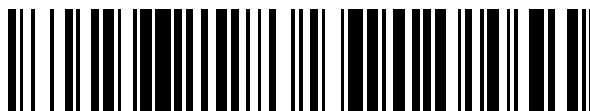


19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 772 711**

51 Int. Cl.:

**C08L 27/06** (2006.01)

**C08K 5/00** (2006.01)

**C08K 5/11** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **29.09.2016 PCT/EP2016/073234**

87 Fecha y número de publicación internacional: **06.04.2017 WO17055431**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **29.09.2016 E 16775671 (7)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **13.11.2019 EP 3356459**

54 Título: **Composición de plastificante que contiene ésteres de ácido dicarboxílico poliméricos y diésteres de ácido dicarboxílico**

30 Prioridad:

**30.09.2015 EP 15187720**

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

**08.07.2020**

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

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

74 Agente/Representante:

**CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel**

ES 2 772 711 T3

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

## DESCRIPCIÓN

Composición de plastificante que contiene ésteres de ácido dicarboxílico poliméricos y diésteres de ácido dicarboxílico

## ANTECEDENTES DE LA INVENCION

5 La presente invención se refiere a una composición de plastificante que contiene al menos un éster de ácido dicarboxílico polimérico y al menos un diéster de ácido dicarboxílico, a masas moldeables que contienen un polímero termoplástico o un elastómero y una composición de plastificante de este tipo y al uso de estas composiciones de plastificante y masas moldeables.

## ESTADO DE LA TÉCNICA

10 Para conseguir propiedades de procesamiento o bien de aplicación deseadas se añaden a una pluralidad de plásticos los denominados plastificantes, para hacer que éstos sean más blandos, más flexibles y/o más expandibles. En general sirve el uso de plastificantes para desplazar el intervalo termoplástico de plásticos hacia temperaturas más bajas, para obtener en el intervalo de bajas temperaturas de procesamiento y uso las propiedades elásticas deseadas.

15 El poli(cloruro de vinilo) (PVC) pertenece generalmente a los plásticos preparados cuantitativamente. Debido a su variada aplicabilidad se encuentra actualmente en una pluralidad de productos de la vida cotidiana. Al PVC se le da, por tanto, una importancia económica muy grande. PVC es originariamente un plástico duro y frágil de hasta aprox. 80 °C, que se usa mediante adición de estabilizadores térmicos y otros aditivos como PVC duro (PVC-U). Sólo mediante la adición de plastificantes adecuados se logra PVC blando (PVC-P), que puede usarse para muchos fines de aplicación para los que es inadecuado PVC duro.

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

Si una sustancia es adecuada para la aplicación como plastificante para un determinado polímero, depende en gran parte de las propiedades del polímero que va a plastificarse. Se desean por regla general plastificantes que presentan una alta compatibilidad con el polímero que va a plastificarse, que confieran a éste buenas propiedades termoplásticas y tengan sólo una baja tendencia a la evaporación y/o exudación (alta permanencia).

25 En el mercado puede obtenerse una pluralidad de distintos compuestos para la plastificación de PVC y otros plásticos. Debido a su buena compatibilidad con el PVC y sus propiedades de aplicación técnica ventajosas se han usado en el pasado con frecuencia diésteres de ácido ftálico con alcoholes de distinta estructura química como plastificantes, tales como, por ejemplo, ftalato de dietilhexilo (DEHP), ftalato de diisononilo (DINP) y ftalato de diisodécilo (DIDP).

30 Existe la necesidad de sustituir al menos algunos de los plastificantes de ftalato mencionados anteriormente, dado que éstos se encuentran bajo sospecha de ser perjudiciales para la salud. Esto se aplica especialmente para sectores de aplicación sensibles tales como juguetes para niños, envases de alimentos o artículos médicos.

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

35 Una clase de plastificantes conocida por el estado de la técnica, que puede usarse como alternativa los ftalatos, se basa en ácidos ciclohexanopolicarboxílicos, tal como se han descrito en el documento WO 99/32427. A diferencia de sus análogos aromáticos no hidrogenados son estos compuestos inocuos desde el punto de vista toxicológico y pueden usarse también en sectores de aplicación sensibles.

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

40 Otra clase de plastificantes conocida por el estado de la técnica, que puede usarse como alternativa a los ftalatos, son ésteres de ácido tereftálico, tal como se han descrito, por ejemplo, en el documento WO 2009/095126.

45 Además se usan también ésteres del ácido adípico como plastificantes, en particular también para poli(cloruro de vinilo). Los representantes más importantes son ésteres de ácido adípico con alcoholes C<sub>8</sub>, C<sub>9</sub> y C<sub>10</sub>, por ejemplo, adipato de di-(2-etilhexilo), adipatos de diisononilo y adipatos de diisodécilo, que se usan sobre todo en láminas, perfiles, cuero sintético, cables y conductos a base de PVC blando, cuando los productos deben usarse a temperaturas bajas. En el documento DE 2009505 se describen por ejemplo ésteres bis-isononílicos del ácido adípico, que se obtienen mediante esterificación de ácidos adípicos con isononoles, que se prepararon a partir de 2-etilhexeno tras la oxosíntesis mediante reacción con monóxido de carbono y agua y, dado el caso, hidrogenación posterior. Los ésteres bis-isononílicos del ácido adípico descritos serán adecuados como plastificantes para poli(cloruro de vinilo) y se caracterizan por baja volatilidad, baja viscosidad y buena resistencia al frío de las masas de poli(cloruro de vinilo) plastificadas con ello. En el documento US 4623748 se describen adipatos de dialquilo, que se preparan mediante reacción de oligómeros de propileno o de butileno por el proceso Dimersol en presencia de haluros/óxidos de tántalo(V) soportados como catalizadores, reacción de las olefinas C<sub>8</sub>, C<sub>9</sub> o bien C<sub>12</sub> obtenidas para dar alcoholes C<sub>9</sub>, C<sub>10</sub> o bien C<sub>13</sub> y esterificación de estos alcoholes con ácido adípico. Estos adipatos de dialquilo se caracterizarán por altos puntos

de inflamación y serán adecuados para su uso como lubricantes. El documento EP 1171413 describe mezclas de diésteres de ácido adípico con nonanoles isoméricos, que serán adecuados como plastificantes para poli(cloruro de vinilo) y se caracterizarán en particular por propiedades elásticas en frío muy buenas de las masas de poli(cloruro de vinilo) plastificados con éstos.

5 Además de los plastificantes monoméricos se usan igualmente distintos poliésteres como plastificantes. Los plastificantes de poliéster se preparan en general mediante esterificación de alcoholes polihidroxiados, por ejemplo 1,2-etanodiol, 1,2-propanodiol, 1,3-propanodiol, 1,3-butanodiol, 1,4-butanodiol, 1,5-pentanodiol o 1,6-hexanodiol, con un ácido policarboxílico, tal como ácido succínico, ácido glutárico, ácido adípico, ácido pimélico, ácido subérico, ácido sebácico, ácido azelaico o ácido ftálico. Opcionalmente pueden completarse los grupos alcohol terminales (en síntesis con exceso de alcohol) con ácidos monocarboxílicos, por ejemplo ácido acético, o bien grupos ácido terminales (en síntesis con exceso de ácido) con alcoholes monohidroxiados, tales como 2-etilhexanol, isononanol, 2-propilheptanol o isodecanol. Los plastificantes de poliéster se usan sobre todo en la fabricación de láminas, revestimientos, perfiles, revestimientos de suelo y cables a base de PVC blando, cuando se exigen requerimientos elevados de la estabilidad en la extracción, sobre todo frente a benzina, aceites y grasas, la estabilidad frente a UV y la volatilidad del plastificante.

15 El documento US 5281647 describe un procedimiento para la fabricación de plastificantes de poliéster, en el que se hacen reaccionar ácidos dicarboxílicos, tales como ácido sebácico, ácido glutárico, ácido azelaico y/o ácido adípico con dioles estéricamente muy impedidos y bajas cantidades de dioles lineales para dar poliésteres y a continuación se esterifican los grupos terminales ácidos de los poliésteres con otro alcohol, así como su uso para la plastificación de caucho y PVC. De manera concreta se describe la preparación de un plastificante de poliéster a base de ácido adípico, trimetilpentanodiol y propilenglicol, esterificándose los grupos ácido terminales con 2-etilhexanol. Estos poliésteres serán adecuados como plastificantes para PVC y caucho y se caracterizarán por una alta estabilidad en la extracción frente a aceites y agua jabonosa.

20 El documento RO 104737 describe plastificantes de poliéster a base de ácido adípico y propilenglicol, cuyos grupos ácido terminales se han esterificado con 2-etilhexanol. Los poliésteres serán adecuados como plastificantes para PVC y se caracterizarán en particular por una buena estabilidad en almacenamiento.

25 El documento EP 1113034 describe plastificantes de poliéster, que pueden obtenerse mediante reacción de ácidos dicarboxílicos alifáticos, alcohol neopentílico, al menos otro diol y nonanoles isoméricos, un procedimiento para su preparación y su uso como plastificante. Los poliésteres se caracterizarán sobre todo por una baja tendencia a la migración, en particular frente a copolímeros de acrilonitrilo-butadieno-estireno, poliestireno y poli(metacrilato de metilo).

30 Para el ajuste de las propiedades de plastificante deseadas se conoce también usar mezclas de plastificantes, por ejemplo, al menos un plastificante que confiere buenas propiedades termoplásticas, sin embargo, no gelifica tan bien, en combinación con al menos un plastificante que confiere buenas propiedades de gelificación.

35 El documento WO 03/029339 da a conocer composiciones de PVC que contienen ésteres de ácido ciclohexanopolicarboxílico así como mezclas de ésteres de ácido ciclohexanopolicarboxílico con otros plastificantes. Otros plastificantes adecuados son plastificantes de éster no poliméricos, tales como ésteres de ácido tereftálico, ésteres de ácido ftálico, ésteres de ácido isoftálico y ésteres de ácido adípico. Además, se dan a conocer composiciones de PVC, que contienen mezclas de ésteres de ácido ciclohexanopolicarboxílicos con distintos plastificantes de gelificación rápida. Como plastificantes de gelificación rápida adecuados se mencionan en particular distintos benzoatos, ésteres de ácido sulfónico aromáticos, citratos, así como fosfatos. Los plastificantes de poliéster se mencionan únicamente en el contexto de una enumeración muy global sin que se concrete en el documento de patente de cualquier manera.

40 Un inconveniente esencial de la mayoría de los plastificantes o bien composiciones de plastificante descritos anteriormente, que se tienen en cuenta desde el punto de vista toxicológico como alternativa a ftalatos, consiste sin embargo en que éstos no tienen compatibilidad suficientemente buena con plásticos, en particular con PVC, es decir éstos exudan en alcance considerable durante el uso y por consiguiente conducen a una pérdida parcial de las propiedades elásticas de los plásticos plastificados preparados usando estos plastificantes. Esto se aplica sobre todo para los plastificantes de poliéster, cuyo uso es indispensable para muchas aplicaciones en las que se exigen requerimientos elevados de la estabilidad en la extracción, sobre todo frente a bencina, aceites y grasas, la estabilidad frente a UV y la volatilidad del plastificante.

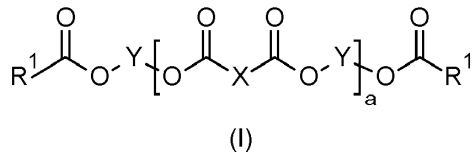
45 La presente invención se basa en el objetivo de facilitar una composición de plastificante inocua desde el punto de vista toxicológico, que contiene al menos un plastificante de poliéster para polímeros termoplásticos y elastómeros, que presente una alta compatibilidad con el polímero que va a plastificarse y debido a ello no tienda en absoluto o sólo en bajo alcance durante el uso a la exudación, de manera que las propiedades elásticas de los plásticos plastificados preparados usando estos plastificantes permanezcan también durante espacios de tiempo más largos.

55

SUMARIO DE LA INVENCION

Este objetivo se soluciona de manera sorprendente mediante una composicion de plastificante que contiene

a) uno o varios compuestos de formula general (I),



5 en la que

X en cada caso representa un grupo alquileo C<sub>2</sub>-C<sub>8</sub> no ramificado o ramificado o un grupo alquenileno C<sub>2</sub>-C<sub>8</sub> no ramificado o ramificado, que contiene al menos un doble enlace,

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

10 a representa un numero entero de 1 a 100 y

R<sup>1</sup> se seleccionan independientemente entre si entre restos alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub> no ramificados o ramificados,

en la que los grupos Y contenidos en los compuestos (I) pueden ser iguales o distintos uno de otro y

en la que para el caso de que los compuestos (I) contengan mas de un grupo X, estos pueden ser iguales o distintos uno de otro,

15 y

b) uno o varios compuestos de formula general (II),



en la que

20 Z representa un grupo alquileo C<sub>2</sub>-C<sub>8</sub> no ramificado o ramificado o un grupo alquenileno C<sub>2</sub>-C<sub>8</sub> no ramificado o ramificado, que contiene al menos un doble enlace y

R<sup>2</sup> y R<sup>3</sup> se seleccionan independientemente entre si entre restos alquilo C<sub>4</sub>-C<sub>12</sub> no ramificados y ramificados.

Otro objeto de la invencion son masas moldeables que contienen al menos un polimero termoplastico o elastomero y una composicion de plastificante, tal como se ha definido anteriormente y tal como se define a continuacion.

25 Otro objeto de la invencion es el uso de una composicion de plastificante, tal como se ha definido anteriormente y tal como se define a continuacion, como plastificante para polimeros termoplasticos, en particular poli(cloruro de vinilo) (PVC) y elastomeros.

Otro objeto de la invencion es el uso de estas masas moldeables para la fabricacion de cuerpos moldeados y laminas.

DESCRIPCION DE LA INVENCION

Las composiciones de plastificante de acuerdo con la invencion presentan al menos una de las siguientes ventajas:

- 30 - Las composiciones de plastificante de acuerdo con la invencion se caracterizan por una alta compatibilidad con los polimeros que van a plastificarse, en particular PVC.
- Las composiciones de plastificante de acuerdo con la invencion no tienden en absoluto o solo en bajo alcance a la exudacion durante el uso de los productos finales. Debido a ello se conservan las propiedades elasticas de los plasticos plastificados preparados usando estas composiciones de plastificante tambien durante espacios de tiempo mas largos.
- 35 - Las composiciones de plastificante de acuerdo con la invencion son ventajosamente adecuadas para la obtencion de una pluralidad de las mas diversas y complejas propiedades de procesamiento y de aplicacion de plasticos.
- Las composiciones de plastificante de acuerdo con la invencion son adecuadas para su uso para la fabricacion de cuerpos moldeados y laminas para sectores de aplicacion sensibles, tales como productos medicos, envases de alimentos, productos para el sector de espacios interiores, por ejemplo, de viviendas y vehiculos, juguetes, articulos para el cuidado de ninos, etc.
- 40 - Para la fabricacion de los compuestos (II) contenidos en las composiciones de plastificante de acuerdo con la invencion pueden usarse productos de partida facilmente accesibles.
- Los procedimientos para la fabricacion de los compuestos (I) usados de acuerdo con la invencion son sencillos y eficaces. Los compuestos pueden facilitarse por tanto sin problemas a escala tecnica.
- 45

En el contexto de la presente invencion se refiere la expresion "alquileo C<sub>2</sub>-C<sub>12</sub>" a restos de hidrocarburo divalentes con 2 a 12 atomos de carbono. Los restos de hidrocarburo divalentes pueden estar no ramificados o ramificados. A esto pertenecen por ejemplo 1,2-etileno, 1,2-propileno, 1,3-propileno, 1,3-butileno, 1,4-butileno, 2-metil-1,3-propileno, 1,1-

5 dimetil-1,2-etileno, 1,4-pentileno, 1,5-pentileno, 2-metil-1,4-butileno, 2,2-dimetil-1,3-propileno, 1,6-hexileno, 2-metil-1,5-pentileno, 3-metil-1,5-pentileno, 2,3-dimetil-1,4-butileno, 1,7-heptileno, 2-metil-1,6-hexileno, 3-metil-1,6-hexileno, 2-etil-1,5-pentileno, 3-etil-1,5-pentileno, 2,3-dimetil-1,5-pentileno, 2,4-dimetil-1,5-pentileno, 1,8-octileno, 2-metil-1,7-heptileno, 3-metil-1,7-heptileno, 4-metil-1,7-heptileno, 2-etil-1,6-hexileno, 3-etil-1,6-hexileno, 2,3-dimetil-1,6-hexileno, 2,4-dimetil-1,6-hexileno, 1,9-nonileno, 2-metil-1,8-octileno, 3-metil-1,8-octileno, 4-metil-1,8-octileno, 2-etil-1,7-heptileno, 3-etil-1,7-heptileno, 1,10-decileno, 2-metil-1,9-nonileno, 3-metil-1,9-nonileno, 4-metil-1,9-nonileno, 5-metil-1,9-nonileno, 1,11-undecileno, 2-metil-1,10-decileno, 3-metil-1,10-decileno, 5-metil-1,10-decileno, 1,12-dodecileno y similares.

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

10 Preferentemente se trata en el caso de "alquileno C<sub>2</sub>-C<sub>12</sub>" de grupos alquileno C<sub>2</sub>-C<sub>8</sub> ramificados o no ramificados, de manera especialmente preferente de grupos alquileno C<sub>2</sub>-C<sub>5</sub> ramificados o no ramificados, de manera muy especialmente preferente de grupos alquileno C<sub>3</sub>-C<sub>5</sub> ramificados o no ramificados y en particular de 1,2-propileno, 1,3-propileno, 1,4-butileno y 2,2-dimetil-1,3-propileno.

15 Preferentemente se trata en el caso de "alquileno C<sub>2</sub>-C<sub>8</sub>" de grupos alquileno C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub> ramificados o no ramificados, de manera especialmente preferente de grupos alquileno C<sub>2</sub>-C<sub>5</sub> ramificados o no ramificados, en particular de 1,3-propileno y 1,4-butileno.

20 En el contexto de la presente invención se refiere la expresión "alquilenileno C<sub>2</sub>-C<sub>12</sub>" a restos de hidrocarburo divalentes con 2 a 12 átomos de carbono, que pueden estar no ramificados o ramificados, presentando la cadena principal al menos un doble enlace, por ejemplo 1, 2 o 3 dobles enlaces. A esto pertenecen por ejemplo etenileno, propenileno, 1-metil-etenileno, 1-butenileno, 2-butenileno, 1-metilpropenileno, 2-metilpropenileno, 1-pentenileno, 2-pentenileno, 1-metil-1-butenileno, 1-metil-2-butenileno, 1-hexenileno, 2-hexenileno, 3-hexenileno, 1-metil-1-pentenileno, 1-metil-2-pentenileno, 1-metil-3-pentenileno, 1,4-dimetil-1-butenileno, 1,4-dimetil-2-butenileno, 1-heptenileno, 2-heptenileno, 3-heptenileno, 1-octenileno, 2-octenileno, 3-octenileno, nonenileno, decenileno, undecenileno, dodecenileno y similares.

25 Los dobles enlaces en los grupos alquilenileno pueden encontrarse independientemente entre sí en la configuración E como también en la configuración Z o como mezcla de las dos configuraciones.

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

30 De manera especialmente preferente se trata en el caso del grupo alquilenileno C<sub>2</sub>-C<sub>12</sub> de grupos alquilenileno C<sub>2</sub>-C<sub>8</sub> ramificados y no ramificados con un doble enlace, en particular de grupos alquilenileno C<sub>2</sub>-C<sub>5</sub> ramificados y no ramificados con un doble enlace.

De manera especialmente preferente se trata en el caso del grupo alquilenileno C<sub>2</sub>-C<sub>8</sub> de grupos alquilenileno C<sub>2</sub>-C<sub>8</sub> ramificados y no ramificados con un doble enlace, de manera muy especialmente preferente de grupos alquilenileno C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub> ramificados y no ramificados con un doble enlace, en particular de grupos alquilenileno C<sub>2</sub>-C<sub>5</sub> ramificados y no ramificados con un doble enlace.

35 En el contexto de la presente invención se refiere la expresión "alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>" a grupos alquilo no ramificados o ramificados con 1 a 12 átomos de carbono. A esto pertenecen, por ejemplo, metilo, etilo, n-propilo, isopropilo, n-butilo, isobutilo, sec-butilo, terc-butilo, n-pentilo, 2-pentilo, 2-metilbutilo, 3-metilbutilo, 1,2-dimetilpropilo, 1,1-dimetilpropilo, 2,2-dimetilpropilo, 1-etilpropilo, n-hexilo, 1-metilpentilo, 2-metilpentilo, 1-etilbutilo, 2-etilbutilo, n-heptilo, 1-metilhexilo, 2-metilhexilo, 1-etilpentilo, 2-etilpentilo, 1-propilbutilo, 1-etil-2-metilpropilo, n-octilo, isooctilo, 2-etilhexilo, n-nonilo, isononilo, 2-propilhexilo, n-decilo, isodecilo, 2-propilheptilo, n-undecilo, isoundecilo, n-dodecilo, isododecilo y similares.

40 La expresión "alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>" incluye en su definición también las expresiones "alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>" y "alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>" así como "alquilo C<sub>4</sub>-C<sub>12</sub>", "alquilo C<sub>7</sub>-C<sub>12</sub>" y "alquilo C<sub>8</sub>-C<sub>10</sub>".

Preferentemente se trata en el caso de "alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>" de grupos alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub> ramificados o no ramificados, en particular de grupo alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub> ramificados o no ramificados.

45 Preferentemente se trata en el caso de "alquilo C<sub>4</sub>-C<sub>12</sub>" de grupos alquilo C<sub>7</sub>-C<sub>12</sub> ramificados o no ramificados, en particular de grupos alquilo C<sub>8</sub>-C<sub>10</sub> ramificados o no ramificados.

Siempre que no se indique lo contrario se refieren las normas de medición y parámetros estándar a la respectiva norma DIN, ISO, IUPAC o la bibliografía en el momento de la fecha de presentación.

50 Siempre que no se indique lo contrario, la abreviatura "ph" representa "partes en peso" por 100 partes en peso de polímero".

#### Compuestos de fórmula general (I)

Preferentemente, X en la fórmula general (I) representa independientemente entre sí un grupo alquileno C<sub>2</sub>-C<sub>8</sub> no ramificado o ramificado, de manera especialmente preferente representa un grupo alquileno C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub> no ramificado o

ramificado. En particular, X en la fórmula general (I) representa independientemente entre sí un grupo alquileo C<sub>2</sub>-C<sub>5</sub> no ramificado, especialmente para 1,3-propileno y 1,4-butileno.

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

- 5 Preferentemente, Y en la fórmula general (I) representa un grupo alquileo C<sub>2</sub>-C<sub>12</sub> no ramificado o ramificado, de manera especialmente preferente representa un grupo alquileo C<sub>2</sub>-C<sub>8</sub> no ramificado o ramificado. En particular, Y en la fórmula general (I) representa un grupo alquileo C<sub>2</sub>-C<sub>5</sub> ramificado o no ramificado y especialmente representa 1,2-propileno, 1,3-propileno, 1,2-butileno, 1,3-butileno, 1,4-butileno y 2,2-dimetil-1,3-propileno.

- 10 En el caso de que los compuestos de fórmula general (I) contengan más de un grupo Y, son estos iguales en una primera variante preferente.

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

Preferentemente, a en los compuestos de fórmula general (I) representa un número entero de 1 a 70, de manera especialmente preferente representa un número entero de 2 a 50, en particular representa un número entero de 5 a 40.

- 15 Preferentemente, los restos R<sup>1</sup> en la fórmula general (I) independientemente entre sí representan metilo, etilo, n-propilo, isopropilo, n-butilo, isobutilo, n-pentilo, 2-pentilo, 2-metilbutilo, 3-metilbutilo, n-hexilo, 1-metilpentilo, 2-metilpentilo, 1-etilbutilo, 2-etilbutilo, n-heptilo, 1-metilhexilo, 2-metilhexilo, 1-etilpentilo, 2-etilpentilo, 1-propilbutilo, n-octilo, isooctilo, 2-etilhexilo, n-nonilo, isononilo, 2-propilhexilo, n-decilo, isodecilo o 2-propilheptilo. De manera especialmente preferente, los restos R<sup>1</sup> en la fórmula general (I) representan ambos metilo, ambos etilo, ambos n-propilo, ambos isopropilo, ambos n-butilo, ambos isobutilo o representan ambos n-pentilo.

- 20 En el caso de los compuestos de fórmula general (I) usados en las composiciones de plastificante de acuerdo con la invención se trata debido a sus caracteres poliméricos no de compuestos unitarios sino de mezclas de distintos compuestos. Por un lado, los compuestos (I) presentan distintas longitudes de cadena, es decir están caracterizados por una masa molar promedio. Por otro lado, pueden ser distintos uno de otro los dos restos R<sup>1</sup>, así como los grupos X e Y contenidos en las unidades de repetición. Además, puede tratarse en el caso de los restos R<sup>1</sup> de mezclas de isómeros, tal como se define a continuación.

- 25 Los plastificantes de poliéster de fórmula general (I) contenidos en las composiciones de plastificante de acuerdo con la invención presentan en general una masa molar promediada en peso en el intervalo de 500 a 15000 g/mol, preferentemente en el intervalo de 2000 a 10000 g/mol, de manera especialmente preferente en el intervalo de 3000 a 8000 g/mol. La masa molar promediada en peso se determina por regla general por medio de cromatografía de permeación en gel (CPG) en tetrahidrofurano frente a patrón de poliestireno.

- 30 La cromatografía de permeación en gel puede realizarse en un aparato habitual en el comercio, por ejemplo, GPC-System Infinity 1100 de la empresa Agilent Technologies. Tales sistemas de medición están constituidos habitualmente por bomba, calefacción de columna, columnas y un detector, por ejemplo, DRI Agilent 1200.

- 35 Como eluyente puede usarse THF, que fluye por ejemplo con una velocidad de flujo de 1 ml/min por una combinación de columnas de dos columnas calentadas hasta 35 °C. Las muestras disueltas en una concentración de 2 mg/ml en THF se filtran habitualmente antes de la inyección. La valoración de los valores de medición obtenidos se realiza habitualmente a través de una curva de calibración. Ésta puede obtenerse, por ejemplo, con patrones de poliestireno distribuidos de manera estrecha, que puede obtenerse por ejemplo de la empresa Polymer Laboratories con pesos moleculares de M = 162 a M = 50400.

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

- 45 Los plastificantes de poliéster de fórmula general (I) contenidos en las composiciones de plastificante de acuerdo con la invención tienen en general una viscosidad a 20 °C según la norma DIN EN ISO 3219 en el intervalo de 1000 a 20000 mPa\*s, preferentemente en el intervalo de 1500 a 15000 mPa\*s, de manera especialmente preferente en el intervalo de 2000 a 14000 mPa\*s. Para la determinación de la viscosidad dinámica según la norma DIN EN ISO 3219 se aplica una muestra del respectivo plastificante polimérico sobre el estator de la unidad de rotor-estator, que está constituida por una unidad de medición de cono-placa con 25 mm de diámetro, de un reómetro adecuado. La viscosidad dinámica se determina a continuación mediante una medición de rotación a 20 °C y 128 r/min.

- 50 Los plastificantes de poliéster de fórmula general (I) contenidos en las composiciones de plastificante de acuerdo con la invención tienen en general un índice de difracción nD<sub>20</sub> según la norma DIN 51423 en el intervalo de 1,450 a 1,485, preferentemente en el intervalo de 1,460 y 1,480, de manera especialmente preferente en el intervalo de 1,462 a 1,472.

Compuestos de fórmula general (II)

5 Preferentemente, en los compuestos de fórmula general (II), Z representa un grupo alquileo C<sub>2</sub>-C<sub>8</sub> no ramificado o un grupo alquilenilo C<sub>2</sub>-C<sub>8</sub> no ramificado, de manera especialmente preferente representa un grupo alquileo C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub> no ramificado o un grupo alquilenilo C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub> no ramificado con un doble enlace. En particular, Z en los compuestos de fórmula general (II) representa un grupo alquileo C<sub>2</sub>-C<sub>5</sub> no ramificado, especialmente representa 1,3-propileno y 1,4-butileno.

10 Preferentemente, en los compuestos de fórmula general (II), los restos R<sup>2</sup> y R<sup>3</sup> representan independientemente entre sí alquilo C<sub>7</sub>-C<sub>12</sub>, por ejemplo, representan n-heptilo, isoheptilo, n-octilo, n-nonilo, isononilo, 2-etilhexilo, isodecilo, 2-propilheptilo, n-undecilo o isoundecilo. De manera especialmente preferente, los restos R<sup>2</sup> y R<sup>3</sup> en los compuestos de fórmula general (II) representan independientemente entre sí alquilo C<sub>8</sub>-C<sub>10</sub>.

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

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

15 Los compuestos de fórmula general (II) especialmente preferentes son adipato de di-(2-etilhexilo), adipato de di-(isononilo) y adipato de di-(2-propilheptilo).

Formas de realización especiales

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

20 X representa un grupo alquileo C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub> no ramificado o ramificado,  
 Y independientemente entre sí representa un grupo alquileo C<sub>2</sub>-C<sub>5</sub> no ramificado o ramificado,  
 Z representa un grupo alquileo C<sub>2</sub>-C<sub>5</sub> no ramificado,  
 a representa un número entero de 5 a 40,  
 R<sup>1</sup> independientemente entre sí representa un grupo alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub> y  
 R<sup>2</sup> y R<sup>3</sup> representan ambos un grupo alquilo C<sub>7</sub>-C<sub>12</sub>.

25 En una forma de realización especialmente preferente de la presente invención, en los compuestos de fórmulas generales (I) y (II)

30 X representa un grupo alquileo C<sub>2</sub>-C<sub>5</sub> no ramificado,  
 Y independientemente entre sí representa un grupo alquileo C<sub>3</sub>-C<sub>5</sub> no ramificado o ramificado  
 Z representa 1,3-propileno y 1,4-butileno,  
 a representa un número entero de 5 a 40,  
 R<sup>1</sup> representan ambos metilo, ambos etilo, ambos n-propilo, ambos isopropilo, ambos n-butilo, ambos isobutilo o representan ambos n-pentilo y  
 R<sup>2</sup> y R<sup>3</sup> representan ambos 2-etilhexilo, representan ambos isononilo o representan ambos 2-propilheptilo.

35 Mediante adaptación de las proporciones de los compuestos (I) y (II) en la composición de plastificante de acuerdo con la invención pueden ajustarse las propiedades de plastificante al fin de uso correspondiente. Esto puede realizarse mediante ensayos rutinarios. Para el uso en sectores de aplicación especiales puede ser útil dado el caso añadir a las composiciones de plastificante de acuerdo con la invención otros plastificantes distintos de los compuestos (I) y (II). Por este motivo la composición de plastificante puede contener, dado el caso, al menos otro plastificante distinto de los compuestos (I) y (II).

40 El plastificante adicional distinto de los compuestos (I) y (II) se selecciona entre ésteres alquilaralquílicos de ácido ftálico, ésteres trialquílicos de ácido trimelítico, ésteres alquílicos de ácido benzoico, ésteres de ácido dibenzoico de glicoles, ésteres de ácido hidroxibenzoico, monoésteres de ácidos monocarboxílicos saturados, monoésteres de ácidos hidroximonocarboxílicos saturados, ésteres de ácidos monocarboxílicos insaturados, ésteres de ácidos hidroxidicarboxílicos saturados, amidas y ésteres de ácidos sulfónicos aromáticos, ésteres de ácido alquilsulfónico, ésteres de glicerol, ésteres de isosorbida, ésteres de ácido fosfórico, diésteres de ácido cítrico, triésteres de ácido cítrico, derivados de alquilpirrolidona, ésteres de ácido 2,5-furandicarboxílicos, ésteres de ácido 2,5-tetrahidrofurandicarboxílico, aceites vegetales epoxidados, ésteres monoalquílicos de ácido graso epoxidados, ésteres dialquílicos de ácido 1,3-ciclohexanodicarboxílico, ésteres dialquílicos de ácido 1,4-ciclohexanodicarboxílico, poliésteres distintos de compuestos (I) de ácidos policarboxílicos alifáticos y/o aromáticos con al menos alcoholes dihidroxilados.

50 Un éster alquilaralquílico de ácido ftálico adecuado es por ejemplo ftalato de bencilbutilo. Los ésteres trialquílicos de ácido trimelítico adecuados presentan preferentemente independientemente entre sí en cada caso de 4 a 13 átomos de C, en particular de 7 a 11 átomos de C, en las cadenas alquilo. Los ésteres alquílicos de ácido benzoico adecuados presentan preferentemente independientemente entre sí en cada caso de 7 a 13 átomos de C, en particular de 9 a 13 átomos de C, en las cadenas alquilo. Los ésteres alquílicos de ácido benzoico adecuados son por ejemplo benzoato de isononilo, benzoato de isodecilo o benzoato de 2-propilheptilo. Los ésteres de ácido dibenzoico de glicoles adecuados son dibenzoato de dietilenglicol, dibenzoato de dipropilenglicol, dibenzoato de tripropilenglicol y dibenzoato de

dibutylenglicol. Los monoésteres adecuados de ácidos monocarboxílicos saturados y ácidos hidroximonocarboxílicos saturados son, por ejemplo, ésteres del ácido acético, ácido butírico, ácido valérico o ácido láctico. Los ésteres de ácidos monocarboxílicos insaturados adecuados son por ejemplo ésteres del ácido acrílico. Los ésteres de ácidos hidroxidicarboxílicos saturados adecuados son por ejemplo ésteres del ácido málico. Los ésteres de ácido alquilsulfónico adecuados presentan preferentemente un resto alquilo con 8 a 22 átomos de C. A esto pertenecen por ejemplo éster fenílico o cresílico del ácido pentadecilsulfónico. Los ésteres de isosorbida adecuados son diésteres de isosorbida, que están esterificados preferentemente con ácidos carboxílicos C<sub>8</sub>-C<sub>13</sub>. Los ésteres de ácido fosfórico adecuados son fosfato de tri-2-etilhexilo, fosfato de trioctilo, fosfato de trifenilo, fosfato de isodecildifenilo, fosfato de bis-(2-etilhexil)fenilo y fosfato de 2-etilhexildifenilo. En los diésteres de ácido cítrico y triésteres de ácido cítrico puede encontrarse el grupo OH en forma libre o carboxilada, preferentemente acetilada. Los restos alquilo de los triésteres de ácido cítrico acetilados presentan preferentemente independientemente entre sí de 4 a 8 átomos de C, en particular de 6 a 8 átomos de C. Son adecuados derivados de alquilpirrolidona con restos alquilo de 4 a 18 átomos de C. Los ésteres dialquílicos de ácido 2,5-furandicarboxílico adecuados presentan independientemente entre sí en cada caso de 7 a 13 átomos de C, preferentemente de 8 a 12 átomos de C, en las cadenas alquilo. Los ésteres dialquílicos de ácido 2,5-tetrahidrofurandicarboxílico adecuados presentan independientemente entre sí en cada caso de 4 a 13 átomos de C, preferentemente de 8 a 12 átomos de C, en las cadenas alquilo. Un aceite vegetal epoxidado adecuado es por ejemplo aceite de soja epoxidado, por ejemplo, que puede obtenerse de la empresa Galata-Chemicals, Lampertheim, Alemania. Los ésteres monoalquílicos de ácido graso epoxidado, por ejemplo, que pueden obtenerse con el nombre comercial reFlex™ de la empresa PolyOne, EE.UU., son también adecuados. Los ésteres de ácido ciclohexano-1,4-dicarboxílico adecuados presentan independientemente entre sí en cada caso de 4 a 13 átomos de C, en particular de 8 a 11 átomos de C, en las cadenas alquilo. Un éster de ácido ciclohexano-1,4-dicarboxílico adecuado es por ejemplo ciclohexano-1,4-dicarboxilato de di-(2-etilhexilo).

En todos los casos mencionados anteriormente pueden ser los restos alquilo en cada caso lineales o ramificados y en cada caso iguales o distintos uno de otro. Se hace referencia a las realizaciones generales realizadas anteriormente con respecto a restos alquilo adecuados y preferentes.

El contenido del al menos otro plastificante distinto de los compuestos (I) y (II) en la composición de plastificante de acuerdo con la invención asciende habitualmente a del 0 al 50 % en peso, preferentemente a del 0 al 40 % en peso, de manera especialmente preferente a del 0 al 30 % en peso y en particular a del 0 al 25 % en peso, con respecto a la cantidad total del al menos otro plastificante y de los compuestos (I) y (II) en la composición de plastificante. En el caso de que esté presente otro plastificante, entonces preferentemente en una concentración de al menos el 0,01 % en peso, preferentemente al menos el 0,1 % en peso, con respecto a la cantidad total del al menos otro plastificante y de los compuestos (I) y (II) en la composición de plastificante.

En una forma de realización preferente, la composición de plastificante de acuerdo con la invención no contiene ningún otro plastificante distinto de los compuestos (I) y (II).

Preferentemente, el contenido de los compuestos de fórmula general (I) en la composición de plastificante de acuerdo con la invención asciende a del 10 al 99 % en peso, de manera especialmente preferente a del 30 al 95 % en peso y en particular a del 50 al 90 % en peso, con respecto a la cantidad total de los compuestos (I) y (II) en la composición de plastificante.

Preferentemente, el contenido en compuestos de fórmula general (II) en la composición de plastificante de acuerdo con la invención asciende a del 1 al 90 % en peso, de manera especialmente preferente a del 5 al 70 % en peso y en particular a del 10 al 50 % en peso, con respecto a la cantidad total de los compuestos (I) y (II) en la composición de plastificante.

En la composición de plastificante de acuerdo con la invención, la relación en peso entre compuestos de fórmula general (II) y compuestos de fórmula general (I) se encuentra preferentemente en el intervalo de 1 : 100 a 10 : 1, de manera especialmente preferente en el intervalo de 1 : 20 a 2 : 1 y en particular en el intervalo de 1 : 10 a 1 : 1.

#### Masas moldeables

Otro objeto de la presente invención se refiere a una masa moldeable, que contiene al menos un polímero y una composición de plastificante tal como se ha definido anteriormente.

En una forma de realización preferente se trata en el caso del polímero contenido en la masa moldeable de un polímero termoplástico.

Como polímeros termoplásticos se tienen en cuenta todos los polímeros que pueden procesarse de manera termoplástica. En particular se seleccionan estos polímeros termoplásticos entre:

- homo- o copolímeros, que contienen al menos un monómero en forma polimerizada, que se selecciona entre monoolefinas C<sub>2</sub>-C<sub>10</sub>, tales como, por ejemplo, etileno o propileno, 1,3-butadieno, 2-cloro-1,3-butadieno, ésteres de ácidos alquílicos C<sub>2</sub>-C<sub>10</sub> con alcohol vinílico, cloruro de vinilo, cloruro de vinilideno, fluoruro de vinilideno, tetrafluoroetileno, acrilato de glicidilo, metacrilato de glicidilo, acrilatos y metacrilatos con componentes alcohol de alcoholes C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub> ramificados y no ramificados, compuestos aromáticos de vinilo tales como por ejemplo estireno,



- acrilonitrilo, metacrilonitrilo, anhídrido maleico y ácidos mono- y dicarboxílicos  $\alpha,\beta$ -etilénicamente insaturados;
- homo- y copolímeros de acetatos de vinilo, acetales de vinilo;
- poli(ésteres vinílicos),
- policarbonatos (PC);
- 5 - poliésteres, tales como poli(tereftalatos de alquilenos), polihidroxicanoatos (PHA), poli(succinatos de butileno) (PBS), poli(succinatoadipatos de butileno) (PBSA);
- poliésteres;
- polietercetonas;
- poliuretanos termoplásticos (TPU);
- 10 - polisulfuros;
- polisulfonas;
- polietersulfonas,
- ésteres alquílicos de celulosa,

y mezclas de los mismos

- 15 Pueden mencionarse por ejemplo poliacrilatos con restos alcohol iguales o distintos del grupo de los alcoholes C<sub>4</sub>-C<sub>8</sub>, especialmente del butanol, hexanol, octanol y 2-etilhexanol, poli(metacrilato de metilo) (PMMA), copolímeros de metacrilato de metilo-acrilato de butilo, copolímeros de acrilonitrilo-butadieno-estireno (ABS), copolímeros de etileno-propileno, copolímeros de etileno-propileno-dieno (EPDM), poliestireno (PS), copolímeros de estireno-acrilonitrilo (SAN), acrilato acrilonitrilo-estireno (ASA), copolímeros de estireno-butadieno-metacrilato de metilo (SBMMA), copolímeros de
- 20 estireno-anhídrido maleico, copolímeros de estireno-ácido metacrílico (SMA), polioximetileno (POM), poli(alcohol vinílico) (PVAL), poli(acetato de vinilo) (PVA), polivinilbutiral (PVB), policaprolactona (PCL), poli(ácido hidroxibutírico) (PHB), poli(ácido hidroxivalérico) (PHV), poli(ácido láctico) (PLA), etilcelulosa (EC), acetato de celulosa (CA), propionato de celulosa (CP) o acetato/butirato de celulosa (CAB).

- 25 Preferentemente se trata en el caso del al menos un polímero termoplástico contenido en la masa moldeable de acuerdo con la invención de poli(cloruro de vinilo) (PVC), polivinilbutiral (PVB), homo- y copolímeros de acetato de vinilo, homo- y copolímeros de estireno, poliacrilatos, poliuretanos termoplásticos (TPU) o polisulfuros.

Otro objeto de la presente invención se refiere a masas moldeables, que contienen al menos un elastómero y al menos una composición de plastificante tal como se ha definido anteriormente.

- 30 Dependiendo de qué polímero termoplástico o mezcla de polímeros termoplásticos esté contenido en la masa moldeable, se requieren para la obtención de las propiedades termoplásticas deseadas distintas cantidades de plastificante. Esto puede determinarse mediante pocos ensayos rutinarios. Si en el caso del al menos un polímero termoplástico contenido en la masa moldeable de acuerdo con la invención no se trata de PVC, el contenido de la composición de plastificante de acuerdo con la invención en la masa moldeable asciende por regla general a de 0,5 a 300 phr (*parts per hundred resin* = partes en peso por cien partes en peso de polímero), preferentemente a de 1,0 a 130
- 35 phr, de manera especialmente preferente a de 2,0 a 100 phr.

En especial, en el caso del al menos un polímero termoplástico contenido en la masa moldeable de acuerdo con la invención se trata de poli(cloruro de vinilo) (PVC).

- 40 Poli(cloruro de vinilo) se obtiene mediante homopolimerización de cloruro de vinilo. El poli(cloruro de vinilo) (PVC) usado de acuerdo con la invención puede prepararse, 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 la preparación y composición de PVC plastificado se han descrito, por ejemplo, en "Becker/Braun, Kunststoff-Handbuch, tomo 2/1 : Polyvinylchlorid", 2ª edición, Carl Hanser Verlag, Múnich.

- 45 El valor K, que caracteriza la masa molar del PVC y se determina según la norma DIN 53726, se encuentra para el PVC plastificado de acuerdo con la invención en la mayoría de los casos en el intervalo de 57 y 90, preferentemente en el intervalo de 61 y 85, en particular en el intervalo de 64 y 80.

En el contexto de la invención se encuentra el contenido en PVC de la mezcla en del 20 al 95 % en peso, preferentemente en del 40 al 90 % en peso y en particular en del 45 al 85 % en peso.

- 50 Si en el caso del polímero termoplástico en las masas moldeables de acuerdo con la invención se trata de poli(cloruro de vinilo), el contenido en plastificante total en la masa moldeable asciende a de 5 a 300 phr, preferentemente a de 15 a 150 phr, de manera especialmente preferente a de 30 a 120 phr.

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

- 55 En el caso del elastómero contenido en las masas moldeables de acuerdo con la invención puede tratarse de un caucho natural (NR), o un caucho preparado de manera sintética, o de mezclas de los mismos. Los cauchos preparados de manera sintética preferentes 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 cauchos que pueden vulcanizarse con azufre.

En el contexto de la invención el contenido en elastómero en las masas moldeables de acuerdo con la invención se encuentra en del 20 al 95 % en peso, preferentemente en del 45 al 90 % en peso y en particular en del 50 al 85 % en peso, con respecto al peso total de la masa moldeable.

- 5 En el contexto de la invención, las masas moldeables, que contienen al menos un elastómero, pueden contener adicionalmente a las partes constituyentes citadas anteriormente otros aditivos adecuados. Por ejemplo, pueden estar contenidos cargas de refuerzo, tal como hollín o dióxido de silicio, otras cargas, tales como resinas fenólicas, agentes de vulcanización o de reticulación, agentes aceleradores de la vulcanización o de la reticulación, activadores, distintos tipos de aceite, agentes protectores frente al envejecimiento y otros aditivos distintos, que se introducen mediante mezclado, por ejemplo, en masas de neumáticos y otras masas de caucho.

Si en el caso del polímero en las masas moldeables de acuerdo con la invención se trata de elastómeros, especialmente cauchos, el contenido de la composición de plastificante de acuerdo con la invención, tal como se ha definido anteriormente, en la masa moldeable asciende a de 1,0 a 60 phr, preferentemente a de 2,0 a 40 phr, de manera especialmente preferente a de 3,0 a 30 phr.

- 15 Adicionalmente, en el caso del polímero en las masas moldeables de acuerdo con la invención puede tratarse de mezclas de PVC con un elastómero. Con respecto a elastómeros preferentes y adecuados para esto se hace referencia a las realizaciones anteriores. El contenido del elastómero en estas mezclas de polímeros se encuentra habitualmente en del 1 al 50 % en peso, preferentemente en del 3 al 40 % en peso, en particular en del 5 al 30 % en peso.

- 20 Dependiendo de cómo de grande sea la proporción del elastómero en la mezcla de polímeros, puede oscilar mucho la cantidad de composición de plastificante de acuerdo con la invención, necesaria para la obtención de las propiedades deseadas, en estas masas moldeables.

El contenido en la composición de plastificante de acuerdo con la invención en estas masas moldeables se encuentra habitualmente en el intervalo de 0,5 a 300 phr, preferentemente en el intervalo de 1,0 a 150 phr, de manera especialmente preferente en el intervalo de 2,0 a 120 phr.

- 25 Aditivos de masa moldeable

En el contexto de la invención, las masas moldeables que contienen al menos un polímero termoplástico pueden contener otros aditivos adecuados. Por ejemplo, pueden estar contenidos estabilizadores, lubricantes, cargas, pigmentos, inhibidores de la llama, estabilizadores frente a la luz, agentes expansores, coadyuvantes de procesamiento poliméricos, agentes mejoradores de la resistencia a los choques, blanqueadores ópticos, antiestáticos o bioestabilizadores.

- 30 A continuación, se describen en más detalle algunos aditivos adecuados. Los ejemplos expuestos no representan sin embargo ninguna limitación de las masas moldeables de acuerdo con la invención, sino que sirven únicamente para la explicación. Todas las indicaciones con respecto al contenido son indicaciones en % en peso con respecto a la masa moldeable total.

- 35 Como estabilizadores se tienen en consideración todos los estabilizadores de PVC habituales en forma sólida y líquida, por ejemplo, estabilizadores de Ca/Zn, Ba/Zn, Pb o Sn habituales, así como también silicatos estratificados de unión a ácido.

Las masas moldeables de acuerdo con la invención pueden presentar un contenido en estabilizadores del 0,05 al 7 %, preferentemente del 0,1 al 5 %, de manera especialmente preferente del 0,2 al 4 % y en particular del 0,5 al 3 %.

- 40 Los lubricantes reducen la adherencia entre los plásticos que van a procesarse y superficies metálicas y sirven para contrarrestar las fuerzas de rozamiento durante el mezclado, la plastificación y la conformación.

- 45 Como lubricantes pueden contener las masas moldeables de acuerdo con la invención todos los lubricantes habituales para el procesamiento de plásticos. Se tienen en consideración por ejemplo hidrocarburos, tales como aceites, parafinas y ceras de PE, alcoholes grasos con 6 a 20 átomos de carbono, cetonas, ácidos carboxílicos, tales como ácidos grasos y ácido montánico, cera de PE oxidada, sales de metal de ácidos carboxílicos, amidas de ácido carboxílico, así como ésteres de ácido carboxílico, por ejemplo con los alcoholes etanol, alcoholes grasos, glicerol, etanodiol, pentaeritritol y ácidos carboxílicos de cadena larga como componente ácido.

Las masas moldeables de acuerdo con la invención pueden presentar un contenido en lubricante del 0,01 al 10 %, preferentemente del 0,05 al 5 %, de manera especialmente preferente del 0,1 al 3 % y en particular del 0,2 al 2 %.

- 50 Las cargas influyen sobre todo en la resistencia a la compresión, a la tracción y a la flexión, así como en la dureza y la estabilidad frente a la conformación en caliente de PVC plastificado de manera positiva.

En el contexto de la invención, las masas moldeables pueden contener también cargas, tales como, por ejemplo, hollín y otras cargas inorgánicas, tales como carbonatos de calcio naturales, por ejemplo, creta, piedra caliza y mármol,

carbonatos de calcio sintéticos, dolomita, silicatos, ácido silícico, arena, tierra de diatomeas, silicatos de aluminio, tales como caolín, mica y feldespato. Preferentemente se usan como cargas carbonatos de calcio, creta, dolomita, caolín, silicatos, talco u hollín.

5 Las masas moldeables de acuerdo con la invención pueden presentar un contenido en cargas del 0,01 al 80 %, preferentemente del 0,1 al 60 %, de manera especialmente preferente del 0,5 al 50 % y en particular del 1 al 40 %.

Las masas moldeables de acuerdo con la invención pueden contener también pigmentos para adaptar el producto obtenido a distintas posibilidades de uso.

10 En el contexto 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,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ . Como pigmentos orgánicos se tienen en consideración por ejemplo pigmentos monoazoicos, pigmentos azoicos condensados, pigmentos de azometina, pigmentos de antraquinona, quinacridonas, pigmentos de ftalocianina y pigmentos de dioxazina.

Las masas moldeables de acuerdo con la invención pueden presentar un contenido en pigmentos del 0,01 al 10 %, preferentemente del 0,05 al 5 %, de manera especialmente preferente del 0,1 al 3 % y en particular del 0,5 al 2 %.

15 Para reducir la inflamabilidad y reducir el desarrollo de humo durante la combustión, las masas moldeables de acuerdo con la invención pueden contener también inhibidores de la llama.

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

20 Las masas moldeables de acuerdo con la invención pueden presentar un contenido en inhibidores de la llama del 0,01 al 10 %, preferentemente del 0,1 al 8 %, de manera especialmente preferente del 0,2 al 5 % y en particular del 0,5 al 2 %.

Para proteger artículos fabricados a partir de las masas moldeables de acuerdo con la invención frente a un daño en la zona de superficie mediante la influencia de la luz, las masas moldeables pueden contener también estabilizadores frente a la luz, por ejemplo, absorbedores UV.

25 Como estabilizadores frente a la luz pueden usarse en el contexto de la presente invención, por ejemplo, hidroxibenzofenonas, hidroxifenilbenzotriazoles, cianoacrilatos o los denominados "*hindered amine light stabilizers*", estabilizadores frente a la luz de aminas impedidas, (HALS), tales como los derivados de 2,2,6,6-tetrametilpiperidina.

30 Las masas moldeables de acuerdo con la invención pueden presentar un contenido en estabilizadores frente a la luz, por ejemplo, absorbedores UV, del 0,01 al 7 %, preferentemente del 0,1 al 5 %, de manera especialmente preferente del 0,2 al 4 % y en particular del 0,5 al 3 %.

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

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

40 En el caso de los ácidos dicarboxílicos, que se usan para la preparación de los plastificantes de poliéster de fórmula general (I), se trata preferentemente de ácidos alquil( $\text{C}_2\text{-C}_6$ )dicarboxílicos no ramificados o ramificados, de manera especialmente preferente de ácidos alquil( $\text{C}_2\text{-C}_5$ )dicarboxílicos no ramificados. En particular se trata en el caso de los ácidos dicarboxílicos, que se usan para la preparación de los plastificantes de poliéster de fórmula general (I), de ácido glutárico y/o ácido adípico, especialmente de ácido adípico.

45 En el caso de los dioles, que se usan para la preparación de los plastificantes de poliéster de fórmula general (I), se trata preferentemente de alquil( $\text{C}_2\text{-C}_8$ )dioles no ramificados o ramificados, tales como por ejemplo 1,2-etanodiol, 1,2-propanodiol, 1,3-propanodiol, 1,2-butanodiol, 1,3-butanodiol, 1,4-butanodiol, 1,2-pentanodiol, 1,3-pentanodiol, 2-metil-1,3-pentanodiol, 2,2-dimetil-1,3-pentanodiol, 1,4-pentanodiol, 1,5-pentanodiol, 1,2-hexanodiol, 1,3-hexanodiol, 1,4-hexanodiol, 1,5-hexanodiol, 1,6-hexandiol o mezclas de estos dioles. De manera especialmente preferente se trata de dioles de alcano  $\text{C}_2\text{-C}_5$  no ramificados y ramificados. En particular se trata en el caso de los dioles, que se usan para la preparación de los plastificantes de poliéster de fórmula general (I), de 1,2-propanodiol, 1,3-butanodiol, 1,4-butanodiol, 2,2-dimetil-1,3-propanodiol o mezclas de estos dioles.

50 Los plastificantes de poliéster de acuerdo con la invención de fórmula general (I) contienen como cierre de cadena un ácido monocarboxílico, preferentemente ácido acético, ácido propiónico, ácido 2-etilhexanoico, ácido n-nonanoico, ácido isononanoico, ácido n-decanoico, ácido 2-propilheptanoico, de manera especialmente preferente ácido acético.

La composición de plastificante de acuerdo con la invención contiene especialmente un compuesto de fórmula general (I), para cuya preparación se usan las siguientes materias primas:

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

5 Como catalizadores de la esterificación se usan por regla general los catalizadores habituales para ello, por ejemplo, ácidos minerales, tales como ácido sulfúrico y ácido fosfórico; ácidos sulfónicos orgánicos, tales como ácido metanosulfónico y ácido p-toluenosulfónico; catalizadores anfóteros, en particular compuestos de titanio, de estaño (IV) o de zirconio, tales como tetraalcoxitanios, por ejemplo, tetrabutoxitanio, y óxido de estaño (IV). El catalizador de esterificación se usa en una cantidad eficaz que se encuentra habitualmente en el intervalo del 0,05 al 10 % en peso, preferentemente del 0,1 al 5 % en peso, con respecto a la suma de componente ácido (o anhídrido) y componente alcohol. Otras descripciones detalladas para la realización de procedimientos de esterificación se encuentran por ejemplo en los documentos US 6.310.235, US 5.324.853, DE-A 2612355 (Derwent Abstract n.º DW 77-72638 Y) o DE A 1945359 (Derwent Abstract n.º DW 73-27151 U). A los documentos mencionados se hace referencia en su totalidad.

15 La esterificación puede realizarse por regla general con presión ambiente o presión reducida o elevada. Preferentemente se realiza la esterificación con presión ambiente o presión reducida.

La esterificación puede realizarse en ausencia de un disolvente añadido o en presencia de un disolvente orgánico.

20 En el caso de que la esterificación se realice en presencia de un disolvente, este se trata a este respecto preferentemente de un disolvente orgánico inerte en las condiciones de reacción. A esto pertenecen, por ejemplo, hidrocarburos alifáticos, hidrocarburos alifáticos halogenados, hidrocarburos aromáticos y aromáticos sustituidos o éteres. Preferentemente se selecciona el disolvente entre pentano, hexano, heptano, ligroína, éter de petróleo, ciclohexano, diclorometano, triclorometano, tetraclorometano, benceno, tolueno, xileno, clorobenceno, diclorobencenos, dibutiléter, THF, dioxano y mezclas de los mismos.

La esterificación se realiza habitualmente en un intervalo de temperatura de 50 a 250 °C.

25 Si el catalizador de esterificación se selecciona entre ácidos orgánicos o ácidos minerales, se realiza la esterificación habitualmente en un intervalo de temperatura de 50 a 160 °C.

Si el catalizador de esterificación se selecciona entre catalizadores anfóteros, se realiza la esterificación habitualmente en un intervalo de temperatura de 100 a 250 °C.

30 La esterificación puede realizarse en ausencia o en presencia de un gas inerte. Por un gas inerte se entiende por regla general un gas que en las condiciones de reacción dadas no llega a ninguna reacción con los productos de partida, reactivos, disolventes que participan en la reacción o los productos producidos.

35 En una forma de realización preferente se disponen por ejemplo diácido, dialcohol y monoácido, así como titanato de isopropilbutilo como catalizador de esterificación en un recipiente de reacción, en primer lugar, se calientan hasta de 100 a 150 °C y se homogeneizan por medio de agitación. A este respecto se separa por destilación la parte principal del agua de esterificación, a temperaturas por encima de 100 °C se separa de manera destilativa. La mezcla de reacción se calienta entonces con presión normal hasta de 200 a 300 °C. Los componentes de alcohol sobredestilados se separan en gran parte del azeótropo con agua y se reconducen. A continuación, se calienta la mezcla de reacción posteriormente hasta de 200 a 300 °C, se aplica un vacío de 0 mbar a 500 mbar y se separa por medio de conducción de nitrógeno más agua de reacción de la mezcla de reacción. La mezcla de reacción se agita a vacío y con conducción de nitrógeno a de 200 a 300 °C, hasta que el índice de acidez de la mezcla de reacción haya conseguido un valor de < 2 mg de KOH/g. Entonces se enfría la mezcla hasta de 120 a 160 °C y se añade monoácido. Después de esto se aplica de nuevo vacío y se separa el ácido en exceso. Después de esto se filtra el producto de reacción aún a de 50 a 150 °C.

Los ácidos dicarboxílicos alifáticos, dioles y ácidos carboxílicos monovalentes usados para la preparación de los compuestos de fórmula general (I) o bien pueden adquirirse comercialmente o pueden prepararse según modos de síntesis conocidos en la bibliografía.

45 Como plastificantes de poliéster de fórmula general (I) pueden usarse también plastificantes de poliéster que pueden obtenerse comercialmente. Los plastificantes de poliéster que pueden obtenerse comercialmente adecuados son por ejemplo plastificantes de poliéster del tipo Palamoll® 632 y tipo Palamoll® 646, que se ofrecen por BASF SE, Ludwigshafen.

#### Compuestos de fórmula general (II)

50 Los compuestos de fórmula general (II) o bien pueden adquirirse comercialmente o pueden prepararse según procedimientos conocidos en el estado de la técnica, tal como se describen por ejemplo en el documento EP 1171413 B1.

Por regla general se realiza la preparación de los compuestos de éster de fórmula general (II) mediante esterificación de correspondientes ácidos dicarboxílicos alifáticos con los correspondientes alcoholes alifáticos según procedimientos

- 5 habituales, conocidos por el experto, tal como se ha explicado ya anteriormente para la preparación de los compuestos de fórmula general (I). A esto pertenece la reacción de al menos de un componente alcohol, seleccionado de los alcoholes  $R^2-OH$  o bien  $R^3-OH$ , con un ácido dicarboxílico de fórmula general  $HO-C(=O)-Z-C(=O)-OH$  o un derivado adecuado del mismo. Los derivados adecuados son por ejemplo los haluros de ácido y anhídridos de ácido. Un haluro de ácido preferente es el cloruro de ácido.
- 10 La preparación de los compuestos de éster de fórmula general (II) puede realizarse también mediante transesterificación de ésteres, que son distintos de los ésteres de fórmula general (II), con los correspondientes alcoholes alifáticos según procedimientos habituales, conocidos por el experto. A esto pertenece la reacción de los ésteres di-alquílicos ( $C_1-C_4$ ), en particular de los ésteres dimetílicos o dietílicos, de los ácidos dicarboxílicos  $HO-C(=O)-Z-C(=O)-OH$  con al menos un alcohol  $R^2-OH$  o bien  $R^3-OH$  o mezclas de los mismos en presencia de un catalizador de transesterificación adecuado.
- 15 Como catalizadores de transesterificación se tienen en consideración los catalizadores habituales usados habitualmente para reacciones de transesterificación, que en la mayoría de los casos se usan también en reacciones de esterificación. A esto pertenecen por ejemplo ácidos minerales, tales como ácido sulfúrico y ácido fosfórico; ácidos sulfónicos orgánicos, tales como ácido metanosulfónico y ácido p-toluenosulfónico; o catalizadores metálicos especiales del grupo de los catalizadores de estaño (IV), por ejemplo dicarboxilatos de dialquilestaño tales como diacetato de dibutilestaño, alcóxidos de trialquilestaño, compuestos de monoalquilestaño tal como dióxido de monobutilestaño, sales de estaño tales como acetato de estaño u óxidos de estaño; del grupo de los catalizadores de titanio, titanatos monoméricos y poliméricos y quelatos de titanio tal como ortotitanato de tetraetilo, ortotitanato de tetrapropilo, ortotitanato de tetrabutilo, titanato de trietanolamina; del grupo de los catalizadores de zirconio, zirconatos y quelatos de zirconio tales como zirconato de tetrapropilo, zirconato de tetrabutilo, zirconato de trietanolamina; así como catalizadores de litio tales como sales de litio, alcóxidos de litio; o acetilacetato de aluminio(III), cromo(III), hierro(III), cobalto(II), níquel(II) y cinc(II).
- 20 La cantidad de catalizador de transesterificación usado se encuentra en del 0,05 al 5 % en peso, preferentemente en del 0,10 al 1 % en peso. La mezcla de reacción se calienta preferentemente hasta el punto de ebullición de la mezcla de reacción, de modo que la temperatura de reacción se encuentre, dependiendo de los reactivos, entre 20 °C y 200 °C.
- 25 La transesterificación puede realizarse con presión ambiente o presión reducida o elevada. Preferentemente se realiza la transesterificación con una presión de 0,001 a 200 bar, de manera especialmente preferente de 0,01 a 5 bar. El alcohol de punto de ebullición más bajo, separado durante la transesterificación se separa por destilación de manera preferentemente continua con el fin del desplazamiento del equilibrio de la reacción de transesterificación. La columna de destilación necesaria para ello se encuentra por regla general en conexión directa con el reactor de transesterificación, estando ésta preferentemente instalada directamente en el mismo. En el caso del uso de varios reactores de transesterificación conectados en serie, puede estar equipado cada uno de estos reactores con una columna de destilación o puede alimentarse, preferentemente desde los últimos recipientes de la cascada de reactores de transesterificación, la mezcla de alcoholes evaporada a través de una o varias tuberías colectoras a una columna de destilación. El alcohol de punto de ebullición más alto recuperado durante esta destilación se reconduce preferentemente de nuevo a la transesterificación.
- 30 En el caso del uso de un catalizador anfótero se logra su separación en general mediante hidrólisis y posterior separación del óxido metálico formado, por ejemplo, mediante filtración. Preferentemente, tras realizar la reacción se hidroliza el catalizador por medio de lavado con agua y se separa por filtración el óxido metálico precipitado. En el caso más deseado puede someterse el filtrado a otro procesamiento para el aislamiento y/o la purificación del producto. Preferentemente se separa el producto de manera destilativa.
- 35 La transesterificación de los ésteres di-alquílicos  $C_1-C_4$ , en particular de los ésteres dimetílicos o dietílicos, de los ácidos dicarboxílicos  $HO-C(=O)-Z-C(=O)-OH$  con al menos un alcohol  $R^2-OH$  o bien  $R^3-OH$  o mezclas de los mismos se realiza preferentemente en presencia de al menos de un alcoholato de titanio (IV). Los alcoholatos de titanio (IV) preferentes son tetrapropoxititanio, tetrabutoxititanio o mezclas de los mismos. Preferentemente se usa el componente alcohol al menos en el doble de la cantidad estequiométrica, con respecto a los ésteres di-(alquílicos  $C_1-C_4$ ) usados.
- 40 La transesterificación puede realizarse en ausencia o en presencia de un disolvente orgánico añadido. Preferentemente se realiza la transesterificación en presencia de un disolvente orgánico inerte. Los disolventes orgánicos adecuados son los mencionados anteriormente para la esterificación. A esto pertenecen especialmente tolueno y THF.
- 45 La temperatura durante la transesterificación se encuentra preferentemente en un intervalo de 50 a 200 °C.
- 50 La transesterificación puede realizarse en ausencia o en presencia de un gas inerte. Por un gas inerte se entiende por regla general un gas, que en las condiciones de reacción dadas no llega a ninguna reacción con los productos de partida, reactivos, disolventes que participan en la reacción o los productos producidos. Preferentemente se realiza la transesterificación sin adición de un gas inerte.
- 55 Los procedimientos para la preparación de los compuestos de fórmula general (II) tienen en común que, partiendo de los correspondientes ácidos dicarboxílicos alifáticos o derivados adecuados de los mismos, se realiza una esterificación o bien una transesterificación, usándose los correspondientes alcanos  $C_4-C_{12}$  como productos de partida. En el caso de estos alcoholes puede tratarse de sustancias puras o de mezclas de isómeros, cuya composición y grado de pureza dependen del respectivo procedimiento con el que se preparan estas.

Los alcoholes C<sub>4</sub>-C<sub>12</sub>, que se usan para la preparación de los compuestos (II) contenidos en la composición de plastificante, pueden ser de cadena lineal o ramificados o pueden estar constituidos por mezclas de alcoholes C<sub>4</sub>-C<sub>12</sub> de cadena lineal y ramificados. A esto pertenecen 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. Los alcoholes C<sub>7</sub>-C<sub>12</sub> preferentes son 2-etilhexanol, isononanol y 2-propilheptanol, en particular 2-etilhexanol.

Los alcoholes C<sub>7</sub>-C<sub>12</sub> preferentes, que se usan para la preparación de los compuestos (II) contenidos en la composición de plastificante, pueden ser de cadena lineal o ramificados o pueden estar constituidos por mezclas de alcoholes C<sub>7</sub>-C<sub>12</sub> de cadena lineal y ramificados. A esto pertenecen n-heptanol, isoheptanol, n-octanol, isooctanol, 2-etilhexanol, n-nonanol, isononanol, isodecanol, 2-propilheptanol, n-undecanol, isoundecanol, n-dodecanol o isododecanol. Los alcoholes C<sub>7</sub>-C<sub>12</sub> especialmente preferentes son 2-etilhexanol, isononanol y 2-propilheptanol, en particular isononanol y 2-etilhexanol.

Los ácidos dicarboxílicos alifáticos y alcoholes alifáticos usados para la preparación de los compuestos de fórmula general (II) o bien pueden adquirirse comercialmente o pueden prepararse según modos de síntesis conocidos en la bibliografía.

#### Heptanol

Los heptanoles usados para la preparación de los compuestos de fórmulas generales (I) y (II) pueden ser de cadena lineal o ramificados o pueden estar constituidos por mezclas de heptanoles de cadena lineal y ramificados. Preferentemente se usan mezclas de heptanoles ramificados, también designados como isoheptanol, que se preparan mediante la hidroformilación catalizada con rodio o preferentemente cobalto de propeno dimérico, que puede obtenerse, por ejemplo, según el procedimiento Dimersol®, y posterior hidrogenación de los isoheptanales obtenidos para dar una mezcla de isoheptanol. De manera correspondiente a su preparación, la mezcla de isoheptanol así obtenida está constituida por varios isómeros. Los heptanoles esencialmente de cadena lineal pueden obtenerse mediante la hidroformilación catalizada con rodio o preferentemente con cobalto de 1-hexeno y posterior hidrogenación del n-heptanal obtenido para dar n-heptanol. La hidroformilación de 1-hexeno o bien propeno dimérico puede realizarse según procedimientos en sí conocidos: en la hidroformilación con catalizadores de rodio disueltos de manera homogénea en el medio de reacción pueden usarse como catalizadores tanto carbonilos de rodio no complejados, que se forman *in situ* en las condiciones de la reacción de hidroformilación en la mezcla de reacción de hidroformilación con acción de gas de síntesis, por ejemplo de sales de rodio, como también compuestos de carbonilo de rodio complejos, en particular complejos con fosfinas orgánicas, tal como trifenilfosfina, u organofosfitos, preferentemente bifosfitos queladores, tal como se describe por ejemplo en el documento USA 5288918. En la hidroformilación catalizada con cobalto de estas olefinas se usan en general compuestos de carbonilo de cobalto solubles de manera homogénea en la mezcla de reacción, que se forman *in situ* en las condiciones de la reacción de hidroformilación con acción del gas de síntesis a partir de sales de cobalto. Si se realiza la hidroformilación catalizada con cobalto en presencia de trialkil- o triarilfosfinas, se forman como producto de hidroformilación directamente los heptanoles deseados, de modo que ya no se requiere ninguna hidrogenación posterior de la función aldehído.

Para la hidroformilación catalizada con cobalto del 1-hexeno o bien de las mezclas de isómeros de hexeno son adecuados por ejemplo los procedimientos industrialmente establecidos explicados en Falbe, New Syntheses with Carbon Monoxide, Springer, Berlín, 1980 en las páginas 162 - 168, tal como el procedimiento de Ruhrchemie, el procedimiento de BASF, el procedimiento de Kuhlmann o el procedimiento de Shell. Mientras que los procedimientos de Ruhrchemie, de BASF y de Kuhlmann trabajan con compuestos de carbonilo de cobalto no modificados con ligandos como catalizadores y obtienen a este respecto mezclas de hexanal, el procedimiento de Shell (documento DE-A 1593368) usa compuestos de carbonilo de cobalto modificados con ligando de fosfina o fosfito como catalizador, que debido a su actividad de hidrogenación adicional alta conduce directamente a las mezclas de hexanol. Las configuraciones ventajosas con respecto a la realización de la hidroformilación con complejos de carbonilo de cobalto no modificados con ligando se describen de manera detallada en los documentos DE-A 2139630, DE-A 2244373, DE-A 2404855 y WO 01014297.

Para la hidroformilación catalizada con rodio del 1-hexeno o bien de las mezclas de isómeros de hexeno puede usarse el procedimiento de hidroformilación de baja presión con rodio industrialmente establecido con compuestos de carbonilo de rodio modificados con ligando de trifenilfosfina, tal como es objeto del documento US-A 4148830. Ventajosamente pueden servir como catalizadores para la hidroformilación catalizada con rodio de olefinas de cadena larga, tal como de las mezclas de isómeros de hexeno obtenidas según los procedimientos mencionados anteriormente, los compuestos de carbonilo de rodio no modificados con ligando, pudiéndose ajustar a diferencia del procedimiento de baja presión una presión más alta de 80 a 400 bares. La realización de tales procedimientos de hidroformilación de alta presión con rodio se describe, por ejemplo, en los documentos EP-A 695734, EP-B 880494 y EP-B 1047655.

Las mezclas de isoheptanal obtenidas tras la hidroformilación de las mezclas de isómeros de hexeno se hidrogenan catalíticamente de manera en sí convencional para dar mezclas de isoheptanol. Preferentemente se usan para ello catalizadores heterogéneos, que contienen como componente catalíticamente activo metales y/u óxidos de metal del grupo VI. a VIII. así como del grupo secundario I. del sistema periódico de los elementos, en particular cromo, molibdeno, manganeso, renio, hierro, cobalto, níquel y/o cobre, dado el caso depositados sobre un material de soporte

tal como  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$  y/o  $\text{TiO}_2$ . Tales catalizadores se describen por ejemplo en los documentos DE-A 3228881, DE-A 2628987 y DE-A 2445303. De manera especialmente ventajosa se realiza la hidrogenación de los isoheptanales con un exceso de hidrógeno del 1,5 al 20 % por encima de la cantidad de hidrógeno necesaria de manera estequiométrica para la hidrogenación de los isoheptanales, a temperaturas de 50 a 200 °C y con una presión de hidrógeno de 25 a 350 bares y para evitar reacciones secundarias se añade a la alimentación de hidrogenación de acuerdo con el documento DE-A 2628987 una cantidad baja de agua, ventajosamente en forma de una solución acuosa de un hidróxido o carbonato de metal alcalino de manera correspondiente a la enseñanza del documento WO 01087809.

#### Octanol

El 2-etilhexanol, que durante muchos años era el alcohol plastificante producido en las mayores cantidades, puede obtenerse a través de la condensación aldólica de n-butilaldehído para dar 2-etilhexenal y su posterior hidrogenación para dar 2-etilhexanol (véase Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry; 5ª edición, tomo A 10, pág. 137 - 140, VCH Verlagsgesellschaft GmbH, Weinheim 1987).

Los octanoles esencialmente de cadena lineal pueden obtenerse mediante la hidroformilación catalizada con rodio o preferentemente catalizada con cobalto de 1-hepteno y posterior hidrogenación del n-octanal obtenido para dar n-octanol. El 1-hepteno necesario para ello puede obtenerse a partir de la síntesis de Fischer-Tropsch de hidrocarburos.

En el caso del alcohol isooctanol se trata a diferencia de 2-etilhexanol o n-octanol, de manera condicionada mediante su modo de preparación, no de un compuesto químico unitario, sino de una mezcla de isómeros de distintos alcoholes  $\text{C}_8$  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 dependiendo de los procedimientos y condiciones de preparación empelados pueden encontrarse en distintas relaciones de cantidad en el isooctanol. Isooctanol se prepara habitualmente mediante la codimerización de propeno con butenos, preferentemente n-butenos, y posterior hidroformilación de la mezcla obtenida a este respecto de isómeros de hepteno. La mezcla de isómeros de octanal obtenida en la hidroformilación puede hidrogenarse a continuación de manera en sí convencional para dar el isooctanol.

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

Como alternativa al procedimiento Dimersol® accionado con catalizadores de níquel disueltos de manera homogénea en el medio de reacción, la codimerización de propeno con butenos puede realizarse 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 se usan por ejemplo en el denominado procedimiento Octol® (Hydrocarbon Processing, febrero de 1986, pág. 31 - 33), por ejemplo, en el documento WO 9514647 se divulga un catalizador heterogéneo de níquel específico muy adecuado para la dimerización de olefinas o bien la codimerización.

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

El 1-hepteno y las mezclas de isómeros de hepteno se transforman en n-octanal o bien mezclas de isómeros de octanal, de acuerdo con los procedimientos conocidos ilustrados previamente en relación con la preparación de n-heptanal y mezclas de isómeros de heptanal, por medio de hidroformilación catalizada con rodio o cobalto, preferentemente hidroformilación catalizada con cobalto. Éstos se hidrogenan a continuación por ejemplo por medio de uno de los catalizadores mencionados anteriormente en relación con la preparación de n-heptanol e isoheptanol, para dar los correspondientes octanoles.

#### Nonanol

Puede obtenerse nonanol esencialmente de cadena lineal mediante la hidroformilación de 1-octeno, catalizada con rodio o preferentemente con cobalto y posterior hidrogenación del n-nonanal obtenido a este respecto. La olefina de partida 1-octeno puede obtenerse 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 se conoce también bajo la

denominación Shell Higher Olefins Process o procedimiento SHOP (véase Weisermel, Arpe: Industrielle Organische Chemie, 5ª edición; pág. 96; Wiley- VCH, Weinheim 1998).

5 En el caso de isononanol, que se usa para la síntesis de los ésteres diisononílicos de fórmulas generales (I) y (II) contenidos en la composición de plastificante de acuerdo con la invención, no se trata de un compuesto químico unitario, sino de una mezcla de diferentes isómeros de alcoholes C<sub>9</sub> ramificados que, dependiendo del tipo de su preparación, en particular también de las sustancias de partida usadas, pueden tener diferentes grados de ramificación. En general, se preparan los isononanoles mediante dimerización de butenos para dar mezclas de isoocteno, posterior hidroformilación de las mezclas de isoocteno e hidrogenación de las mezclas de isononanal obtenidas a este respecto para dar mezclas de isononanol, tal como se ilustra en Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 5ª edición, 10 volumen A1, pág. 291 - 292, VCH Verlagsgesellschaft GmbH, Weinheim 1995.

15 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 con ácido sulfúrico o ácido fosfórico, o en medio sólido, por ejemplo con ácido fosfórico aplicado sobre tierra de infusorios, SiO<sub>2</sub> o Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> como material de soporte o con 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 proporciona isononanoles altamente ramificados.

20 Se prefieren isononanoles con un grado de ramificación más bajo. Tales mezclas de isononanol con baja ramificación se preparan a partir de los butenos lineales 1-buteno, cis- y/o trans-2-buteno, que dado el caso pueden contener aún cantidades más bajas de isobuteno, mediante la ruta descrita previamente de la dimerización de buteno, hidroformilación de isoocteno e hidrogenación de las mezclas obtenidas de isononanal. Una materia prima preferente es el denominado producto refinado II, que se obtiene a partir del corte C<sub>4</sub> de un sistema de craqueo, por ejemplo un sistema de craqueo con vapor, el cual después de la eliminación de alenos, acetilenos y dienos, en particular 1,3-butadieno, mediante su hidrogenación parcial para dar butenos lineales o su separación mediante destilación con 25 extracción, por ejemplo por medio de N-metilpirrolidona, y posterior eliminación catalizada por ácidos de Brønsted del isobuteno allí contenido, mediante su reacción con metanol o isobutanol de acuerdo con procedimientos establecidos a escala industrial, con formación del aditivo para combustibles metil-terc-butiléter (MTBE) o del isobutil-terc-butiléter que sirve para la obtención de isobuteno puro.

30 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 el 5 % en peso de isobuteno.

35 La dimerización de los butenos lineales o de la mezcla de butenos contenida en el producto refinado II puede realizarse por medio de los procedimientos usuales practicados a escala industrial, tal como se ha explicado previamente en relación con la generación de mezclas de isohepteno, por ejemplo mediante catalizadores heterogéneos de ácidos de Brønsted, tal como se usan en el procedimiento Poly-Gas® o EMOGAS®, por medio del procedimiento Dimersol® usando catalizadores de complejos de níquel disueltos de manera homogénea en el medio de reacción o por medio de catalizadores heterogéneos que contienen óxido de níquel(II) de acuerdo con el procedimiento Octol® o el procedimiento de acuerdo con el documento WO 9514647. Las mezclas de isoocteno obtenidas a este respecto se transforman en mezclas de isononanal, de acuerdo con los procedimientos conocidos, explicados previamente en 40 relación con la preparación de mezclas de isómeros de heptanal, mediante hidroformilación catalizada con rodio o con cobalto, preferentemente hidroformilación catalizada con cobalto. Éstas se hidrogenan a continuación para dar las mezclas adecuadas de isononanol, por ejemplo, por medio de uno de los catalizadores mencionados previamente en relación con la preparación de isoheptanol.

45 Las mezclas de isómeros de isononanol así preparadas pueden caracterizarse por su índice iso, el cual puede calcularse a partir del grado de ramificación de los componentes isoméricos individuales de isononanol en la mezcla de isononanol, multiplicado por su fracción porcentual en la mezcla de isononanol. Así, por ejemplo, n-nonanol contribuye con el valor 0, metiloctanoles (una ramificación) contribuyen con el valor 1 y dimetilheptanoles (dos ramificaciones) contribuyen con el valor 2 al índice iso de una mezcla de isononanol. Cuanto más alta es la linealidad, tanto más bajo es el índice iso de la mezcla en cuestión de isononanol. De acuerdo con ello, el índice iso de una mezcla de isononanol puede determinarse mediante separación por cromatografía de gases de la mezcla de isononanol, en sus isómeros 50 individuales y con ello cuantificación concomitante de sus fracciones porcentuales de cantidad en la mezcla de isononanol, determinadas de acuerdo con métodos estándar del análisis por cromatografía de gases. Con el propósito de aumentar la volatilidad y la mejora de la separación por cromatografía de gases de nonanoles isoméricos, se introducen grupos trimetilsililo en estos de manera conveniente, antes del análisis por cromatografía de gases, mediante métodos estándar, por ejemplo, mediante reacción con N-metil-N-trimetilsililtrifluoroacetamida. Para alcanzar una separación tan buena como sea posible de los componentes individuales en el análisis por cromatografía de gases, se usan preferentemente columnas capilares con polidimetilsiloxano como fase estacionaria. Tales columnas capilares pueden obtenerse en el comercio, y se requieren sólo unos pocos ensayos de rutina por parte del experto, para elegir 55 de entre la variada oferta del mercado un producto adecuado óptimo para esta tarea de separación.

60 Los ésteres diisononílicos de fórmulas generales (I) y (II) usados en la composición de plastificante de acuerdo con la invención están esterificados en general con isononanoles con un índice iso de 0,8 a 2, preferentemente de 1,0 a 1,8 y



de manera especialmente preferente de 1,1 a 1,5, que pueden prepararse de acuerdo con los procedimientos mencionados previamente.

Solamente a modo de ejemplo, a continuación se indican posibles composiciones de mezclas de isononanol, tal como pueden usarse para la preparación de los compuestos de fórmulas generales (I) y (II) usados de acuerdo con la invención, en los que se comenta que las proporciones de los isómeros citados en detalle en la mezcla de isononanol pueden variar en función de la producción, dependiendo de la composición del material de partida, por ejemplo producto refinado II, 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.

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

- del 1,73 al 3,73 % en peso, preferentemente del 1,93 al 3,53 % en peso, de manera especialmente preferente del 2,23 al 3,23 % en peso de 3-etil-6-metilhexanol;
- del 0,38 al 1,38 % en peso, preferentemente del 0,48 al 1,28 % en peso, de manera especialmente preferente del 0,58 al 1,18 % en peso de 2,6-dimetilheptanol;
- del 2,78 al 4,78 % en peso, preferentemente del 2,98 al 4,58 % en peso, de manera especialmente preferente del 3,28 al 4,28 % en peso de 3,5-dimetilheptanol;
- del 6,30 al 16,30 % en peso, preferentemente del 7,30 al 15,30 % en peso, de manera especialmente preferente del 8,30 al 14,30 % en peso de 3,6-dimetilheptanol;
- del 5,74 al 11,74 % en peso, preferentemente del 6,24 al 11,24 % en peso, de manera especialmente preferente del 6,74 al 10,74 % en peso de 4,6-dimetilheptanol;
- del 1,64 al 3,64 % en peso, preferentemente del 1,84 al 3,44 % en peso, de manera especialmente preferente del 2,14 al 3,14 % en peso de 3,4,5-trimetilhexanol;
- del 1,47 al 5,47 % en peso, preferentemente del 1,97 al 4,97 % en peso, de manera especialmente preferente del 2,47 al 4,47 % en peso de 3,4,5-trimetilhexanol, 3-metil-4-etilhexanol y 3-etil-4-metilhexanol;
- del 4,00 al 10,00 % en peso, preferentemente del 4,50 al 9,50 % en peso, de manera especialmente preferente del 5,00 al 9,00 % en peso de 3,4-dimetilheptanol;
- del 0,99 al 2,99 % en peso, preferentemente del 1,19 al 2,79 % en peso, de manera especialmente preferente del 1,49 al 2,49 % en peso de 4-etil-5-metilhexanol y 3-etilheptanol;
- del 2,45 al 8,45 % en peso, preferentemente del 2,95 al 7,95 % en peso, de manera especialmente preferente del 3,45 al 7,45 % en peso de 4,5-dimetilheptanol y 3-metiloctanol;
- del 1,21 al 5,21 % en peso, preferentemente del 1,71 al 4,71 % en peso, de manera especialmente preferente del 2,21 al 4,21 % en peso de 4,5-dimetilheptanol;
- del 1,55 al 5,55 % en peso, preferentemente del 2,05 al 5,05 % en peso, de manera especialmente preferente del 2,55 al 4,55 % en peso de 5,6-dimetilheptanol;
- del 1,63 al 3,63 % en peso, preferentemente del 1,83 al 3,43 % en peso, de manera especialmente preferente del 2,13 al 3,13 % en peso de 4-metiloctanol;
- del 0,98 al 2,98 % en peso, preferentemente del 1,18 al 2,78 % en peso, de manera especialmente preferente del 1,48 al 2,48 % en peso de 5-metiloctanol;
- del 0,70 al 2,70 % en peso, preferentemente del 0,90 al 2,50 % en peso, de manera especialmente preferente del 1,20 al 2,20 % en peso de 3,6,6-trimetilhexanol;
- del 1,96 al 3,96 % en peso, preferentemente del 2,16 al 3,76 % en peso, de manera especialmente preferente del 2,46 al 3,46 % en peso de 7-metiloctanol;
- del 1,24 al 3,24 % en peso, preferentemente del 1,44 al 3,04 % en peso, de manera especialmente preferente del 1,74 al 2,74 % en peso de 6-metiloctanol;
- del 0,1 al 3 % en peso, preferentemente del 0,2 al 2 % en peso, de manera especialmente preferente del 0,3 al 1 % en peso de n-nonanol;
- del 25 al 35 % en peso, preferentemente del 28 al 33 % en peso, de manera especialmente preferente del 29 al 32 % en peso de otros alcoholes con 9 y 10 átomos de carbono;

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

De manera correspondiente a las realizaciones citadas anteriormente puede variar una mezcla de isononanol, que se preparó a partir de una mezcla de isoocteno generada mediante hidroformilación catalizada con cobalto y posterior hidrogenación usando una mezcla de buteno que contiene etileno como materia prima por medio del procedimiento PolyGas® o EMOGAS®, en el intervalo de las siguientes composiciones, dependiendo de la composición de materia prima y de oscilaciones de las condiciones de reacción aplicadas:

- del 6,0 al 16,0 % en peso, preferentemente del 7,0 al 15,0 % en peso, de manera especialmente preferente del 8,0 al 14,0 % en peso de n-nonanol;
- del 12,8 al 28,8 % en peso, preferentemente del 14,8 al 26,8 % en peso, de manera especialmente preferente del 15,8 al 25,8 % en peso de 6-metiloctanol;
- del 12,5 al 28,8 % en peso, preferentemente del 14,5 al 26,5 % en peso, de manera especialmente preferente del 15,5 al 25,5 % en peso de 4-metiloctanol;

- del 3,3 al 7,3 % en peso, preferentemente del 3,8 al 6,8 % en peso, de manera especialmente preferente del 4,3 al 6,3 % en peso de 2-metilheptanol;
- del 5,7 al 11,7 % en peso, preferentemente del 6,3 al 11,3 % en peso, de manera especialmente preferente del 6,7 al 10,7 % en peso de 3-etilheptanol;
- 5 - del 1,9 al 3,9 % en peso, preferentemente del 2,1 al 3,7 % en peso, de manera especialmente preferente del 2,4 al 3,4 % en peso de 2-etilheptanol;
- del 1,7 al 3,7 % en peso, preferentemente del 1,9 al 3,5 % en peso, de manera especialmente preferente del 2,2 al 3,2 % en peso de 2-propilheptanol;
- 10 - del 3,2 al 9,2 % en peso, preferentemente del 3,7 al 8,7 % en peso, de manera especialmente preferente del 4,2 al 8,2 % en peso de 3,5-dimetilheptanol;
- del 6,0 al 16,0 % en peso, preferentemente del 7,0 al 15,0 % en peso, de manera especialmente preferente del 8,0 al 14,0 % en peso de 2,5-dimetilheptanol;
- del 1,8 al 3,8 % en peso, preferentemente del 2,0 al 3,6 % en peso, de manera especialmente preferente del 2,3 al 3,3 % en peso de 2,3-dimetilheptanol;
- 15 - del 0,6 al 2,6 % en peso, preferentemente del 0,8 al 2,4 % en peso, de manera especialmente preferente del 1,1 al 2,1 % en peso de 3-etil-4-metilhexanol;
- del 2,0 al 4,0 % en peso, preferentemente del 2,2 al 3,8 % en peso, de manera especialmente preferente del 2,5 al 3,5 % en peso de 2-etil-4-metilhexanol;
- 20 - del 0,5 al 6,5 % en peso, preferentemente del 1,5 al 6 % en peso, de manera especialmente preferente del 1,5 al 5,5 % en peso de otros alcoholes con 9 átomos de carbono;

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

#### Decanol

25 En el caso de isodecanol, que se usa para la síntesis de los ésteres de diisodeclicos de fórmulas generales (I) y (II) contenidos en la composición de plastificante de acuerdo con la invención, se trata no de un compuesto químico unitario, sino de una mezcla compleja de decanoles isoméricos ramificados de manera distinta.

30 Éstos se preparan en general mediante la trimerización de propileno catalizada con níquel o con ácidos de Brønsted, por ejemplo de acuerdo con el procedimiento PolyGas® explicado anteriormente o el procedimiento EMOGAS®, posterior hidroformilación de la mezcla de isómeros de isononeno obtenida a este respecto por medio de catalizadores homogéneos de carbonilo de rodio o de cobalto, preferentemente por medio de catalizadores de carbonilo de 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 C<sub>7</sub>-C<sub>9</sub> (Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry; 5ª edición, volumen A1, pág. 293, VCH Verlagsgesellschaft GmbH, Weinheim 1985). El isodecanol así producido está en general fuertemente ramificado.

35 En el caso de 2-propilheptanol, que se usa para la síntesis de los ésteres di(2-propilheptílicos) de fórmulas generales (I) y (II) contenidos en la composición de plastificante de acuerdo con la invención, puede tratarse de 2-propilheptanol puro o de mezclas de isómeros de propilheptanol, tal como se forman en general en la preparación industrial de 2-propilheptanol y por lo general se designan igualmente como 2-propilheptanol.

40 El 2-propilheptanol puro puede obtenerse mediante condensación aldólica de n-valeraldehído y posterior hidrogenación del 2-propilheptenal formado a este respecto, por ejemplo, de acuerdo con el documento US-A 2921089. En general, el 2-propilheptanol que puede obtenerse comercialmente, además del componente principal 2-propilheptanol, contiene de manera condicionada por la producción uno o varios de los isómeros de 2-propilheptanol 2-propil-4-metilhexanol, 2-propil-5-metilhexanol, 2-isopropil-heptanol, 2-isopropil-4-metilhexanol, 2-isopropil-5-metilhexanol y/o 2-propil-4,4-dimetilpentanol. La presencia de otros isómeros del 2-propilheptanol, por ejemplo, 2-etil-2,4-dimetilhexanol, 2-etil-2-metil-heptanol y/o 2-etil-2,5-dimetilhexanol en el 2-propilheptanol, es posible debido a las bajas tasas de formación de los precursores aldehídicos de estos isómeros. En el curso de la condensación aldólica estos están contenidos 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 C<sub>4</sub> de un sistema de craqueo después de la separación de alenos, acetilenos y dienos, que aparte de 1- y 2-buteno contiene aún cantidades significativas de isobuteno - o producto refinado II, que se obtiene a partir del producto refinado I mediante separación de isobuteno y como componentes de olefina, aparte de 1- y 2-buteno, contiene aún pequeñas cantidades de isobuteno. Evidentemente pueden usarse también mezclas de producto refinado I y producto refinado II, como materia prima para la preparación de 2-propilheptanol. Estas olefinas o mezclas de olefinas pueden hidroformilarse de acuerdo con métodos en sí convencionales, 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, con 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 con el 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 que el sistema de catalizador Rh/TPP hace reaccionar 2-buteno sólo muy lentamente en la hidroformilación, de modo que la mayor parte del 2-buteno de la mezcla de hidroformilación puede recuperarse 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 contenido en la materia prima olefínica, aunque con diferente velocidad, en prácticamente todos los sistemas de catalizador se hidroformila para dar 3-metilbutanal y, dependiendo del catalizador, en menor extensión para dar pivalaldehído.

Los aldehídos C<sub>5</sub> obtenidos dependiendo de los materiales de partida y catalizadores usados, es decir n-valeraldehído dado el caso en mezcla con iso-valeraldehído, 3-metilbutanal y/o pivalaldehído, pueden separarse mediante destilación en los componentes individuales antes de la condensación aldólica, en el caso más deseado completamente o parcialmente, de modo que aquí también existe la posibilidad de influir en y modular la composición de isómeros del componente alcohol C<sub>10</sub> de las mezclas de ésteres usadas de acuerdo con la invención. De modo similar es posible alimentar la mezcla de aldehídos C<sub>5</sub>, tal como se forma en la hidroformilación, sin la separación previa de los isómeros individuales de la condensación aldólica. En la condensación aldólica, que puede realizarse por medio de un catalizador básico, tal 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, con el uso de n-valeraldehído se produce 2-propilheptenal como único producto de condensación, mientras que con el uso de una mezcla de isómeros de aldehídos C<sub>5</sub> se forma una mezcla de isómeros de los productos de la condensación homoaldólica de las mismas moléculas de aldehído y la condensación aldólica cruzada de diferentes isómeros de valeraldehído. Evidentemente, la condensación aldólica puede modularse 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 hidrogenarse a continuación con catalizadores de hidrogenación convencionales, por ejemplo, los mencionados previamente para la hidrogenación de aldehídos, para dar los correspondientes alcoholes o mezclas de alcoholes, habitualmente después de separación precedente, preferentemente mediante destilación, de la mezcla de reacción y en el caso más deseado purificación mediante destilación.

Tal como se ha mencionado ya, los compuestos de fórmulas generales (I) y (II) contenidos en la composición de plastificante de acuerdo con la invención pueden estar esterificados con 2-propilheptanol puro. En general se usan para la preparación de estos ésteres sin embargo mezclas del 2-propilheptanol con los isómeros de propilheptanol mencionados, en los que el contenido en 2-propilheptanol asciende al menos al 50 % en peso, preferentemente a del 60 al 98 % en peso y de manera especialmente preferente a del 80 al 95 % en peso, en particular a del 85 al 95 % en peso.

Las mezclas adecuadas de 2-propilheptanol con los isómeros de propilheptanol comprenden por ejemplo aquellas del 60 al 98 % en peso de 2-propilheptanol, del 1 al 15 % en peso de 2-propil-4-metil-hexanol y del 0,01 al 20 % en peso de 2-propil-5-metil-hexanol y del 0,01 al 24 % en peso de 2-isopropilheptanol, no sobrepasando la suma de las proporciones de las partes constituyentes individuales el 100 % en peso. Preferentemente se añaden las proporciones de las partes constituyentes individuales para dar el 100 % en peso.

Otras mezclas adecuadas de 2-propilheptanol con los isómeros de propilheptanol comprenden por ejemplo aquellas del 75 al 95 % en peso de 2-propilheptanol, del 2 al 15 % en peso de 2-propil-4-metil-hexanol, del 1 al 20 % en peso de 2-propil-5-metil-hexanol, del 0,1 al 4 % en peso de 2-isopropilheptanol, del 0,1 al 2 % en peso de 2-isopropil-4-metilhexanol y del 0,1 al 2 % en peso de 2-isopropil-5-metil-hexanol, no sobrepasando la suma de las proporciones de las partes constituyentes individuales el 100 % en peso. Preferentemente se añaden las proporciones de las partes constituyentes individuales para dar el 100 % en peso.

Las mezclas preferentes de 2-propilheptanol con los isómeros de propilheptanol comprenden aquellas con del 85 al 95 % en peso de 2-propilheptanol, del 5 al 12 % en peso de 2-propil-4-metil-hexanol y del 0,1 al 2 % en peso de 2-propil-5-metilhexanol y del 0,01 al 1 % en peso de 2-isopropilheptanol, no sobrepasando la suma de las proporciones de las partes constituyentes individuales el 100 % en peso. Preferentemente se añaden las proporciones de las partes constituyentes individuales para dar el 100 % en peso.

Con el uso de las mezclas de isómeros de 2-propilheptanol mencionadas en lugar de 2-propilheptanol puro para la preparación de los compuestos de fórmulas generales (I) y (II) corresponde la composición de isómeros de los grupos éster alquílico o bien grupos éter alquílico prácticamente a la composición de las mezclas de isómeros de propilheptanol usadas para la esterificación

#### Undecanol

Los undecanoles, que se usan para la preparación de los compuestos de fórmulas generales (I) y (II) contenidos en la composición de plastificante de acuerdo con la invención, pueden ser de cadena lineal o ramificados o pueden estar compuestos de mezclas de undecanoles de cadena lineal y ramificados. Preferentemente, como componente alcohol se usan mezclas de undecanoles ramificados, también denominados como isoundecanol.

El undecanol esencialmente de cadena lineal puede obtenerse mediante la hidroformilación de 1-deceno catalizada con rodio o preferentemente con cobalto y posterior hidrogenación del n-undecanal obtenido a este respecto. La olefina de

partida 1-deceno se prepara mediante el procedimiento SHOP mencionado previamente en la preparación de 1-octeno.

Para la preparación de isoundecanoles ramificados puede someterse el 1-deceno obtenido en el procedimiento SHOP a una isomerización del esqueleto, por ejemplo por medio de tamices moleculares de zeolitas ácidas, tal como se describe en el documento WO 9823566, formándose mezclas de isómeros de decenos, cuya hidroformilación catalizada con rodio o preferentemente con cobalto y posterior hidrogenación de las mezclas obtenidas de isoundecanal conduce al isoundecanol usado para la preparación de los compuestos (I) y (II) usados de acuerdo con la invención. La hidroformilación de 1-deceno o mezclas de isodeceno mediante catálisis con rodio o cobalto puede realizarse tal como se describió anteriormente en relación con la síntesis de alcoholes C<sub>7</sub> a C<sub>10</sub>. Lo correspondiente se aplica para la hidrogenación de n-undecanal o mezclas de isoundecanal para dar n-undecanol o bien isoundecanol.

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

#### Dodecanol

El dodecanol esencialmente de cadena lineal puede obtenerse de manera ventajosa mediante el procedimiento Alfol® o Epal®. Estos procedimientos incluyen la oxidación e hidrólisis de compuestos de trialquilaluminio de cadena lineal, que se construyen partiendo de trietilaluminio, en etapas mediante varias reacciones de etilación, usando catalizadores Ziegler-Natta. De las mezclas que resultan de esto de alquilalcoholes en gran parte cadena lineal de diferentes longitudes de cadena puede obtenerse el n-dodecanol deseado, después de descarga destilativa de la fracción de alquilalcohol C<sub>12</sub>.

Como alternativa puede prepararse n-dodecanol también mediante hidrogenación de ésteres metílicos de ácidos grasos naturales, por ejemplo, de aceite de coco.

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

#### Aplicaciones de masa moldeable

La masa moldeable de acuerdo con la invención se usa preferentemente para la fabricación de cuerpos moldeados, perfiles y láminas. A esto pertenecen en particular carcasas de aparatos eléctricos, tales como, por ejemplo, aparatos de cocina y carcasas para ordenadores; herramientas; aparatos; tuberías; cables; tubos flexibles, tal como por ejemplo tubos flexibles de plástico, tubos flexibles para agua e irrigación, tubos flexibles de caucho para la industria o tubos flexibles para productos químicos; revestimientos para alambre; perfiles de ventana; perfiles de plástico para, por ejemplo, cintas transportadoras; componentes para la construcción de automóviles, tal como, por ejemplo, partes constituyentes de carrocería, amortiguadores de vibración para motores; neumáticos; muebles, tal como, por ejemplo, sillas, mesas o estanterías; espumas para acolchado y colchones; lonas, tal como por ejemplo lonas para camiones, toldos o telas de cubierta; obturaciones; láminas de material compuesto, tal como láminas para cristal de seguridad de material compuesto, en particular para lunas de vehículo y lunas de ventana; láminas autoadhesivas; láminas para forrar; toldos, telas de cubierta; discos; cuero sintético; recipientes de envase; láminas para banda adhesiva o revestimientos.

Además, la masa moldeable de acuerdo con la invención es adecuada adicionalmente para la fabricación de cuerpos moldeados y láminas, que entran en contacto directamente con seres humanos o alimentos. A este respecto se trata predominantemente de productos médicos, productos para la higiene, envases para alimentos, productos para el sector del espacio interior, juguetes y artículos para el cuidado de niños, productos deportivos y de tiempo libre, ropa o fibras para tejido y similares.

En el caso de los productos médicos, que pueden fabricarse a partir de la masa moldeable de acuerdo con la invención, se trata por ejemplo de tubos flexibles para la alimentación enteral y hemodiálisis, tubos flexibles para respiración artificial, tubos flexibles para infusiones, bolsas para infusiones, bolsas para sangre, catéteres, tubos traqueales, jeringas desechables, guantes o máscaras para respiración.

En el caso de los envases de alimentos, que pueden fabricarse a partir de la masa moldeable de acuerdo con la invención, se trata por ejemplo de películas transparentes, tubos flexibles para alimentos, tubos flexibles para agua potable, recipientes para almacenamiento o para congelación de alimentos, sellamientos para tapas, capuchones, chapas o corchos artificiales para vino.

En el caso de los productos para el sector del espacio interior, que pueden fabricarse a partir de la masa moldeable de acuerdo con la invención, se trata por ejemplo de revestimientos de suelo, que pueden estar constituidos de manera homogénea o por varias capas, que están constituidas por al menos una capa espumada, tal como por ejemplo

revestimientos de suelo, suelos deportivos o azulejos de vinilo de lujo (LVT), cuero sintético, revestimiento de paredes o papeles pintados espumados o no espumados en edificios, o revestimientos o coberturas de consolas en automóviles.

5 En el caso de los juguetes y artículos para el cuidado de niños, que pueden fabricarse a partir de la masa moldeable de acuerdo con la invención, se trata por ejemplo de muñecas, juguetes inflables como balones, figuras de juguete, animales de juguete, modelos anatómicos para aprendizaje, plastilina, ayudas de flotación, fundas para carritos, colchones para el cambio, botellas de agua caliente, aros para la dentición o frascos.

En el caso de productos deportivos y de tiempo libre, que pueden fabricarse a partir de la masa moldeable de acuerdo con la invención, se trata por ejemplo de 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.

10 En el caso de la ropa, que puede fabricarse a partir de la masa moldeable de acuerdo con la invención, se trata por ejemplo de materiales textiles (revestidos), tal como ropa de látex, ropa de protección o ropa para la lluvia, tal como impermeables o botas de goma.

Aplicaciones de no PVC

15 Aparte de ello, la presente invención incluye el uso de la composición de plastificante de acuerdo con la invención como coadyuvante o/y en coadyuvantes seleccionados entre: coadyuvantes de calandrado; coadyuvantes de reología; composiciones de superficie activa tales como coadyuvante de flujo y de formación de películas, antiespumantes, agentes de prevención de espuma, agentes humectantes, agentes de coalescencia y emulsificantes; lubricantes, tales como aceites lubricantes, grasas lubricantes y pastas lubricantes; agentes para detener reacciones químicas; agentes de flegmatización; productos farmacéuticos; plastificantes en adhesivos o sellantes; agentes para modificar la resistencia a los choques y agentes de suspensión.

La invención se explica en más detalle por medio de las figuras descritas a continuación y de los ejemplos. A este respecto deben entenderse las figuras y ejemplos como no limitativos para la invención.

DESCRIPCIÓN DE LAS FIGURAS

Figura 1:

25 La figura 1 muestra la compatibilidad con plastificantes de láminas de PVC blando, que contienen 100 phr de la composición de plastificante usada de acuerdo con la invención y como comparación láminas de PVC blando que contienen exclusivamente los plastificantes que pueden obtenerse comercialmente Plastomoll® DOA o Palamoll® 632. Se representa la pérdida de peso seco [porcentaje] dependiendo de la duración de ensayo (tiempo de almacenamiento) [días].

30 **EJEMPLOS**

En los ejemplos se usan las siguientes materias primas:

Materia prima	Fabricante
Suspensión de PVC, nombre comercial Solvin® 271 SP	INOVYN ChlorVinyls Limited, Londres, R.U.
Plastificante de poliéster a base de ácido adípico, 1,2-propanodiol y ácido acético, nombre comercial Palamoll® 632	BASF SE, Ludwigshafen, Alemania
Adipato de di-(2-etilhexilo), nombre comercial Plastomoll® DOA	BASF SE, Ludwigshafen, Alemania
Estabilizador de Ba-Zn, nombre comercial Reagens® SLX/781	Reagens S.p.A., Bologna, Italia

Determinación de la masa molar

35 La masa molar promediada en número y la masa molar promediada en peso se midió por medio de cromatografía de permeación en gel (CPG). La CPG se realizó en un aparato GPC-System Infinity 1100 de la empresa Agilent Technologies, que está constituido por bomba, calefacción de columna, columnas y con un detector DRI Agilent 1200. El eluyente es THF, que fluye con una velocidad de flujo de 1 ml/min por una combinación de columnas de dos columnas calentadas hasta 35 °C PLgel Mixed-E de la empresa Agilent. Las muestras disueltas en una concentración de 2 mg/ml en THF se filtran antes de la inyección a través de un filtro Macherey-Nagel PTFE-20/25 (0,2 µm). Se inyectaron 100 µl.

40 La valoración de los valores de medición obtenidos se realizó a través de una curva de calibración, que se obtuvo previamente con patrones de poliestireno distribuidos de manera estrecha de la empresa Polymer Laboratories con pesos moleculares M = 162 a M = 50400.

I) Preparación del plastificante Plastomoll® DOA (adipato de di-(2-etilhexilo))

La preparación se realizó mediante esterificación de 782 g de 2-etilhexanol (producto comercialmente disponible que puede obtenerse, por ejemplo, de la empresa Oxea, Oberhausen) (20 % de exceso con respecto a ácido adípico) con 365 g de ácido adípico (producto disponible comercialmente que puede obtenerse, por ejemplo, de la empresa BASF SE, Ludwigshafen) y 0,42 g de titanato de isopropilbutilo como catalizador (producto disponible comercialmente que puede obtenerse, por ejemplo, de la empresa DuPont, Wilmington, EE.UU.) en un autoclave de 2 l con burbujeo de N<sub>2</sub> (10 l/h) con una velocidad de agitación de 500 r/min y una temperatura de reacción de 230 °C. El agua de reacción formada se separó de manera continua con el flujo de N<sub>2</sub> de la mezcla de reacción. El tiempo de reacción ascendía a 180 min. A continuación, se separó por destilación el exceso de 2-etilhexanol con un vacío de 50 mbar. Se neutralizaron 1000 g de adipato de di-(2-etilhexilo) bruto con 150 ml de solución de hidróxido de sodio al 0,5 % mediante agitación de 10 minutos a 80 °C. Se formó una mezcla de dos fases con una fase orgánica superior y una fase acuosa inferior (lixiviado con catalizador hidrolizado). La fase acuosa se separó y la fase orgánica se lavó posteriormente dos veces con 200 ml de agua. Para la purificación posterior se evaporó el adipato de di-(2-etilhexilo) neutralizado y lavado con vapor de agua a 180 °C y 50 mbar de vacío durante 2 h. El adipato de di-(2-etilhexilo) purificado se secó entonces durante 30 min a 150 °C / 50 mbar por medio de conducción de un flujo de N<sub>2</sub> (2 l/h), a continuación, se agitó con carbón activo durante 5 min y se separó por filtración con succión a través de un embudo Büchner con coadyuvante de filtración Supra-Theorit 5 (temperatura 80 °C).

El adipato de di-(2-etilhexilo) así obtenido tiene una densidad a 20 °C de 0,925 g/cm<sup>3</sup>, una viscosidad dinámica a 20 °C de 14,0 mPa·s, un índice de difracción nD<sub>20</sub> de 1,4470, un índice de acidez de 0,04 mg de KOH/g, un contenido en agua del 0,03 % y una pureza según CG del 99,93 %.

II) Fabricación y comprobación de láminas de PVC blando fabricadas usando composiciones de plastificante de acuerdo con la invención y usando plastificantes disponibles comercialmente

Formulación

Aditivo	phr
PVC (suspensión de homopolímero de PVC, nombre comercial Solvin® 271 SP)	100
Composición de plastificante de acuerdo con la invención	100
Estabilizador de Ba-Zn, nombre comercial Reagens® SLX/781	2

25 Composiciones de plastificante usadas

Ejemplo	Composición de plastificante	
	Contenido en Palamoll® 632 / %	Contenido en Plastomoll® DOA / %
1	80	20
2	60	40
3	50	50
V1	100	0
V2	0	100

II.a) Fabricación de las láminas de PVC blando

Se mezclaron 150 g de PVC (suspensión de homopolímero de PVC, nombre comercial Solvin® 271 SP); 150 g de composición de plastificante y 2 g de estabilizador de Ba/Zn, nombre comercial Reagens® SLX/781 se mezclaron con una mezcladora manual a temperatura ambiente. La mezcla se plastificó a continuación en un molino mezclador de laboratorio calentado con aceite (empresa Collin, molino mezclador automático tipo 150, diámetro: 252 mm, anchura: 450 mm) y se procesó para dar una hoja de caucho homogeneizado. La temperatura de los dos rodillos ascendía en cada caso a 180 °C; los números de revoluciones se encontraban en 15 revoluciones/min (rodillo delantero) y 12 revoluciones/min (rodillo trasero); el tiempo de laminado ascendía a 5 minutos.

Se obtiene así una hoja de caucho homogeneizado con un espesor de 0,53 mm. La hoja de caucho homogeneizado enfriada se prensó a continuación a una temperatura de 190 °C y una presión de 150 bares en el intervalo de 180 s en una prensa del tipo "Laborplattenpresse 400 P" de la empresa Collin para dar una lámina de PVC blando con un

espesor de 0,50 mm.

II.b) Comprobación de la compatibilidad de los plastificantes en las láminas de PVC blando

Fin del estudio

5 La comprobación sirve para la medición cuantitativa de la compatibilidad de plastificantes en formulaciones de PVC blando. Ésta se realiza a temperatura elevada (70 °C) y un 100 % de humedad relativa del aire. Los datos obtenidos se evaluaron frente al tiempo de almacenamiento.

Probetas

Para la comprobación se usan probetas (láminas) con un tamaño de 75 x 110 x 0,5 mm. Las láminas se perforan en el costado, se rotulan (soldador) y se pesan.

10 Aparatos de comprobación

Armario de secado Heraeus a 70 °C, balanza de precisión, medidor de la temperatura Testotherm con sonda para la medición de espacio interior en el armario de secado.

Realización

15 Se ajusta la temperatura en el espacio interior del armario de secado hasta la temperatura de 70 °C requerida. Las láminas acabadas pesadas se suspenden en un armazón de alambre y se insertan en una cuba de vidrio, que está llena aprox. 5 cm con agua (agua completamente desionizada). Ha de tenerse en cuenta que las láminas no han de tocarse mutuamente. Los bordes inferiores de las láminas no deben colgarse en agua. La cuba de vidrio se cierra con una lámina de polietileno de manera hermética al vapor de agua, para que no pueda escaparse el vapor de agua producido posteriormente en la cuba de vidrio. El nivel de agua en la pila de vidrio se controla diariamente y dado el caso se compensa el agua que falta.

20

Tiempo de almacenamiento

Tras 7, 14 y 28 días se secan en cada caso 2 láminas de la cuba de vidrio y se aclimatan durante 1 hora suspendidas de manera libre en el aire. Después se limpian las láminas superficialmente con metanol. A continuación, se secan las láminas durante 16 h a 70 °C en un armario de secado con convección forzada suspendidas de manera libre. Tras la extracción del armario de secado se aclimatan las láminas durante 1 hora suspendidas de manera libre y a continuación se pesan. Se indica en cada caso el valor medio aritmético de las pérdidas de peso de las láminas.

25

Resultados

30 La figura 1 muestra los resultados de las comprobaciones de compatibilidad de láminas de PVC, que se han fabricado usando las composiciones de plastificante de acuerdo con la invención (ejemplos 1 a 3) así como usando los plastificantes poliméricos o bien monoméricos puros (ejemplos de comparación 1 y 2). Se ha representado la pérdida de peso seco [porcentaje] dependiendo de la duración de ensayo (tiempo de almacenamiento) [días].

30

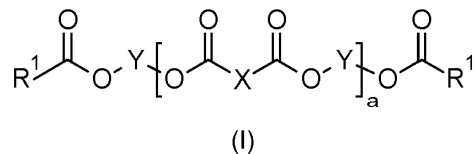
35 Tal como puede distinguirse muy bien en la figura 1, el plastificante de polímero puro Palamoll® 632 tiene una compatibilidad muy mala con PVC. La pérdida de peso en el ensayo de compatibilidad tras 28 días se encuentra en aproximadamente el 27 %. Ya la adición de sólo 20 phr de Plastomoll® DOA conduce con igual contenido en plastificante total de 100 phr a una clara reducción de la pérdida de peso de plastificante en casi la mitad y con ello conduce a una clara mejora de la compatibilidad. Mediante otro aumento de la adición de Plastomoll® DOA con igual contenido en plastificante total puede reducirse la pérdida de peso prácticamente hasta la baja pérdida de peso del Plastomoll® DOA puro.

35

## REIVINDICACIONES

1. Composición de plastificante que contiene

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



5 en la que

X en cada caso representa un grupo alquileo C<sub>2</sub>-C<sub>8</sub> no ramificado o ramificado o un grupo alquilenilo C<sub>2</sub>-C<sub>8</sub> no ramificado o ramificado, que contiene al menos un doble enlace,

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

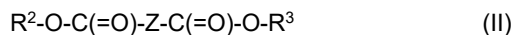
10 a representa un número entero de 1 a 100 y

R<sup>1</sup> se seleccionan independientemente entre sí entre restos alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub> no ramificados o ramificados,

en la que los grupos Y contenidos en los compuestos (I) pueden ser iguales o distintos uno de otro y en la que para el caso de que los compuestos (I) contengan más de un grupo X, éstos pueden ser iguales o distintos uno de otro,

y

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



en la que

Z representa un grupo alquileo C<sub>2</sub>-C<sub>8</sub> no ramificado o ramificado o un grupo alquilenilo C<sub>2</sub>-C<sub>8</sub> no ramificado o ramificado, que contiene al menos un doble enlace y

20 R<sup>2</sup> y R<sup>3</sup> se seleccionan independientemente entre sí entre restos alquilo C<sub>4</sub>-C<sub>12</sub> ramificados y no ramificados.

2. Composición de plastificante según la reivindicación 1, en la que la masa molar promediada en peso de los compuestos (I) se encuentra en el intervalo de 500 a 15000 g/mol.

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

4. Composición de plastificante según una de las reivindicaciones anteriores, en la que en el compuesto de fórmula general (I) los grupos Y no son todos iguales y en la que en el caso de que en el compuesto de fórmula general (I) estén contenidos varios grupos X, éstos son iguales.

5. Composición de plastificante según una de las reivindicaciones anteriores, en la que en los compuestos de fórmula general (I) R<sup>1</sup> representa independientemente entre sí metilo, etilo, n-propilo, isopropilo, n-butilo, isobutilo, n-pentilo, 2-pentilo, 2-metilbutilo, 3-metilbutilo, n-hexilo, 1-metilpentilo, 2-metilpentilo, 1-etilbutilo, 2-etilbutilo, n-heptilo, 1-metilhexilo, 2-metilhexilo, 1-etilpentilo, 2-etilpentilo, 1-propilbutilo, n-octilo, isooctilo o 2-etilhexilo.

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

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

8. Composición de plastificante según una de las reivindicaciones anteriores, en la que en los compuestos de fórmula general (II) R<sup>2</sup> y R<sup>3</sup> representan ambos 2-etilhexilo, ambos isononilo o representan ambos 2-propilheptilo.

9. Composición de plastificante según una de las reivindicaciones anteriores, en la que la composición de plastificante contiene dado el caso otro plastificante distinto de los compuestos (I) y (II), que se selecciona entre ésteres alquilaralquílicos de ácido ftálico, ésteres trialquílicos de ácido trimelítico, ésteres alquílicos de ácido benzoico, ésteres de ácido dibenzoico de glicoles, ésteres de ácido hidroxibenzoico, monoésteres de ácidos monocarboxílicos saturados, monoésteres de ácidos hidroximonocarboxílicos, ésteres de ácidos monocarboxílicos insaturados, ésteres de ácidos hidroxidicarboxílicos saturados, amidas y ésteres de ácidos sulfónicos aromáticos, ésteres de ácido alquilsulfónico, ésteres de glicerol, ésteres de isosorbida, ésteres de ácido fosfórico, diésteres de ácido cítrico, triésteres de ácido cítrico, derivados de alquilpirrolidona, ésteres de ácido 2,5-furandicarboxílico, ésteres de ácido 2,5-tetrahidrofurandicarboxílico, aceites vegetales epoxidados, ésteres monoalquílicos de ácido graso epoxidados, ésteres



dialquílicos de ácido 1,3-ciclohexanodicarboxílico, ésteres dialquílicos de ácido 1,4-ciclohexanodicarboxílico, poliésteres distintos de compuestos (I) de ácidos policarboxílicos alifáticos y/o aromáticos con al menos alcoholes dihidroxilados.

10. Composición de plastificante según una de las reivindicaciones anteriores, en la que el contenido en compuestos de fórmula general (I) en la composición de plastificante asciende a del 10 al 99 % en peso.

5 11. Composición de plastificante según una de las reivindicaciones anteriores, en la que el contenido en compuestos de fórmula general (II) en la composición de plastificante asciende a del 1 al 90 % en peso.

12. Composición de plastificante según una de las reivindicaciones anteriores, en la que la relación en peso entre compuestos de fórmula general (II) y compuestos de fórmula general (I) se encuentra en el intervalo de 1 : 100 a 10 : 1.

10 13. Masa moldeable que contiene al menos un polímero y una composición de plastificante tal como se define en una de las reivindicaciones 1 a 12.

14. Masa moldeable según la reivindicación 13, en la que en el caso del polímero se trata de un polímero termoplástico que se selecciona entre

- 15 - homo- o copolímeros, que contienen al menos un monómero introducido de manera polimerizada, que se selecciona entre monoolefinas C<sub>2</sub>-C<sub>10</sub>, 1,3-butadieno, 2-cloro-1,3-butadieno, alcohol vinílico y sus ésteres alquílicos C<sub>2</sub>-C<sub>10</sub>, cloruro de vinilo, cloruro de vinilideno, fluoruro de vinilideno, tetrafluoroetileno, acrilato de glicidilo, metacrilato de glicidilo, acrilatos y metacrilatos de alcoholes C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>, compuestos aromáticos de vinilo, acrilonitrilo, metacrilonitrilo, anhídrido maleico y ácidos mono- y dicarboxílicos  $\alpha,\beta$ -etilénicamente insaturados,
- 20 - homo- y copolímeros de acetatos de vinilo,
- poli(ésteres vinílicos),
- policarbonatos,
- poliésteres,
- poliéteres,
- polietercetonas,
- 25 - poliuretanos termoplásticos,
- polisulfuros,
- polisulfonas,
- polietersulfonas,
- ésteres alquílicos de celulosa,

y mezclas de los mismos.

30 15. Masa moldeable según la reivindicación 14, en la que el polímero termoplástico se selecciona entre poli(cloruro de vinilo) (PVC), butiral de polivinilo (PVB), homo- y copolímeros de acetato de vinilo, homo- y copolímeros de estireno, poliacrilatos, poliuretanos termoplásticos (TPU) o polisulfuros.

16. Masa moldeable según una de las reivindicaciones 14 o 15, en la que en el caso del polímero termoplástico se trata de poli(cloruro de vinilo) (PVC).

35 17. Masa moldeable según la reivindicación 16, en la que el contenido de la composición de plastificante en la masa moldeable asciende a de 5,0 a 300 phr.

18. Masa moldeable según una de las reivindicaciones 14 o 15, que contiene al menos un polímero termoplástico distinto de poli(cloruro de vinilo), en la que el contenido de la composición de plastificante en la masa moldeable asciende a de 0,5 a 300 phr.

40 19. Masa moldeable según la reivindicación 13, en la que en el caso del polímero se trata de un elastómero, preferentemente seleccionado entre cauchos naturales, cauchos sintéticos y mezclas de los mismos.

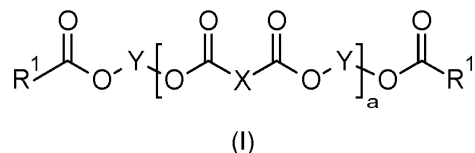
20. Masa moldeable según la reivindicación 19, en la que el contenido de la composición de plastificante en la masa moldeable asciende a de 1,0 a 60 phr.

45 21. Uso de una composición de plastificante, tal como se define en una de las reivindicaciones 1 a 12, como plastificante para polímeros termoplásticos y elastómeros.

50 22. Uso de una masa moldeable, tal como se define en una de las reivindicaciones 13 a 20, para la fabricación de cuerpos moldeados y láminas, tales como por ejemplo carcasas de aparatos eléctricos, carcasas de ordenador, herramientas, tuberías, cables, tubos flexibles, revestimientos de alambre, perfiles de ventana, perfiles de plástico para, por ejemplo, cintas transportadoras, componentes para la construcción de automóviles, neumáticos, muebles, espuma para acolchado y colchones, lonas, obturaciones, láminas de material compuesto, láminas autoadhesivas, láminas para forrar, toldos, telas de cubierta, discos, cuero sintético, recipientes de envase, láminas de banda adhesiva o revestimientos.

23. Uso de una masa moldeable para la fabricación de cuerpos moldeados y láminas, que entran en contacto directamente con seres humanos o alimentos, en el que la masa moldeable contiene al menos un polímero y una composición de plastificante y en el que la composición de plastificante contiene

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



en la que

X en cada caso representa un grupo alquilenos  $\text{C}_2\text{-C}_8$  no ramificado o ramificado o un grupo alquenileno  $\text{C}_2\text{-C}_8$  no ramificado o ramificado, que contiene al menos un doble enlace,

10 Y en cada caso representa un grupo alquilenos  $\text{C}_2\text{-C}_{12}$  no ramificado o ramificado o un grupo alquenileno  $\text{C}_2\text{-C}_{12}$  no ramificado o ramificado, que contiene al menos un doble enlace,

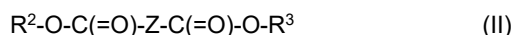
a representa un número entero de 1 a 100 y

$\text{R}^1$  se seleccionan independientemente entre sí entre restos alquilo  $\text{C}_1\text{-C}_{12}$  no ramificados o ramificados,

en la que los grupos Y contenidos en los compuestos (I) pueden ser iguales o distintos uno de otro y en la que para el caso de que los compuestos (I) contengan más de un grupo X, éstos pueden ser iguales o distintos uno de otro,

15 y

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



en la que

20 Z representa un grupo alquilenos  $\text{C}_2\text{-C}_8$  no ramificado o ramificado o un grupo alquenileno  $\text{C}_2\text{-C}_8$  no ramificado o ramificado, que contiene al menos un doble enlace, y

$\text{R}^2$  y  $\text{R}^3$  se seleccionan independientemente entre sí entre restos alquilo  $\text{C}_4\text{-C}_{12}$  ramificados y no ramificados.

24. Uso tal como se define en la reivindicación 23, en el que la composición de plastificante es tal como se define en una de las reivindicaciones 2 a 12 y/o en el que la masa moldeable es tal como se define en una de las reivindicaciones 14 a 20.

25

25. Uso tal como se define en la reivindicación 23, en el que, en el caso de los cuerpos moldeados y láminas que entran en contacto directamente con seres humanos o alimentos, se trata de productos médicos, productos para la higiene, envases de alimentos, productos para el sector del espacio interior, juguetes y artículos para el cuidado de niños, productos para el deporte y tiempo libre, ropa o fibras para tejido.

30

Figura 1

