

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 774 538**

51 Int. Cl.:

C08J 5/00 (2006.01)

C08K 5/10 (2006.01)

C08K 5/103 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **15.07.2009 E 18177896 (0)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **22.01.2020 EP 3406656**

54 Título: **Preparaciones de plastificantes**

30 Prioridad:

19.07.2008 DE 102008033834

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

21.07.2020

73 Titular/es:

**LANXESS DEUTSCHLAND GMBH (100.0%)
Kennedyplatz 1
50569 Köln , DE**

72 Inventor/es:

**HANSEL, HERR JAN-GERD y
WIEDEMEIER-JARAD, MELANIE**

74 Agente/Representante:

VALLEJO LÓPEZ, Juan Pedro

ES 2 774 538 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

Preparaciones de plastificantes

- 5 La presente invención se refiere a preparaciones de plastificantes a base de triacetina con tiempo de gelificación corto, a su uso y a preparaciones de poli(cloruro de vinilo).

10 Con el término "plastificante" (en inglés: "*plasticizer*") se designan en la bibliografía química-técnica sustancias que pueden transformar una sustancia dura, frágil únicamente mediante su adición mediante mezclado en una preparación blanda, que puede expandirse, tenaz o elástica. El término se usa en muchos contextos distintos. Así es también habitual éste en el procesamiento de hormigón (véase por ejemplo el documento WO 98 58 887 A1), tal como en la preparación de combustibles para cohetes (véase por ejemplo el documento US 3.617.400). En el sentido más estricto se designan con el término "plastificante" aditivos usados en el procesamiento de polímeros, que pueden modificar las propiedades mecánicas de polímeros termoplásticos en el sentido mencionado anteriormente. Ejemplos de polímeros que se procesan con plastificantes son poli(cloruro de vinilo), polivinilbutiral, poliamida y acetato de celulosa. La aplicación cuantitativamente más grande es en poli(cloruro de vinilo).

20 La idoneidad de una sustancia como plastificante para un determinado polímero depende de las propiedades del polímero. Los requerimientos técnicos y económicos crecientes de procesos de preparación y plásticos plastificados han conducido en los últimos 50 años a que dependiendo del polímero se prefieran distintas sustancias como plastificantes. Normalmente a este respecto son sustancias que en un determinado polímero son muy adecuadas como plastificantes, en otro polímero son poco adecuadas o incluso no adecuadas.

25 Se describe triacetina (triacetato de glicerina, número de registro de Chemical Abstracts 102-76-1) como plastificante para acetato de celulosa (véase por ejemplo el documento GB 317.443), almidón (véase por ejemplo el documento WO 9005161 A1) y poliláctido (véase por ejemplo el documento US 6.117.928). El uso como plastificantes en poli(cloruro de vinilo) no se conoce, por el contrario, para triacetina. En los ejemplos de comparación mencionados a continuación se muestra que la temperatura de disolución de triacetina en poli(cloruro de vinilo) se encuentra por encima de 200 °C. Esto demuestra la sumamente mala compatibilidad de triacetina con poli(cloruro de vinilo).

30 Por la temperatura de disolución en relación con plastificantes se entiende la temperatura a la que a partir de una suspensión de poli(cloruro de vinilo) en un plastificante mediante gelificación una fase homogénea. Una temperatura de disolución baja indica una buena capacidad de gelificación del plastificante. Esto es deseable con frecuencia, dado que entonces el procesamiento puede realizarse con ahorro de energía a temperaturas bajas. Las sustancias con temperaturas de disolución por encima de 180 °C no son adecuadas como plastificantes para poli(cloruro de vinilo) (L. Meier: "Weichmacher", en R. Gächter, H. Müller (Ed.): Taschenbuch der Kunststoffadditive, 3ª edición, pág. 361 - pág. 362, Hanser Verlag, München 1990). En el procesamiento de poli(cloruro de vinilo) con plastificantes pueden desempeñar un papel decisivo, además de una temperatura de disolución suficientemente baja, otras propiedades del plastificante. Así puede ser importante en la preparación de plastisoles de poli(cloruro de vinilo) que la suspensión de poli(cloruro de vinilo) preparada en primer lugar tenga en el plastificante una viscosidad baja, para que pueda procesarse ésta fácilmente. En muchas aplicaciones debe desarrollarse la gelificación posterior de la suspensión con influencia del calor a ser posible de manera rápida, para limitar así el gasto de tiempo y energía. Según el estado de la técnica se usa en tales casos por ejemplo ftalato de bencilbutilo como plastificante.

- 45 El plastificante debe proporcionar en la preparación de poli(cloruro de vinilo) gelificada, plastificada no solo la blandura deseada, sino que debe ser por ejemplo también a ser posible resistente frente a la migración en medios colindantes.

50 Otros requerimientos de plastificantes resultan del deseo de inocuidad frente al ser humano y medioambiente. Según la directriz vigente en la Unión Europea 2005/84/EG ya no deben usarse por ejemplo los plastificantes ftalato de di(2-etilhexilo), ftalato de dibutilo y ftalato de bencilbutilo en juguetes o artículos para bebés y ya no deben usarse los plastificantes ftalato de diisononilo, ftalato de diisodocilo y ftalato de di-n-octilo en juguetes o artículos para bebés, que puedan llevarse los niños a la boca. Sobre todo, para los plastificantes mencionados ftalato de di(2-etilhexilo), ftalato de dibutilo y ftalato de bencilbutilo existe por tanto una necesidad de sustitutos adecuados.

55 En vista de estas limitaciones que pueden presentarse para algunos consumidores como poco claras y confusas, muchos fabricantes incluso pasan a prescindir en la preparación de poli(cloruro de vinilo) plastificado generalmente de todos los plastificantes, que contienen ftalato. Además, resulta una necesidad de plastificantes libres de ftalato que con respecto a la procesabilidad y propiedades de uso consigan el nivel de potencia de plastificantes, que contienen ftalato.

60 Con respecto a la gelificación rápida mencionada anteriormente existe una necesidad de un sustituto para ftalato de bencilbutilo, en particular una necesidad de un sustituto libre de ftalato para ftalato de bencilbutilo o bien un sustituto que sea mejor que los plastificantes libres de ftalato hasta ahora en el PVC, que pueda compararse sin embargo con el nivel de potencia de plastificantes, que contienen ftalato.

65

El documento US 2003/116750 A1 desvela un plastificante libre de ftalatos para resinas poliméricas tales como PVC, que comprende una mezcla de distintos triésteres de glicerina, de los cuales al menos uno se corresponde con la fórmula $\text{CH}_2(\text{OOR}_1)\text{CH}(\text{OOR}_2)\text{CH}_2(\text{OOR}_3)$, siendo al menos dos grupos alquilo o arilo distintos de R_1 , R_2 y R_3 .

5 El documento GB 1452402 A divulga una preparación con el 6 % en peso de PVC y el 14 % en peso de triacetina en ciclohexanona.

10 El documento DE 1917 699 divulga una mezcla de plásticos preparados de manera química, predominantemente poli(cloruro de vinilo) (PVC), y plastificantes, especialmente ftalato de dioctilo (DOP), con plomo, caracterizada por que a esta mezcla se añaden derivados de glicerina, predominantemente triacetato de glicerina (triacetina), para el control o bien la supresión de reacciones indeseadas de reacciones indeseadas durante el proceso de gelificación y de formación de olor en la pieza acabada.

15 El objetivo de la presente invención era facilitar un plastificante con baja temperatura de disolución y tiempo de gelificación corto, que fuera adecuado como sustituto para ftalato de di(2-etilhexilo), ftalato de dibutilo, y en particular ftalato de bencilbutilo. Este objetivo se logra mediante las preparaciones de acuerdo con la invención.

El objeto de la invención es una preparación, que contiene:

20 a) del 5 - 50 % en peso de triacetina y

b) del 50 - 95 % en peso de uno o varios plastificantes de la serie poliéster de ácido adípico (n.º registro en CAS 951214-53-2),
 25 citrato de acetiltributilo,
 dibenzoato de dipropilenglicol,
 trimelitato de triisononilo.

30 Para la aclaración se menciona que por el contexto de la invención están comprendidas todas las definiciones y parámetros expuestos a continuación, mencionados en general o en intervalos de preferencia en combinaciones discrecionales. La triacetina, también triacetato de glicerina (número CAS 102-76-1), es un líquido incoloro, de olor de aceitoso a rancio. Ésta se disuelve en alcoholes y éteres y se sintetiza a partir de glicerina y ácido acético.

En una forma de realización preferente de la invención, la preparación contiene

35 a) del 5 - 30 % en peso de triacetina,

b) del 70 - 95 % en peso de uno o varios plastificantes de la serie poliéster de ácido adípico (n.º registro en CAS 951214-53-2),
 40 citrato de acetiltributilo,
 dibenzoato de dipropilenglicol,
 trimelitato de triisononilo.

45 En el presente documento se ha divulgado también una composición que comprende del 5 % al 50 % en peso de triacetina y de uno o varios plastificantes, que presenta/n una temperatura de disolución en poli(cloruro de vinilo) inferior a 180 °C.

50 Los plastificantes con una temperatura de disolución en poli(cloruro de vinilo) inferior a 180 °C son aquellas sustancias o mezclas de sustancias tal como se describen por ejemplo en L. Meier: "Weichmacher", en R. Gächter, H. Müller (Ed.): Taschenbuch der Kunststoffadditive, 3ª edición, pág. 383 - pág. 425, Hanser Verlag, München 1990. El contenido de esta cita bibliográfica se comprende conjuntamente en su totalidad con respecto a los plastificantes que van a usarse de acuerdo con la invención como componente b) por la presente invención.

55 En una forma de realización preferente de la invención, en el caso de los plastificantes contenidos en la preparación se trata de plastificantes libres de ftalatos.

En relación con la presente invención se designa con el término "plastificante libre de ftalato" una sustancia o una mezcla de sustancia, que contiene menos del 1,0 % en peso de ftalato de dialquilo y que presenta una temperatura de disolución en poli(cloruro de vinilo) inferior a 180 °C.

60 En una forma de realización especialmente preferente de la invención, la preparación está caracterizada por que ésta contiene menos del 0,1 % en peso de ftalato de dialquilo.

65 Los plastificantes que van a usarse en la preparación como componente b) se conocen por el experto. En el caso de los plastificantes libres de ftalato se trata de manera especialmente preferente de plastificantes de la serie de ésteres alquílicos de ácido benzoico, ésteres dialquílicos de ácidos dicarboxílicos alifáticos, poliésteres de ácidos dicarboxílicos alifáticos o di-, tri- y tetroles alifáticos, cuyos grupos terminales no están esterificados o están

- 5 esterificados con reactivos monofuncionales, preferentemente monoalcoholes o ácidos monocarboxílicos y cuya masa molar promediada en número asciende a de 1.000 – 20.000 g/mol, ésteres trialquílicos de ácido cítrico, ésteres trialquílicos acetilados del ácido cítrico, ésteres de glicerina, diésteres de ácido benzoico de mono-, di-, tri- o polialquilenglicoles, ésteres de trimetilopropano, ésteres dialquílicos de ácidos ciclohexanodicarboxílicos, ésteres dialquílicos del ácido tereftálico, ésteres trialquílicos del ácido trimelítico, ésteres triarílicos del ácido fosfórico, ésteres diarilalquílicos del ácido fosfórico, ésteres trialquílicos del ácido fosfórico o ésteres arílicos de ácidos alcanosulfónicos. Otros plastificantes libres de ftalato son igualmente adecuados.
- 10 Un éster alquílico del ácido benzoico especialmente preferente es benzoato de isononilo. Un éster dialquílico de ácidos dicarboxílicos alifáticos especialmente preferente es adipato de di-2-etilhexilo.
- 15 Los poliésteres de ácidos dicarboxílicos alifáticos o de di-, tri- y tetroles alifáticos especialmente preferentes, cuyos grupos terminales están esterificados con reactivos monofuncionales y cuya masa molar promediada en número asciende a de 1000-20000 g/mol son poliésteres adípicos, en particular el producto Ultramol®IV de Lanxess Deutschland GmbH.
- Un éster trialquílico especialmente preferente del ácido cítrico es citrato de tributilo.
- 20 Un éster trialquílico acetilado especialmente preferente del ácido cítrico es citrato de acetiltributilo.
- Los ésteres de glicerina especialmente preferentes son mono- y diglicéridos acetilados.
- Un diéster de ácido benzoico especialmente preferente de dialquilenglicoles es dibenzoato de dipropilenglicol.
- 25 Los ésteres de trimetilopropano especialmente preferentes son mezclas de benzoato-2-etilhexanoato de trimetilopropano.
- Un éster dialquílico especialmente preferente de ácidos ciclohexanodicarboxílicos es 1,2-ciclohexanodicarboxilato de diisononilo.
- 30 Un éster dialquílico especialmente preferente del ácido tereftálico es tereftalato de di-2-etilhexilo.
- Un éster trialquílico especialmente preferentes del ácido trimelítico es trimelitato de tri-2-isononilo.
- 35 Un éster diarilalquílico especialmente preferente del ácido fosfórico es fosfato de difenilcresilo.
- Un éster trialquílico especialmente preferente del ácido fosfórico es fosfato de tri-2-etilhexilo.
- 40 Los ésteres arílicos especialmente preferentes de ácidos alcanosulfónicos son ésteres fenílicos de ácidos alcanosulfónicos.
- En particular preferentemente se trata en el caso de los plastificantes contenidos en la preparación de ésteres fenílicos de ácidos alcanosulfónicos, tal como por ejemplo el producto Mesamol® de Lanxess Deutschland GmbH.
- 45 Las preparaciones de acuerdo con la invención pueden contener adicionalmente componentes conocidos y muy disponibles comercialmente y pueden prepararse mediante mezclado sencillo. Éstas se caracterizan en el procesamiento con poli(cloruro de vinilo) por tiempos de gelificación inesperadamente cortos y propiedades de migración favorables.
- 50 Además, se desvela el uso de triacetina en la preparación de poli(cloruro de vinilo) plastificado, caracterizado por que
1. la triacetina se usa en combinación con uno o varios plastificantes y
 2. la preparación/suma de triacetina y plastificantes, que se usa para la preparación de poli(cloruro de vinilo) plastificado, contiene
- 55
- a) del 5 - 50 % en peso de triacetina y
 - b) del 50 - 95 % en peso de uno o varios plastificantes, que presenta/n una temperatura de disolución en poli(cloruro de vinilo) de menos de 180 °C.
- 60
- Una forma de realización preferente se refiere al uso de triacetina en la preparación de poli(cloruro de vinilo) plastificado, caracterizado por que
1. la triacetina se usa en combinación con uno o varios plastificantes y
 2. la preparación/suma de triacetina y plastificantes para la preparación de poli(cloruro de vinilo) plastificado
- 65

contiene

a) del 5 - 30 % en peso de triacetina y

5 b) del 70 - 95 % en peso de uno o varios plastificantes que presenta/n una temperatura de disolución en poli(cloruro de vinilo) de menos de 180 °C.

Las indicaciones en % se refieren al peso de la suma de triacetina y plastificantes. Preferentemente, en el caso de los plastificantes se trata de plastificantes libres de ftalato.

10 Se conocen procedimientos para la preparación de poli(cloruro de vinilo) plastificado, por ejemplo, por L. Meier: "Weichmacher", en R. Gächter, H. Müller (Ed.): Taschenbuch der Kunststoffadditive, 3^o edición, pág. 350 - pág. 357, Hanser Verlag, München 1990. Pueden usarse triacetina y plastificantes en estos procedimientos en forma de una preparación previamente preparada o también independientemente entre sí de manera discrecional. Como
15 plastificantes libres de ftalato se usan preferentemente las sustancias mencionadas anteriormente. preferentemente se usan como plastificantes libres de ftalato los ésteres fenílicos de ácidos alcanosulfónicos, tal como por ejemplo el producto Mesamoll® de Lanxess Deutschland GmbH.

20 El objeto de la invención es finalmente una preparación de poli(cloruro de vinilo), que contiene poli(cloruro de vinilo), triacetina y plastificantes, así como eventualmente otros aditivos, caracterizada por que

1. la preparación de poli(cloruro de vinilo) contiene con respecto a 100 partes en peso de poli(cloruro de vinilo)

a) de 0,5 - 50 partes en peso de triacetina y

25 b) de 5 - 95 partes en peso de uno o varios plastificantes de la serie poliéster de ácido adípico (n.º registro en CAS 951214-53-2),
citrato de acetiltributilo,
dibenzoato de dipropilenglicol,
30 trimelitato de triisononilo y

2. la suma de triacetina y plastificantes constituye una cantidad de 10 - 100 partes en peso por 100 partes en peso de poli(cloruro de vinilo).

35 En una forma de realización preferente de la invención, la preparación de poli(cloruro de vinilo) contiene con respecto a 100 partes en peso de poli(cloruro de vinilo)

a) de 0,5 - 30 partes en peso de triacetina

40 b) de 7 - 95 partes en peso de uno o varios plastificantes de la serie poliéster de ácido adípico (n.º registro en CAS 951214-53-2),
citrato de acetiltributilo,
dibenzoato de dipropilenglicol,
45 trimelitato de triisononilo,

en la que la suma de triacetina y plastificantes constituye a su vez una cantidad de 10 - 100 partes en peso por 100 partes en peso de poli(cloruro de vinilo).

Preferentemente, la preparación de poli(cloruro de vinilo) contiene como plastificantes plastificantes libres de ftalato.
50 En una forma de realización especialmente preferente de la invención, la preparación de poli(cloruro de vinilo) está caracterizada por que ésta contiene menos del 0,1 % en peso de ftalato de dialquilo.

En el presente documento se desvela también un procedimiento para la preparación de poli(cloruro de vinilo) plastificado, caracterizado por que se usa triacetina, preferentemente en combinación con uno o varios plastificantes,
55 que presenta/n una temperatura de disolución en poli(cloruro de vinilo) de menos de 180 °C.

El poli(cloruro de vinilo) contenido en la preparación de poli(cloruro de vinilo) de acuerdo con la invención se prepara preferentemente mediante homopolimerización de cloruro de vinilo según procedimientos conocidos por el experto tal como la polimerización en suspensión, la polimerización en emulsión o la polimerización en masa. Como
60 plastificantes libres de ftalato se usan las sustancias mencionadas anteriormente.

En una forma de realización preferente, la presente invención se refiere a una preparación de poli(cloruro de vinilo), caracterizada por que se usan uno o varios aditivos seleccionados del grupo de estabilizadores de PVC, lubricantes, cargas, pigmentos, agentes ignífugos, fotoestabilizadores, agentes expansores, coadyuvantes de procesamiento
65 poliméricos, agentes mejoradores de la resistencia al choque, blanqueadores ópticos, antiestáticos y/o bioestabilizadores.

Estos aditivos pueden estar contenidos en combinación discrecional. A continuación, se describen en más detalle algunos aditivos adecuados. Los ejemplos expuestos no representan sin embargo ninguna limitación de la preparación de poli(cloruro de vinilo) de acuerdo con la invención, sino que sirve únicamente para la explicación.

5 Todas las indicaciones de % se refieren al peso de toda la preparación de poli(cloruro de vinilo).

Los estabilizadores de PVC neutralizan el ácido clorhídrico separado durante y/o tras el procesamiento del poli(cloruro de vinilo). Como estabilizadores de PVC se tienen en consideración todos los estabilizadores de poli(cloruro de vinilo) habituales en forma sólida y líquida, por ejemplo, estabilizadores de epoxi/cinc, de Ca/Zn, de Ba/Zn, de Pb o de Sn así como estabilizadores libres de metal y también silicatos estratificados de unión a ácido tal como hidrotalcita. Las preparaciones de poli(cloruro de vinilo) de acuerdo con la invención pueden contener preferentemente del 0 - 7 %, preferentemente del 0,1 - 5 %, de manera especialmente preferente del 0,2 - 4 % y en particular del 0,5 - 3 % de estabilizadores.

15 En una forma de realización preferente deben volverse eficaces los lubricantes entre las partículas de poli(cloruro de vinilo) y deben contrarrestar las fuerzas de rozamiento durante el mezclado, plastificación y conformación. Como lubricantes puede contener la preparación de poli(cloruro de vinilo) de acuerdo con la invención todos los lubricantes habituales para el procesamiento de plásticos, preferentemente hidrocarburos, de manera especialmente preferente aceites, parafinas y ceras PE, alcoholes grasos con 6 a 20 átomos de C, cetonas, ácido carboxílicos, preferentemente ácidos grasos o ácidos montánicos, cera de PE oxidada, sales metálicas de ácidos carboxílicos, amidas de ácido carboxílico así como ésteres de ácido carboxílico, preferentemente con los alcoholes etanol, alcoholes grasos, glicerina, etanodiol, pentaeritritol o ácidos carboxílicos de cadena larga como componente ácido. La preparación de poli(cloruro de vinilo) de acuerdo con la invención contiene preferentemente del 0 - 10 %, preferentemente del 0,05 - 5 %, de manera especialmente preferente del 0,1 - 3 % y en particular del 0,2 - 2 % de lubricantes.

En una forma de realización preferente influyen las cargas de manera positiva sobre todo en la resistencia a la presión, a la tracción y a la flexión, así como en la dureza y la estabilidad frente al termomoldeo de poli(cloruro de vinilo) plastificado. La preparación de poli(cloruro de vinilo) de acuerdo con la invención puede contener como cargas hollín, carbonatos de calcio naturales, tal como por ejemplo creta, piedra caliza y mármol, carbonatos de calcio sintéticos, dolomita, silicatos, ácido silícico, arena, tierra de diatomeas, silicatos de aluminio, tal como caolín, mica y feldespato, otras cargas inorgánicas y cargas orgánicas, tal como serrín, virutas de madera o fibras de madera. Preferentemente se usan como cargas carbonatos de calcio, creta, dolomita, caolín, silicatos, talco u hollín. La preparación de poli(cloruro de vinilo) de acuerdo con la invención contiene preferentemente del 0 - 80 %, preferentemente del 0,1 - 60 %, de manera especialmente preferente del 0,5 - 50 % y en particular del 1 - 40 % de cargas.

La preparación de poli(cloruro de vinilo) de acuerdo con la invención puede contener también pigmentos, para adaptar el producto obtenido con respecto al color a las distintas posibilidades de uso. Para ello se usan tanto pigmentos inorgánicos como también pigmentos orgánicos. Como pigmentos inorgánicos pueden usarse por ejemplo pigmentos de cadmio, tal como CdS, pigmentos de cobalto, tal como CoO/Al₂O₃, y pigmentos de cromo, por ejemplo, Cr₂O₃. Como pigmentos orgánicos se tienen en consideración por ejemplo pigmentos monoazoicos, pigmentos azoicos condensados, pigmentos de azometina, pigmentos de antraquinona, quinacridonas, pigmentos de ftalocianina, pigmentos de dioxazina y pigmentos de anilina. La preparación de poli(cloruro de vinilo) de acuerdo con la invención contiene preferentemente del 0 - 10 %, preferentemente del 0,05 - 5 %, de manera especialmente preferente del 0,1 - 3 % y en particular del 0,5 - 2 % de pigmentos.

Para reducir la inflamabilidad y para disminuir el desarrollo de humo durante la combustión, puede contener la preparación de poli(cloruro de vinilo) de acuerdo con la invención también agentes ignífugos. Como agentes ignífugos se usan preferentemente trióxido de antimonio, ésteres de ácido fosfórico, cloroparafina, hidróxido de aluminio, compuestos de boro, compuestos de cinc, trióxido de molibdeno, ferroceno, carbonato de calcio o carbonato de magnesio. La preparación de poli(cloruro de vinilo) de acuerdo con la invención contiene preferentemente del 0 - 30 %, preferentemente del 0,1 - 25 %, de manera especialmente preferente del 0,2 - 20 % y en particular del 0,5 - 15 % de agentes ignífugos.

Para proteger artículos que se prepararon a partir de la preparación de poli(cloruro de vinilo) de acuerdo con la invención, frente a un daño mediante la influencia de la luz, pueden añadirse fotoestabilizadores. Para ello se usan preferentemente hidroxibenzofenonas o hidroxifenilbenzotriazoles. La preparación de poli(cloruro de vinilo) de acuerdo con la invención contiene preferentemente del 0 - 7 %, preferentemente del 0,1 - 5 %, de manera especialmente preferente del 0,2 - 4 % y en particular del 0,5 - 3 % de fotoestabilizadores.

La preparación de poli(cloruro de vinilo) de acuerdo con la invención puede usarse para la preparación de espumas usando agentes expansores. Para ello se añaden a ésta agentes expansores de acción química o física. Como agentes expansores de acción química se tienen en consideración todas las sustancias conocidas para este fin, preferentemente azodicarbonamida, p-toluenosulfonilhidrazida, 4,4'-oxibis(bencenosulfonilhidrazida), p-toluenosulfonilsemicarbazida, 5-feniltetrazol, N,N'-dinitrosopentametilentetramina, carbonato de cinc o

hidrogenocarbonato de sodio, así como mezclas, que contienen estas sustancias. Como agentes expansores de acción física son adecuados preferentemente dióxido de carbono o hidrocarburos halogenados. La preparación de poli(cloruro de vinilo) de acuerdo con la invención contiene preferentemente del 0 - 20 %, preferentemente del 0,05 - 15 %, de manera especialmente preferente del 0,1 - 10 % y en particular del 0,7 - 3 % de agentes expansores.

5 La preparación de poli(cloruro de vinilo) puede contener también otros plásticos que actúan por ejemplo como coadyuvantes de procesamiento poliméricos o agentes mejoradores de la resistencia al choque. Estos otros plásticos se seleccionan de la serie de los homo- y copolímeros a base de etileno, propileno, butadieno, acetato de vinilo, acrilato de glicidilo, metacrilato de glicidilo, acrilatos y metacrilatos con componentes alcohol de alcoholes C₁ a C₁₀ ramificados o no ramificados, estireno o acrilonitrilo. Se prefieren especialmente poliacrilatos con restos alcohol iguales o distintos del grupo de los alcoholes C₄ a C₈, en particular del butanol, hexanol, octanol y 2-etilhexanol, poli(metacrilato de metilo), copolímeros metacrilato de metilo-acrilato de butilo, copolímeros de metacrilato de metilo-metacrilato de butilo, copolímeros de etileno-acetato de vinilo, polietileno clorado, caucho de nitrilo, copolímeros de acrilonitrilo-butadieno-estireno, copolímeros de etileno-propileno, copolímeros de etileno-propileno-dieno, copolímeros de estireno-acrilonitrilo, cauchos de acrilonitrilo-butadieno, elastómeros de estireno-butadieno y copolímeros de metacrilato de metilo-estireno-butadieno.

20 La preparación de poli(cloruro de vinilo) de acuerdo con la invención se prepara según los procedimientos conocidos para la preparación de poli(cloruro de vinilo) plastificado y se procesa posteriormente. Ésta se usa para la fabricación de tuberías, cables, revestimientos de alambres, en la construcción de interiores, en la construcción de vehículos y de muebles, en revestimientos de suelo, artículos médicos, envases para alimentos, obturaciones, lonas, láminas, láminas de material compuesto, láminas para vidrio de seguridad de material compuesto, en particular para el sector de automóviles y para el sector de la arquitectura, pieles sintéticas, juguetes, recipientes de envase, láminas de banda adhesiva, ropa, revestimientos, así como fibras para tejidos.

25 La presente invención se refiere finalmente también a la aceleración de la gelificación de plastisoles de poli(cloruro de vinilo) mediante el uso de triacetina en combinación con uno o varios plastificantes de la serie poliéster de ácido adípico (n.º registro en CAS 951214-53-2), citrato de acetiltributilo, dibenzoato de dipropilenglicol, trimelitato de triisononilo, usándose la triacetina y el plastificante a este respecto en los % en peso mencionados anteriormente como preparación.

35 Por medio de los siguientes ejemplos se explica en más detalle la invención, sin que deba producirse mediante esto una limitación de la invención.

Ejemplos

40 Siempre que no se apunte lo contrario, todas las partes y las indicaciones de porcentaje se refieren al peso. Los ejemplos de comparación indicados no son de acuerdo con la invención.

Sustancias usadas:

45 Vinnolit® H 70 DF, Vinnolit GmbH & Co. KG, Ismaning (suspensión de poli(cloruro de vinilo), valor K 70, > 95 % de residuo de tamizado sobre tamiz con ancho de malla de 0,063 mm).

Vestolit® B 7021, Vestolit GmbH & Co. KG, Marl (suspensión de poli(cloruro de vinilo), valor K 70, < 1 % de residuo de tamizado sobre tamiz con ancho de malla de 0,063 mm).

50 Triacetina, Lanxess Deutschland GmbH, Leverkusen (triacetato de glicerina).

Mesamoll®, Lanxess Deutschland GmbH, Leverkusen (ésteres fenílicos de ácidos alcanosulfónicos).

55 Unimoll® BB, Lanxess Deutschland GmbH, Leverkusen (ftalato de bencilbutilo).

Ultramoll® IV, Lanxess Deutschland GmbH, Leverkusen (poliéster de ácido adípico).

Adimoll® DO, Lanxess Deutschland GmbH, Leverkusen (adipato de di-2-etilhexilo).

60 Irgastab® CZ 11, Ciba Specialty Chemicals, Basel (estabilizador a base de carboxilatos de calcio-cinc).

Temperatura de disolución

65 Se pesaron 48,0 g de la sustancia que va a someterse a prueba en un vaso de precipitados con barra agitadora magnética y termómetro. El vaso de precipitados se colocó sobre un agitador magnético con calefacción en un soporte entre una lámpara y una fotocélula. A través de la fotocélula se registraron las modificaciones en la

permeabilidad a la luz de la muestra. Entonces se añadieron 2,0 g de poli(cloruro de vinilo) (Vinnolit® H 70 DF). El poli(cloruro de vinilo) se introdujo mediante agitación en el plastificante y con agitación se calentó con 5 - 8 °C por min. 30 °C por debajo de la temperatura de disolución que ha de esperarse se redujo la velocidad de calentamiento hasta 2 - 3 °C por min. La temperatura de disolución se consideró conseguida cuando durante 3 min seguidos no se consiguió aumento de ningún tipo en el indicador de la fotocélula y se había disuelto el poli(cloruro de vinilo). La determinación se realizó hasta como máximo 200 °C, si no se consiguió entonces aún ninguna disolución, se interrumpió y se anotó la temperatura de disolución como no determinable. Se realizaron en cada caso dobles determinaciones y se repitieron con una desviación de más de 2 °C.

10 Los resultados de esta prueba están expuestos en la tabla 1.

Tabla 1: Composición (% en peso) y temperaturas de disolución de los ejemplos de referencia B1 a B6 y de los ejemplos de comparación V1 a V3.

Ejemplo	V1	B1	B2	B3	B4	B5	B6	V2
Triacetina	100 %	25 %	20 %	15 %	10 %	7,5 %	5 %	0 %
Mesamoll®	0 %	75 %	80 %	85 %	90 %	92,5 %	95 %	100 %
Unimoll® BB	0 %	0 %	0 %	0 %	0 %	0 %	0 %	0 %
Temperatura de disolución [°C]	> 200	120	117	119	119	119	122	119

15 **Evaluación de la temperatura de disolución**

La triacetina tiene una temperatura de disolución superior a 200 °C y es por tanto inadecuada como plastificante para poli(cloruro de vinilo) (ejemplo de comparación V1). Por el contrario, mezclas de triacetina y Mesamoll® (ejemplos de referencia B1 a B6) presentan temperaturas de disolución muy bajas, que apenas se diferencian de la temperatura de disolución del Mesamoll® puro de 119 °C (ejemplo de comparación V2). En esto se muestra que las mezclas libres de ftalato de acuerdo con la invención de los ejemplos de referencia B1 a B6 presentan una compatibilidad sorprendentemente buena con poli(cloruro de vinilo). Dado que la propia triacetina es inadecuada como plastificante para poli(cloruro de vinilo), no se esperaba esta buena compatibilidad.

25 **Viscosidad**

Se pesaron poli(cloruro de vinilo) (Vestolit® B 7021) y plastificante en las relaciones de cantidad indicadas en la tabla 2 en un vaso medidor (aluminio), se mezclaron mediante agitación a 20 °C en un aparato evacuador de pasta Mathis LPE (empresa Mathis, Suiza) durante 5 min y se almacenaron durante 24 h a 20 °C. La suspensión obtenida se calentó por medio de un baño de aceite termostático hasta 20 °C. Entonces se determinó la viscosidad de la suspensión con un reómetro (Rheolab MC 120, Anton Paar Germany GmbH, Ostfildern). Los resultados de esta prueba están expuestos en la tabla 2.

Tabla 2: Composición (partes) y viscosidades de los ejemplos de referencia B7 y B8 y de los ejemplos de comparación V4 y V5.

Ejemplo	V4	V5	B7	B8
Vestolit® B 7021	100	100	100	100
Triacetina	0	0	10	20
Mesamoll®	0	80	70	60
Unimoll® BB	80	0	0	0
Viscosidad [mPas]	1800	2670	2040	1520

Evaluación de la viscosidad

La viscosidad de una suspensión de poli(cloruro de vinilo) en un plastificante es un parámetro importante en el procesamiento de poli(cloruro de vinilo). Con frecuencia es necesaria una baja viscosidad para un procesamiento fácil. La suspensión de poli(cloruro de vinilo) con el plastificante a base de ftalato Unimoll® BB (ejemplo de comparación V4) muestra una viscosidad claramente más baja que la correspondiente suspensión con el plastificante libre de ftalato Mesamoll® (ejemplo de comparación V5). Este inconveniente técnico evidente del Mesamoll® en comparación con Unimoll® BB puede anularse cuando el Mesamoll® se mezcla con triacetina. Las viscosidades de las mezclas en los ejemplos de referencia B7 y B8 se encuentran claramente por debajo de la viscosidad de la suspensión de Mesamoll® y en el caso de B8 incluso por debajo de aquella de la suspensión de Unimoll®-BB.

Tiempo de gelificación

Se prepararon suspensiones de poli(cloruro de vinilo) tal como se ha descrito anteriormente para la medición de la viscosidad. Estas suspensiones se gelificaron en el reómetro descrito a 70 °C. A este respecto se determinó el tiempo en el que mediante gelificación se consiguió una viscosidad de 500.000 mPas. Los resultados de esta prueba están expuestos en la tabla 3.

Tabla 3: Composición (partes) y tiempos de gelificación del ejemplo de referencia B7 y B8 y de los ejemplos de comparación V4 y V5.

Ejemplo	V4	V5	B7
Vestolit® B 7021	100	100	100
Triacetina	0	0	20
Mesamoll®	0	80	60
Unimoll® BB	80	0	0
Tiempo de gelificación [min]	1,6	7,0	3,8

5 Evaluación del tiempo de gelificación

Para un modo de trabajo técnica y económicamente aceptable es el tiempo de gelificación de un plastificante un parámetro decisivo. El plastificante a base de ftalato, conocido por el experto como gelificador rápido, Unimoll® BB (ejemplo de comparación V4) gelifica de manera claramente más rápida que el plastificante libre de ftalato Mesamoll® (ejemplo de comparación V5). Este inconveniente técnico grave del Mesamoll® en comparación con Unimoll® BB puede reducirse claramente cuando el Mesamoll® se mezcla con triacetina (ejemplo de referencia B7).

Acción plastificante

Para la determinación de la acción plastificante de mezclas de plastificantes se prepararon hojas de caucho homogeneizado de 6 mm de grosor a partir de materiales compuestos de poli(cloruro de vinilo) de la composición indicada en la tabla 4. De las hojas de caucho homogeneizado se cortaron probetas con 35 mm de diámetro, cuya dureza Shore se determinó por medio de un dispositivo probador digital de dureza Shore (Zwick GmbH & Co. KG, Ulm). Los resultados (valores promedio de en cada caso cinco mediciones) de esta prueba están expuestos en la tabla 4.

Tabla 4: Composición (partes) y durezas Shore de los ejemplos de referencia B9 a B10, del ejemplo inventivo B11 y de los ejemplos de comparación V6 a V8.

Ejemplo	V6	V7	V8	B9	B10	B11*
Vestolit® B 7021	100	100	100	100	100	100
Triacetina	0	0	0	10	20	20
Mesamoll®	0	80	0	70	60	0
Unimoll® BB	80	0	0	0	0	0
Ultramoll® IV	0	0	40	0	0	40
Adimoll® DO	0	0	20	0	0	0
Irgastab® CZ 11	4	4	3	4	4	3
Shore A	55	55	65	54	59	66
Shore D	14	14	18	13	13	20

* Ejemplos de referencia

25 Evaluación de la acción plastificante

La acción plastificante de distintos plastificantes con iguales cantidades de uso puede compararse por medio de determinaciones de dureza. Tal como muestran los resultados de medición de la tabla 4, con las preparaciones de plastificante de acuerdo con la invención pueden prepararse materiales compuestos de poli(cloruro de vinilo), cuyos grados de dureza corresponden a aquéllos del estado de la técnica. Las propiedades plastificantes del plastificante Mesamoll® (ejemplo de comparación V7) sorprendentemente no se modificaron esencialmente mediante la adición del no plastificante triacetina (ejemplos de referencia B9 y B10). El ejemplo de comparación V8 es una formulación, tal como se usa para la fabricación de láminas para alimentos. En comparación con esto muestra el ejemplo inventivo B11 que la sustitución del plastificante Adimoll® DO de esta formulación por el no plastificante triacetina va acompañada de pérdidas solo mínimas en la blandura, lo que no podía predecirse a partir de las propiedades conocidas de triacetina.

Evaluación total

Con respecto a una aplicación en poli(cloruro de vinilo), triacetina sola no es adecuada como plastificante. Sorprendentemente se encontraron, sin embargo, para preparaciones de triacetina y preferentemente plastificantes libres de ftalato buenas propiedades plastificantes. Además, estas preparaciones de acuerdo con la invención muestran propiedades de procesamiento inesperadamente favorables, tal como baja viscosidad de la suspensión de poli(cloruro de vinilo) y tiempo de gelificación corto.

45

REIVINDICACIONES

1. Preparación, que contiene:

- 5 a) del 5 - 50 % en peso de triacetina, y
 b) del 50 - 95 % en peso de uno o varios plastificantes de la serie de poliéster de ácido adípico, n.º registro en CAS 951214-53-2,
 10 citrato de acetiltributilo,
dibenzoato de dipropilenglicol,
trimelitato de triisononilo.

2. Preparación de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizada por que** contiene:

- 15 a) del 5 - 30 % en peso de triacetina, y
 b) del 70 - 95 % en peso de uno o varios plastificantes.

3. Preparación de acuerdo con al menos una de las reivindicaciones 1 o 2, **caracterizada por que** contiene menos del 0,1 % en peso de ftalato de dialquilo.

20 4. Preparación de poli(cloruro de vinilo), que contiene poli(cloruro de vinilo), triacetina y plastificantes, **caracterizada por que** la preparación de poli(cloruro de vinilo) contiene, con respecto a 100 partes en peso de poli(cloruro de vinilo):

- 25 a) de 0,5 - 50 partes en peso de triacetina, y
 b) de 5 - 95 partes en peso de uno o varios plastificantes de la serie de poliéster de ácido adípico, n.º registro en CAS 951214-53-2,
 30 citrato de acetiltributilo,
dibenzoato de dipropilenglicol,
trimelitato de triisononilo,

y la suma de triacetina y plastificantes constituye una cantidad de 10 - 100 partes en peso por 100 partes en peso de poli(cloruro de vinilo).

35 5. Preparación de poli(cloruro de vinilo) de acuerdo con la reivindicación 4, **caracterizada por que** la preparación de poli(cloruro de vinilo) contiene, con respecto a 100 partes en peso de poli(cloruro de vinilo):

- a) de 0,5 - 30 partes en peso de triacetina, y
 b) de 7 - 95 partes en peso de uno o varios plastificantes de acuerdo con la reivindicación 4.

40 6. Preparación de poli(cloruro de vinilo) de acuerdo con las reivindicaciones 4 o 5, **caracterizada por que** se usan uno o varios aditivos seleccionados del grupo de estabilizadores de PVC, lubricantes, plastificantes, cargas, pigmentos, agentes ignífugos, fotoestabilizadores, agentes expansores, coadyuvantes de procesamiento poliméricos, agentes mejoradores de la resistencia al choque, blanqueadores ópticos, antiestáticos y/o bioestabilizadores.

45 7. Preparación de poli(cloruro de vinilo) de acuerdo con al menos una de las reivindicaciones 4 a 6, **caracterizada por que** contiene menos del 0,1 % en peso de ftalatos de dialquilo.

50 8. Uso de una preparación de poli(cloruro de vinilo) de acuerdo con al menos una de las reivindicaciones 4 a 7, para la fabricación de tuberías, cables, revestimientos de alambres, en la construcción de interiores, en la construcción de vehículos y de muebles, en revestimientos de suelo, artículos médicos, envases para alimentos, juntas, láminas, láminas de material compuesto, lonas, láminas para vidrio de seguridad de material compuesto, en particular para el sector del automóvil y para el sector de la arquitectura, pieles sintéticas, juguetes, recipientes de envase, láminas de banda adhesiva, ropa, revestimientos, así como fibras para tejidos.

55 9. Tuberías, cables, revestimientos de alambres, en la construcción de interiores, en la construcción de vehículos y de muebles, en revestimientos de suelo, artículos médicos, envases para alimentos, juntas, lonas, láminas, láminas de material compuesto, láminas para vidrio de seguridad de material compuesto, en particular, para el sector de automóviles y para el sector de la arquitectura, pieles sintéticas, juguetes, recipientes de envase, láminas de banda adhesiva, ropa, revestimientos, así como fibras para tejidos, **caracterizados por que** estos contienen una
 60 preparación de poli(cloruro de vinilo) de acuerdo con al menos una de las reivindicaciones 4 a 7.