(19) OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

(11) Número de publicación: **2 787 098**

(51) Int. Cl.:

C08K 5/00 (2006.01)
C08K 5/12 (2006.01)
C08L 27/06 (2006.01)

(12) TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA T3

(96) Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **25.08.2016** **E 16185659 (6)**

(97) Fecha y número de publicación de la concesión europea: **11.03.2020** **EP 3147318**

(54) Título: **Tripentilésteres de ácido trimelítico**

(30) Prioridad:

28.09.2015 EP 15187128

(45) Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
14.10.2020

(73) Titular/es:

EVONIK DEGUSSA GMBH (100.0%)
Rellinghauser Straße 1-11
45128 Essen, DE

(72) Inventor/es:

WOLDT, BENJAMIN;
GRASS, MICHAEL y
BOECK, FLORIAN

(74) Agente/Representante:

LEHMANN NOVO, María Isabel

Observaciones:

Véase nota informativa (Remarks, Remarques o Bemerkungen) en el folleto original publicado por la Oficina Europea de Patentes

ES 2 787 098 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

Tripentilésteres de ácido trimelítico

La presente invención se refiere a tripentilésteres de ácido trimelítico

El cloruro de polivinilo (PVC) pertenece a los polímeros más significativos desde el punto de vista económico. Este se aplica de diversas maneras tanto como PVC duro como también como PVC blando.

Para la generación de productos basados en PVC, para la mejora de la elaborabilidad, así como para el ajuste de otras propiedades relevantes en la aplicación, se añaden plastificantes al PVC. Debido a sus propiedades ventajosas, todavía pertenecen a los plastificantes más importantes para PVC y a los copolímeros que contienen cloruro de vinilo los compuestos del grupo de ftalatos, en especial ftalato de dietilhexilo (DEHP), ftalato de diisononilo (DINP) y ftalato de diisodecilo (DIDP). Como consecuencia de discusiones sobre eventuales efectos toxicológicos de esta clase de sustancias, desde hace muchos años se han buscado alternativas para plastificantes basados en ftalato.

En el artículo "Vinyl Plasticizers form Trimellitic Anhydride" (Soc. Plastics Engrs. Techn. Papers. Volume 8, Issue Session 22, Pages Paper 1,1-9, Journal 1962) se presentan triésteres de ácido trimelítico (trimelitatos) como nueva clase de plastificantes, y se comparan la propiedades de metil-, etil-, butil, *n*-hexil-, *iso*-octil-, 2-etilhexil-, *n*-octil-, *iso*-decil-, *n*-octildecil y dibutilbenciltriéster de ácido trimelítico con las propiedades de otros plastificantes, como ftalato de dioctilo y ftalato de diisooctilo. Las investigaciones presentadas en este artículo muestran que el trimelitato de tributilo presenta una buena elaborabilidad, pero la elaborabilidad de los trimelitatos desciende con longitud de resto alquilo creciente.

La patente EP 354 700 B1 describe la aptitud de mezclas de trimelitatos, que presentan restos alquilo con diferente número de carbonos, siendo lineales al menos 85 % en moles de restos alquilo, para el moldeo en polvo de una composición de PVC, pero describe también que algunos trimelitatos se adsorben mal por partículas de PVC, es decir, presentan una mala elaborabilidad.

La solicitud de patente DE 23 48 511 C3 da a conocer una buena compatibilidad de trimelitatos mixtos de fenilpropanol y un alcohol con 4 a 10 átomos de carbono con PVC y copolímeros que contienen cloruro de vinilo. No obstante, la materia prima fenilpropanol es costosa en la producción, y además se considera irritante para la piel y los ojos.

La solicitud de patente sin examinar WO 91/07459 A1 recomienda el empleo de trimelitatos, en especial de trimelitato de tridecilo, trimelitato de tridodecilo, trimelitato de tri-*n*-octilo y C_{8-10}-trimelitatos mixtos como plastificantes para copolímeros de estireno-acrilonitrilo, y recomienda expresamente restos alquilo lineales.

En la patente EP 479 260 B1 se describen películas de celulosa que contienen, además de un plastificante de fosfato, un plastificante de trimelitato, en especial trimelitato de trimetilo o trietilo.

El libro de texto "Plasticizers - Principles and Practice" de A.S. Wilson (The Institute of Materials, 1995, páginas 166 a 170) asigna buenas propiedades de migración a los trimelitatos, pero clasifica exclusivamente como interesantes comercialmente los trimelitatos con restos alcohol que contienen 7 a 9 átomos de carbono o mezclas de C_6- y C_8-ésteres o C_7-, C_8- y C_9-ésteres de ácido trimelítico, destacando trimelitato de tri-2-etilhexilo como el trimelitato más importante.

La solicitud de patente sin examinar JP 2005/230058 A propone mejorar las propiedades de migración de trimelitato de tri-2-etilhexilo, insuficientes para aplicaciones médicas, mediante el mezclado de aceites vegetales epoxidados.

Drechsler, Gerhard et al. "Trimellic and isophthalic acids and their esters", Journal für praktische Chemie, 4ª serie, tomo 27, páginas 231 – 238, da a conocer trimelitatos individuales, entre estos los ésteres de isoamilo (metilbutiléster) y pentilésteres lineales, y su aptitud como plastificantes.

La presente invención tomaba ahora como base la tarea de poner a disposición plastificantes que fueran empleables como sustituto de ftalato. Estos plastificantes debían presentar una elaborabilidad con polímeros, en especial con PVC y copolímeros que contienen cloruro de vinilo, que se situara al menos al nivel de DINP y trimelitato de tri-2-etilhexilo, pero que fuera preferentemente mejor. Estos plastificantes debían presentar preferentemente una baja tendencia a la migración de PVC plastificado o copolímeros que contienen cloruro de vinilo plastificados a otros materiales.

Esta tarea se soluciona mediante el empleo de mezclas según la reivindicación 1.

Es objeto de la presente invención el empleo de mezclas de triisopentilésteres de ácido trimelítico que comprenden restos pentilo isoméricos, en las que al menos 20 % en moles de los restos pentilo isoméricos enlazados en la mezcla de ésteres son ramificados, y simultáneamente más de 10 % en moles de los restos pentilo isoméricos enlazados en la mezcla de ésteres son lineales, como plastificantes o parte de una composición plastificante, que contiene, además de las mezclas de triisopentilésteres de ácido trimelítico, al menos otro compuesto plastificante de polímeros, para PVC o polímeros que contienen cloruro de vinilo.

La sílaba *"iso"* indica que se trata de una mezcla de varios isómeros con número de carbonos común, en este caso con 5 átomos de carbono. En concordancia con el significado común del concepto mezcla, las mezclas según la invención comprenden siempre al menos dos isómeros diferentes de tripentiléster de ácido trimelítico.

A continuación, las correspondientes mezclas se denominan también mezclas según la invención o mezclas de triisopentilésteres (de ácido trimelítico) según la invención.

Sorprendentemente se descubrió que las mezclas según la invención presentan una mejor elaborabilidad con PVC que DINP y trimelitato de tri-2-etilhexilo, y simultáneamente una tendencia a la migración mucho menor en PVC no plastificado (rPVC) o en poliestireno altamente resistente al impacto (HIPS), que es menor que la de DINP, trimelitato de tri-*n*-butilo, trimelitato de tri-*n*-pentilo y trimelitato de tri-*n*-hexilo. Además, los plastisoles o los productos semiacabados que contienen mezclas según la invención presentan una menor volatilidad que los plastisoles o productos semiacabados que contienen DINP o trimelitato de tri-*n*-butilo comparables. Además, las mezclas según la invención se pueden elaborar de modo sensiblemente más rápido que trimelitatos, que contienen seis y más átomos de carbono en el resto alquilo, a temperaturas claramente inferiores, o bien a la misma temperatura. Por consiguiente, las mezclas según la invención presentan una combinación única de buena elaborabilidad, baja tendencia a la migración y menor volatilidad.

Son preferentes mezclas según la invención en las que al menos 25 % en moles, de modo especialmente preferente al menos 50 % en moles, de modo más preferente al menos 67 % en moles, de modo muy especialmente preferente al menos 75 % en moles, y en especial al menos 80 % en moles de los restos pentilo isoméricos enlazados en la mezcla de ésteres son ramificados, ya que se pudo demostrar que tales mezclas muestran una tendencia a la migración en otros polímeros especialmente reducida.

Un resto pentilo ramificado es preferentemente un resto metilbutilo. Por consiguiente, son preferentes mezclas según la invención en las que los restos pentilo ramificados están constituidos al menos en 50 % en moles, preferentemente al menos en 60 % en moles, de modo más preferente al menos en 70 % en moles, preferentemente al menos en 80 % en moles, de modo muy especialmente preferente al menos en 90 % en moles, y en especial al menos en 95 % en moles por restos metilbutilo.

Asimismo se descubrió que la tendencia a la migración es especialmente baja si los restos pentilo isoméricos ramificados presentan una gran proporción de restos 2-metilbutilo. Por lo tanto, en una forma de realización preferente, al menos 50 % en moles, preferentemente al menos 60 % en moles, de modo preferente al menos 70 % en moles, de modo más preferente al menos 80 % en moles, de modo especialmente preferente al menos 90 % en moles, y en especial al menos 95 % en moles de los restos pentilo isoméricos ramificados enlazados en la mezcla de ésteres son restos 2-metilbutilo.

En una forma de realización especialmente preferente, la mezcla según la invención está constituida al menos en 75 % en moles, y en especial al menos en 90 % en moles, por ésteres que contienen restos 2-metilbutilo y/o pentilo lineales, situándose la proporción molar de restos 2-metilbutilo respecto a restos pentilo lineales dentro de estos ésteres en el intervalo de 5:95 a 80:20, preferentemente en el intervalo de 10:90 a 75:25, y en especial en el intervalo de 20:80 o 30:70 a 70:30.

No obstante, también puede ser ventajoso, en especial si la viscosidad máxima se mantiene especialmente baja durante la gelificación de un plastisol que contiene una mezcla según la invención, que los restos pentilo isoméricos ramificados estén constituidos por restos 3-metilbutilo en una gran parte. En tal caso, al menos 10 % en moles, preferentemente al menos 20 % en moles, de modo preferente al menos 30 % en moles, de modo más preferente al menos 40 % en moles, con preferencia al menos 50 % en moles, preferentemente al menos 60 % en moles, de modo más preferente al menos 70 % en moles, de modo especialmente preferente al menos 80 % en moles, y en especial al menos 90 % en moles de los restos pentilo isoméricos ramificados enlazados en la mezcla de ésteres son restos 3-metilbutilo. Por lo demás, puede ser ventajoso que la mezcla según la invención esté constituida al menos en 75 % en moles y en especial al menos en 90 % en moles por ésteres que contienen restos 3-metilbutilo y/o pentilo lineales, y en este caso que la proporción molar de restos 3-metilbutilo respecto a restos pentilo lineales se sitúe en 5:95 a 80:20, preferentemente en el intervalo de 10:90 a 75:25, y en especial en el intervalo de 20:80 o 30:70 a 70:30.

Además se descubrió que la elaborabilidad de las mezclas según la invención, así como la eficiencia de las mezclas según la invención, aumentan con contenido creciente en restos pentilo lineales. Por este motivo puede ser ventajoso que más de 20 % en moles, de modo más preferente más de 30 % en moles, de modo especialmente preferente más de 40 % en moles, de modo muy especialmente preferente más de 50 % en moles, con preferencia más de 60 % en moles, preferentemente más de 70 % en moles, y en especial más de 80 % en moles de los restos pentilo isoméricos enlazados en la mezcla de ésteres sean lineales. Debido a una tendencia a la migración reducida, también puede ser preferente que la proporción de restos pentilo lineales en los restos pentilo isoméricos enlazados en la mezcla de ésteres se sitúe en menos de 50 % en moles, y preferentemente en menos de 30 % en moles.

Los restos pentilo isoméricos enlazados en la mezcla de triisopentilésteres de ácido trimelítico se basan preferentemente en mezclas de pentanoles primarios, ya que estas presentan una eficacia más elevada y una mejor elaborabilidad que los correspondientes triisopentilésteres que se basan en alcoholes secundarios.

Un objeto preferente de la presente invención es el empleo de una mezcla de triisopentilésteres de ácido trimelítico que comprende restos pentilo isoméricos, en los que al menos 20 % en moles de los restos pentilo isoméricos enlazados en la mezcla de ésteres son ramificados, y en este caso preferentemente al menos 50 % en moles, y en especial al menos 90 % en moles de los restos pentilo isoméricos enlazados en la mezcla de ésteres son restos 2-metilbutilo.

Esta mezcla contiene preferentemente al menos 67 % en moles, y en especial al menos 80 % en moles de restos pentilo ramificados basados en todos los restos pentilo isoméricos enlazados en la mezcla de ésteres.

Otro objeto preferente de la presente invención es el empleo de una mezcla de triisopentilésteres de ácido trimelítico que comprende restos pentilo isoméricos, en la que al menos 20 % en moles de los restos pentilo isoméricos enlazados en la mezcla de ésteres son ramificados, y más de 20 % en moles, preferentemente más de 50 % en moles, y en especial más de 85 % en moles de los restos pentilo isoméricos enlazados en la mezcla de ésteres son lineales. En este caso, preferentemente al menos 50 % en moles, de modo preferente al menos 80 % en moles, y en especial al menos 95 % en moles de los restos pentilo ramificados isoméricos enlazados en la mezcla de ésteres son restos 2-metilbutilo.

Un objeto de la presente invención es además el empleo de mezclas de triisopentilésteres de ácido trimelítico que comprenden restos pentilo isoméricos, en el que las mezclas de triisopentilésteres de ácido trimelítico se producen haciéndose reaccionar ácido trimelítico y/o un derivado de ácido trimelítico con una mezcla de pentanoles isoméricos.

Son derivados de ácido trimelítico apropiados anhídrido de ácido trimelítico, halogenuros de ácido de ácido trimelítico y triésteres de ácido trimelítico.

En este procedimiento de producción, con preferencia al menos 20 % en moles, preferentemente al menos 25 % en moles, de modo especialmente preferente al menos 50 % en moles, de modo más preferente al menos 67 % en moles, de modo muy especialmente preferente al menos 75 % en moles, y en especial al menos 80 % en moles de los restos pentilo isoméricos enlazados en la mezcla de pentanoles isoméricos son ramificados, estando constituidos los restos pentilo ramificados por restos metilbutilo preferentemente en al menos 80 % en moles.

Se obtienen mezclas especialmente ventajosas si en el procedimiento al menos 50 % en moles, preferentemente al menos 60 % en moles, de modo preferente al menos 70 % en moles, de modo más preferente al menos 80 % en moles, de modo especialmente preferente al menos 90 % en moles, y en especial al menos 95 % en moles de restos pentilo ramificados isoméricos enlazados en la mezcla de pentanoles isoméricos son restos 2-metilbutilo.

En algunas formas de realización es preferente que en el procedimiento se emplee una mezcla de pentanoles isoméricos, en la que más de 20 % en moles, de modo más preferente más de 30 % en moles, de modo especialmente preferente más de 40 % en moles, de modo muy especialmente preferente más de 50 % en moles, con preferencia más de 60 % en moles, preferentemente más de 70 % en moles, y en especial más de 80 % de los restos pentilo isoméricos enlazados en la mezcla de pentanoles isoméricos son lineales.

Para la producción de mezclas de triisopentilésteres de ácido trimelítico según la invención se emplea preferentemente el derivado de ácido trimelítico anhídrido de ácido trimelítico.

Si las mezclas según la invención se producen mediante transesterificación, de este modo, uno o varios trialquilésteres de ácido trimelítico, en el/los que los restos alquilo de las funciones éster incluyen respectivamente menos de 4 átomos de carbono, se transesterifican con una mezcla de pentanoles isoméricos, estando ramificados más de 5 % en moles de restos pentilo isoméricos enlazados en la mezcla de pentanoles isoméricos.

Preferentemente se transesterifica trimetiléster de ácido trimelítico o trietiléster de ácido trimelítico, en especial trimetiléster de ácido trimelítico, para dar las mezclas de triisopentilésteres de ácido trimelítico según la invención.

La esterificación, o bien transesterificación, se realiza preferentemente en presencia de un catalizador o varios catalizadores, a modo de ejemplo bajo empleo de ácidos o bases de Brönstedt o Lewis como catalizador. Han demostrado ser catalizadores especialmente apropiados ácido sulfúrico, ácido metanosulfónico, ácido *p*-toluenosulfónico y compuestos metálicos. Son ejemplos de catalizadores especialmente preferentes polvo de estaño, óxido de estaño (II), oxalato de estaño (II), catalizadores de titanio, como ortotitanato de tetraisopropilo, ortotitanato de tetrabutilo u ortotitanato de tetrapentilo, así como ésteres de circonio, como circonato de tetrabutilo o circonato de tetrapentilo. Son ejemplos de catalizadores básicos especialmente preferentes los alcoholatos, como metanolato sódico y metanolato potásico.

Para desplazar el equilibro que se forma en la reacción a favor de las mezclas según la invención puede ser ventajoso destilar el agua que se produce en la esterificación, o bien el alcohol que se produce en la transesterificación, a partir de la mezcla de reacción. Preferentemente se destila un azeótropo de agua y alcohol. Debido a una posible formación de espuma, en este caso se puede trabajar con una columna.

Además, puede ser ventajoso emplear la mezcla de pentanoles isoméricos en total en exceso. La mezcla de pentanoles isoméricos se emplea preferentemente en un exceso de 5 a 50 % en moles, en especial 9 a 30 % en moles de la cantidad molar necesaria para la formación de la mezcla de triisopentilésteres de ácido trimelítico según la invención. Con preferencia, el alcohol excedente remanente una vez concluida la reacción se reutiliza para otra esterificación o transesterificación u otra reacción química. A tal efecto, el alcohol excedente se puede elaborar para el aumento de su pureza. A modo de ejemplo, es posible condensar al menos parcialmente un azeótropo de alcohol-agua destilado, descomponer el condensado en una fase acuosa y una fase orgánica, separar de la fase acuosa productos secundarios no deseados – como por ejemplo polefinas formadas mediante eliminación de agua a partir del alcohol –, antes de devolver de nuevo al sistema de reacción la fase orgánica, purificada entonces, o emplear esta para otra reacción o con otro fin.

Además, es posible tratar la mezcla de reacción de esterificación, o bien transesterificación, con vapor de alcohol sobrecalentado. De este modo se puede ahorrar una parte del aporte de energía por otros medios, así como obtener un buen entremezclado del medio de reacción.

Otras posibilidades de ahorro de energía consisten en alimentar al sistema de reacción la mezcla de pentanoles isoméricos con una temperatura por encima de la temperatura ambiente, a modo de ejemplo con 40°C o 60°C. También se puede emplear anhídrido de ácido trimelítico con temperatura elevada, preferentemente como fusión, en el procedimiento según la invención. Además de la ventaja del aporte de energía, este modo de proceder posibilita también un mejor entremezclado del medio de reacción y una reacción de transcurso más rápido.

En la producción de mezclas de triisopentilésteres de ácido trimelítico según la invención a partir de ácido trimelítico, anhídrido de ácido trimelítico o trialquiléster de ácido trimelítico, en especial a partir de anhídrido de ácido trimelítico, preferentemente se calienta la mezcla de reacción a ebullición, y con preferencia se añaden al menos 0,2 equivalentes molares, preferentemente al menos 0,25 equivalentes molares, y en especial al menos 0,3 equivalentes molares de la cantidad de mezcla de pentanoles isoméricos que es necesaria para la introducción de todos los restos pentilo isoméricos enlazados en la mezcla de ésteres, a la mezcla de reacción que contiene el ácido trimelítico y/o el derivado de ácido trimelítico apenas se ha alcanzado la temperatura de ebullición. En el cálculo de la cantidad de mezcla de pentanoles isoméricos, que se añade a la mezcla de reacción apenas se ha alcanzado la temperatura de ebullición, se debe considerar que también se añaden a la mezcla de reacción cantidades excedentes de pentanoles isoméricos, empleadas eventualmente, apenas se ha alcanzado la temperatura de ebullición. Tal control de reacción posibilita obtener rendimientos más elevados en mezcla de triisopentilésteres de ácido trimelítico según la invención en un intervalo de tiempo de reacción más corto que el que resulta cuando la mezcla total de pentanoles isoméricos está en contacto con el ácido trimelítico y/o el derivado de ácido trimelítico antes de alcanzar la temperatura de ebullición.

Una vez concluida la esterificación o transesterificación se elabora la mezcla de reacción del modo habitual.

A modo de ejemplo, es posible tratar el éster bruto con una base acuosa a una presión elevada, que es al menos igual que la presión de vapor de agua, a la temperatura predominante. Este control de procedimiento posibilita obtener mezclas de reacción convenientemente filtrables.

En los procedimientos para la producción de mezclas de triisopentilésteres de ácido trimelítico según la invención se emplean preferentemente mezclas de pentanoles primarios para obtener plastificantes, que presentan una buena elaborabilidad y una alta eficacia de plastificante, así como una baja volatilidad.

Por medio de hidroformilación de butenos e hidrogenación subsiguiente o simultánea son obtenibles mezclas apropiadas de pentanoles primarios. Puede ser ventajoso fraccionar la mezcla de butenos isoméricos antes de la alimentación a la hidroformilación, y de este modo concentrar, o bien consumir determinados isómeros de buteno para obtener, tras hidroformilación e hidrogenación, mezclas de pentanoles isoméricos de una distribución de isómeros tal que posibilite producir mezclas de triisopentilésteres de ácido trimelítico según la invención. Para una descripción detallada del control de la distribución de isómeros de pentanoles remítase a los correspondientes pasajes en la solicitud US 2007/0287781 A1.

Otras vías de acceso alternativas a las mezclas según la invención consisten, a modo de ejemplo, en fraccionar aldehídos por medio de una hidroformilación y concentrar, o bien consumir de este modo determinados isómeros de aldehído para obtener tras la hidrogenación mezclas de pentanoles isoméricos de una distribución de isómeros tal que posibilite producir mezclas de triisopentilésteres de ácido trimelítico según la invención. Además, alternativamente es posible fraccionar mezclas de pentanoles isoméricos y concentrar, o bien consumir determinados isómeros de pentanol también en este caso.

Por lo demás, alternativamente es posible producir una mezcla de pentanoles isoméricos mediante el mezclado de pentanoles isoméricos puros y emplear estos en una esterificación o transesterificación. También es posible la combinación de mezclas de pentanoles isoméricos, que no presentan eventualmente la distribución de isómeros necesaria para la realización de la presente invención, con mezclas de pentanoles isoméricos de diferente composición y/o con uno o varios pentanoles isoméricos puros, para obtener mezclas de triisopentilésteres de ácido trimelítico con las propiedades requeridas tras la esterificación o transesterificación.

Por lo demás, es posible producir las mezclas según la invención no combinándose selectivamente las mezclas de pentanoles isoméricos a emplear en una esterificación o transesterificación, sino mezclándose selectivamente isómeros de tripentiléster de ácido trimelítico.

Por consiguiente, es un objeto de la presente invención el empleo de mezclas de triisopentilésteres de ácido trimelítico que comprenden restos pentilo isoméricos, en el que las mezclas de triisopentilésteres de ácido trimelítico se producen mezclándose entre sí

- al menos dos tripentilésteres de ácido trimelítico isoméricos puros, que se diferencian en la isomería de los restos pentilo enlazados en el éster,
- al menos dos mezclas de triisopentilésteres de ácido trimelítico que comprenden restos pentilo isoméricos, que se diferencian en las distribuciones de isómeros de los restos pentilo isoméricos enlazados en la mezcla de ésteres, o
- al menos un tripentiléster de ácido trimelítico isomérico puro y al menos una mezcla de triisopentilésteres de ácido trimelítico que comprende restos pentilo isoméricos, de modo que al menos 20 % en moles, preferentemente al menos 25 % en moles, de modo especialmente preferente al menos 50 % en moles, además preferentemente al menos 67 % en moles, de modo muy especialmente preferente al menos 75 % en moles, y en especial al menos 80 % en moles de los restos pentilo isoméricos enlazados en la mezcla de ésteres combinada.

Es objeto de la presente invención el empleo de mezclas de triisopentilésteres de ácido trimelítico según la invención que comprenden restos pentilo isoméricos como plastificantes o como parte de una composición plastificante, que contiene, además de los triisopentilésteres de ácido trimelítico, al menos otro compuesto plastificante de polímeros, para PVC o copolímeros que contienen cloruro de vinilo.

Son polímeros preferentes cloruro de polivinilo o copolímeros de cloruro de vinilo con acetato de vinilo o con acrilato de butilo.

Las mezclas de triisopentilésteres de ácido trimelítico según la invención se emplean preferentemente como plastificante o como parte de una composición plastificante en pegamentos, masas de sellado, masas de revestimiento, esmaltes, pinturas, plastisoles, espumas, cueros artificiales, revestimientos para suelos (por ejemplo capa exterior), membranas impermeabilizantes para tejados, protección de bajos, revestimientos de tela, cables, aislamientos de alambres, tubos, artículos de extrusión, láminas, en espacios interiores de automóviles, en papeles pintados, tintas, juguetes, láminas de contacto, envases de productos alimenticios o artículos médicos, a modo de ejemplo tubos o bolsas de sangre.

En otra forma de realización, las mezclas de triisopentilésteres según la invención se emplean como disolventes para aditivos, a modo de ejemplo como disolventes para agentes adhesivos.

Como ya se ha mencionado anteriormente, las mezclas de triisopentilésteres de ácido trimelítico según la invención pueden formar una composición plastificante junto con uno o varios compuestos plastificantes de polímeros adicionales. Según fin de aplicación se mezclan uno o varios compuestos plastificantes de polímeros con las mezclas de triisopentilésteres de ácido trimelítico según la invención, y de este modo se ajustan selectivamente las propiedades de la composición plastificante resultante. Se presenta una forma especialmente preferente de realización de una composición plastificante según la invención si esta contiene menos de 5 % en masa, y en especial menos de 0,5 % en masa, y de modo muy especialmente preferente menos de 0,1 % en masa de compuestos que contienen ftalato. Los demás compuestos plastificantes de polímeros se seleccionan preferentemente a partir del grupo de adipatos, benzoatos, a modo de ejemplo monobenzoatos o dibenzoatos de glicol, hidrocarburos clorados, citratos, dicarboxilatos de ciclohexano, ésteres de ácidos grasos epoxidados, aceites vegetales epoxidados, glicéridos epoxidados acilados, dicarboxilatos de furano, fosfatos, ftalatos (preferentemente en cantidades lo más reducidas posible), succinatos, sulfonamidas, sulfonatos, tereftalatos, trimelitatos o ésteres oligoméricos o poliméricos a base de ácido adípico, succínico o sebácico.

Las mezclas según la invención se emplean preferentemente dentro de una composición plastificante que comprende mezclas según la invención de triisopentilésteres de ácido trimelítico que comprenden restos pentilo isoméricos, así como al menos otro compuesto plastificante de polímeros del grupo de benzoatos de alquilo, adipatos de dialquilo, ésteres de glicerina, citratos de trialquilo, citratos de trialquilo acilados, dibenzoatos de glicol, trimelitatos con restos diferentes a los descritos en la presente invención, tereftalatos de dialquilo, ftalatos de dialquilo, ésteres de ácido furanodicarboxílico, dialcanoilésteres de dianhidrohexitoles (por ejemplo isosorbida), alquilésteres de ácidos grasos epoxidados, plastificantes poliméricos, a modo de ejemplo de poliadipatos, y dialquilésteres de ácido 1,2-, 1,3- o 1,4-ciclohexanodicarboxílico.

Un objeto preferente de la presente invención es el empleo de una composición plastificante que comprende mezclas de triisopentilésteres de ácido trimelítico según la invención, que comprenden restos pentilo isoméricos y tereftalato de diisononilo (DINT). Las correspondientes composiciones plastificantes se distinguen por una baja volatilidad. Estas composiciones plastificantes son empleables ventajosamente en especial para aplicaciones a altas temperaturas, como cables, ya que los productos que contienen correspondientes composiciones plastificantes presentan una buena estabilidad térmica.

Otro objeto preferente de la presente invención es el empleo de una composición plastificante que comprende mezclas de triisopentilésteres de ácido trimelítico según la invención, que comprenden restos pentilo isoméricos y dicarboxilatos de 1,2- o 1,4-ciclohexano, en especial diisononilésteres. Los productos que contienen estas composiciones plastificantes se distinguen en especial por que presentan una estabilidad en frío mejorada. Además, los plastisoles que contienen correspondientes composiciones plastificantes son más convenientemente elaborables debido a una viscosidad reducida.

Otro objeto preferente de la presente invención es el empleo de una composición plastificante que comprende mezclas de triisopentilésteres de ácido trimelítico según la invención, que comprenden restos pentilo isoméricos y alquilésteres de ácidos grasos epoxidados con una longitud de cadena de restos alquilo de 4 a 6 átomos de carbono. Los plastisoles que contienen correspondientes composiciones plastificantes son más convenientemente elaborables debido a una viscosidad reducida y a una buena gelificación.

Es igualmente preferente una composición plastificante que comprende mezclas de triisopentilésteres de ácido trimelítico según la invención, que comprenden restos pentilo isoméricos y trialquilésteres de ácido trimelítico, en los que los restos alquilo contienen 6 y más, preferentemente 7, 8, 9, 10 u 11 átomos de carbono. También son preferentes composiciones plastificantes que comprenden mezclas de triisopentilésteres de ácido trimelítico según la invención, que comprenden restos pentilo isoméricos y plastificantes poliméricos. Las formas de realización de composiciones plastificantes según la invención citadas en este párrafo, o bien de productos elaborados a partir de las mismas, presentan una volatilidad especialmente reducida.

Otro objeto de la presente invención es una composición de material sintético que contiene una mezcla de triisopentilésteres de ácido trimelítico según la invención y uno o varios polímeros del grupo que está constituido por cloruro de polivinilo y copolímeros de cloruro de vinilo con acetato de vinilo o con acrilato de butilo.

Respecto a 100 partes en masa de polímero, las composiciones de material sintético preferentes contienen de 5 a 200, preferentemente de 10 a 150 partes en masa de plastificante.

El polímero es preferentemente un PVC en suspensión, masa, microsuspensión o emulsión.

En una forma de realización, la composición de material sintético según la invención contiene, además de la mezcla de triisopentilésteres de ácido trimelítico según la invención, menos de 50 % en masa, menos de 20 % en masa,

menos de 10 % en masa, o no contiene otros compuestos plastificantes de polímeros, basándose los % en masa en la masa total de la composición de material sintético.

Las composiciones de material sintético según la invención, además del polímero o una mezcla de varios polímeros y la mezcla de triisopentilésteres de ácido trimelítico según la invención, así como uno o varios compuestos plastificantes de polímeros opcionales adicionales, contienen preferentemente uno o varios aditivos del grupo de termoestabilizadores, cargas, pigmentos, agentes propulsores, biocidas, estabilizadores UV y de luz, coestabilizadores, antioxidantes, reguladores de viscosidad, agentes de eliminación de aire, agentes adhesivos, agentes lubricantes y colorantes.

Las composiciones de material sintético según la invención contienen preferentemente reguladores de viscosidad, que se emplean de modo ventajoso para reducir la viscosidad de plastisoles, que contienen mezclas según la invención.

Las composiciones de material sintético según la invención se pueden emplear en pegamentos, masas de sellado, masas de revestimiento, barnices, pinturas, plastisoles, espumas, cueros artificiales, revestimientos para suelos (por ejemplo capa exterior), membranas impermeabilizantes para tejados, protección de bajos, revestimientos de tela, cables, aislamientos de alambres, tubos, artículos de extrusión, láminas, en espacios interiores de automóviles, en papeles pintados, tintas, juguetes, láminas de contacto, envases de productos alimenticios o artículos médicos, a modo de ejemplo tubos o bolsas de sangre.

Ejemplos

Ejemplos 1 a 7: producción de trimelitatos mediante esterificación de anhídrido de ácido trimelítico

En un aparato que comprende matraz de agitación con agitador, boquilla de muestreo, embudo de goteo, tubo de inmersión, termómetro y separador de agua con agitador intensivo superpuesto, estando preconectada al separador de agua una columna de anillos de Raschig de 20 cm en el caso de producción de C_4-trimelitato, se introdujeron 576,0 g (3 moles) de anhídrido de ácido trimelítico (Sigma Aldrich, pureza 97 %) y la cantidad m_1 de alcohol A. El aparato se lavó una hora con nitrógeno (6 l/h) a través del tubo de inmersión, antes de añadir 0,8 g (0,75 mmoles) de titanato de tetra-n-butilo (Sigma Aldrich, pureza > 97 %). Durante un borboteo de nitrógeno (6 l/h) constante hasta la terminación de la reacción se calentó la mezcla a ebullición bajo agitación. El agua producida mediante la reacción se eliminó continuamente por medio del separador de agua. A partir de una temperatura de reacción de 240°C se añadió con dosificación la cantidad m_2 de alcohol A y 0,8 g (0,75 mmoles) de titanato de tetra-n-butilo a una velocidad tal que la temperatura de reacción no disminuyó por debajo de 240°C. Tan pronto se habían separado 108 ml (6 moles) de agua por medio del separador de agua se determinó el índice de ácido mediante una muestra en ajuste a la norma DIN EN ISO 2114. En función del índice de ácido, determinado respectivamente, se continuó calentando la mezcla de reacción hasta que el índice de ácido de la mezcla de reacción se situaba por debajo de 0,1 mg de KOH por g de muestra (tiempo de reacción total t).

La mezcla de reacción de esterificación refrigerada se trasvasó a un matraz de agitación con agitador, termómetro, tubo de inmersión, puente de Claisen y matraz de depósito, se lavó al menos una hora con nitrógeno a través del tubo de inmersión, y a continuación se redujo la presión a aproximadamente 1 mbar. Se aumentó la temperatura lentamente hasta 160ºC y se destiló el alcohol excedente. Se enfrió bajo vacío e introducción de nitrógeno (20 mbar). Una vez alcanzada una temperaratura de 80ºC se compensó la presión con nitrógeno, se mezcló el producto bruto con 15 mmoles de agua completamente desalinizada y 0,5 % en masa de carbón activo (Cabot Norit Nederland B.V., CAP Super, cantidad referida al producto de reacción en el caso de rendimiento supuesto de 100 %), y se agitó a 80°C durante 15 minutos bajo introducción de nitrógeno (6 l/h). A continuación se calentó la mezcla de reacción a 160°C 2 horas bajo vacío con introducción de nitrógeno (20 mbar) y se separaron los últimos componentes volátiles. Tras nuevo enfriamiento a 80°C bajo borboteo de nitrógeno (6 l/h) se combinó la mezcla de reacción con 2 % en peso de óxido de aluminio básico (Sigma Aldrich, tipo Brockmann 1, cantidad referida al producto de reacción en el caso de rendimiento supuesto de 100 %) y se agitó a 80ºC durante 1 hora.

A continuación se filtró la mezcla de reacción a 80°C a través de un embudo Büchner con papel filtrante y torta de filtración prensada previamente a partir de medio filtrante (Perlite tipo D14 ex Knauf) por medio de vacío en un frasco de succión. Se analizó el filtrado respecto a la pureza por medio de análisis por GC y respecto a la composición por medio de NMR.

Análisis por GC:

El análisis por GC se efectuó con los siguientes parámetros:

Columna capilar: DB5 de 30 m; ID de 0,25 mm; película de 0,25 µm

Gas soporte: helio

Presión previa de columna: 150 kPa

Inyección en frío en columna

Programa de temperatura de horno (duración: 51 min): 50°C (durante 1 min), calentamiento con 15°C/min a 350°C (mantenimiento de temperatura durante 14 min)

Inyector: 50°C

Detector (FID): 425°C

Volumen de inyección: 0,3 µl

La identificación de los componentes en el cromatograma de la muestra se efectuó por medio de una disolución comparativa de ésteres relevantes. A continuación se efectuó una normalización de las señales en el cromatograma de la muestra a 100 % de área. Las proporciones cuantitativas de sustancia se determinaron en una aproximación suficiente a partir de la relación de área de las señales individuales. La pureza se determinó a través de la proporción de señales de producto en las áreas totales en el cromatograma.

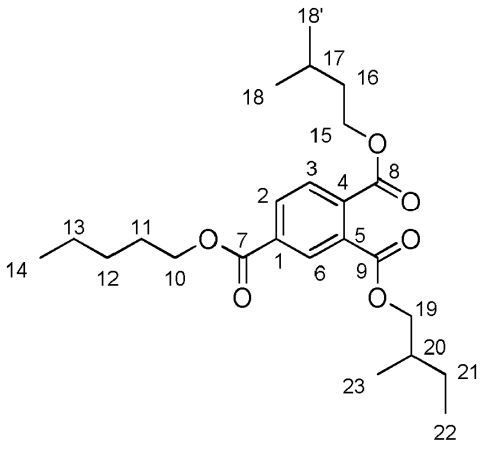
Alternativamente al método de NMR descrito a continuación, el tipo y el número de restos pentilo isoméricos contenidos en los triisopentilésteres se puede determinar mediante saponificación de la mezcla de ésteres en disolución básica y subsiguiente análisis por GC de la mezcla de alcohol resultante. En este caso se debe procurar que las condiciones de GC (en especial material de columna y dimensiones de columna, así como programa de temperatura) permitan una separación de alcoholes en los isómeros individuales. La identificación de los componentes en el cromatograma de la muestra se efectúa entonces por medio de una disolución comparativa de ésteres relevantes. A continuación se efectúa una normalización de las señales en el cromatograma de la muestra a 100 % de área, de modo que la determinación de las proporciones cuantitativas de sustancia es posible en una aproximación suficiente a partir de la relación de área de las señales individuales.

Análisis por NMR:

La determinación de la composición de las mezclas de triisopentiésteres, es decir, la proporción respectiva de diferentes restos pentilo isoméricos en la totalidad de todos los restos pentilo, se puede efectuar, a modo de ejemplo, mediante espectroscopía de ^{1}H-NMR y ^{13}C-NMR. En este caso, la determinación de la composición se realizó con ayuda de espectroscopía de ^{1}H-NMR en una disolución de mezclas de triisopropilésteres en deuterocloroformo ($CDCl_3$). Para el registro de espectros se disolvieron 20 mg de sustancia en 0,6 ml de $CDCl_3$ (que contenía 1 % en masa de TMS) y se cargaron en un tubito de NMR con un diámetro de 5 mm. Tanto la sustancia a analizar como también el $CDCl_3$ empleado se secaron en primer lugar sobre tamiz molecular para excluir falseamientos de los valores de medición debidos a agua presente eventualmente. Los análisis por espectroscopía de NMR se pueden realizar en principio con cualquier aparato de NMR comercial. Para los presentes análisis por espectroscopía de NMR se empleó un aparato de tipo Avance 500 de la firma Bruker. Los espectros se registraron a una temperatura de 303 K con un delay (retraso) de d1 = 5 segundos, 32 scans (pasos), una longitud de pulso de aproximadamente 9,5 µs (90° pulso de excitación) y una sweep width (anchura espectral) de 10000 Hz con una cabeza de muestra BBO de 5 mm (broad band observer; seguimiento en banda ancha). Las señales de resonancia se registraron frente a los desplazamientos químicos de tetrametilsilano (TMS = 0 ppm) como patrón interno. Con otros aparatos de NMR comerciales se obtienen resultados comparables con los mismos parámetros de operación.

La siguiente Figura 1 servirá únicamente para la reproducibilidad del método de determinación explicado. En este caso es relevante la numeración asignada de átomos de carbono de grupos metilo, así como de grupos metileno adyacentes al átomo de oxígeno respectivamente en un resto *n*-pentilo ($C^{14}H_3$ y $C^{10}H_2$), en un resto 2-metilbutilo ($C^{22}H_3$, $C^{23}H_3$ y $C^{19}H_2$) y en un resto 3-metilbutilo ($C^{18}H_3$, $C^{18'}H_3$ y $C^{15}H_2$).

Figura 1: numeración de átomos de carbono en los diferentes restos pentilo



En el intervalo de 0,5 ppm hasta el minimo del valle más bajo en el intervalo de 0,7 a 1,2 ppm, los espectros de ^{1}H-NMR de mezclas de triisopentilésteres de ácido trimelítico obtenidos presentan señales de resonancia que se forman por medio de las señales de átomos de hidrógeno de grupo(s) metilo de sustituyentes pentilo isoméricos ($C^{14}H_3$, $C^{18}H_3$, $C^{18'}H_3$, $C^{22}H_3$, $C^{23}H_3$). Las señales en el intervalo de desplazamientos químicos de 3,60 a 4,55 ppm se pueden asignar esencialmente a los átomos de hidrógeno del grupo metileno, que es adyacente al oxígeno del resto alcohol ($C^{10}H_2$, $C^{15}H_2$, $C^{19}H_2$). En este caso, debido al átomo de carbono terciario adyacente, los protones en C19 experimentan un desplazamiento a campo elevado y aparecen entre 3,95 y 4,29 ppm, mientras que los protones en C10 y C15 proporcionan señales a desplazamientos más bajos de 4,29 a 4,55 ppm.

La cuantificación se efectuó mediante determinación comparativa del área bajo las respectivas señales de resonancia, es decir, del área incluida por la señal de la línea base. El software de NMR comercial dispone de funciones de programa para la integración del área de señal. En el presente análisis por espectroscopía de NMR, la integración se realizó con ayuda del software TopSpin®, versión 3.1.

Para la determinación del grado medio de ramificación de restos pentilo isoméricos en la mezcla según la invención, en primer lugar se divide el valor integral de las señales en el intervalo de 0,68 a 1,18 ppm ($I(CH_3)$) entre el valor integral de las señales en el intervalo de 3,95 a 4,55 ppm ($I(OCH_2)$). De este modo se obtiene una proporción de intensidades que indica la relación del número de átomos de hidrógeno que están presentes en un grupo metilo respecto al número de átomos de hidrógeno que están presentes en un grupo metileno adyacente a un oxígeno. Ya que por grupo metilo están presentes tres átomos de hidrógeno y en cada grupo metileno adyacente a un oxígeno están presentes dos átomos de hidrógeno, las intensidades se deben dividir respectivamente entre 2, o bien 3, para obtener la proporción del número de grupos metilo respecto al número de grupos metileno adyacentes a un oxígeno en el resto pentilo. Ya que un resto *n*-pentilo lineal, que presenta solo un grupo metilo y un grupo metileno adyacente a un oxígeno, no contiene ninguna ramificación y, por lo tanto, debe presentar un grado de ramificación de 0, aún se debe restar la cantidad 1.

Por lo tanto, el grado de ramificación medio V se puede calcular según la fórmula

$$V = 2/3 * I(CH_3)/I(OCH_2) - 1$$

a partir de la proporción de intensidades medida. En este caso, V significa grado de ramificación medio, $I(CH_3)$ significa integral de área que se asigna a los átomos de hidrógeno de metilo, y $I(OCH_2)$ significa integral de área de los átomos de hidrógeno de metileno en la proximidad del oxígeno.

En el producto pueden estar contenidos restos 2-metilbutilo y restos 3-metilbutilo, que presentan respectivamente un grado de ramificación de 1, así como restos *n*-pentilo, que poseen un grado de ramificación de 0, con lo que el grado medio de ramificación de un triisopentiléster se sitúa siempre como máximo en 1. Por lo tanto, a partir de la desviación del grado medio de ramificación del valor 1 se puede determinar la proporción cuantitativa de sustancias en restos *n*-pentilo ($X_{pentilo}$) en la molécula.

$$X_{pentilo} = 1 - V$$

La proporción de restos 2-metilbutilo se puede calcular con ayuda de la integración de señales separadas de la línea base en el intervalo de 3,95 a 4,55 ppm. La separación de las señales de protones en C19 ($C^{19}H_2$; multiplete entre 3,95 y 4,28 ppm) de las señales de protones en C10 y C15 ($C^{10}H_2$ y $C^{15}H_2$; multiplete entre 4,29 y 4,55 ppm) se efectúa en el mínimo del corte del valle entre los grupos de señales también en este caso.

La proporción cuantitativa de sustancia en restos 2-metilbutilo ($x_{2\text{-metilbutilo}}$) se puede calcular según la fórmula

$$X_{2\text{-metilbutilo}} = I(OC^{19}H_2) / I(OCH_2)$$

mediante la comparación de la intensidad de las señales para los protones de $OC^{19}H_2$ ($I(OC^{19}H_2)$) respecto a la intensidad de todos los protones de OCH_2 ($I(OCH_2)$).

Por consiguiente, la proporción cuantitativa de sustancias en restos 3-metilbutilo ($x_{3\text{-metilbutilo}}$) resulta de la diferencia de ambas proporciones cuantitativas de sustancias previas respecto a 1.

$$X_{3\text{-metilbutilo}} = 1 - X_{2\text{-metilbutilo}} - X_{pentilo}$$

Tabla 1: producción de trimelitatos mediante esterificación de anhídrido de ácido trimelítico

Ej.	Alcohol A [proporción molar]	m_1 (A) [g]	m_2 (A) [g]	Tiempo de reacción t [h]	Pureza según GC [%]	Composición: proporciones de restos en la mezcla de ésteres [proporción molar]
1	*n*-butanol	416,9	352,1	5	97,8	*n*-butilo
2	*n*-pentanol	497,4	497,4	9	99,2	*n*-pentilo
3	*n*-hexanol	574,8	574,8	2,5	98,0	*n*-hexilo
4*	2-metilbutanol/ *n*-pentanol 1:4	495,8	495,8	8,5	99,3	2-metilbutilo / *n*-pentilo 0,20 : 0,80
5*	2-metilbutanol/ *n*-pentanol 1:1	396,7	471,0	8	98,8	2-metilbutilo / *n*-pentilo 0,50 : 0,50
6*	2-metilbutanol/ 3-metilbutanol/ *n*-pentanol 1:1:1	495,8	495,8	7	98,9	2-metilbutilo / 3-metilbutilo / *n*-pentilo 0,33 : 0,33 : 0,34
7*	2-metilbutanol/ *n*-pentanol 4:1	495,8	495,8	8	99,0	2-metilbutilo / *n*-pentilo 0,79 : 0,21
*según la invención						

Ejemplo 8: producción de dryblends, pieles de laminado y placas prensadas

Los cuerpos de ensayo requeridos para los siguientes ejemplos se producen mediante mezclado en seco (producción de dryblend), calandrado (laminado) y prensado de las siguientes recetas:

Tabla 2: receta de dryblend

	phr
PVC (Solvin S271 PC; firma Solvay)	100

	phr
Éster o mezcla de ésteres del Ejemplo 1, 2, 3, 4*, 5*, 6*, 7*, trimelitato de tri-2-etilhexilo, o bien DINP	67
Coestabilizador – aceite de habas de soja epoxidado (Drapex 39 ex Galata)	3
Termoestabilizador a base Ba/Zn (Mark BZ 965 ex Galata)	2
Adyuvante de elaboración – sales de ácidos grasos (Mark CD 41-0137 ex Galata)	0,4
phr: parts per hundred parts resin Trimelitato de tri-2-etilhexilo: trimelitato de trioctilo ex Sigma Aldrich, pureza 99% DINP: Vestinol 9 ex Evonik Industries, pureza > 99%	

Con mezclas secas, que se denominan dryblends, se pueden producir aislamientos para cables y alambres, tubos o suelos y membranas impermeabilizantes para tejados, por ejemplo tras elaboración termoplástica (por ejemplo calandrado o extrusión).

La producción de dryblends se efectuó en un mezclador planetario Brabender. Un termostato (firma Lauda, Typ RC6) aseguraba el temperado del depósito de mezclado en el mezclador planetario. Un PC registraba los datos enviados por el mezclador.

A través del software "Winmix" se ajustaron los siguientes parámetros en el mezclador planetario Brabender.

Programa de índice de revoluciones:	Activo
Perfil:	Índice de revoluciones 50 rpm; tiempo de retención: 9 min;
	Tiempo de ascenso (de índice de revoluciones): 1 min;
	Índice de revoluciones 100 rpm; tiempo de retención: 20 min
Temperatura:	88°C
Intervalo de medición:	2 Nm
Amortiguación:	3

La temperatura en el depósito de mezclado ascendía a 88°C tras un tiempo de temperado de una hora. Después de que el mezclador planetario había realizado un calibrado propio, los componentes sólidos (PVC, estabilizador), que se habían pesado previamente en una balanza (firma Mettler, tipo XS6002S) en cantidad cuádruple (cantidad cuádruple en g referida la Tabla 2 en phr) en un vaso de PE, se alimentaron al recipiente de mezclado a través de un embudo de producto sólido y la boquilla de llenado presente en el recipiente de mezclado Brabender. Se inició el programa y se agitó y se temperó la mezcla pulverulenta 10 minutos en el recipiente de mezclado antes de alimentar los componentes líquidos, que se pesaron igualmente en cantidad cuádruple en la balanza en un vaso de PE, a través de un embudo de líquido y la boquilla de llenado presente en el recipiente de mezclado Brabender. Se agitó la mezcla 20 minutos más en el mezclador planetario. Una vez concluido el programa se extrajo la mezcla seca (dryblend) acabada.

A partir de estas dryblends se produjeron pieles de laminado. La producción de las pieles de laminado se efectuó en una calandria W150 AP de la firma Collin. La calandria de la firma Collin posee un volteador de muestras y se tempera a través de un termostato de aceite adicional (firma Single, tipo STO 1-6-12-DM). El control se efectuó a través de software de la firma Collin.

Se empleó un programa de cinco etapas para la producción de la piel de laminado:

Etapa	Denominación	Tra. [°C]	Tiempo [s]	Anchura de ranura [mm]	Índice de revoluciones [Upm]
1	Plastificación de la dryblend	165	60	0,2	5
2	Aumento de la ranura	165	30	0,5	20
3	Activación del volteador de muestras	165	170	0,5	20

Etapa	Denominación	Tra. [°C]	Tiempo [s]	Anchura de ranura [mm]	Índice de revoluciones [Upm]
4	Optimización de piel de laminado	165	30	0,5	25
5	Reducción de piel de laminado	165	60	0,5	7

Una vez alcanzada la temperatura de laminación se calibró la ranura de laminado. Para el inicio de la medición se ajustó la ranura de laminado a 0,2 mm. Se pesaron respectivamente 160 g de una dryblend y se añadieron a la ranura de laminado en rodillos verticales. Se inició el programa. Los rodillos comenzaron con un índice de revoluciones de 5 rpm y una fricción de 20 %. Después de aproximadamente 1 minuto, la plastificación había concluido en su mayor parte y se aumentó la ranura entre rodillos a 0,5 mm. Se efectuó una homogeneización de 6 veces por medio de una unidad de volteo automática en la calandria. Después de aproximadamente 6 minutos se retiró del rodillo y se enfrió la piel de laminado.

Las placas de prensado se produjeron con una prensa de laboratorio de la firma Collin. Las pieles de laminado prefabricadas (véase anteriormente) se emplearon para la producción de las placas de prensado. Los bordes laterales de las pieles de laminado se retiraron con ayuda de una máquina de corte, a continuación se cortó la piel de laminado en piezas de aproximadamente 14,5 x 14,5 cm de tamaño. Para placas de pensado de 1 mm de grosor se superpusieron respectivamente 2 piezas de piel de laminado en el marco de prensado de acero refinado de 15 x 15 cm de tamaño.

Se empleo un programa de tres etapas para la producción de las placas de prensado:

Etapa	Denominación	Tra. [°C]	Presión [bar]	Tiempo [s]
1	Prensado previo	175	5	60
2	Prensado	175	200	120
3	Refrigeración	40	200	270

Tras la producción de las placas de prensado se retiró el labio de prensado sobrante.

Ejemplo 9: incorporación de plastificante en la dryblend

Durante la producción de cada dryblend se determinó la velocidad de incorporación de plastificante, que sirve como medida de la elaborabilidad. Un tiempo de incorporación de plastificante reducido supone en la práctica bajas temperaturas de elaboración o un rendimiento en producto elevado en una instalación existente.

El grado de incorporación de plastificante se determinó a través del momento de giro dependiente del tiempo del mezclador en la producción de la dryblend.

A tal efecto se representó el momento de giro del mezclador frente al tiempo por medio del hardware y del software descrito en el Ejemplo 8 para la producción de dryblend. El momento de giro aumentó a un valor máximo a partir de la adición de plastificante, o bien de la composición plastificante, y descendió de nuevo a partir de esta, para alcanzar finalmente un valor constante a partir del denominado punto de secado, o descender aún mínimamente.

El intervalo de tiempo entre la adición de plastificante, o bien de la composición de plastificante, y el punto de secado se denomina tiempo t para la incorporación de plastificante.

Tabla 3: incorporación de plastificante dryblend

	Resto(s) en (mezcla de) trimelitato de trialquilo	Tiempo t [min] para la incorporación de plastificante
Éster del Ejemplo 3	*n*-hexilo	4,9
Trimelitato de trioctilo ex Sigma Aldrich, pureza 99%	2-etilhexilo	9,0
Mezcla de ésteres del Ejemplo 4*	2-metilbutilo / *n*-pentilo proporción molar 0,20 : 0,80	4,1
Mezcla de ésteres del Ejemplo 5*	2-metilbutilo / *n*-pentilo proporción molar 0,50 : 0,50	4,4
Mezcla de ésteres del Ejemplo 6*	2-metilbutilo / 3-metilbutilo / *n*-pentilo proporción molar 0,33 : 0,33 : 0,34	4,5
Mezcla de ésteres del Ejemplo 7*	2-metilbutilo / *n*-pentilo proporción molar 0,79 : 0,21	4,6
Vestinol 9 ex Evonik Industries, pureza > 99%	Sustancia comparativa: ftalato de diisononilo (DINP)	5,4
* según la invención		

En el caso de mezclas de triisopentilésteres de ácido trimelítico de los Ejemplos 4*, 5*, 6* y 7* según la invención se formaron dryblends homogéneas en un intervalo de tiempo más corto que en el caso de ftalato de diisononilo, el tri-*n*-hexiléster de ácido trimelítico (del Ejemplo 3) y el tri-2-etilhexiléster de ácido trimelítico. Esto permite deducir directamente que las mezclas según la invención presentan una mejor elaborabilidad con PVC que DINP, que el tri-*n*-hexiléster de ácido trimelítico y que el tri-2-etilhexiléster de ácido trimelítico. Además, de los valores en la Tabla 3 se puede extraer que la elaborabilidad con PVC aumenta en mezclas según la invención con la proporción de restos pentilo lineales en los restos pentilo enlazados en la mezcla de ésteres.

El tri-2-etilhexiléster de ácido trimelítico presenta un tiempo de incorporación de plastificante especialmente elevado y, por consiguiente, no es apropiado como plastificante para numerosas aplicaciones de PVC, por lo cual no se determinaron sus propiedades de migración en lo sucesivo.

Ejemplo 10: determinación de las propiedades de migración

El ensayo para la determinación de las propiedades de migración de un cuerpo de ensayo que contiene un plastificante o una composición plastificante permite deducir cómo se comportan los preparados que contienen plastificante en la aplicación en contacto directo con otros materiales – como por ejemplo en contacto entre la capa de PVC plastificada con una capa de PVC duro – (los denominados sistemas multicapa). A modo de ejemplo, si dentro de un artículo el plastificante pasa de un componente que contiene polímero plastificado a un componente que contiene polímero no plastificado, esto puede conducir a la fragilización no deseada del componente plastificado y a la flexibilización del componente no plastificado, lo que puede llevar a fugas, a estabilidad decreciente y a tiempo de uso reducido del artículo. Por consiguiente, una baja tendencia a la migración es una propiedad importante para un plastificante empleable en numerosas aplicaciones o un correspondiente componente de una composición plastificante.

La tendencia a la migración de las mezclas de triisopentilésteres de ácido trimelítico según la invención y de las sustancias comparativas DINP, trimelitato de tri-*n*-butilo, trimelitato de tri-*n*-pentilo y trimelitato de tri-n-hexilo, se determinó de la siguiente manera:

Las placas de prensado producidas en el Ejemplo 8, de 1 mm de grosor, se cortaron en objetos de ensayo de 100 mm · 100 mm y se almacenaron durante 24 horas a 23°C, antes de determinar su masa.

En ajuste a la norma DIN EN ISO 177 (publicada en 1999) se colocaron los objetos de ensayo entre dos capas de contacto (Ejemplo 10.1: poliestireno altamente resistente al impacto (HIPS) (fabricante VINK Kunststoffe; placas de 100 x 100 x 2 mm); Ejemplo 10.2: PVC no plastificado (rPVC) (fabricante VINK Kunststoffe; placas de 100 x 100 x 2 mm)), que presentaban las mismas dimensiones que los objetos de ensayo excepto un grosor de 2 mm, y se apilaron respectivamente dos de las construcciones en capas producidas de este modo. Estos apilamientos que comprenden respectivamente objetos de ensayo del mismo plastificante se cargaron con un peso de 2 kg y se almacenaron durante 28 días en un horno (70 (+/- 1)°C).

Después de 14 días y después de 28 días se determinó la pérdida de peso en cada objeto de ensayo (porcentaje de pérdida de peso basado en el peso original). Tras la primera medición se compusierion de nuevo los apilamientos como anteriormente.

La Tabla 4 muestra los valores promedio de pérdida de peso de cuerpos de ensayo.

Tabla 4: migración en poliestireno altamente resistente al impacto (HIPS) después de 14, o bien 28 días

El objeto de ensayo contiene...	Resto(s) en (mezcla de) trimelitato de trialquilo	Diferencia de peso después de 14 días en %	Diferencia de peso después de 28 días en %
Éster del Ejemplo 1	*n*-butilo	5,8	8,0
Éster del Ejemplo 2	*n*-pentilo	5,1	6,9
Éster del Ejemplo 3	*n*-hexilo	3,7	5,6
Mezcla de ésteres del Ejemplo 4*	2-metilbutilo / *n*-pentilo proporción molar 0,20 : 0,80	3,6	5,5
Mezcla de ésteres del Ejemplo 5*	2-metilbutilo / *n*-pentilo proporción molar 0,50 : 0,50	2,0	3,2
Mezcla de ésteres del Ejemplo 6*	2-metilbutilo / 3-metilbutilo / *n*-pentilo proporción molar 0,33 : 0,33 : 0,34	2,5	3,7
Mezcla de ésteres del Ejemplo 7*	2-metilbutilo / *n*-pentilo proporción molar 0,79 : 0,21	1,6	2,7
Vestinol 9 ex Evonik Industries, Pureza > 99%	Sustancia comparativa: ftalato de diisononilo (DINP)	11,2	14,6
* según la invención			

Tabla 5: migración en PVC duro (rPVC) después de 14, o bien 28 días

El objeto de ensayo contiene...	Resto(s) en (mezcla de) trimelitato de trialquilo	Diferencia de peso después de 14 días en %	Diferencia de peso después de 28 días en %
Éster del Ejemplo 1	*n*-butilo	9,3	11,7
Éster del Ejemplo 2	*n*-pentilo	9,0	11,3
Éster del Ejemplo 3	*n*-hexilo	8,0	10,1
Mezcla de ésteres del Ejemplo 4*	2-metilbutilo / *n*-pentilo proporción molar 0,20 : 0,80	6,2	8,3

El objeto de ensayo contiene...	Resto(s) en (mezcla de) trimelitato de trialquilo	Diferencia de peso después de 14 días en %	Diferencia de peso después de 28 días en %
Mezcla de ésteres del Ejemplo 5*	2-metilbutilo / *n*-pentilo proporción molar 0,50 : 0,50	5,9	7,9
Mezcla de ésteres del Ejemplo 6*	2-metilbutilo / 3-metilbutilo / *n*-pentilo proporción molar 0,33 : 0,33 : 0,34	7,4	9,4
Mezcla de ésteres del Ejemplo 7*	2-metilbutilo / *n*-pentilo proporción molar 0,79 : 0,21	5,6	7,5
Vestinol 9 ex Evonik Industries, Pureza > 99%	Sustancia comparativa: ftalato de diisononilo (DINP)	7,7	9,7
* según la invención			

De las Tablas 4 y 5 se desprende que las mezclas de triisopentilésteres de ácido trimelítico según la invención presentan sistemáticamente una tendencia a la migración menor que DINP, así como los *n*-butil-, *n*-pentil- und *n*-hexiltriésteres de ácido trimelítico. Además, de una comparación de los valores de medición para los objetos de ensayo que contienen las mezclas de ésteres inventivas de los Ejemplos 5, 6 y 8, se puede deducir que la tendencia a la migración de las mezclas según la invención desciende con proporción creciente de restos pentilo ramificados en los restos pentilo enlazados en la mezcla de ésteres. Como muestra la comparación de los valores de medición de los objetos de ensayo que contienen mezclas de ésteres de los Ejemplos 5 a 7 según la invención, una proporción elevada de restos 2-metilbutilo en los restos pentilo ramificados isoméricos enlazados en la mezcla de ésteres influye positivamente en una baja tendencia a la migración.

REIVINDICACIONES

1.- Empleo de mezclas de triisopentilésteres de ácido trimelítico que comprenden restos pentilo isoméricos, siendo ramificados al menos 20 % en moles de los restos pentilo isoméricos enlazados en la mezcla de ésteres, y siendo lineales simultáneamente más de 10 % en moles de los restos pentilo isoméricos enlazados en la mezcla de ésteres, como plastificantes o como parte de una composición plastificante, que contiene, además de las mezclas de triisopentilésteres de ácido trimelítico, al menos otro compuesto plastificante de polímeros, para PVC o polímeros que contienen cloruro de vinilo.

2.- Empleo según la reivindicación 1, caracterizado por que al menos 25 % en moles de los restos pentilo isoméricos enlazados en la mezcla de ésteres son ramificados.

3.- Empleo según una de las reivindicaciones 1 o 2, caracterizado por que al menos 50 % en moles, preferentemente al menos 80 % en moles de restos pentilo ramificados isoméricos enlazados en la mezcla de ésteres son restos 2-metilbutilo.

4.- Empleo según una de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado por que más de 20 % en moles de los restos pentilo isoméricos enlazados en la mezcla de ésteres son lineales.

5.- Empleo según una de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado por que las mezclas de triisopentilésteres de ácido trimelítico se producen haciéndose reaccionar ácido trimelítico y/o un derivado de ácido trimelítico con una mezcla de pentanoles isoméricos.

6.- Empleo según la reivindicación 5, caracterizado por que se transesterifica/n uno o varios trimelitatos de trialquilo, en el/los que los restos alquilo de las funciones éster comprenden respectivamente menos de 4 átomos de carbono, con una mezcla de pentanoles isoméricos.

7.- Empleo según una de las reivindicaciones 5 o 6, caracterizado por que en la reacción se calienta a ebullición la mezcla de reacción, y se añaden al menos 0,2 equivalentes molares de la cantidad de mezcla de pentanoles isoméricos que es necesaria para la introducción de todos los restos pentilo isoméricos enlazados en la mezcla de ésteres, a la mezcla de reacción que contiene el ácido trimelítico y/o el derivado de ácido trimelítico apenas se ha alcanzado la temperatura de ebullición.

8.- Empleo según una de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado por que las mezclas de triisopentilésteres de ácido trimelítico se producen mezclándose entre sí

- al menos dos tripentilésteres de ácido trimelítico isoméricos puros, que se diferencian en la isomería de los restos pentilo enlazados en el éster,
- al menos dos mezclas de triisopentilésteres de ácido trimelítico que comprenden restos pentilo isoméricos, que se diferencian en las distribuciones de isómeros de los restos pentilo isoméricos enlazados en la mezcla de ésteres, o
- al menos un tripentiléster de ácido trimelítico isomérico puro y al menos una mezcla de triisopentilésteres de ácido trimelítico que comprende restos pentilo isoméricos.

9.- Empleo según la reivindicación 1, caracterizado por que la mezcla de triisopentilésteres de ácido trimelítico que comprende restos pentilo isoméricos se emplea como plastificante o como parte de una composición plastificante en pegamentos, masas de sellado, masas de revestimiento, esmaltes, pinturas, plastisoles, espumas, cueros artificiales, revestimientos para suelos (por ejemplo capa exterior), membranas impermeabilizantes para tejados, protección de bajos, revestimientos de tela, cables, aislamientos de alambres, tubos, artículos de extrusión, láminas, en espacios interiores de automóviles, en papeles pintados, juguetes, láminas de contacto, envases de productos alimenticios o artículos médicos, a modo de ejemplo tubos o bolsas de sangre.

10.- Composición de material sintético que contiene una mezcla de triisopentilésteres de ácido trimelítico que comprende restos pentilo isoméricos, siendo ramificados al menos 20 % en moles de los restos pentilo isoméricos enlazados en la mezcla de ésteres, y siendo lineales simultáneamente más de 10 % en moles de los restos pentilo isoméricos enlazados en la mezcla de ésteres, y uno o varios polímeros del grupo que está constituido por cloruro de polivinilo y copolímeros de cloruro de vinilo con acetato de vinilo o con acrilato de butilo.