

20 C2) Determinación del comportamiento de gelificación de plastisoles de PVC a base de la composición plastificante de acuerdo con la invención, en comparación con plastisoles de PVC que contienen las composiciones de plastificante de comparación, o contienen plastificante de comparación.

Para comparar el comportamiento de gelificación de plastisoles de PVC, que contienen las composiciones plastificantes de acuerdo con la invención, con plastisoles de PVC que contienen las composiciones de plastificante de comparación o los plastificantes de comparación, se procedió como se describe abajo C1).

25 C3) Determinación de la volatilidad en proceso de las composiciones plastificantes de acuerdo con la invención en comparación con las composiciones plastificantes de acuerdo con la invención y con los plastificantes de acuerdo con la invención.

30 Se entiende por la volatilidad en proceso, la pérdida en peso de plastificante durante el procesamiento de plastisoles. Como se describe bajo C2) se fabricaron plastisoles con una composición plastificante de acuerdo con la invención y plastisoles con composiciones de plastificante de comparación.

Se usó la siguiente receta:

Aditivo	Fracción [phr]
PVC (mezcla de 70 partes en peso de PVC homopolimérico en emulsión, nombre comercial Solvin® 367 NC y 30 partes en peso de PVC homopolimérico en emulsión, nombre comercial Vinnolit® P 70)	100
Composición plastificante	60
(Cont.)	
Estabilizante de Ba-Zn, tipo Reagens® SLX/781	2

Como comparación se fabricaron además plastisoles, que como componente individual contienen exclusivamente plastificante de comparación.

35 Fabricación de una lámina previa

Para poder determinar las propiedades técnicas de aplicación de los plastisoles, tiene que transformarse el plastisol líquido en una lámina sólida que pueda ser procesada. Para ello se realizó una gelificación previa del plastisol, a baja temperatura. La gelificación de los plastisoles ocurrió en un horno Mathis.

Al respecto, se usaron los siguientes ajustes en el horno Mathis:

- 5 - Aire de escape: alerón totalmente abierto
- Aire fresco: abierto
- Circulación de aire: posición máxima
- Aire superior/aire inferior: aire superior en posición 1

10 Se introdujo un nuevo papel de relé en el dispositivo de sujeción en el horno Mathis. Se calentó previamente el horno a 140 °C y se ajustó el tiempo de gelificación a 25 segundos. Para el ajuste de la abertura, se ajustó la abertura entre el papel y la rasqueta con el patrón de espesor en 0,1 mm. El medidor de espesor fue colocado en 0,1 mm. Entonces se ajustó la abertura a un valor de 0,7 mm en el medidor.

15 Se aplicó el plastisol sobre el papel y se esparció suavemente con la rasqueta. A continuación, mediante el botón de inicio se condujo el dispositivo de sujeción dentro del horno. Después de 25 segundos se condujo a su vez el dispositivo de sujeción fuera del horno. El plastisol formó gel, y a continuación la lámina formada fue retirada en una pieza del papel. El espesor de esta lámina fue de aproximadamente 0,5 mm.

Determinación de la volatilidad en proceso

20 Para la determinación de la volatilidad en proceso, con un perforador de dureza Shore, de la lámina previa se perforaron en cada caso 3 cuerpos de muestra cuadrados (49 x 49 mm), se pesaron y a continuación se sometieron a gelificación por 2 minutos a 190 °C en el horno Mathis. Después del enfriamiento se pesaron nuevamente los cuerpos de prueba y se calculó la pérdida en peso, en %. Para ello, los cuerpos de prueba fueron colocados siempre exactamente en la misma posición del papel de relé.

25 C4) Determinación de la volatilidad en lámina de láminas de plastisoles, que contienen las composiciones plastificantes de acuerdo con la invención, en comparación con láminas fabricadas a partir de plastisoles, que contienen composiciones de plastificante de comparación o plastificantes de comparación.

30 La volatilidad en lámina es una medida de la volatilidad de un plastificante en el artículo terminado de PVC plastificado. Para la prueba de la volatilidad en lámina se fabricaron plastisoles, que contienen la composición plastificante de acuerdo con la invención y plastisoles con composiciones que contienen plastificante de comparación, como se describe bajo C3). Además, se fabricaron plastisoles que como componente individual contienen exclusivamente el plastificante de comparación.

Para las pruebas no se fabricó antes una lámina previa, sino que el plastisol fue gelificado directamente 2 minutos a 190 °C en el horno Mathis. Sobre las láminas así obtenidas con un espesor de aproximadamente 0,5 mm se ejecutó la prueba de la volatilidad en lámina.

Prueba de la volatilidad en lámina durante 24 h a 130 °C

35 Para la determinación de la volatilidad en lámina se cortaron cuatro láminas individuales (150 x 100 mm) de los plastisoles gelificados por 2 minutos a 190 °C, se perforaron y se pesaron. Se colgaron las láminas en una estrella rotativa en una cámara de secado Heraeus tipo 5042 ajustada a 130 °C. En la cámara se intercambiaba el aire 18 veces por hora. Esto corresponde a 800 litros de aire fresco por hora. Después de 24 horas en la cámara, se retiraron las láminas y se pesaron nuevamente. La pérdida de peso en porcentaje indica la volatilidad en lámina de las composiciones plastificantes.

40 C5) Determinación de la dureza Shore A de láminas fabricadas a partir de plastisoles, que contienen la composición plastificante de acuerdo con la invención, en comparación con láminas fabricadas a partir de plastisoles que contienen composiciones de plastificante de comparación o contienen plastificante de comparación.

45 La dureza Shore A es una medida de la elasticidad de artículos de PVC plastificado. Cuanto más baja es la dureza Shore, tanto mayor es la elasticidad del artículo de PVC. Para la determinación de la dureza Shore A se perforaron, como se describe bajo C3), piezas de lámina con tamaño 49 de x 49 mm de las láminas previas, y de manera análoga a la prueba de volatilidad, en cada caso se gelificó en el triplete por 2 minutos a 190 °C. En total se gelificaron así 27 piezas de lámina. Estas 27 piezas fueron colocadas una sobre otra en el marco de la prensa y se comprimieron a 195 °C hasta un bloque Shore de 10 mm de espesor.

ES 2 769 226 T3

Descripción de la medición de dureza Shore:

–Procedimiento: DIN EN ISO 868, octubre de 2003

–Título: determinación de la dureza de impresión con un durómetro (dureza Shore)

–Aparato: Durómetro modelo DD-3 de la compañía Hildebrand-digital

5 –Cuerpo de muestra:

–Dimensiones: 49 mm x 49 mm x 10 mm (longitud x ancho x espesor)

–Preparación: se comprimen aproximadamente 27 láminas gelificadas de 0,5 mm de espesor,

–Temperatura de compresión: 195 °C = 5 °C durante la preparación de las láminas gelificadas

–Tiempo de almacenamiento antes de la medición: 7 días en cámara climática a 23 °C y 50 % de humedad relativa

10 –Tiempo de medición: 15 segundos (duración de la aguja sobre el cuerpo de prueba hasta la lectura del valor)

–Se miden 10 valores individuales y de ellos se calcula el valor medio.

El valor medido de la medición de dureza Shore A fue leído después de en cada caso 15 segundos.

15 C6) Determinación de los valores mecánicos de láminas de plastisoles, que contienen composiciones plastificantes usadas de acuerdo con la invención, en comparación con láminas de plastisoles que contienen composiciones de plastificante de comparación o contienen plastificante de comparación.

Las propiedades mecánicas de los artículos de PVC plastificado son caracterizadas por ejemplo con ayuda de los parámetros elongación de ruptura, tensión de ruptura y el módulo de 100 %. Cuanto más alto es este valor de la elongación de ruptura, tanto mejores son las propiedades mecánicas de los artículos de PVC plastificado. Los valores bajos para la tensión de ruptura y módulo 100 % indican un efecto más eficiente del plastificante.

20 Para la prueba de los valores mecánicos se fabricaron plastisoles con una composición plastificante de acuerdo con la invención y plastisoles con composiciones de plastificante de comparación, como se describe bajo C3). Como otra comparación se fabricaron además plastisoles, que como componente individual contienen exclusivamente plastificante de comparación.

25 Para las pruebas, en este caso no se fabricó antes una lámina previa, sino que el plastisol fue gelificado directamente por 2 minutos a 190 °C en el horno Mathis. Sobre las láminas así obtenidas con aproximadamente 0,5 mm de espesor, se ejecutó la prueba de las propiedades mecánicas

Los parámetros de elongación de ruptura, tensión de ruptura y módulo 100 % son determinados de acuerdo con DIN EN ISO 527, partes 1 y 3.

En detalle, se procede como sigue:

30 - Máquina: tipo Zwicki TMZ 2.5/TH1S,

- Procedimiento: prueba de acuerdo con DIN EN ISO 527 parte 1 y parte 3,

- cuerpo de prueba: tiras de láminas tipo 2 de acuerdo con DIN EN ISO 527 parte 3, 150 mm de longitud, 15 mm de ancho, perforadas,

- número de cuerpos de muestra por prueba, se rasgan 10 muestras,

35 - clima: clima normal 23 °C (+-1°C), 50 % de humedad relativa del aire,

- tiempo de almacenamiento de los cuerpos de muestra antes de la medición: 7 días en clima normal,

- sujeción: Lisa-convexa con presión de sujeción de 6 bar,

- longitud de introducción: 100 mm,

- longitud de medición (= longitud de introducción): 100 mm,

40 - velocidad de prueba: 100 mm/min.

C7) Determinación de la compatibilidad de láminas fabricadas a partir de plastisoles, que contienen la composición

plastificante de acuerdo con la invención, en comparación con láminas fabricadas a partir de plastisoles que contienen composiciones de plastificante de comparación o contienen plastificante de comparación.

5 La compatibilidad de plastificantes en artículos de PVC plastificado caracteriza en qué extensión el plastificante, durante el uso del artículo de PVC plastificado, tiende a la exudación y por ello perjudica las propiedades de uso del artículo de PVC.

Para la prueba de la compatibilidad se fabricaron plastisoles con una composición plastificante de acuerdo con la invención y plastisoles con composiciones de plastificante de comparación, como se describe bajo C3). Como otra comparación se fabricaron además plastisoles, que como componente individual contienen plastificante de comparación.

10 Para las pruebas, en este caso no se fabricó antes una lámina previa, sino que el plastisol fue gelificado directamente por 2 minutos a 190 °C en el horno Mathis. Sobre las láminas así obtenidas con un espesor de aproximadamente 0,5 mm, se ejecutó la prueba de compatibilidad.

Procedimiento de prueba

15 Propósito del procedimiento de prueba: la prueba sirve para la medición cualitativa y cuantitativa de la compatibilidad de recetas de PVC blandas. La prueba fue ejecutada a temperatura elevada (70 °C) y elevada humedad del aire (100 % de humedad relativa del aire). Los datos obtenidos fueron evaluados contra el tiempo de almacenamiento.

20 Cuerpos de muestra: para la prueba estándar se usan en cada receta 10 cuerpos de muestra (láminas) con un tamaño de 75 x 110 x 0,5 mm. Las láminas son perforadas en el lado ancho, etiquetadas y pesadas. El etiquetado tiene que ser estable a la fricción y puede ocurrir por ejemplo con soldadura.

Equipo de prueba: cámara caliente, balanza analítica, equipo para medición de temperatura con sonda para la medición de la temperatura interna de la cámara caliente, recipientes de vidrio, estantes metálicos de material inoxidable.

Temperatura de prueba: 70 °C

25 Medio de prueba: vapor de agua que se forma a 70 °C a partir de agua completamente desmineralizada

30 Ejecución: Se ajustó la temperatura en el espacio interior de la cámara caliente, a los 70 °C requeridos. Las láminas de prueba fueron colgadas en un estante de alambre y colocadas dentro de una tina de vidrio que estaba llena con aproximadamente 5 cm de altura de agua (agua completamente desmineralizada). Se almacenaron sólo láminas de la misma composición en un recipiente marcado y numerado, para evitar la interferencia y facilitar el retiro después de los respectivos tiempos de almacenamiento. Las tinas de vidrio fueron cerradas con una lámina de polietileno, de modo que eran herméticas al vapor de agua, con lo cual no escapaba el vapor de agua formado posteriormente en la tina de vidrio.

35 Tiempo de almacenamiento y determinación: después de en cada caso 1, 3, 7, 14 y 28 días de tiempo de almacenamiento, se tomaron de las tinas de vidrio en cada caso 2 láminas (determinación doble) y se climatizaron por 1 hora colgando libremente al aire. Después de ello se purificó la lámina en la cabina del laboratorio con metanol (toalla facial humedecida con metanol) y se la pesó (valor húmedo). A continuación se secó la lámina por 16 horas colgando libremente a 70 °C en una cámara de secado (convección natural). Después de retirarla de la cámara de secado se acondicionó la lámina por 1 hora colgando libremente en el laboratorio y a continuación se pesó nuevamente (valor seco). Como resultado de la prueba se indica en cada caso el valor promedio aritmético de los cambios de peso de la determinación del valor seco.

40 D) Pruebas técnicas de aplicación de composiciones plastificantes de acuerdo con la invención que contienen compuestos de la fórmula (II.a)

D1) Determinación del comportamiento de gelificación de plastisoles de PVC que contienen la composición plastificante de acuerdo con la invención, que contiene compuestos de la fórmula (II.a)

45 De acuerdo con la receta descrita bajo C1, para estudiar el comportamiento de gelificación de plastisoles de PVC, se fabricaron plastisoles de PVC a base de las composiciones plastificantes de acuerdo con la invención, que contienen mezclas del plastificante Hexamoll® DINCH® obtenible comercialmente, con el agente auxiliar de gelificación dicitclohexiladipato, en diferentes relaciones de cantidades.

50 Como comparación se fabricaron además plastisoles, que contienen exclusivamente los plastificantes Hexamoll® DINCH® o Palatinol® N obtenibles comercialmente.

La fabricación de los plastisoles y el estudio del comportamiento de gelificación ocurrió como se describe bajo C1).

Los plastisoles de PVC con la composición plastificante de acuerdo con la invención mencionada anteriormente, en comparación con el plastisol de PVC, que contiene exclusivamente el plastificante Hexamoll® DINCH® obtenible comercialmente, gelifican a temperaturas significativamente más bajas. Ya a una composición de 73 % de Hexamoll® DINCH® y 27 % de dicitclohexiladipato se alcanza una temperatura de gelificación de 150 °C, que corresponde a la temperatura de gelificación del plastificante Palatinol® N obtenible comercialmente y que es suficiente para muchas aplicaciones de plastisol. Mediante elevación adicional de la fracción del agente auxiliar de gelificación dicitclohexiladipato en las composiciones plastificantes usadas de acuerdo con la invención, se disminuye claramente de modo adicional la temperatura de gelificación de los plastisoles.

5 D2) Determinación del comportamiento de gelificación de plastisoles de PVC a base de la composición plastificante de acuerdo con la invención, que contiene compuestos de la fórmula (II.a) en comparación con plastisoles de PVC de comparación.

Para comparar el comportamiento de gelificación de plastisoles de PVC que contienen las composiciones plastificantes de acuerdo con la invención, con plastisoles de PVC que contienen las composiciones plastificantes de agentes convencionales de gelificación rápida, se procedió de manera análoga al procedimiento descrito en D1). Al respecto, para los agentes convencionales de gelificación rápida Vestinol® INB y Jayflex® MB 10 se determinó primero la relación de mezcla con el plastificante Hexamoll® DINCH® obtenible comercialmente, lo cual causa una temperatura de gelificación de 150 °C, que corresponde a la temperatura de gelificación del plastificante Palatinol® N obtenible comercialmente y es suficiente para muchas aplicaciones de plastisol.

15 Para Vestinol® INB, esta relación de mezcla está en 55 % de Vestinol® INB y 45 % de Hexamoll® DINCH® y para Jayflex® MB 10 está en 67 % de Jayflex® MB 10 y 33 % de Hexamoll® DINCH®.

En la figura 1 se compilan las curvas de gelificación de los plastisoles de PVC con composiciones plastificantes a partir de los agentes de gelificación rápida Vestinol® INB y Jayflex® MB obtenibles comercialmente, en comparación con las curvas de gelificación de los plastisoles de PVC, que contienen las composiciones plastificantes de acuerdo con la invención. Como comparación se presentan además las curvas de gelificación de los plastisoles de PVC, que contienen exclusivamente el plastificante Hexamoll® DINCH® o Palatinol® N obtenible de acuerdo con la invención. De la figura 1 es muy evidente que en las composiciones plastificantes de acuerdo con la invención, ya es suficiente una fracción de sólo 27% del agente de gelificación rápida de acuerdo con la invención dicitclohexiladipato, para alcanzar una temperatura de gelificación de 150 °C, que corresponde a la temperatura de gelificación del plastificante Palatinol® N obtenible comercialmente y que es suficiente para muchas aplicaciones de plastisol. Por el contrario, para las composiciones plastificantes que contienen los agentes convencionales de gelificación rápida Vestinol® INB o Jayflex® MB 10, se requieren fracciones esencialmente mayores de 55 % de Vestinol® INB o 67 % de Jayflex® MB 10, para alcanzar una temperatura de gelificación de los plastisoles de 150 °C. El agente de gelificación rápida usado de acuerdo con la invención dicitclohexiladipato posee de acuerdo con ello un efecto de gelificación claramente mejor, comparado con los agentes convencionales de gelificación rápida Vestinol® INB y Jayflex® MB 10.

30 D3) Determinación de la volatilidad de proceso de las composiciones plastificantes de acuerdo con la invención que contienen compuestos de la fórmula (II.a), en comparación con composiciones de plastificante de comparación y con plastificantes de comparación

40 Como se describió bajo D2), se fabricaron plastisoles con una composición plastificante de 27 % del agente de gelificación rápida dicitclohexiladipato y 73 % del plastificante Hexamoll® DINCH® obtenible comercialmente y con las composiciones plastificantes de 55 % del agente auxiliar de gelificación Vestinol® INB obtenible comercialmente y 45 % del plastificante Hexamoll® DINCH® obtenible comercialmente, así como 67 % del agente de gelificación rápida Jayflex® MB 10 obtenible comercialmente y 33 % del plastificante Hexamoll® DINCH® obtenible comercialmente. Al respecto, se usó la receta descrita bajo C3).

Como comparación se fabricaron además plastisoles que contienen exclusivamente los plastificantes Hexamoll® DINCH® o Palatinol® N obtenibles comercialmente.

La fabricación de una lámina previa y la determinación de la volatilidad de proceso ocurrió como se describe bajo C3).

50 Como es muy bien evidente a partir de la figura 2, la volatilidad de proceso de la composición plastificante de acuerdo con la invención de 27 % de dicitclohexiladipato y 73 % de Hexamoll® DINCH® es claramente menor que la volatilidad de proceso de las composiciones plastificantes de 55 % de Vestinol® INB y 45 % de Hexamoll® DINCH® así como de 67 % de Jayflex® MB 10 y 33 % de Hexamoll® DINCH®. La volatilidad de proceso de la composición de acuerdo con la invención es así mismo menor que la volatilidad de una mezcla de 20 % de di-n-butiltalato y 80

% de Hexamoll® DINCH® y que la volatilidad de una mezcla de 27 % de di-n-butiladipato y 73 % de Hexamoll® DINCH®. En el procesamiento de los plastisoles a base de las composiciones plastificantes usadas de acuerdo con la invención, también se pierde por consiguiente claramente menos plastificante.

5 La volatilidad de proceso de la composición plastificante de acuerdo con la invención de 27 % de dicitclohexiladipato y 73 % de Hexamoll® DINCH® es no obstante mayor que la del plastificante Hexamoll® DINCH® o Palatinol® N puro.

D4) determinación de la volatilidad de lámina de las láminas de plastisoles, que contienen las composiciones plastificantes de acuerdo con la invención que contienen compuestos de la fórmula (II.a), en comparación con láminas de comparación

10 Para la prueba de la volatilidad de lámina se fabricaron plastisoles, que contienen la composición plastificante de acuerdo con la invención de 27 % del agente de gelificación rápida dicitclohexiladipato y 73 % de Hexamoll® DINCH® y plastisoles con composiciones plastificantes de 55 % del Vestinol® INB y 45 % de Hexamoll® DINCH®, 67 % de Jayflex® MB 10 y 33 % de Hexamoll® DINCH® obtenibles comercialmente, 20 % de di-n-butilftalato y 80 % de Hexamoll® DINCH® así como una mezcla de 27 % de di-n-butiladipato y 73 % de Hexamoll® DINCH®, como se describe bajo D3). Como comparación, se fabricaron además plastisoles, que contienen exclusivamente los plastificantes Hexamoll® DINCH® o Palatinol® N obtenibles comercialmente.

La prueba de la volatilidad de lámina ocurrió como se describe bajo C4).

20 Como es muy bien evidente a partir de la figura 3, la volatilidad de lámina de la composición plastificante de acuerdo con la invención de 27 % de dicitclohexiladipato y 73 % de Hexamoll® DINCH® es claramente inferior a la volatilidad de lámina de las composiciones plastificantes de 55 % de Vestinol® INB y 45 % de Hexamoll® DINCH® así como 67 % de Jayflex® MB 10 y 33 % de Hexamoll® DINCH®. La volatilidad de lámina de la composición de acuerdo con la invención es así mismo más baja que la volatilidad de una mezcla de 20 % de di-n-butilftalato y 80 % de Hexamoll® DINCH® y que la volatilidad de una mezcla de 27 % de di-n-butiladipato y 73 % de Hexamoll® DINCH®. Para láminas de PVC que contienen las composiciones plastificantes de acuerdo con la invención, por consiguiente en el artículo de PVC plastificado listo, escapa menos plastificante.

25 La volatilidad de lámina de la composición plastificante de acuerdo con la invención de 27 % de dicitclohexiladipato y 73 % de Hexamoll® DINCH® es no obstante más alta que la de los plastificantes Hexamoll® DINCH® o Palatinol® N puros.

30 D5) determinación de la dureza Shore A de láminas, fabricada a partir de plastisoles que contienen la composición plastificante de acuerdo con la invención, en comparación con láminas de comparación

Para la determinación de la dureza Shore A, de las láminas previas se perforaron como se describe bajo D3) piezas de lámina con tamaño 49 x 49 mm y se gelificaron de manera análoga a la prueba de volatilidad en cada caso en el triplete por 2 minutos a 190 °C.

La determinación de la dureza Shore A ocurrió como se describe bajo C5).

35 Como es muy bien evidente a partir de la figura 4, la dureza Shore A de las láminas del plastisol con la composición plastificante de 27 % de dicitclohexiladipato y 73 % de Hexamoll® DINCH® es claramente inferior que la dureza Shore A de las láminas de los plastisoles con las composiciones plastificantes de 55 % de Vestinol® INB y 45 % de Hexamoll® DINCH® así como 67 % de Jayflex® MB y 33 % de Hexamoll® DINCH®. El uso de acuerdo con la invención de composiciones plastificantes, que contienen dicitclohexiladipato y Hexamoll® DINCH®, conduce por consiguiente a una mayor elasticidad de los artículos de PVC.

La dureza Shore A de las láminas del plastisol con la composición plastificante de 27 % de dicitclohexiladipato y 73 % de Hexamoll® DINCH® es además también claramente inferior a la dureza Shore A de la lámina del plastisol con el plastificante Hexamoll® DINCH® puro y aproximadamente comparable con la dureza Shore A de la lámina del plastisol con el plastificante Palatinol® N puro.

45 D6) Determinación de valores mecánicos de las láminas de plastisoles, que contienen composiciones plastificantes usadas de acuerdo con la invención, que contienen compuestos de la fórmula (II.a), en comparación con láminas de comparación.

50 Para la prueba de los valores mecánicos se fabricaron plastisoles con una composición plastificante de 27 % de dicitclohexiladipato y 73 % de Hexamoll® DINCH® y plastisoles con las composiciones plastificantes de 55 % de Vestinol® INB y 45 % de Hexamoll® DINCH®, 67 % de Jayflex® MB y 33 % de Hexamoll® DINCH®, 20 % de di-n-butilftalato y 80 % de Hexamoll® DINCH® así como una mezcla de 27 % de di-n-butiladipato y 73 % de Hexamoll® DINCH®, como se describe bajo D3). Como comparación se fabricaron además plastisoles que contienen

exclusivamente los plastificantes Hexamoll® DINCH® o Palatinol® N (DINP) obtenibles comercialmente. Para las pruebas, en este caso no se fabricó antes una lámina previa, sino que el plastisol fue gelificado directamente por 2 minutos a 190 °C en el horno Mathis. Sobre las láminas así obtenidas con aproximadamente 0,5 mm de espesor, se ejecutó la prueba de las propiedades mecánicas.

5 La determinación de los valores mecánicos ocurrió como se describe bajo C6).

El plastisol con la composición plastificante de 27 % de dicitclohexiladipato y 73 % de Hexamoll® DINCH® mostró las siguientes propiedades:

- Tensión de ruptura: 17 MPa

- Módulo 100 %: 7,3 MPa

10 - Elongación de ruptura 330 %

Se ha mostrado que el valor de la elongación de ruptura para la lámina que fue fabricada con el plastisol con la composición plastificante de 27 % de dicitclohexiladipato y 73 % de Hexamoll® DINCH®, es claramente mayor que el valor para las láminas que fueron fabricadas con los plastisoles con las composiciones plastificantes de 55 % de Vestinol® INB y 45 % de Hexamoll® DINCH® así como 67 % de Jayflex® MB 10 y 33 % de Hexamoll® DINCH®, y sólo algo menor que los valores para las láminas que fueron fabricadas con los plastisoles, que contienen exclusivamente los plastificantes Hexamoll® DINCH® y Palatinol® N puros.

15

Los valores de la tensión de ruptura y el módulo 100% para la lámina que fue fabricada con el plastisol con la composición plastificante de 27 % de dicitclohexiladipato y 73 % de Hexamoll® DINCH®, están en cada caso en un intervalo similar al de las láminas que fueron fabricadas con los plastisoles con las composiciones plastificantes de 55 % de Vestinol® INB y 45 % de Hexamoll® DINCH® así como de 67 % de Jayflex® MB 10 y 33 % de Hexamoll® DINCH®, o los plastisoles que contienen exclusivamente los plastificantes Hexamoll® DINCH® o Palatinol® N puros.

20

D7) Determinación de la compatibilidad de láminas fabricadas de plastisoles, que contienen la composición plastificante de acuerdo con la invención que contiene compuestos de la fórmula (II.a), en comparación con láminas de comparación

25

La compatibilidad de plastificantes en artículos de PVC plastificado caracteriza en qué extensión el plastificante durante el uso de los artículos de PVC plastificado, tiende a la exudación y por ello perjudican las propiedades de uso del artículo de PVC.

Para la prueba de la compatibilidad se fabricaron, como se describe bajo D3), plastisoles con la composición plastificante de acuerdo con la invención de 27 % del agente de gelificación rápida dicitclohexiladipato y 73 % de Hexamoll® DINCH® y plastisoles con las composiciones plastificantes de 55 % de Vestinol® INB y 45 % de Hexamoll® DINCH®, 67 % de Jayflex® MB y 33 % de Hexamoll® DINCH®, 20 % de di-n-butiltalato y 80 % de Hexamoll® DINCH® así como una composición plastificante de 27 de % di-n-butiladipato y 73 % de Hexamoll® DINCH®. Como comparación se fabricaron además plastisoles que contienen exclusivamente los plastificantes Hexamoll® DINCH® o Palatinol® N obtenibles comercialmente.

30

La prueba ocurrió como se describe bajo C7).

Como es muy bien evidente a partir de la figura 5, el comportamiento de exudación de la composición plastificante de acuerdo con la invención de 27 % de dicitclohexiladipato y 73 % de Hexamoll® DINCH® es claramente mejor que el comportamiento de exudación de las composiciones plastificantes de 55 % de Vestinol® INB y 45 % de Hexamoll® DINCH®, 67 % de Jayflex® MB y 33 % de Hexamoll® DINCH®, 20 % de di-n-butiltalato y 80 % de Hexamoll® DINCH® así como una mezcla de 27 % de di-n-butiladipato y 73 % de Hexamoll® DINCH®, no obstante ligeramente más malo que el comportamiento de exudación de los plastificantes Hexamoll® DINCH® y Palatinol® N puros.

40

E) Propiedades técnicas de aplicación de composiciones plastificantes que contienen compuestos de la fórmula (II.b)

45

E1) Determinación del comportamiento de gelificación de plastisoles de PVC que contienen la composición plastificante de acuerdo con la invención, que contiene compuestos de la fórmula (II.b)

De acuerdo con la receta descrita bajo C1), para el estudio del comportamiento de gelificación de plastisoles de PVC se fabricaron plastisoles de PVC a base de las composiciones plastificantes de acuerdo con la invención, que contienen mezclas del plastificante Eastman 168^{MR} obtenible comercialmente con el agente de gelificación rápida dicitclohexiladipato, en diferentes relaciones de cantidades.

50

Como comparación se fabricaron además plastisoles que contienen exclusivamente los plastificantes Eastman 168^{MR} o Palatinol® N obtenibles comercialmente.

La fabricación de los plastisoles y el estudio del comportamiento de gelificación ocurrió como se describe bajo C1).

5 Los plastisoles de PVC con la composición plastificante de acuerdo con la invención mencionada anteriormente gelifican a temperaturas significativamente más bajas, en comparación con el plastisol de PVC que contienen
 10 exclusivamente el plastificante Eastman 168^{MR} obtenible comercialmente. Ya a una composición de 90 % de Eastman 168^{MR} y 10 % de dicitclohexiladipato se alcanza una temperatura de gelificación de 150 °C, que corresponde a la temperatura de gelificación del plastificante Palatinol® N obtenible comercialmente y que es suficiente para muchas aplicaciones de plastisol. Mediante otra elevación de la fracción del agente de gelificación
 10 rápida dicitclohexiladipato en las composiciones plastificantes usadas de acuerdo con la invención, se reduce adicionalmente de modo claro la temperatura de gelificación de los plastisoles.

E2) Determinación del comportamiento de gelificación de plastisoles de PVC a base de la composición plastificante de acuerdo con la invención, que contiene compuestos de la fórmula (II.b), en comparación con plastisoles de comparación de PVC.

15 Para comparar el comportamiento de gelificación de plastisoles de PVC que contienen las composiciones plastificantes de acuerdo con la invención, con plastisoles de PVC que contienen composiciones plastificantes de agentes convencionales de gelificación rápida, se procedió de manera análoga al método descrito en E1). Al respecto, se determinó primero para los agentes convencionales de gelificación rápida Vestinol® INB y Jayflex® MB
 20 10, la relación de mezcla con el plastificante Eastman 168^{MR} obtenible comercialmente, que causa una temperatura de gelificación de 150 °C, que corresponde a la temperatura de gelificación del plastificante Palatinol® N obtenible comercialmente, y que es suficiente para muchas aplicaciones de plastisol.

Para Vestinol® INB ésta relación de mezcla está en 27 % de Vestinol® INB y 73 % de Eastman 168^{MR} y para Jayflex® MB 10 está en 36 % de Jayflex® MB 10 y 64 % de Eastman 168^{MR}.

25 En la figura 6 se compilan las curvas de gelificación de los plastisoles de PVC con composiciones plastificantes de los agentes de gelificación rápida Vestinol® INB y Jayflex® MB obtenibles comercialmente, en comparación con las curvas de gelificación de los plastisoles de PVC, que contienen las composiciones plastificantes de acuerdo con la invención. Como comparación se presentan además las curvas de gelificación de los plastisoles de PVC, que contienen exclusivamente los plastificantes Eastman 168^{MR} o Palatinol® N obtenibles comercialmente. De la figura
 30 6 es muy bien evidente que en las composiciones plastificantes de acuerdo con la invención, ya una fracción del agente de gelificación rápida dicitclohexiladipato de acuerdo con la invención de sólo 10 %, es suficiente para alcanzar una temperatura de gelificación de 150 °C, que corresponde a la temperatura de gelificación del plastificante Palatinol® N obtenible comercialmente y que es suficiente para muchas aplicaciones de plastisol. Por el contrario, para las composiciones plastificantes que contienen los agentes convencionales de gelificación rápida Vestinol® INB o Jayflex® MB 10, se requieren en fracciones esencialmente mayores de 27 % de Vestinol® INB o 36
 35 % de Jayflex® MB 10, para alcanzar una temperatura de gelificación de los plastisoles de 150 °C. El agente de gelificación rápida dicitclohexiladipato usado de acuerdo con la invención posee de acuerdo con ello un efecto de gelificación claramente mejor que los agentes convencionales de gelificación rápida Vestinol® INB y Jayflex® MB 10.

40 E3) Determinación de la volatilidad de proceso de las composiciones plastificantes de acuerdo con la invención que contienen compuestos de la fórmula (II.b), en comparación con composiciones de plastificante de comparación y con un plastificantes de comparación

Se entiende por volatilidad de proceso a la pérdida en peso de plastificante durante el procesamiento de plastisoles. Como se describe bajo E2) se fabricaron plastisoles con una composición plastificante de 10 % del agente de gelificación rápida dicitclohexiladipato y 90 % del plastificante Eastman 168^{MR} obtenible comercialmente así como 27
 45 % de agente de gelificación rápida Vestinol® INB obtenible comercialmente y 73 % del plastificante Eastman 168^{MR} obtenible comercialmente, así como 36 % del agente de gelificación rápida Jayflex® MB 10 obtenible comercialmente y 64 % del plastificante Eastman 168^{MR} obtenible comercialmente. Al respecto, se usó la receta descrita abajo C3).

50 Como comparación, se fabricaron además plastisoles que contienen exclusivamente los plastificantes Eastman 168^{MR} o Palatinol® N obtenibles comercialmente.

La fabricación de una lámina previa y la determinación de la volatilidad de proceso ocurrió como se describe bajo C3).

Como es bien evidente a partir de la figura 7, la volatilidad de proceso de la composición plastificante de acuerdo con la invención, de 10 % de dicitclohexiladipato y 90 % de Eastman 168^{MR} es claramente inferior a la volatilidad de

proceso de las composiciones plastificantes de 27 % de Vestinol® INB y 73 % de Eastman 168^{MR} así como de 36 % de Jayflex® MB 10 y 64 % de Eastman 168^{MR}. En el procesamiento de los plastisoles a base de las composiciones plastificantes usadas de acuerdo con la invención, se pierde por consiguiente claramente menos plastificante.

5 La volatilidad de proceso de la composición plastificante de acuerdo con la invención de 10 % de dicitclohexiladipato y 90 % de Eastman 168^{MR} es sin embargo mayor que la de los plastificantes Eastman 168^{MR} o Palatinol® N puros.

E4) Determinación de la volatilidad de lámina de las láminas de plastisoles, que contienen las composiciones plastificantes de acuerdo con la invención, que contienen compuestos de la fórmula (II.b), en comparación con láminas de comparación

10 Para la prueba de la volatilidad de lámina se fabricaron plastisoles que contienen la composición plastificante de acuerdo con la invención de 10 % del agente de gelificación rápida dicitclohexiladipato y 90 % de Eastman 168^{MR} y plastisoles con composiciones plastificantes de 27 % del Vestinol® INB obtenible comercialmente y 73 % del plastificante Eastman 168^{MR} obtenible comercialmente así como una composición plastificante de 36 % del agente de gelificación rápida Jayflex® MB 10 obtenible comercialmente y 64 % del plastificante Eastman 168^{MR} obtenible comercialmente, como se describe bajo E3). Como comparación se fabricaron además plastisoles que contienen exclusivamente los plastificantes Eastman 168^{MR} o Palatinol® N obtenibles comercialmente. Para las pruebas, en este caso no se fabricó antes una lámina previa, sino que el plastisol fue gelificado directamente por 2 minutos a 190 °C en el horno Mathis. Sobre las láminas así obtenidas con un espesor de aproximadamente 0,5 mm se ejecutó la prueba de la volatilidad de lámina.

La prueba de la volatilidad de lámina ocurrió como se describe bajo C4).

20 Como es bien evidente a partir de la figura 8, la volatilidad de lámina de la composición plastificante de acuerdo con la invención de 10 % de dicitclohexiladipato y 90 % de Eastman 168^{MR} es claramente menor que la volatilidad de lámina de las composiciones plastificantes de 27 % de Vestinol® INB y 73 % de Eastman 168^{MR} así como 36 % de Jayflex® MB 10 y 64 % de Eastman 168^{MR}. Para láminas de PVC que contienen las composiciones plastificantes de acuerdo con la invención, por consiguiente en el artículo de PVC plastificado listo escapa menos plastificante.

25 Sin embargo, la volatilidad de lámina de la composición plastificante de acuerdo con la invención de 10 % de dicitclohexiladipato y 90 % de Eastman 168^{MR} es mayor que la de los plastificantes Eastman 168^{MR} o Palatinol® N puros.

30 E5) Determinación de la dureza Shore A de láminas fabricadas de plastisoles que contienen la composición plastificante de acuerdo con la invención, que contiene compuestos de la fórmula (II.b), en comparación con láminas de comparación.

La dureza Shore A es una medida de la elasticidad de artículos de PVC plastificado. Cuanto menor es la dureza Shore, tanto mayor en la elasticidad del artículo de PVC. Para la determinación de la dureza Shore A se perforaron piezas de lámina de tamaño 49 x 49 mm de la lámina previa, como se describe bajo E3), y se gelificó de manera análoga a la prueba de volatilidad, en cada caso en el triplete por 2 minutos a 190 °C.

35 La determinación de la dureza Shore A ocurrió como se describe bajo C5).

40 Como es bien evidente a partir de la figura 9, la dureza Shore A de la lámina del plastisol con la composición plastificante de 10 % de dicitclohexiladipato y 90 % de Eastman 168^{MR} es comparable con la dureza Shore A de las láminas de los plastisoles con las composiciones plastificantes de 27 % de Vestinol® INB y 73 % de Eastman 168^{MR} así como de 36 % de Jayflex® MB y 64 % de Eastman 168^{MR}. El uso de acuerdo con la invención de composiciones plastificantes, que contienen dicitclohexiladipato y Hexamoll® DINCH®, conduce por consiguiente a una elasticidad comparable del artículo PVC.

E6) Determinación de los valores mecánicos de láminas de plastisoles, que contienen composiciones plastificantes usadas de acuerdo con la invención, que contienen compuestos de la fórmula (II.b), en comparación con láminas de comparación

45 Para la prueba de los valores mecánicos se fabricaron plastisoles con una composición plastificante de 10 % de dicitclohexiladipato y 90 % de Eastman 168^{MR} y plastisoles con las composiciones plastificantes de 27 % de Vestinol® INB y 73 % de Eastman 168^{MR}, así como 36 % de Jayflex® MB y 64 % de Eastman 168^{MR}, como se describe bajo IIb). Como comparación se fabricaron además plastisoles que contienen exclusivamente los plastificantes Eastman 168^{MR} o Palatinol® N obtenibles comercialmente.

50 La determinación de los valores mecánicos ocurrió como se describe bajo C6).

El plastisol con la composición plastificante de 10 % de dicitclohexiladipato y 90 % de Eastman 168^{MR} mostró las

siguientes propiedades:

- Tensión de ruptura: 17,5 MPa

- Módulo 100 %: 7,6 MPa

- Elongación de ruptura 330 %

- 5 Se ha mostrado que el valor de elongación de ruptura para la lámina que fue fabricada a partir del plastisol con la composición plastificante de acuerdo con la invención de 10 % de dicitclohexiladipato y 90 % de Eastman 168^{MR}, es aproximadamente igual a los valores para las láminas que fueron fabricadas a partir de los plastisoles con las composiciones plastificantes de 27 % de Vestinol® INB y 73 % de Eastman 168^{MR}, y sólo ligeramente menor a los valores para las láminas que fueron fabricadas a partir del plastisol con la composición plastificante de 36 % de Jayflex® MB 10 y 64 % de Eastman 168^{MR} así como de los plastisoles que contienen exclusivamente los plastificantes Eastman 168^{MR} y Palatinol® N puros.

10 Los valores de la tensión de ruptura y el módulo 100% para las láminas que fueron fabricadas a partir del plastisol con la composición plastificante de acuerdo con la invención de 10 % de dicitclohexiladipato y 90 % de Eastman 168^{MR}, están en cada caso en un intervalo similar al de las láminas que fueron fabricadas a partir de los plastisoles que contienen una composición plastificante de 27 % de Vestinol® INB y 73 % de Eastman 168^{MR} así como de 36 % de Jayflex® MB 10 y 64 % de Eastman 168^{MR}, o los plastisoles que contienen exclusivamente los plastificantes Eastman 168^{MR} o Palatinol® N puros.

15 E7) Determinación de la compatibilidad de láminas fabricadas a partir de plastisoles que contienen la composición plastificante de acuerdo con la invención, que contiene compuestos de la fórmula (II.b), en comparación con láminas de comparación

20 Para la prueba de la compatibilidad se fabricaron, como se describe bajo E3), plastisoles con la composición plastificante de acuerdo con la invención de 10 % del agente de gelificación rápida dicitclohexiladipato y 90 % de Eastman 168^{MR} y plastisoles con las composiciones plastificantes de 27 % de Vestinol® INB y 73 % de Eastman 168^{MR}, así como 36 % de Jayflex® MB y 64 % de Eastman 168^{MR}. Como comparación se fabricaron además

25 plastisoles que contienen exclusivamente los plastificantes Eastman 168^{MR} o Palatinol® N obtenibles comercialmente.

La prueba ocurrió como se describe bajo C7).

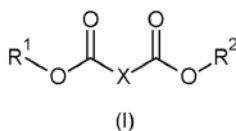
30 Como es bien evidente a partir de la figura 10, el comportamiento de exudación de la composición plastificante de acuerdo con la invención de 10 % dicitclohexiladipato y 90 % de Eastman 168^{MR} es claramente mejor que el comportamiento de exudación de las composiciones plastificantes de 27 % de Vestinol® INB y 73 % de Eastman 168^{MR}, así como 36 % de Jayflex® MB y 64 % de Eastman 168^{MR}, sin embargo ligeramente más malo que el comportamiento de exudación de los plastificantes Eastman 168^{MR} y Palatinol® N puros.

35

REIVINDICACIONES

1. Composición plastificante, que contiene

a) Uno o varios compuesto(s) de la fórmula general (I),



5

en la que

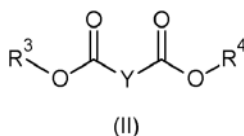
X representa un grupo alquileo C₂-C₈ no ramificado o un grupo alquileo C₆-C₈ ramificado o un grupo alquenileno C₂-C₈ no ramificado o ramificado, que contiene al menos un enlace doble, y

10 R¹ y R² son elegidos, independientemente uno de otro, de entre cicloalquilo C₅-C₇, en los que los radicales cicloalquilo son, independientemente uno de otro, no sustituidos o sustituidos con por lo menos un radical alquilo C₁-C₁₀,

y

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

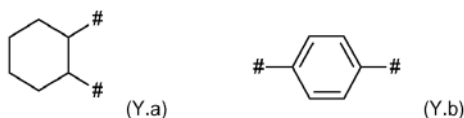
15



en la que

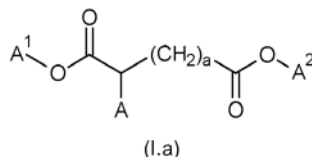
R³ y R⁴ son elegidos, independientemente uno de otro, entre radicales alquilo C₄-C₁₂ ramificados y no ramificados,

20 Y es elegido de entre los grupos de las fórmulas (Y.a) y (Y.b)



en las que # representan los respectivos puntos de unión a los grupos éster,

teniendo como condición que la composición plastificante no contiene compuestos de la fórmula (I.a)



25

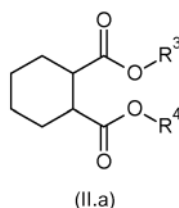
en la que

A representa metilo o etilo,

30 A¹ y A² son elegidos, independientemente uno de otro, de entre radicales cicloalquilo C₅-C₇ ramificados y no ramificados, que son no sustituidos o están sustituidos con al menos un radical alquilo C₁-C₁₀,

a es 1 o 2.

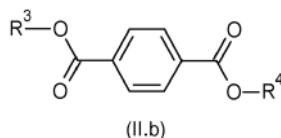
2. Composición plastificante de acuerdo con la reivindicación 1, en la que como compuesto de la fórmula general (II) se usa un compuesto de la fórmula general (II.a),



5 en la que
 R^3 y R^4 son elegidos, independientemente uno de otro, de entre radicales alquilo C_4 - C_{12} ramificados y no ramificados
 y en la que preferiblemente

10 R^3 y R^4 son elegidos, independientemente uno de otro, de entre radicales alquilo C_7 - C_{12} ramificados y no ramificados.

3. Composición plastificante de acuerdo con la reivindicación 1, en la que como compuesto de la fórmula general (II) se usa un compuesto de la fórmula general (II.b),



15 en la que
 R^3 y R^4 son elegidos, independientemente uno de otro, de entre radicales alquilo C_4 - C_{12} ramificados y no ramificados.

20 4. Composición plastificante de acuerdo con una de las reivindicaciones precedentes, en la que en los compuestos de la fórmula general (I), X representa un grupo alquileno C_2 - C_5 no ramificado.

5. Composición plastificante de acuerdo con una de las reivindicaciones precedentes, en la que en los compuestos de la fórmula general (I), R^1 y R^2 representan, independientemente uno de otro, ciclopentilo, ciclohexilo o cicloheptilo.

25 6. Composición plastificante de acuerdo con una de las reivindicaciones precedentes, en la que en los compuestos de la fórmula general (I), R^1 y R^2 representan ambos ciclohexilo.

7. Composición plastificante de acuerdo con una de las reivindicaciones precedentes, en la que en los compuestos de la fórmula general (II), R^3 y R^4 representan ambos 2-etilhexilo, ambos representan isononilo o ambos representan 2-propilheptilo.

30 8. Composición plastificante de acuerdo con una de las reivindicaciones precedentes, en la que la composición plastificante contiene otro plastificante diferente de los compuestos (I), (I.a), y (II), que es elegido de entre dialquilésteres de ácido ftálico, alquilalquilésteres de ácido ftálico, trialquilésteres de ácido trimelítico, ésteres de ácidos 1,2-ciclohexanodicarboxílicos diferentes de los compuestos (II), dialquilésteres de diácido tereftálico diferentes de los compuestos (II), alquilésteres de ácidos 1,3- y 1,4-ciclohexanodicarboxílicos, alquilésteres de ácido benzoico, ésteres de ácido dibenzoico de glicoles, ésteres de ácido hidroxibenzoico, ésteres de ácidos monocarboxílicos saturados, ésteres de ácidos dicarboxílicos saturados e insaturados diferentes de los compuestos (I) y (I.a), amidas y ésteres de ácidos sulfónicos aromáticos, ésteres de ácidos alquilsulfónicos, ésteres de glicerina, ésteres de isosorbida, ésteres de ácido fosfórico, triésteres de ácido cítrico, derivados de alquilpirrolidona, ésteres de ácidos 2,5-furanodicarboxílicos, ésteres de ácidos 2,5-tetrahidrofuranodicarboxílicos, aceites vegetales epoxidados, monoalquilésteres de ácidos grasos epoxidados, poliésteres de ácidos policarboxílicos alifáticos y/o aromáticos con alcoholes al menos divalentes.

35
40

9. Composición plastificante de acuerdo con una de las reivindicaciones precedentes, en la que el contenido de compuestos de la fórmula general (I) en la composición plastificante es de 1 a 70 % en peso.
10. Composición plastificante de acuerdo con una de las reivindicaciones precedentes, en la que el contenido de compuestos de la fórmula general (II) en la composición plastificante es de 30 a 99 % en peso.
- 5 11. Composición plastificante de acuerdo con una de las reivindicaciones precedentes, en la que la relación en peso entre compuestos de la fórmula general (I) y compuestos de la fórmula general (II) está en el intervalo de 1:100 a 2:1.
12. Masas para moldeo, que contienen al menos un polímero y una composición plastificante como se define en una de las reivindicaciones 1 a 11.
- 10 13. Masas para moldeo de acuerdo con la reivindicación 12, en la que el polímero es un polímero termoplástico, que es elegido de entre
- homo- o copolímeros, que contienen al menos un monómero en forma de copolímero, que es elegido de entre monoolefinas C₂-C₁₀, 1,3-butadieno, 2-cloro-1,3-butadieno, vinilalcohol y sus alquil C₂-C₁₀ ésteres, cloruro de vinilo, cloruro de vinilideno, fluoruro de vinilideno, tetrafluoretileno, glicidilacrilato, glicidilmetacrilato, acrilatos y metacrilatos de alcoholes C₁-C₁₀, compuestos vinilaromáticos, acrilonitrilo, metacrilonitrilo, anhídrido maleico y ácidos mono- y dicarboxílicos con insaturación etilénica α, β ;
 - homo- y copolímeros de vinilacetales;
 - ésteres de polivinilo;
 - policarbonatos;
 - 20 - poliésteres;
 - poliéteres;
 - polietercetonas;
 - poliuretanos termoplásticos;
 - polisulfuros;
 - 25 - polisulfonas;
 - polietersulfonas;
 - alquilésteres de celulosa;
- y mezclas de ellos.
- 30 14. Masas para moldeo de acuerdo con la reivindicación 13, en las que el polímero termoplástico es elegido de entre cloruro de polivinilo (PVC), polivinilbutiral (PVB), homo- y copolímeros de vinilacetato, homo- y copolímeros de estireno, poliácrilatos, poliuretanos termoplásticos o polisulfuros.
15. Masas para moldeo de acuerdo con una de las reivindicaciones 13 o 14, en la que el polímero termoplástico es cloruro de polivinilo (PVC).
- 35 16. Masas para moldeo de acuerdo con la reivindicación 15, en la que el contenido de la composición plastificante en las masas para moldeo es de 5,0 a 300 phr.
17. Masas para moldeo de acuerdo con una de las reivindicaciones 12 a 14, que contienen al menos un polímero termoplástico diferente de cloruro de polivinilo, en la que el contenido de la composición plastificante en las masas para moldeo es de 0,5 a 300 phr.
- 40 18. Masas para moldeo de acuerdo con la reivindicación 12, en las que el polímero es un elastómero, elegido preferiblemente de entre cauchos naturales, cauchos sintéticos y mezclas de ellos.
19. Masas para moldeo de acuerdo con la reivindicación 18, en las que el contenido de la composición plastificante en las masas para moldeo es de 1,0 a 60 phr.
20. Composición de plastisol que contiene una composición plastificante como se define en una de las reivindicaciones 1 a 11.

21. Uso de una composición plastificante, como se define en una de las reivindicaciones 1 a 11, como plastificante para polímeros termoplásticos y elastómeros.
22. Uso de una composición plastificante, como se define en una de las reivindicaciones 1 a 11, como plastificante en un plastisol.
- 5 23. Uso de una masa para moldeo, como se define en una de las reivindicaciones 12 a 19, para la fabricación de artículos moldeados y láminas, como por ejemplo carcasas para aparatos electrónicos, carcasas para computador, herramientas, tuberías, cables, mangueras, coberturas para alambre, perfiles de ventana, perfiles plásticos para bandas de transporte, componentes para la construcción de automóviles, llantas, muebles, espumas para cojines y colchones, lonas, sellamientos, láminas para unión, láminas autoadhesivas, películas para laminación, lonas para
10 carpas, membranas para techos, discos para grabación, cuero artificial, contenedores para empaques, láminas para cinta adhesiva o recubrimientos.
24. Uso de una masa para moldeo, como se define en una de las reivindicaciones 12 a 19, para la fabricación de artículos moldeados y láminas que entran en contacto directo con humanos o alimentos.
- 15 25. Uso como se define en la reivindicación 24, en el que los artículos moldeados y láminas que entran en contacto directo con humanos o alimentos son productos para la medicina, productos de higiene, empaques para alimentos, productos para espacios interiores, juguetes y artículos para el cuidado de niños, productos para el deporte y tiempo libre, vestuario o fibras para tejidos.

Figura 1

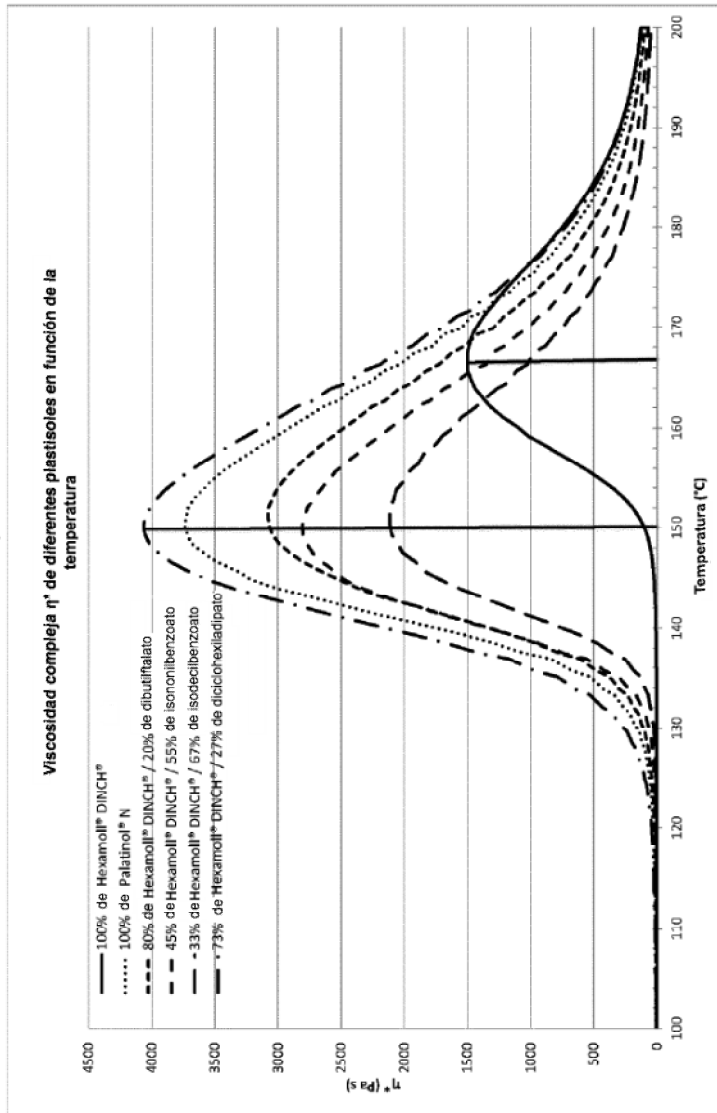


Figura 2

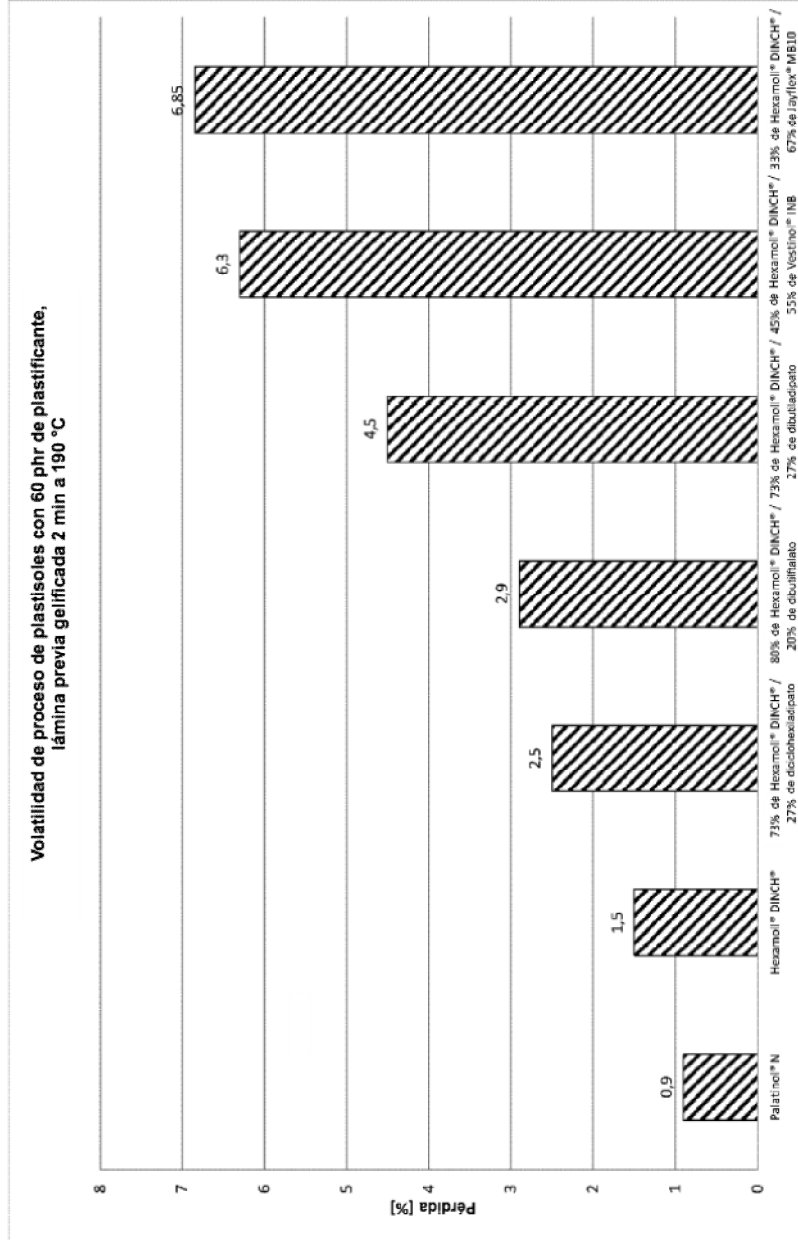


Figura 3

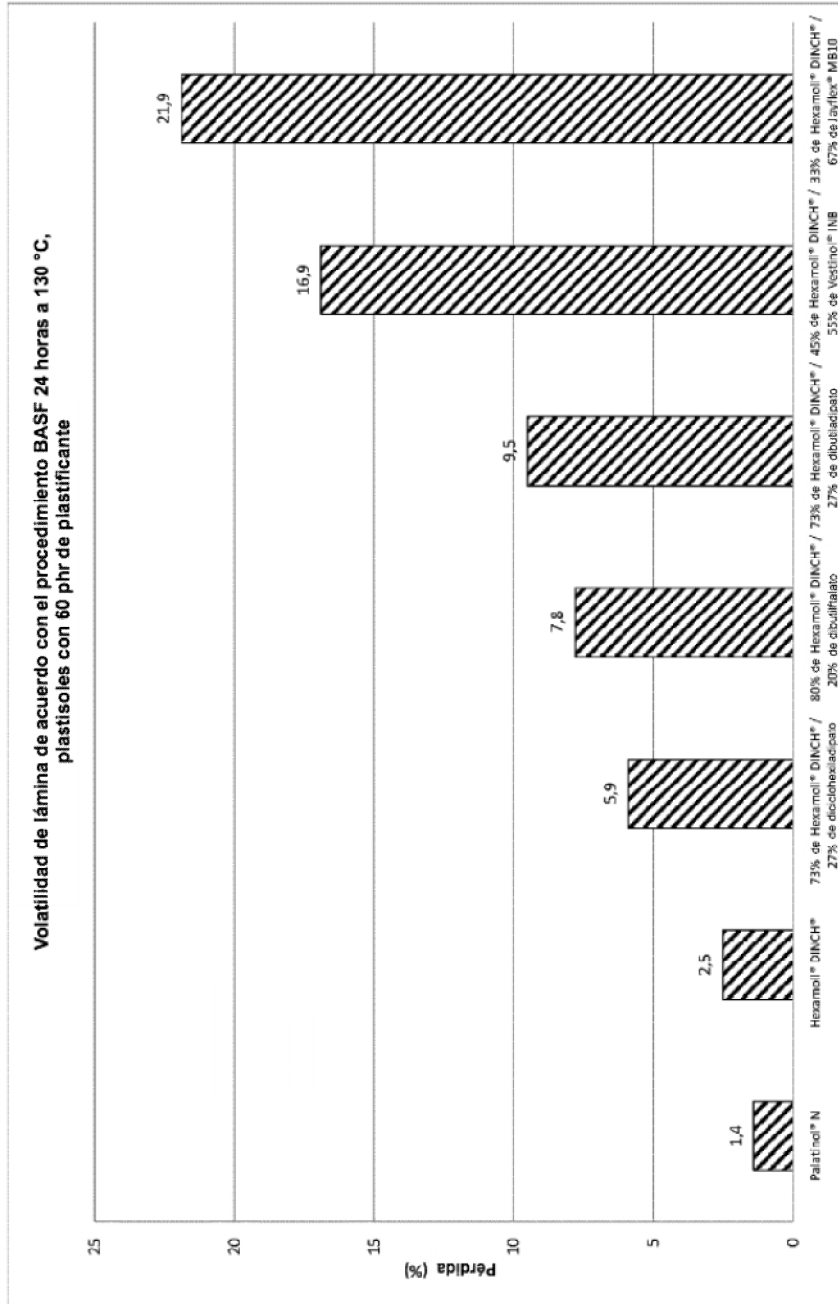


Figura 4

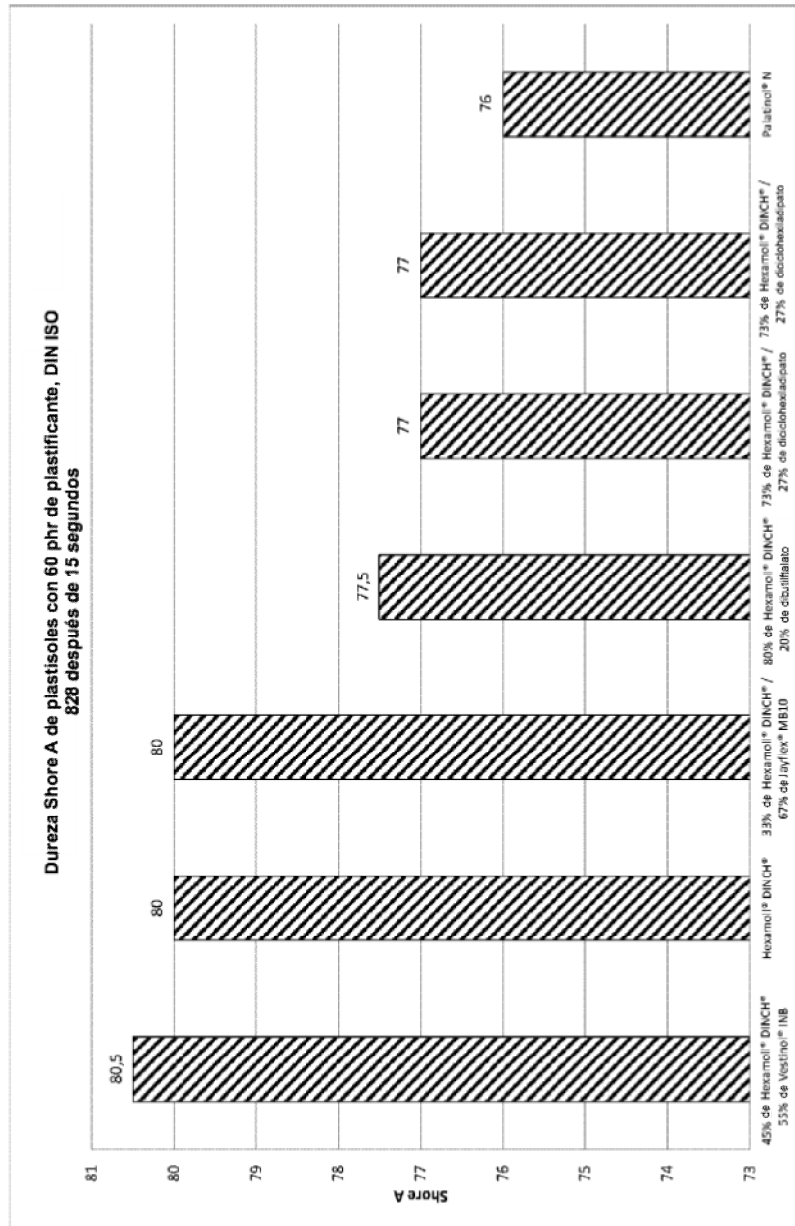


Figura 5

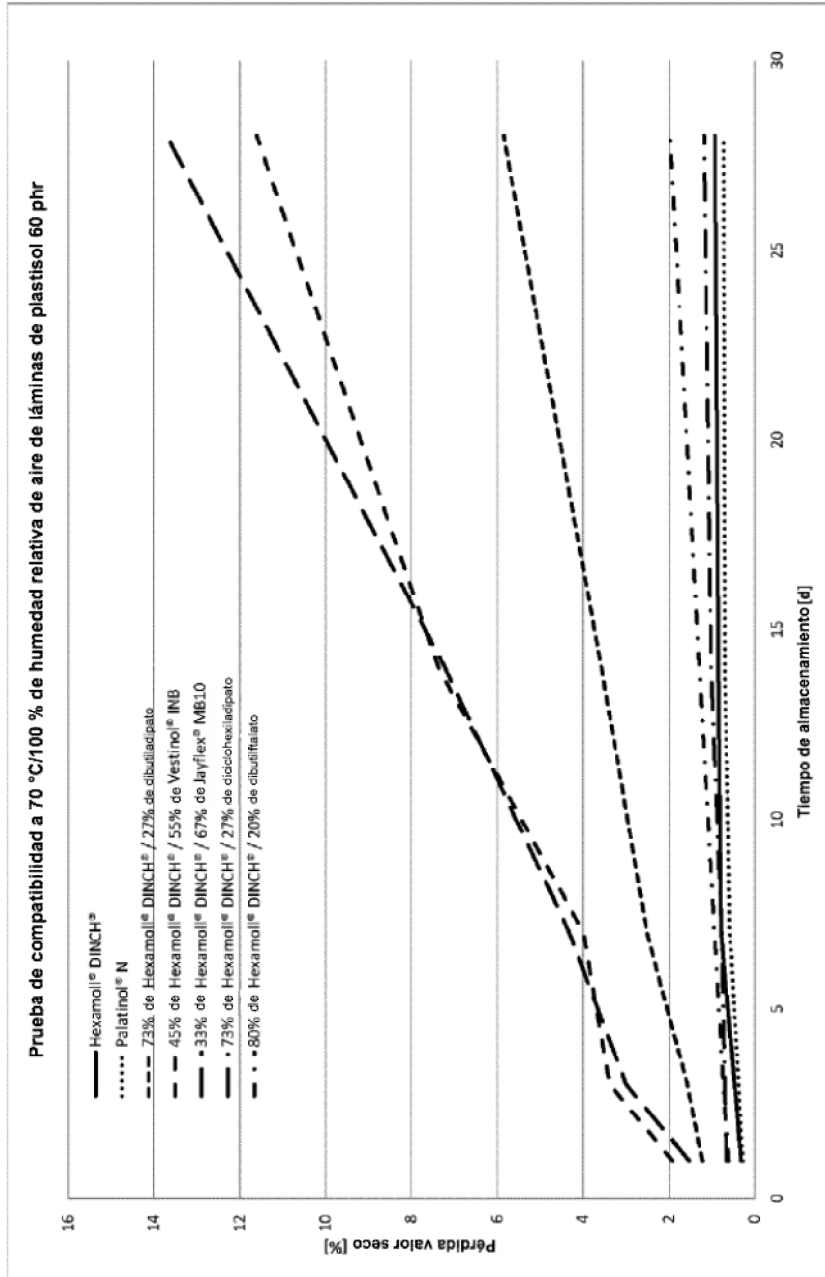


Figura 6

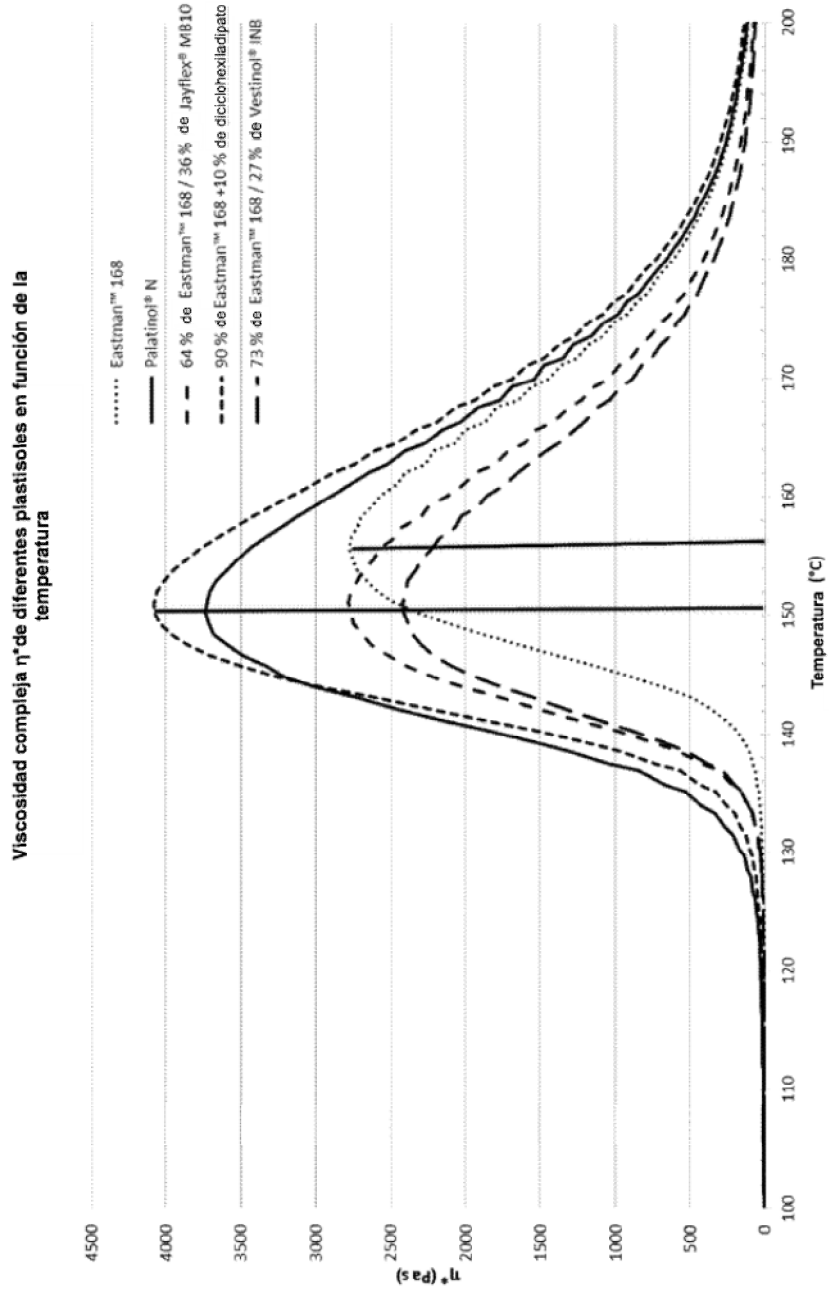


Figura 7

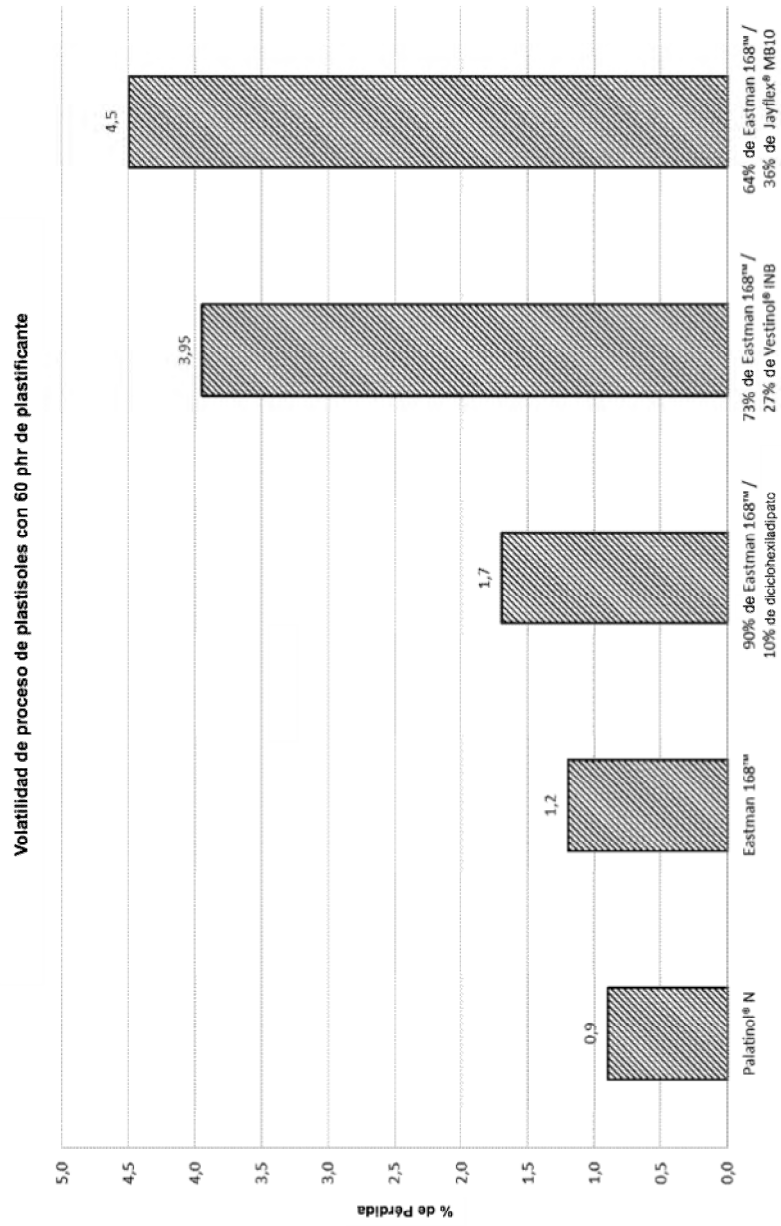


Fig. 8

Volatilidad de lámina de acuerdo con el procedimiento BASF 24
horas a 130 °C, plastisoles con 60 phr de plastificante

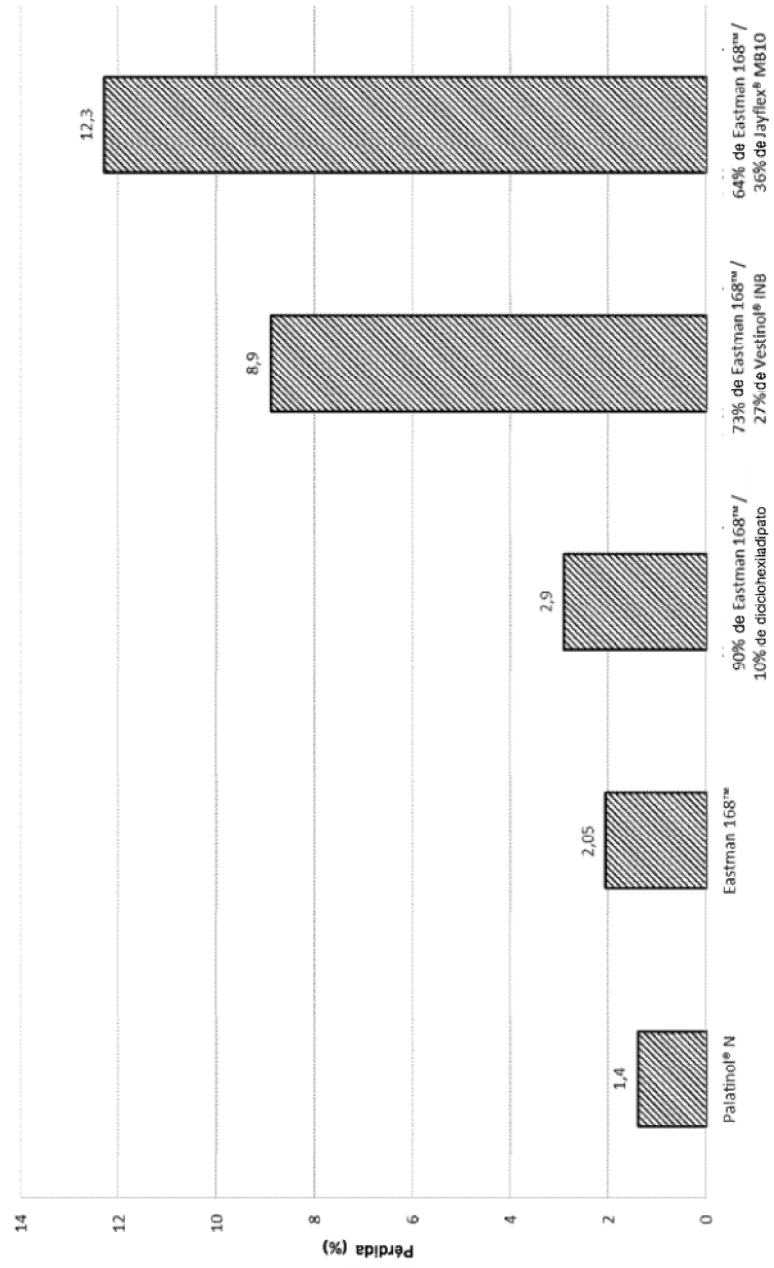


Fig. 9

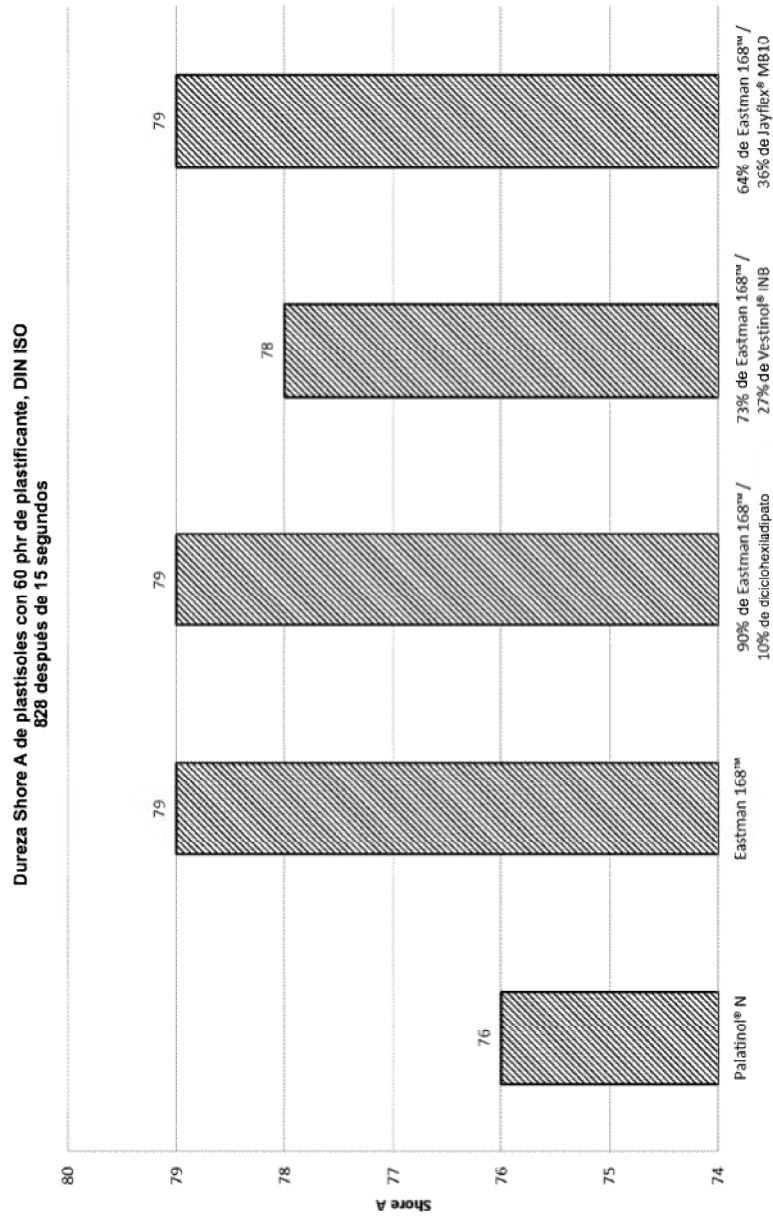


Fig. 10

