

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 788 702**

51 Int. Cl.:

C07C 69/76 (2006.01)
C07C 69/80 (2006.01)
C07C 69/773 (2006.01)
C07C 67/08 (2006.01)
C08K 5/12 (2006.01)
C08J 3/18 (2006.01)
C07C 69/82 (2006.01)
C08K 5/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **05.02.2015 PCT/KR2015/001202**
 87 Fecha y número de publicación internacional: **13.08.2015 WO15119442**
 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **05.02.2015 E 15746629 (3)**
 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **01.04.2020 EP 3103788**

54 Título: **Composición plastificante, procedimiento para fabricar una composición plastificante y composición de resina que comprende una composición plastificante**

30 Prioridad:

07.02.2014 KR 20140014203
24.02.2014 KR 20140021409
24.02.2014 KR 20140021593
24.02.2014 KR 20140021597
24.02.2014 KR 20140021598
04.02.2015 KR 20150017574
04.02.2015 KR 20150017576
04.02.2015 KR 20150017573
04.02.2015 KR 20150017575
04.02.2015 KR 20150017577

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
22.10.2020

73 Titular/es:

LG CHEM, LTD. (100.0%)
128 Yeoui-daero Yeongdeungpo-gu
Seoul 150-721, KR

72 Inventor/es:

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

74 Agente/Representante:

LÓPEZ CAMBA, María Emilia

ES 2 788 702 T3

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

DESCRIPCIÓN

Composición plastificante, procedimiento para fabricar una composición plastificante y composición de resina que comprende una composición plastificante

5

CAMPO TÉCNICO

La presente invención se refiere a una composición plastificante, un procedimiento de preparación de la composición plastificante y una composición de resina que incluye la composición plastificante.

10

ANTECEDENTES DE LA TÉCNICA

Las resinas poliméricas se utilizan en diversos campos como suministros diarios, electrodomésticos, ropa, vehículos, materiales de construcción o materiales de embalaje, etc., conforme a cada característica.

15

Hasta ahora, las resinas plásticas como el polietileno (PE), el polipropileno (PP), el poliestireno (PS), el poliuretano (PU), el cloruro de polivinilo (PVC), etc. se utilizan ampliamente. En particular, dado que una resina de PVC tiene propiedades duras y blandas, es capaz de ser moldeada en diversas formas, tiene una buena competitividad en cuanto a su precio y, por lo tanto, tiene una amplia gama de posibilidades de utilización, la resina de PVC se aplica en diversos campos de aplicación, desde los suministros diarios hasta los materiales de construcción.

20

La resina de PVC se utiliza con un plastificante para realizar diversas propiedades físicas en lugar de utilizarse sola. El plastificante confiere a la resina de PVC flexibilidad, mejorando así la procesabilidad y la aplicabilidad de la misma. Sin embargo, a medida que la industria avanza, el papel del plastificante se diversifica, y las propiedades requeridas en los campos de aplicación se diversifican, incluidas la resistencia a la volatilidad, la resistencia a la migración, la resistencia al envejecimiento, la resistencia al frío, la resistencia al aceite, la resistencia al agua, la resistencia al calor, etc., además de la flexibilidad.

25

Como el compuesto de éster utilizado como plastificante recientemente, se usan ampliamente el ftalato de di(2-etilhexilo) (DEHP), el ftalato de diisononilo (DINP), el ftalato de di-2-propilheptilo (DPHP), el ftalato de diisodocilo (DIDP), etc. Sin embargo, estos compuestos son hormonas ambientales que alteran el sistema endocrino y son perjudiciales para el cuerpo humano, y tienen un límite en cuanto a la mejora de la procesabilidad de una resina, la tasa de absorción con una resina, la pérdida de volatilidad, el grado de pérdida de migración y la estabilidad térmica.

30

Así pues, el desarrollo de un compuesto de éster que sea respetuoso con el medio ambiente mejora suficientemente todas las propiedades físicas, entre ellas la procesabilidad de una resina, la tasa de absorción con una resina, la dureza, la resistencia a la tracción, la tasa de alargamiento, la pérdida volátil, el grado de pérdida de migración, la estabilidad térmica, etc., y se requiere un procedimiento de preparación del mismo.

35

DESCRIPCIÓN DE LA INVENCIÓN

40

PROBLEMA TÉCNICO

La primera tarea técnica que se pretende resolver en la presente invención es proporcionar una composición plastificante que incluya un compuesto de éster.

45

La segunda tarea técnica que se pretende resolver en la presente invención es proporcionar un procedimiento de preparación de la composición plastificante.

50

La tercera tarea técnica que se pretende resolver en la presente invención es proporcionar una composición de resina que incluya dicha composición plastificante.

SOLUCIÓN TÉCNICA

Se proporciona en la presente invención una composición plastificante tal como se define en la reivindicación 1.

55

Además, en la presente invención se proporciona un procedimiento de preparación de la composición plastificante tal como se define en la reivindicación 5.

60

Además, en una realización de la presente invención, se proporciona una composición de resina que incluye dicha composición plastificante tal como se define en la reivindicación 9.

EFFECTOS VENTAJOSOS

Con la composición plastificante según la presente invención tal como se describe en esta invención, cuando se usa en una composición de resina, la eficiencia de plastificación es buena y se pueden proporcionar buenas propiedades

65

físicas tales como resistencia a la tracción, tasa de alargamiento, resistencia a la migración, resistencia a la volatilidad, etc.

MODO DE LLEVAR A CABO LA INVENCION

5 En lo sucesivo en el presente documento, se explicará la presente invención en detalle para ayudar a la comprensión de la presente invención.

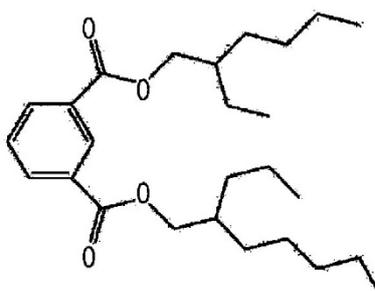
10 Se entenderá que los términos o palabras utilizados en la presente descripción y las reivindicaciones no deben interpretarse como que tienen un significado que se define en común o en los diccionarios, sino que deben interpretarse acorde con el alcance técnico de la presente invención sobre la base del principio de que los inventores pueden definir adecuadamente el concepto de los términos para explicar la invención en su mejor procedimiento.

15 El término "tipo híbrido" usado en la presente invención se refiere a una estructura que tiene diferentes grupos alquilo sustituidos en posiciones simétricas de un grupo fenilo si no se define específicamente.

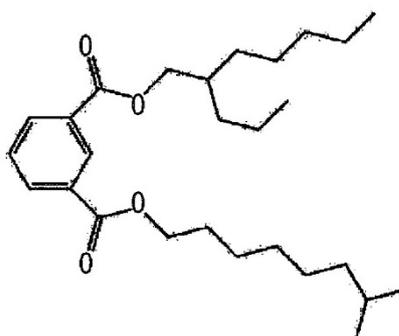
Además, el término "tipo no híbrido" usado en la presente invención se refiere a una estructura que tiene los mismos grupos alquilo sustituidos en posiciones simétricas de un grupo fenilo si no se define específicamente.

20 El compuesto de isoftalato de tipo híbrido es uno seleccionado de entre los compuestos en las siguientes fórmulas.

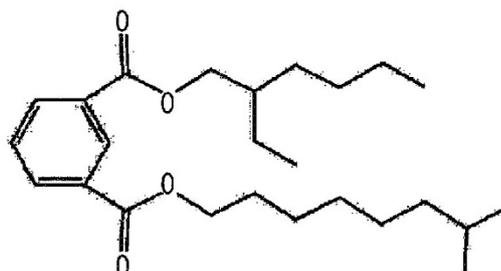
<Fórmula 1-1>



<Fórmula 1-2>

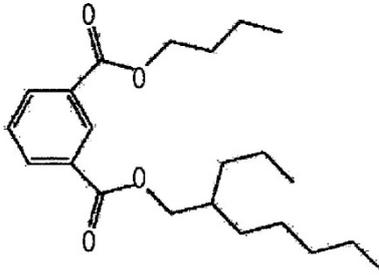


<Fórmula 1-3>

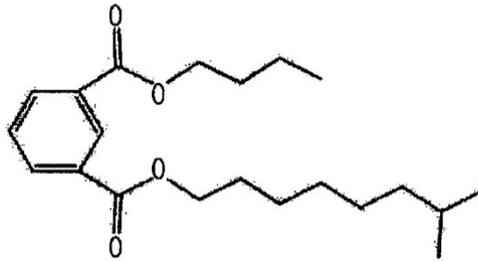


25

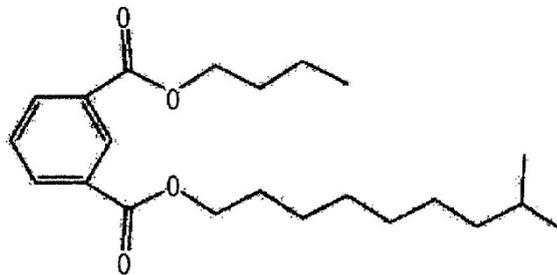
<Fórmula 1-4>



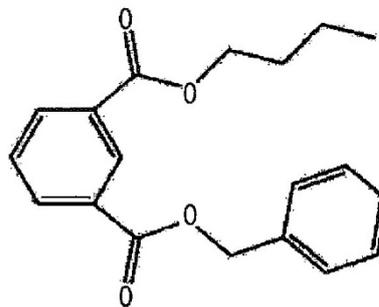
<Fórmula 1-5>



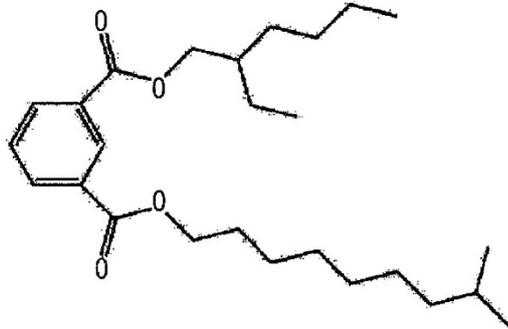
<Fórmula 1-6>



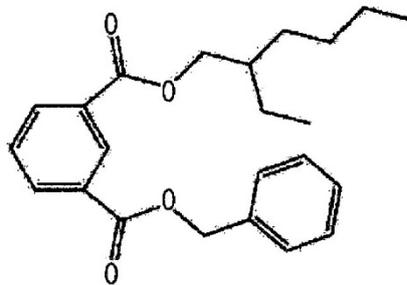
<Fórmula 1-7>



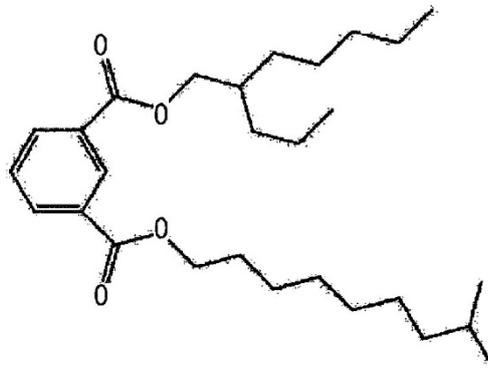
<Fórmula 1-8>



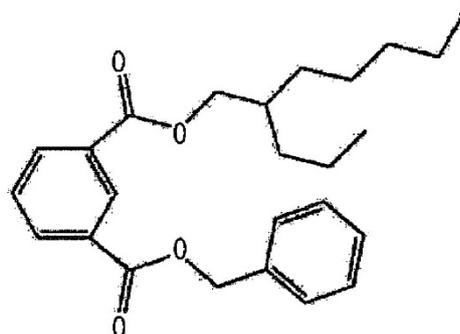
<Fórmula 1-9>



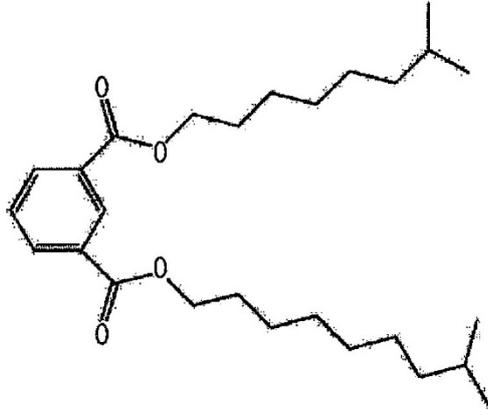
<Fórmula 1-10>



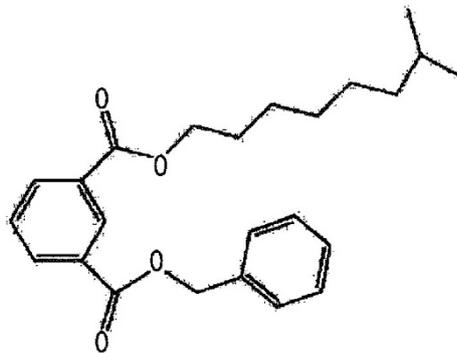
<Fórmula 1-11>



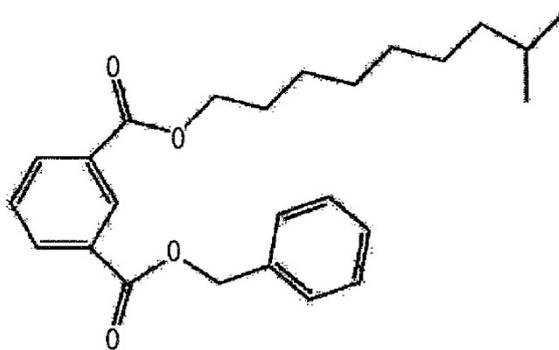
<Fórmula 1-12>



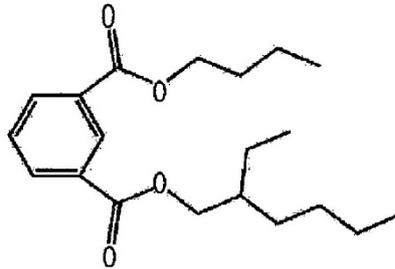
<Fórmula 1-13>



<Fórmula 1-14>



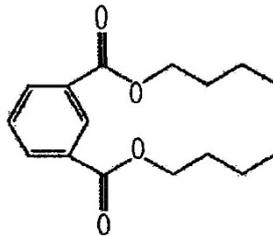
<Fórmula 1-15>



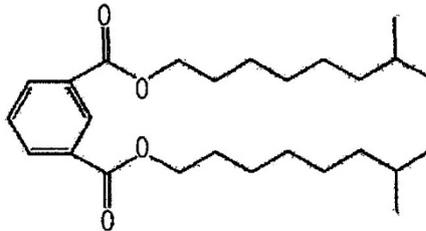
5 El compuesto de éster de tipo híbrido según una realización de la presente invención es un compuesto para un plastificante y tiene alta pureza, baja cantidad de alcohol residual y bajo contenido de agua. En el caso de uso en una composición de resina, pueden proporcionarse características ecológicas, capacidad de procesamiento mejorada de la resina debido a la velocidad de absorción corta y el tiempo de fusión corto con respecto a una resina, y buenas propiedades físicas.

10 La presente invención proporciona una composición plastificante

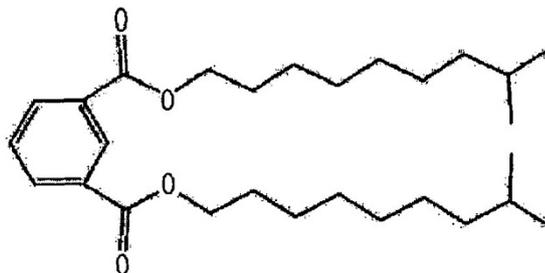
<Fórmula 1-16>



<Fórmula 1-17>

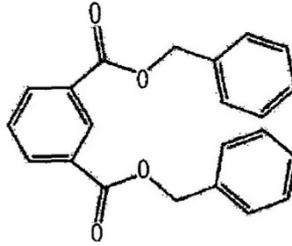


<Fórmula 1-18>

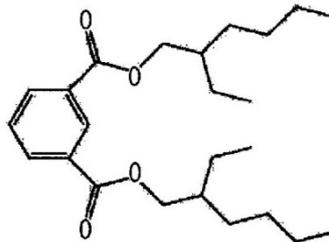


15

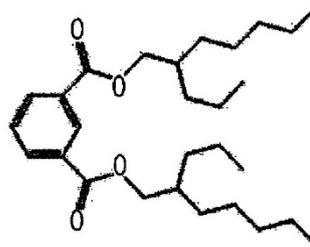
<Fórmula 1-19>



<Fórmula 1-20>



<Fórmula 1-21>

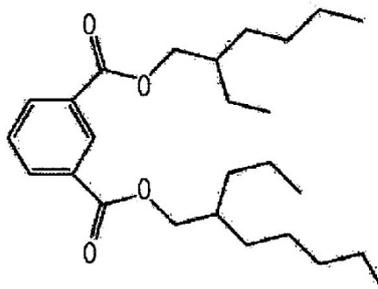


5

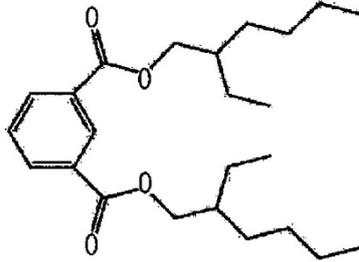
que incluye uno de los compuestos de fórmulas 1-1 a 1-15 como un compuesto de isoftalato de tipo híbrido y al menos dos seleccionados del grupo que consiste en los compuestos de fórmulas 1-16 a 21 como un compuesto de isoftalato de tipo no híbrido, donde el la cantidad total del compuesto de isoftalato de tipo híbrido y el compuesto de isoftalato de tipo no híbrido de la composición plastificante puede ser del 5 al 80 % en peso del compuesto de isoftalato de tipo híbrido y del 20 al 95 % en peso del total de compuestos de isoftalato de tipo no híbrido sobre la base de la cantidad total de la composición plastificante. Preferentemente, se puede incluir del 10 al 60 % en peso del compuesto de isoftalato de tipo híbrido y del 40 al 90 % en peso del total de compuestos de isoftalato de tipo no híbrido. En el caso de que la cantidad del compuesto a base de isoftalato de tipo híbrido sea inferior al 5 % en peso en la cantidad total de la composición plastificante, la mejora de las propiedades físicas tales como dureza, resistencia a la tracción, tasa de alargamiento, estabilidad de la viscosidad, etc. puede ser insignificante, y en el caso de que el compuesto a base de isoftalato de tipo híbrido exceda el 80 % en peso en la cantidad total de la composición plastificante, la resistencia a la migración, la pérdida volátil y la procesabilidad pueden verse deterioradas.

20 Según otra realización de la presente invención, se puede proporcionar una composición plastificante que incluye compuestos de las siguientes fórmulas.

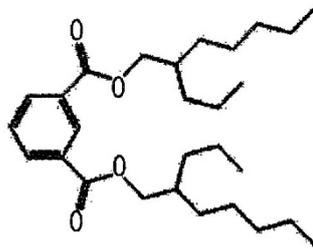
<Fórmula 1-1>



<Fórmula 1-20>



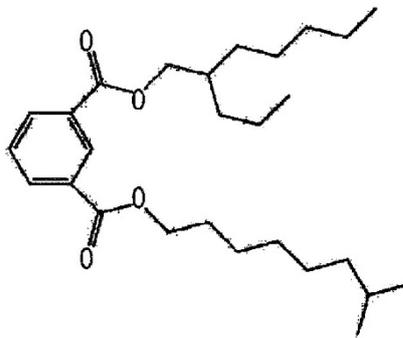
<Fórmula 1-21>



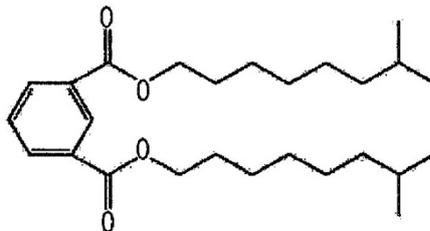
5

Además, la composición plastificante puede incluir los compuestos de las siguientes fórmulas.

<Fórmula 1-2>

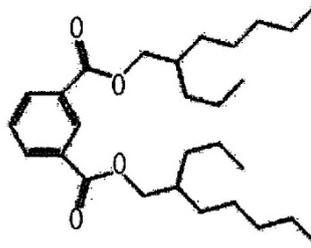


<Fórmula 1-17>



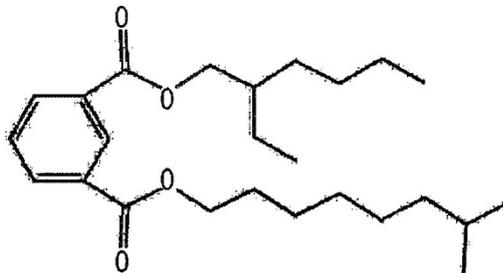
10

<Fórmula 1-21>



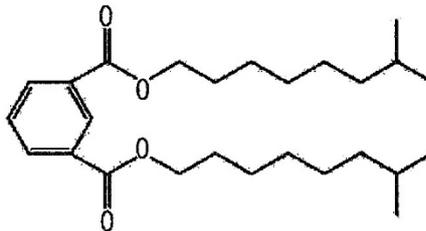
Como alternativa, se pueden incluir los compuestos de las siguientes fórmulas.

<Fórmula 1-3>



5

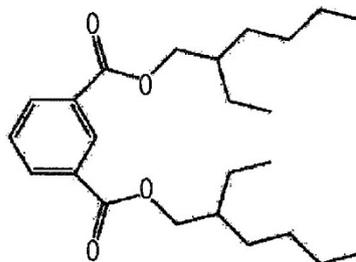
<Fórmula 1-17>



y

10

<Fórmula 1-20>



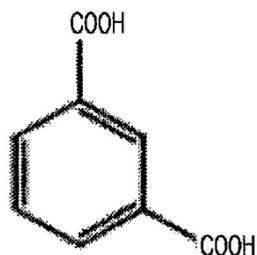
15

En lo sucesivo en el presente documento, se explicará en detalle el compuesto éster de la Fórmula 1 anterior según una realización de la presente invención o un procedimiento de preparación de la composición plastificante que incluye el mismo.

20

La composición plastificante según una realización de la presente invención puede obtenerse llevando a cabo una reacción de esterificación del ácido isoftálico de la siguiente Fórmula 2 con al menos un alcohol de la siguiente Fórmula 3 o una mezcla del alcohol con al menos un isómero del mismo en la presencia de un catalizador.

<Fórmula 2>



<Fórmula 3>

R'OH

5 En la fórmula anterior, R' incluye uno seleccionado del grupo que consiste en alquilo C₄-C₉ de un tipo no ramificado o que incluye al menos una cadena ramificada de alquilo C₁-C₄, y fenilo o bencilo de un tipo no ramificado o que incluye al menos una cadena ramificada de alquilo C₁-C₄.

10 En la reacción de esterificación, se puede obtener un enlace éster mediante una reacción de condensación de deshidratación de un grupo carboxilo (-COOH) sustituido en un grupo fenilo en el ácido isoftálico de Fórmula 2 con un grupo hidroxilo (OH) en al menos 1 alcohol, preferentemente 1-3 alcoholes.

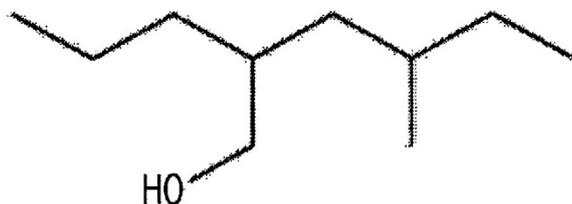
15 La reacción de esterificación se realiza preferentemente a un intervalo de temperatura de 80 °C a 270 °C durante 1 a 15 horas. El tiempo de reacción puede contarse después de elevar la temperatura del reactivo desde el punto que se alcanza la temperatura de reacción.

20 Cuando se examina particularmente, el ácido isoftálico de la Fórmula 2 anterior y el alcohol de la Fórmula 3 anterior (o una mezcla del alcohol y al menos un isómero del mismo) pueden usarse en una relación molar de 1: 0,01 a 5. Además, según otra realización de la presente invención, en el caso de usar al menos dos alcoholes diferentes como el alcohol de la Fórmula 3 anterior, la relación molar puede ser de 1: 0,1 a 4,9: 0,1 a 4,9. Por ejemplo, en el caso de que el ácido isoftálico de la Fórmula 2 anterior, 2-etilhexanol (2-EH) como el alcohol de la Fórmula 3 anterior y 2-propilheptanol (2-PH) de la Fórmula 6 anterior (o una mezcla del 2-propilheptanol y al menos un isómero de alcohol del mismo) se usen según una realización de la presente invención, la relación molar puede ser 1: 0,1 a 4,9: 0,1 a 4,9.

25 Según una realización de la presente invención, el alcohol de la Fórmula 3 anterior puede prepararse mediante un procedimiento común o usarse comprando un producto disponible comercialmente. En el caso de comprar el producto disponible comercialmente, el alcohol de la Fórmula 3 anterior puede incluirse como una mezcla con al menos un isómero de alcohol del mismo, y la cantidad del alcohol de la Fórmula 3 anterior: el isómero de alcohol del mismo en una relación de cantidad de, por ejemplo, de 50 a 100 partes en peso: de 0 a 50 partes en peso, y preferentemente, de 70 a 100 partes en peso: de 0 a 30 partes en peso.

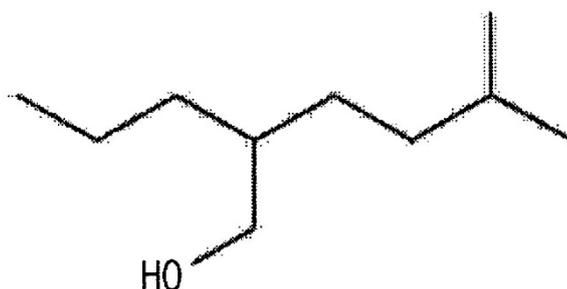
30 Por ejemplo, en el caso de que el alcohol de la Fórmula 3 anterior sea 2-propilheptan-1-ol, 4-metil-2-propil-hexanol de la siguiente Fórmula 3-1 o 5-metil-2-propil-hexanol de la siguiente Fórmula 3-2 puede incluirse como el isómero del mismo.

<Fórmula 3-1>



35

<Fórmula 3-2>



Además, como 2-propilheptano-1-ol disponible comercialmente se pueden usar productos disponibles comercialmente de BASF Co., incluido el isómero del mismo tal como los números CAS 10042-59-8, 66256-62-0, 159848-27-8, y como alcohol isononílico se pueden usar productos disponibles comercialmente, incluido el isómero del mismo, tales como el núm. CAS 68526-84-1 de EXXONMOBILE Co. y el núm. CAS 27458-94-2 (68515-81-1) de KYOWA Co. Sin embargo, la presente invención no está limitada a los mismos.

En este caso, si la relación molar del ácido isoftálico y el alcohol está en el intervalo anterior, se puede obtener un compuesto de éster para un plastificante que tenga alta pureza, rendimiento y eficacia del proceso y excelentes efectos de mejora de la procesabilidad.

La temperatura de la reacción de esterificación después de insertar las materias primas y un catalizador puede elevarse hasta 270 °C y mantenerse durante 1 a 15 horas, y el alcohol no reaccionado evaporado durante la reacción puede condensarse mediante un condensador e insertarse nuevamente para un reciclado continuo. Para eliminar eficazmente el agua generada durante la realización de la reacción, un gas nitrógeno que es un gas inerte puede insertarse directamente en el reactivo hasta completar la reacción. Por lo tanto, se puede obtener fácilmente un producto de reacción que tiene un índice de acidez de aproximadamente 0,01 y una tasa de conversión del 99 % y más, después de completar la reacción.

Después de completar la reacción, se puede incluir además un proceso de eliminación de materiales sin reaccionar durante aproximadamente 0,5 a 6 horas en condiciones de vacío.

Además, para eliminar el ácido restante sin reaccionar, se puede llevar a cabo un proceso de enfriamiento, un tratamiento neutralizante mediante la adición de una cantidad reducida de una solución alcalina acuosa y un proceso de lavado. Luego, el agua puede eliminarse al vacío durante aproximadamente 30 a 120 minutos hasta garantizar el contenido de agua en un grado adecuado y menos. Finalmente, se inserta una cantidad adecuada de un medio de filtro, seguido de agitación a temperaturas de aproximadamente 80 °C a 110 °C durante aproximadamente 30 minutos y filtrado para producir un compuesto de éster basado en isoftalato de la Fórmula 1 anterior.

El catalizador insertado en la reacción puede incluir un catalizador organometálico a base de Sn o a base de Ti, un catalizador a base de ácido sulfónico o ácido sulfúrico, o una mezcla de los mismos.

El catalizador organometálico puede incluir, por ejemplo, al menos uno seleccionado de entre un tetraalcóxido de titanio $[Ti(OR)_4]$ tal como titanato de tetraisobutilo y titanato de tetraisopropilo, un alcóxido de estaño $[Sn(OR)_2]$ tal como óxido de dibutilestaño, etc.

Además, el catalizador ácido puede incluir, por ejemplo, al menos uno seleccionado de entre ácido paratoluenosulfónico, ácido metanosulfónico, ácido etanosulfónico, ácido propanosulfónico y ácido sulfúrico. El catalizador de reacción puede incluirse en una cantidad de 0,01 a 5,0 partes en peso con respecto a 100 partes en peso del material de reacción de ácido isoftálico. En el caso de usar el catalizador por debajo del límite inferior, la eficiencia de la reacción puede disminuir, y en el caso de exceder el límite superior, puede decolorarse un producto.

Según una realización de la presente invención, en el intervalo de cantidad, se puede mejorar la dureza, la resistencia a la tracción, la tasa de alargamiento, así como la capacidad de procesamiento con una resina, tal como una tasa de absorción corta y un tiempo de fusión corto, y particularmente, la pérdida de migración y la pérdida volátil pueden minimizarse.

Además, la presente invención proporciona una composición de resina que incluye la composición plastificante y una resina distinta de la composición de resina de PVC, y la resina puede ser una resina conocida en la técnica. Por ejemplo, se puede incluir al menos uno seleccionado de entre acetato de etilenoivinilo, cloruro de polivinilo, polietileno, polipropileno, poliestireno, poliuretano, elastómero termoplástico, ácido poliláctico, un caucho sintético como SBR, NBR, BR, etc., sin limitación.

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

La carga puede ser de 0 a 300 partes en peso, preferentemente, de 50 a 200 partes en peso, y más preferentemente, de 100 a 200 partes en peso en base a 100 partes en peso de la resina.

Según una realización de la presente invención, la carga puede ser una carga conocida en esta técnica, sin limitación específica. Por ejemplo, puede usarse una mezcla de al menos uno seleccionado de entre sílice, carbonato de magnesio, carbonato de calcio, carbón duro, talco, hidróxido de magnesio, dióxido de titanio, óxido de magnesio, hidróxido de calcio, hidróxido de aluminio, silicato de aluminio, silicato de magnesio y sulfato de bario.

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

Cada uno de los demás aditivos, como el estabilizador, puede incluirse en una cantidad de 0 a 20 partes en peso y preferentemente de 1 a 15 partes en peso en base a 100 partes en peso de la resina.

El estabilizador usado según una realización de la presente invención puede ser un estabilizador basado en Ca-Zn tal como un estearato compuesto de calcio-zinc, sin limitación específica.

Además, según una realización de la presente invención, la composición de resina puede incluir además al menos una composición plastificante seleccionada de entre tereftalato de dioctilo (DOTP), ftalato de diisononilo (DINP), ftalato de diisododecilo (DIDP), ftalato de dipropilheptilo (DPHP), triociltrimelitato (TOTM), tereftalato de di-(2-etilhexilo) (DEHTP), adipato de dioctilo (DOA), tereftalato de butiloctilo (BOTP), succinato de dioctilo (DOSx), un producto basado en neopentilglicol, basado en trimetilolpropano, basado en dietilenglicol, basado en trietilenglicol. La cantidad de la composición plastificante puede ser de 0 a 150 partes en peso y preferentemente de 5 a 100 partes en peso en base a 100 partes en peso de la resina.

La composición de resina tiene una velocidad de absorción del compuesto éster de 3 a 10 minutos, de 3 a 8 minutos y, más preferentemente, de 4 a 7 minutos. En el intervalo, la trabajabilidad y la procesabilidad son buenas.

La velocidad de absorción puede evaluarse midiendo un período de tiempo de mezcla de la resina y el compuesto de éster usando un mezclador (Nombre del producto: Brabender, P600) hasta que el par del mezclador se estabilice en condiciones de 77 °C y 60 rpm.

El compuesto de éster según una realización de la presente invención tiene una tasa de absorción corta y un tiempo de fusión corto con respecto a la resina, y la procesabilidad de la resina puede mejorarse, y pueden proporcionarse buenas propiedades físicas al prescribir una lámina y un compuesto tales como un cable, un material interior de un vehículo, una película, una lámina, un tubo, un papel de pared, un juguete, un material para suelos, etc.

A continuación, se explicarán las realizaciones en detalle para explicar particularmente la presente invención. La presente invención, sin embargo, puede realizarse de formas diferentes y no debería interpretarse como limitada a las realizaciones expuestas en el presente documento. Más bien, estas realizaciones se proporcionan de manera que esta divulgación sea exhaustiva y completa, y transmitirá completamente el alcance del concepto según la invención a los expertos en la materia.

Ejemplos

En lo sucesivo en el presente documento, se explicarán adicionalmente ejemplos y ejemplos experimentales, sin embargo, la presente invención no se limita a los siguientes ejemplos y ejemplos experimentales.

Ejemplo 1

A un reactor de 3 litros y cuatro cuellos equipado con un enfriador, un extractor de agua, un condensador, un decantador, una bomba de reflujo, un controlador de temperatura, un agitador, etc., se insertan 498,0 g de ácido isoftálico purificado (PIA), 586 g de 2-etilhexanol (2-EH), 721 g de 2-propilheptanol (2-PH, BASF Co.) (la relación molar de PIA: 2-EH: 2-PH fue 1,0: 1,5: 1.5) y 1.54 g de titanato de tetraisopropilo (TIPT) como un catalizador a base de titanio (0,31 partes en peso sobre la base de 100 partes en peso de PIA), seguido de elevar lentamente la temperatura a aproximadamente 170 °C. La generación de agua comenzó a aproximadamente 170 °C. Se llevó a cabo una reacción de esterificación a la temperatura de reacción de aproximadamente 220 °C bajo una presión atmosférica mientras se inyectaba continuamente un gas nitrógeno durante aproximadamente 4,5 horas, y la reacción se terminó cuando un valor ácido alcanzó 0,01.

Después de completar la reacción, se realizó una extracción por destilación a presión reducida durante 0,5 a 4 horas para eliminar las materias primas sin reaccionar. Para eliminar las materias primas sin reaccionar hasta un grado determinado y menos, se realizó la extracción de vapor con vapor a presión reducida durante 0,5 a 3 horas. El reactivo se enfrió, y el tratamiento de neutralización se realizó con una solución alcalina. Además, se puede realizar el lavado,

seguido de la deshidratación del reactivo para eliminar el agua. Se insertó un medio de filtro en el reactivo deshidratado, seguido de agitación durante un tiempo determinado y filtrado para obtener una composición plastificante a base de isoftal que incluye un 49 % en peso de isoftalato de 2-etilhexil-2-propilheptilo (EHPIP) de Fórmula 1-1, un 17 % en peso de isoftalato de di-(2-etilhexilo) (DEHIP) de fórmula 1-20 y un 34 % en peso de isoftalato de di-(2-propilheptilo) (DPIP) de fórmula 1-21 (rendimiento 99,0 %).

Ejemplos 2 a 13

En los Ejemplos 2 a 13, las composiciones plastificantes de la siguiente Tabla 1 se obtuvieron aplicando las mismas condiciones en el Ejemplo 1 usando la misma relación molar del ácido isoftálico y el alcohol mientras se cambia el tipo de alcohol.

Ejemplo comparativo 1

Se usó LGflex DPHP (nombre comercial) de LG Chem.

Ejemplo comparativo 2

Se usó ftalato de diisodécilo (DIDP; LGfex DIDP, LG Chem.) como plastificante.

Ejemplo comparativo 3

El isoftalato de diundécilo se preparó por el mismo procedimiento de preparación en el Ejemplo 1 como un plastificante.

Ejemplo comparativo 4

Se preparó una composición plastificante que incluye un 50 % en peso de isoftalato de undecil-isotridecilo, un 23 % en peso de isoftalato de diundécilo y un 27 % en peso de isoftalato de diisotridecilo realizando el mismo procedimiento de preparación en el Ejemplo 1.

[Tabla 1]

| | Compuesto basado en éster (% en peso) | | |
|-----------------------|---|---------------------------------|-------------------------------------|
| Ejemplo 1 | Formula 1-1 (47 %) | Formula 1-20 (17 %) | Formula 1-21 (36 %) |
| Ejemplo 2 | Formula 1-4 (53 %) | Formula 1-16 (15 %) | Formula 1-21 (32 %) |
| Ejemplo 3 | Formula 1-5 (50 %) | Formula 1-16 (20 %) | Formula 1-17 (30 %) |
| Ejemplo 4 | Formula 1-6 (48 %) | Formula 1-16 (16 %) | Formula 1-18 (36 %) |
| Ejemplo 5 | Formula 1-7 (47 %) | Formula 1-19 (35 %) | Formula 1-16 (18 %) |
| Ejemplo 6 | Formula 1-8 (44 %) | Formula 1-20 (24 %) | Formula 1-18 (32 %) |
| Ejemplo 7 | Formula 1-9 (47 %) | Formula 1-19 (28 %) | Formula 1-20 (25 %) |
| Ejemplo 8 | Formula 1-10 (49 %) | Formula 1-21 (26 %) | Formula 1-18 (25 %) |
| Ejemplo 9 | Formula 1-11 (50 %) | Formula 1-21 (30 %) | Formula 1-19 (20 %) |
| Ejemplo 10 | Formula 1-12 (47 %) | Formula 1-17 (25 %) | Formula 1-18 (38 %) |
| Ejemplo 11 | Formula 1-13 (49 %) | Formula 1-19 (19 %) | Formula 1-17 (32 %) |
| Ejemplo 12 | Formula 1-14 (46%) | Formula 1-19 (17 %) | Formula 1-18 (37 %) |
| Ejemplo 13 | Formula 1-15 (45 %) | Formula 1-16 (21 %) | Formula 1-20 (34 %) |
| Ejemplo comparativo 1 | DPM (100 %) | | |
| Ejemplo comparativo 2 | DPM (100 %) | | |
| Ejemplo comparativo 3 | Isoftalato de diundécilo (100 %) | | |
| Ejemplo comparativo 4 | Isoftalato de undecil-isotridecilo (50 %) | Isoftalato de diundécilo (24 %) | Isoftalato de diisotridecilo (26 %) |

<Fabricación de muestras con composición de resina de cloruro de polivinilo (lámina)>

Ejemplo 14

5 Con respecto a 100 partes en peso de resina de cloruro de polivinilo (PVC, LS 130s), 50 partes en peso de una
 composición basada en isoftal que incluye un 47 % en peso de isoftalato de 2-etilhexil 2-propilheptilo (EHPIP) de
 Fórmula 1-1, un 17 % en peso de isoftalato de di-(2-etilhexilo) (DEHIP) de Fórmula 1-20 y un 36 % en peso de isoftalato
 de di-(2-propilheptilo) (DPIP) de Fórmula 1-21 preparado en el Ejemplo 1, 5 partes en peso de un estabilizador RUP
 (RUP 144, Adeka Korea Co.) como aditivo, 40 partes en peso de carbonato de calcio (Omya 1T, BSH) y 0,3 phr de
 10 ácido esteárico (ST/A) como estabilizador se mezclaron y se mezclaron a mano. Se realizó un proceso a 160 °C
 durante 4 minutos con un molino de rodillos, y a 180 °C durante 2,5 minutos (baja presión) y durante 2 minutos (alta
 presión) con una prensa para fabricar una lámina que tiene un espesor de 1-3 mm.

Ejemplos 15-26

15 Las láminas se fabricaron realizando el mismo procedimiento descrito en el Ejemplo 14, excepto por el uso de las
 composiciones de los Ejemplos 2 a 13 como plastificante.

Ejemplo comparativo 5

20 Se fabricó una lámina realizando el mismo procedimiento descrito en el Ejemplo 14, excepto que se usó DPHP del
 Ejemplo comparativo 1 como plastificante.

Ejemplo comparativo 6

25 Se fabricó una lámina realizando el mismo procedimiento descrito en el Ejemplo 14, excepto que se usó ftalato de
 diisodécilo (DIDP; LGfex DIDP, LG Chem) del Ejemplo comparativo 2 como plastificante.

Ejemplo comparativo 7

30 Se fabricó una lámina realizando el mismo procedimiento descrito en el Ejemplo 14, excepto que se usó isoftalato de
 diundécilo del Ejemplo comparativo 3 como plastificante.

Ejemplo comparativo 8

35 Se fabricó una lámina realizando el mismo procedimiento descrito en el Ejemplo 14, excepto que se usó el 50 % en
 peso de isoftalato de undecil-isotridecilo, el 24 % en peso de isoftalato de diundécilo y el 26 % en peso de isoftalato
 de diisotridecilo del Ejemplo comparativo 5 como plastificante.

Ejemplo experimental 1: Evaluación de las propiedades físicas

40 Las evaluaciones del rendimiento con respecto a la dureza, la resistencia a la tracción, la tasa de alargamiento, la
 pérdida de migración, la pérdida volátil de la lámina y la tasa de absorción del plastificante se realizaron para las
 láminas fabricadas en los Ejemplos 14 a 26 y los

45 Ejemplos comparativos 4 a 8. Los resultados se presentan en la Tabla 2.

Las condiciones de cada evaluación de rendimiento son las siguientes.

Medición de dureza

50 La dureza Shore a 25 °C, 3T 10 s se midió mediante ASTM D2240.

Medición de resistencia a la tracción

55 Mediante el procedimiento ASTM D638, se extrajo una muestra a una velocidad de ensayo de 200 mm/min (1T) con
 un aparato de prueba de U.T.M. (fabricante: Instron, nombre del modelo: 4466), y se midió un punto donde se cortó la
 muestra. La resistencia a la tracción se calculó de la siguiente manera.

$$\text{Resistencia a la tracción (kgf/cm}^2\text{)} = \text{valor de carga (kgf)/espesor (cm)} \times \text{anchura (cm)}$$

60 Medición de la tasa de alargamiento

Mediante el procedimiento ASTM D638, se extrajo una muestra a una velocidad de ensayo de 200 mm/min (1T) con
 un aparato de prueba de U.T.M., y se midió un punto donde se cortó la muestra. La tasa de alargamiento se calculó
 de la siguiente manera.

$$\text{Tasa de alargamiento (\%)} = \text{longitud después del alargamiento/longitud inicial]} \times 100$$

65

Medición de la pérdida de migración

5 Conforme a KSM-3156, se obtuvo un espécimen con un espesor de 2 mm y más, se colocaron placas PS en ambos lados del espécimen y se aplicó una carga de 1 kgf/cm². La muestra se colocó en un horno de circulación de aire caliente (80 °C) durante 72 horas y luego se retiró y se enfrió a temperatura ambiente durante 4 horas. Luego, se retiraron las placas PS unidas a ambos lados de la muestra, se midieron los pesos antes y después de estar en el horno, y la pérdida de migración se calculó mediante la siguiente ecuación.

10
$$\text{Cantidad de pérdida de migración (\%)} = \left\{ \frac{\text{peso inicial de la muestra a temperatura ambiente} - \text{peso de la muestra después de permanecer en el horno}}{\text{peso inicial de la muestra a temperatura ambiente}} \right\} \times 100$$

Medición de la pérdida volátil de la lámina

15 La muestra así fabricada se procesó a 100 °C durante 168 horas, y se midió el peso de la muestra.

$$\text{Pérdida volátil (\% en peso)} = \frac{\text{peso inicial de la muestra} - \text{peso de la muestra después del procesamiento a } 100 \text{ °C durante } 168 \text{ horas}}{\text{peso inicial de la muestra}} \times 100$$

20 [Tabla 2]

| | Dureza (Shore "A") | Resistencia a la tracción (kg/cm ²) | Tasa de alargamiento (%) | Pérdida de migración (%) | Pérdida volátil (%) |
|-----------------------|--------------------|---|--------------------------|--------------------------|---------------------|
| Ejemplo 14 | 90,7 | 183,4 | 227,8 | 0,11 | 2,09 |
| Ejemplo 15 | 87,6 | 181,5 | 285,1 | 0,48 | 2,35 |
| Ejemplo 16 | 86,7 | 179,5 | 282,6 | 0,56 | 3,20 |
| Ejemplo 17 | 88,5 | 182,6 | 286,9 | 0,39 | 1,02 |
| Ejemplo 18 | 87,2 | 175,6 | 259,4 | 0,55 | 0,88 |
| Ejemplo 19 | 93,5 | 195,6 | 288,6 | 0,08 | 0,85 |
| Ejemplo 20 | 91,4 | 194,7 | 268,9 | 0,10 | 0,90 |
| Ejemplo 21 | 93,3 | 207,9 | 291,5 | 0,03 | 0,35 |
| Ejemplo 22 | 90,3 | 201,7 | 268,5 | 0,15 | 0,55 |
| Ejemplo 23 | 92,5 | 208,5 | 284,6 | 0,05 | 0,30 |
| Ejemplo 24 | 91,4 | 201,3 | 251,3 | 0,14 | 0,56 |
| Ejemplo 25 | 91,5 | 204,6 | 260,5 | 0,15 | 0,48 |
| Ejemplo 26 | 87,6 | 182,4 | 232,5 | 0,14 | 2,53 |
| Ejemplo comparativo 6 | 89,5 | 185,6 | 231,7 | 0,89 | 1,89 |
| Ejemplo comparativo 7 | 90,0 | 183,5 | 241,2 | 0,18 | 1,07 |
| Ejemplo comparativo 8 | 92,2 | 210,3 | 221,5 | 0,04 | 0,35 |
| Ejemplo comparativo 9 | 93,8 | 214,9 | 216,5 | 0,02 | 0,25 |

25 Las láminas de los Ejemplos 14 a 26 al usar las composiciones plastificantes (Ejemplos 1 a 13) según una realización de la presente invención como plastificante tenían propiedades físicas adecuadas para una resina y se aseguraron para usarse para un uso adecuado. Los isoftalatos al usar un alcohol que tiene un peso molecular escaso exhibieron una propiedad de dureza y alargamiento relativamente buena en comparación con los ejemplos comparativos, y los isoftalatos al usar un alcohol que tiene un peso molecular grande exhibieron las mismas o mejores propiedades físicas de pérdida de migración y pérdida volátil en comparación con ejemplos comparativos. Cuando el nuevo compuesto que incluye el alcohol mezclado se aplica adecuadamente conforme al uso, se pueden esperar buenas propiedades físicas de procesamiento y efectos físicos que satisfagan las propiedades requeridas.

<Medición de las propiedades físicas de las composiciones plastificantes>

Ejemplos 27 a 31**Ejemplo 27**

5 A un reactor de 3 litros y cuatro cuellos equipado con un enfriador, un extractor de agua, un condensador, un decantador, una bomba de reflujo, un controlador de temperatura, un agitador, etc., se insertaron 498,0 g de ácido isoftálico purificado (PIA), 586 g de 2-etilhexanol (2-EH), 721 g de 2-propilheptanol (2-PH, BASF Co.) incluyendo 85-100 % en peso de 2-PH, 0-15 % en peso de 4-metil-2-propil-hexanol y 0-15 % en peso de 5-metil-2-propil-hexanol (la relación molar de PIA: 2-EH: 2-PH fue 1,0: 1,5: 1,5) y 1,24 g de tetra n-butil titanato (TNBT) como un catalizador a base de titanio (0,25 partes en peso sobre la base de 100 partes en peso de PIA), seguido de elevar lentamente la temperatura a aproximadamente 170 °C. La generación de agua comenzó a aproximadamente 170 °C. Se llevó a cabo una reacción de esterificación a la temperatura de reacción de aproximadamente 220 °C bajo una presión atmosférica mientras se inyectaba continuamente un gas nitrógeno durante aproximadamente 3,5 horas, y la reacción se terminó cuando un valor ácido alcanzó 0,3.

15 Después de completar la reacción, se realizó una extracción por destilación a presión reducida durante 0,5 a 2 horas para eliminar las materias primas sin reaccionar. Para eliminar las materias primas sin reaccionar hasta un grado determinado y menos, se realizó la extracción de vapor con vapor a presión reducida durante 0,5 a 3 horas. La temperatura del reactivo se redujo a aproximadamente 90 °C, y el tratamiento de neutralización se realizó con una solución alcalina. Además, se puede realizar el lavado, seguido de la deshidratación del reactivo para eliminar el agua. Se insertó un medio de filtro en el reactivo deshidratado, seguido de agitación durante un tiempo determinado y filtrado para obtener una composición plastificante a base de isoftal que incluye un 48 % en peso de isoftalato de 2-etilhexil-2-propilheptilo (EHPIP) de Fórmula -1, un 17 % en peso de isoftalato de di-(2-etilhexilo) (DEHIP) de fórmula 2 y un 35 % en peso de isoftalato de di-(2-propilheptilo) (DPIP) de fórmula 3.

Ejemplo 28

30 A un reactor de 3 litros y cuatro cuellos equipado con un enfriador, un extractor de agua, un condensador, un decantador, una bomba de reflujo, un controlador de temperatura, un agitador, etc., se insertaron 498,0 g de ácido isoftálico purificado (PIA), 820 g de 2-etilhexanol (2-EH), 428 g de 2-propilheptanol (2-PH, BASF Co.) incluyendo 85-100 % en peso de 2-PH, 0-15 % en peso de 4-metil-2-propil-hexanol y 0-15 % en peso de 5-metil-2-propil-hexanol (la relación molar de PIA: 2-EH: 2-PH fue 1,0: 2,1: 0,9) y 1,24 g de tetra n-butil titanato (TNBT) como un catalizador a base de titanio (0,25 partes en peso sobre la base de 100 partes en peso de PIA), seguido de elevar lentamente la temperatura a aproximadamente 170 °C. La generación de agua comenzó a aproximadamente 170 °C. Se llevó a cabo una reacción de esterificación a la temperatura de reacción de aproximadamente 220 °C bajo una presión atmosférica mientras se inyectaba continuamente un gas nitrógeno durante aproximadamente 3 horas, y la reacción se terminó cuando un valor ácido alcanzó 0,3.

40 Después de completar la reacción, se realizó un tratamiento posterior tal como eliminar las materias primas sin reaccionar, neutralizar, lavar, deshidratar, etc., como en el Ejemplo 27. Finalmente, se obtuvo una composición plastificante basada en isoftal que incluye un 41 % en peso de isoftalato de 2-etilhexil-2-propilheptilo (EHPIP) de Fórmula 1, un 46 % en peso de isoftalato de di-(2-etilhexil) (DEHIP) de Fórmula 2 y un 13 % en peso de isoftalato de di-(2-propilheptilo) (DPIP) de Fórmula 3.

Ejemplo 29

50 A un reactor de 3 litros y cuatro cuellos equipado con un enfriador, un extractor de agua, un condensador, un decantador, una bomba de reflujo, un controlador de temperatura, un agitador, etc., se insertaron 498,0 g de ácido isoftálico purificado (PIA), 1,055 g de 2-etilhexanol (2-EH, LG Chem), 143 g de 2-propilheptanol (2-PH, BASF Co.) incluyendo 85-100 % en peso de 2-PH, 0-15 % en peso de 4-metil-2-propil-hexanol y 0-15 % en peso de 5-metil-2-propil-hexanol (la relación molar de PIA: 2-EH: 2-PH fue 1,0: 2,7: 0,3) y 1,24 g de tetra n-butil titanato (TNBT) como un catalizador a base de titanio (0,25 partes en peso sobre la base de 100 partes en peso de PIA), seguido de elevar lentamente la temperatura a aproximadamente 170 °C. La generación de agua comenzó a aproximadamente 170 °C. Se llevó a cabo una reacción de esterificación a la temperatura de reacción de aproximadamente 220 °C bajo una presión atmosférica mientras se inyectaba continuamente un gas nitrógeno durante aproximadamente 3 horas, y la reacción se terminó cuando un valor ácido alcanzó 0,3.

60 Después de completar la reacción, se realizó un tratamiento posterior tal como eliminar las materias primas sin reaccionar, neutralizar, lavar, deshidratar, etc., como en el Ejemplo 27. Finalmente, se obtuvo una composición plastificante basada en isoftal que incluye un 77 % en peso de isoftalato de 2-etilhexil-2-propilheptilo (EHPIP) de Fórmula 1, un 22 % en peso de isoftalato de di-(2-etilhexil) (DEHIP) de Fórmula 2 y un 1 % en peso de isoftalato de di-(2-propilheptilo) (DPIP) de Fórmula 3.

Ejemplo 30

65 A un reactor de 3 litros y cuatro cuellos equipado con un enfriador, un extractor de agua, un condensador, un

decantador, una bomba de reflujo, un controlador de temperatura, un agitador, etc., se insertaron 498,0 g de ácido isoftálico purificado (PIA), 352 g de 2-etilhexanol (2-EH, LG Chem), 997 g de 2-propilheptanol (2-PH, BASF Co.) incluyendo 85-100 % en peso de 2-PH, 0-15 % en peso de 4-metil-2-propil-hexanol y 0-15 % en peso de 5-metil-2-propil-hexanol (la relación molar de PIA: 2-EH: 2-PH fue 1,0: 0,9: 2,1) y 1,24 g de tetra n-butil titanato (TNBT) como un catalizador a base de titanio (0,25 partes en peso sobre la base de 100 partes en peso de PIA), seguido de elevar lentamente la temperatura a aproximadamente 170 °C. La generación de agua comenzó a aproximadamente 170 °C. Se llevó a cabo una reacción de esterificación a la temperatura de reacción de aproximadamente 220 °C bajo una presión atmosférica mientras se inyectaba continuamente un gas nitrógeno durante aproximadamente 4 horas, y la reacción se terminó cuando un valor ácido alcanzó 0,3.

Después de completar la reacción, se realizó un tratamiento posterior tal como eliminar las materias primas sin reaccionar, neutralizar, lavar, deshidratar, etc., como en el Ejemplo 27. Finalmente, se obtuvo una composición plastificante basada en isoftal que incluye un 37 % en peso de isoftalato de 2-etilhexil-2-propilheptilo (EHPIP) de Fórmula 1, un 6 % en peso de isoftalato de di-(2-etilhexil) (DEHIP) de Fórmula 2 y un 57 % en peso de isoftalato de di-(2-propilheptilo) (DPIP) de Fórmula 3.

Ejemplo 31

A un reactor de 3 litros y cuatro cuellos equipado con un enfriador, un extractor de agua, un condensador, un decantador, una bomba de reflujo, un controlador de temperatura, un agitador, etc., se insertaron 498,0 g de ácido isoftálico purificado (PIA), 117 g de 2-etilhexanol (2-EH, LG Chem), 1.287 g de 2-propilheptanol (2-PH, BASF Co.) incluyendo 85-100 % en peso de 2-PH, 0-15 % en peso de 4-metil-2-propil-hexanol y 0-15 % en peso de 5-metil-2-propil-hexanol (la relación molar de PIA: 2-EH: 2-PH fue 1,0: 0,3: 2,7) y 1,24 g de tetra n-butil titanato (TNBT) como un catalizador a base de titanio (0,25 partes en peso sobre la base de 100 partes en peso de PIA), seguido de elevar lentamente la temperatura a aproximadamente 170 °C. La generación de agua comenzó a aproximadamente 170 °C. Se llevó a cabo una reacción de esterificación a la temperatura de reacción de aproximadamente 220 °C bajo una presión atmosférica mientras se inyectaba continuamente un gas nitrógeno durante aproximadamente 3 horas, y la reacción se terminó cuando un valor ácido alcanzó 0,3.

Después de completar la reacción, se realizó un tratamiento posterior tal como eliminar las materias primas sin reaccionar, neutralizar, lavar, deshidratar, etc., como en el Ejemplo 27. Finalmente, se obtuvo una composición plastificante basada en isoftal que incluye un 13,5 % en peso de isoftalato de 2-etilhexil-2-propilheptilo (EHPIP) de Fórmula 1, un 0,5 % en peso de isoftalato de di-(2-etilhexil) (DEHIP) de Fórmula 2 y un 86,0 % en peso de isoftalato de di-(2-propilheptilo) (DPIP) de Fórmula 3.

Ejemplo comparativo 10

Se usó un plastificante basado en ftalato de diisodecilo (DIDP) de Exxonmobil.

<Fabricación de muestras con composición de resina de cloruro de polivinilo (lámina)>

Ejemplos 32 a 36 y Ejemplo comparativo 11

Con respecto a 100 partes en peso de resina de cloruro de polivinilo (PVC, LS 130s), 50 partes en peso de las composiciones plastificantes o compuestos preparados en los Ejemplos 27 a 31 y el Ejemplo comparativo 10, 5 partes en peso de un estabilizador RUP (RUP 144, Adeka Korea Co.) como aditivo, se mezclaron 40 partes en peso de carbonato de calcio (Omya 1T, BSH) y 0,3 phr de ácido esteárico (ST/A) como estabilizador. Se realizó un procedimiento a 160 °C durante 4 minutos usando un molino de rodillos, y a 180 °C durante 2,5 minutos (baja presión) y durante 2 minutos (alta presión) usando una prensa para fabricar una lámina que tiene un espesor de 1,3 mm. Las láminas fabricadas con las composiciones plastificantes de los Ejemplos 27 a 31 se consideraron como Ejemplos 32 a 46 una por una, y la lámina fabricada con la composición plastificante del Ejemplo comparativo 10 se consideró como Ejemplo comparativo 11.

Ejemplo experimental 2: Evaluación de las propiedades físicas

Las evaluaciones del rendimiento sobre la dureza, la resistencia a la tracción, la tasa de alargamiento, la pérdida de migración, la pérdida volátil de la lámina y la tasa de absorción del plastificante se realizaron para las láminas fabricadas en los ejemplos 32 a 36 y en el Ejemplo comparativo 11. Los resultados se muestran en la tabla 3 a continuación.

[Tabla 3]

| | Ejemplo 32 | Ejemplo 33 | Ejemplo 34 | Ejemplo 35 | Ejemplo 36 | Ejemplo comparativo 11 |
|--|------------|------------|------------|------------|------------|------------------------|
| Dureza (Shore "A") | 89,5 | 88,5 | 87,7 | 90,2 | 90,5 | 89,8 |
| Resistencia a la tracción (kgf/cm ²) | 196,8 | 193,9 | 191,9 | 190,2 | 187,0 | 171,5 |

(continuación)

| | Ejemplo 32 | Ejemplo 33 | Ejemplo 34 | Ejemplo 35 | Ejemplo 36 | Ejemplo comparativo 11 |
|--------------------------|------------|------------|------------|------------|------------|------------------------|
| Tasa de alargamiento (%) | 302,8 | 303,0 | 309,1 | 300,1 | 300,1 | 282,6 |
| Pérdida de migración (%) | 0,08 | 0,10 | 0,04 | 0,05 | 0,06 | 0,11 |
| Pérdida volátil (%) | 1,1 | 1,6 | 2,5 | 0,5 | 0,3 | 1,4 |

- 5 Como se muestra en la Tabla 3 anterior, al comparar las propiedades físicas de la lámina del Ejemplo comparativo 11 que se obtiene al usar el plastificante DIDP del Ejemplo comparativo 10 con las de las láminas de los Ejemplos 32 a 36 usando los plastificantes de los ejemplos de la presente invención, la dureza en los ejemplos fue igual o mejor que la del Ejemplo comparativo 11, y la eficiencia de plastificación de los plastificantes de los Ejemplos 27 a 31 es mejor que la del plastificante del Ejemplo comparativo 10. La resistencia a la tracción de las láminas de los Ejemplos 32 a 36 exhibió una mejor eficiencia que la de la lámina del Ejemplo comparativo 11, y la pérdida de migración de las láminas de los ejemplos fue tres veces mejor que la de la lámina del Ejemplo comparativo 11.

15 La pérdida volátil de las láminas de los Ejemplos 35 a 36 se midió para que disminuyera con buen grado en comparación con la lámina del Ejemplo comparativo 11 al usar el plastificante del Ejemplo comparativo 10. Las láminas de los Ejemplos 32 a 34 se aseguraron para exhibir el mismo grado que la lámina del Ejemplo comparativo 11. Como resultado, las láminas de los Ejemplos 32 a 36 al usar los plastificantes de los Ejemplos 27 a 31 exhibieron mejores propiedades físicas que la lámina del Ejemplo comparativo 11 al usar un plastificante común del Ejemplo comparativo 10.

20 Ejemplos 37 a 40

Ejemplo 37

25 A un reactor de 3 litros y cuatro cuellos equipado con un enfriador, un extractor de agua, un condensador, un decantador, una bomba de reflujo, un controlador de temperatura, un agitador, etc., se insertaron 498,0 g de ácido isoftálico purificado (PIA), 712,5 g de 2-propilheptanol (2-PH) (BASF Co. incluyendo 85-100 % en peso de 2-PH, 0-15 % en peso de 4-metil-2-propil-hexanol y 0-15 % en peso de 5-metil-2-propil-hexanol) y 649,4 g de alcohol isononílico (INA) (la relación molar de PIA: 2-PH: INA fue de 1,0: 1,5: 1,5) y 1,54 g de titanato de tetraisopropilo (TIPT) como un catalizador a base de titanio (0,31 partes en peso sobre la base de 100 partes en peso de PIA), seguido de elevar lentamente la temperatura a aproximadamente 170 °C. La generación de agua comenzó a aproximadamente 170 °C. Se llevó a cabo una reacción de esterificación a la temperatura de reacción de aproximadamente 220 °C bajo una presión atmosférica mientras se inyectaba continuamente un gas nitrógeno durante aproximadamente 4,5 horas, y la reacción se terminó cuando un valor ácido alcanzó 0,01.

35 Después de completar la reacción, el alcohol sin reaccionar en el reactivo se eliminó por destilación, y el reactivo se neutralizó/lavó, y se filtró para producir finalmente una composición plastificante basada en isoftal que incluye un 42 % en peso de isoftalato de 2-propilheptil isononilo (PINIP) de Fórmula 1, un 31 % en peso de isoftalato de di-(2-propilheptilo) (DPIP) de Fórmula 2 y un 27 % en peso de isoftalato de idiisononilo (DINIP) de Fórmula 3.

40 Ejemplo 38

45 Una composición plastificante basada en isoftal que incluye un 42 % en peso de isoftalato de 2-propilheptil isononilo (PINIP) de Fórmula 1, un 21 % en peso de isoftalato de di-(2-propilheptilo) (DPIP) de Fórmula 2 y un 37 % en peso de isoftalato de idiisononilo (DINIP) de Fórmula 3 se obtuvo finalmente llevando a cabo el mismo procedimiento descrito en el Ejemplo 37, excepto el uso como el alcohol de 427,4 g de 2-propilheptanol (2-PH) (BASF Co., que incluye 85-100 % en peso de 2-PH, 0-15 % en peso de 4-metil-2-propil-hexanol y 0-15 % en peso de 5-metil-2-propil-hexanol) y 909,1 g de alcohol isononílico (INA) (la relación molar de PIA: 2PH: INA fue de 1,0: 0,9: 2,1) y filtrado.

Ejemplo 39

Una composición plastificante basada en isoftal que incluye un 23 % en peso de isoftalato de 2-propilheptil isononilo (PINIP) de Fórmula 1, un 10 % en peso de isoftalato de di-(2-propilheptilo) (DPIP) de Fórmula 2 y un 67 % en peso de isoftalato de idiisononilo (DINIP) de Fórmula 3 se obtuvo finalmente llevando a cabo el mismo procedimiento descrito en el Ejemplo 37, excepto el uso como el alcohol de 142,5 g de 2-propilheptanol (2-PH) (BASF Co., que incluye 85-100 % en peso de 2-PH, 0-15 % en peso de 4-metil-2-propil-hexanol y 0-15 % en peso de 5-metil-2-propil-hexanol) y 1168,8 g de alcohol isononílico (INA) (la relación molar de PIA: 2PH: INA fue de 1,0: 0,3: 2,7) y filtrado.

Ejemplo 40

Una composición plastificante basada en isoftal que incluye un 37 % en peso de isoftalato de 2-propilheptil isononilo (PINIP) de Fórmula 1, un 55 % en peso de isoftalato de di-(2-propilheptilo) (DPIP) de Fórmula 2 y un 8 % en peso de isoftalato de idiisononilo (DINIP) de Fórmula 3 se obtuvo finalmente llevando a cabo el mismo procedimiento descrito en el Ejemplo 37, excepto el uso como el alcohol de 997,3 g de 2-propilheptanol (2-PH) (BASF Co., que incluye 85-100 % en peso de 2-PH, 0-15 % en peso de 4-metil-2-propil-hexanol y 0-15 % en peso de 5-metil-2-propil-hexanol) y 389,6 g de alcohol isononílico (INA) (la relación molar de PIA: 2PH: INA fue de 1,0: 2,1: 0,9) y filtrado.

Ejemplo comparativo 12

Se usó un plastificante basado en ftalato de diisodécilo (DIDP) de Exxonmobil.

<Fabricación de muestras con composición de resina de cloruro de polivinilo (lámina)>

Ejemplos 41 a 44 y Ejemplo comparativo 13

Con respecto a 100 partes en peso de resina de cloruro de polivinilo (PVC, LS 130s), 50 partes en peso de las composiciones plastificantes o compuestos preparados en los Ejemplos 37 a 40 y el Ejemplo comparativo 12, 5 partes en peso de un estabilizador RUP (RUP 144, Adeka Korea Co.) como aditivo, se mezclaron 40 partes en peso de carbonato de calcio (Omya 1T, BSH) y 0,3 phr de ácido esteárico (ST/A) como estabilizador. Se realizó un procedimiento a 160 °C durante 4 minutos usando un molino de rodillos, y a 180 °C durante 2,5 minutos (baja presión) y durante 2 minutos (alta presión) usando una prensa para fabricar una lámina que tiene un espesor de 1 mm y 3 mm. Las láminas fabricadas con las composiciones plastificantes de los Ejemplos 37 a 40 se consideraron como Ejemplos 41 a 44 una por una, y la lámina fabricada con la composición plastificante del Ejemplo comparativo 12 se consideró como Ejemplo comparativo 13.

Ejemplo experimental 3: Evaluación de las propiedades físicas

Las evaluaciones del rendimiento sobre la dureza, la resistencia a la tracción, la tasa de alargamiento, la pérdida de migración, la pérdida volátil de la lámina y la tasa de absorción del plastificante se realizaron para las láminas fabricadas en los ejemplos 41 a 44 y en el ejemplo comparativo 13. Los resultados se muestran en la Tabla 4 a continuación.

[Tabla 4]

| | Ejemplo 41 | Ejemplo 42 | Ejemplo 43 | Ejemplo 44 | Ejemplo comparativo 13 |
|--|------------|------------|------------|------------|------------------------|
| Dureza (Shore "A") | 91 | 91,5 | 90 | 91,5 | 91 |
| Resistencia a la tracción (kgf/cm ²) | 194,1 | 189,4 | 173,8 | 198,9 | 193,3 |
| Tasa de alargamiento (%) | 293,8 | 295,2 | 289,8 | 300,2 | 278,2 |
| Pérdida de migración (%) | 0,04 | 0,08 | 0,07 | 0,02 | 0,10 |
| Pérdida volátil (%) | 1,03 | 1,06 | 1,08 | 0,97 | 1,2 |

Como se muestra en la Tabla 4 anterior, al comparar las propiedades físicas de la lámina del Ejemplo comparativo 13 que se obtiene al usar el plastificante DIDP del Ejemplo comparativo 12 con las de las láminas de los Ejemplos 41 a 44 usando los plastificantes de los ejemplos de la presente invención, la dureza en los ejemplos fue igual o mejor que la del Ejemplo comparativo 13, y la eficiencia de plastificación de los plastificantes de los ejemplos es mejor que un producto común.

La resistencia a la tracción de las láminas de los Ejemplos 41 a 44 exhibió la misma o mejor eficiencia que la de la lámina del Ejemplo comparativo 13, y la pérdida de migración en los Ejemplos 41 a 44 fue hasta cinco veces mejor

que en el Ejemplo comparativo 13.

La pérdida volátil de las láminas de los Ejemplos 41 a 44 se aseguró para que disminuyera con buen grado en comparación con la lámina del Ejemplo comparativo 13 al usar el plastificante del Ejemplo comparativo 12.

Como resultado, las láminas de los Ejemplos 41 a 44 al usar los plastificantes de los Ejemplos 37 a 40 exhibieron mejores propiedades físicas que la lámina del Ejemplo comparativo 13 al usar un plastificante común del Ejemplo comparativo 12.

Ejemplos 45 a 49

Ejemplo 45

A un reactor de 3 litros y cuatro cuellos equipado con un enfriador, un extractor de agua, un condensador, un decantador, una bomba de reflujo, un controlador de temperatura, un agitador, etc., se insertan 498,0 g de ácido isoftálico purificado (PIA), 117,2 g de 2-etilhexanol (2-EH), 1168,4 g de alcohol isononílico (INA) (la relación molar de PIA: 2-EH: INA fue de 1,0: 0,3: 2,7) y 1,54 g de titanato de tetraisopropilo (TIPT) como un catalizador a base de titanio (0,31 partes en peso sobre la base de 100 partes en peso de PIA), seguido de elevar lentamente la temperatura a aproximadamente 170 °C. La generación de agua comenzó a aproximadamente 170 °C. Se llevó a cabo una reacción de esterificación a la temperatura de reacción de aproximadamente 220 °C bajo una presión atmosférica mientras se inyectaba continuamente un gas nitrógeno durante aproximadamente 4,5 horas, y la reacción se terminó cuando un valor ácido alcanzó 0,2.

Después de completar la reacción, se realizó una extracción por destilación presión reducida durante 0,5 a 4 horas para eliminar las materias primas sin reaccionar. Para eliminar las materias primas sin reaccionar hasta un grado determinado y menos, se realizó la extracción de vapor con vapor a presión reducida durante 0,5 a 3 horas. La temperatura del reactivo se redujo a aproximadamente 90 °C, y el tratamiento de neutralización se realizó con una solución alcalina. Además, se puede realizar el lavado, seguido de la deshidratación del reactivo para eliminar el agua. Se insertó un medio de filtro en el reactivo deshidratado, seguido de agitación durante un tiempo determinado y filtrado para obtener una composición plastificante basada en isoftal que incluye un 16 % en peso de isoftalato de 2-etilhexil isononilo (EHINIP) de Fórmula 1, un 1 % en peso de isoftalato de di-(2-etilhexilo) (DEHIP) de Fórmula 2 y un 83 % en peso de isoftalato de idiisononilo (DINIP) de Fórmula 3.

Ejemplo 46

Una composición plastificante basada en isoftal que incluye un 44 % en peso de isoftalato de 2-etilhexil isononilo (EHINIP) de Fórmula 1, un 7 % en peso de isoftalato de di-(2-etilhexilo) (DEHIP) de Fórmula 2 y 49% en peso de isoftalato de idiisononilo (DINIP) de Fórmula 3 se obtuvo finalmente llevando a cabo el mismo procedimiento descrito en el Ejemplo 45, excepto el uso como el alcohol de 351,6 g de 2-etilhexanol (2-EH) y 908,8 g de alcohol isononílico (INA) (la relación molar de PIA : 2-PH: INA fue de 1,0: 0,9: 2,1) y filtrado.

Ejemplo 47

Una composición plastificante basada en isoftal que incluye un 55 % en peso de isoftalato de 2-etilhexil isononilo (EHINIP) de Fórmula 1, un 20 % en peso de isoftalato de di-(2-etilhexilo) (DEHIP) de Fórmula 2 y un 25 % en peso de isoftalato de idiisononilo (DINIP) de Fórmula 3 se obtuvo finalmente llevando a cabo el mismo procedimiento descrito en el Ejemplo 45, excepto el uso como el alcohol de 568,0 g de 2-etilhexanol y 649,1 g de alcohol isononílico (INA) (la relación molar de PIA: 2-PH: INA fue de 1,0: 1,5: 1,5) y filtrado.

Ejemplo 48

Una composición plastificante basada en isoftal que incluye un 46 % en peso de isoftalato de 2-etilhexil isononilo (EHINIP) de Fórmula 1, un 44 % en peso de isoftalato de di-(2-etilhexilo) (DEHIP) de Fórmula 2 y un 10 % en peso de isoftalato de idiisononilo (DINIP) de Fórmula 3 se obtuvo finalmente llevando a cabo el mismo procedimiento descrito en el Ejemplo 45, excepto el uso como el alcohol de 820,5 g de 2-etilhexanol y 389,5 g de alcohol isononílico (INA) (la relación molar de PIA : 2-PH: INA fue de 1,0: 2,1: 0,9) y filtrado.

Ejemplo 49

Una composición plastificante basada en isoftal que incluye un 20 % en peso de isoftalato de 2-etilhexil isononilo (EHINIP) de Fórmula 1, un 79 % en peso de isoftalato de di-(2-etilhexilo) (DEHIP) de Fórmula 2 y un 1 % en peso de isoftalato de idiisononilo (DINIP) de Fórmula 3 se obtuvo finalmente llevando a cabo el mismo procedimiento descrito en el Ejemplo 45, excepto el uso como el alcohol de 1054,9 g de 2-etilhexanol (2-EH) y 129,8 g de alcohol isononílico (INA) (la relación molar de PIA: 2-PH: INA fue de 1,0: 2,7: 0,3) y filtrado.

Ejemplo comparativo 14

Se usó un plastificante basado en ftalato de ftalato de diisodécilo (DIDP) de Exxonmobil.

<Fabricación de muestras con composición de resina de cloruro de polivinilo (lámina)>

5 Ejemplos 50 a 54 y Ejemplo comparativo 15

10 Con respecto a 100 partes en peso de resina de cloruro de polivinilo (PVC, LS 100s), 50 partes en peso de las composiciones plastificantes o compuestos preparados en los Ejemplos 45 a 49 y el Ejemplo comparativo 14, 5 partes en peso de un estabilizador RUP (RUP 144, Adeka Korea Co.) como aditivo, se mezclaron 40 partes en peso de carbonato de calcio (Omya 1T, BSH) y 0,3 phr de ácido esteárico (ST/A) como estabilizador. La mezcla se realizó mediante un supermezclador 3L (Korea EM) a 200 rpm durante 2 minutos y a 500 rpm durante 3 minutos, y la mezcla se realizó mientras se aumentaba a 700 rpm a 100 °C para producir una mezcla final. Se realizó un proceso a 160 °C durante 4 minutos usando un molino de rodillos, y a 180 °C durante 2,5 minutos (baja presión) y durante 2 minutos (alta presión) usando una prensa para fabricar una lámina que tiene un espesor de 1 mm y 3 mm. Las láminas fabricadas así se consideran como Ejemplos 50 a 54 y el Ejemplos comparativo 15.

Ejemplo experimental 4: Evaluación de las propiedades físicas

20 Las evaluaciones del rendimiento sobre la dureza, la resistencia a la tracción, la tasa de alargamiento, la pérdida de migración, la pérdida volátil de la lámina y la tasa de absorción del plastificante se realizaron para las láminas fabricadas en los Ejemplos 50 a 54 y en el Ejemplo comparativo 15. Los resultados se muestran en la Tabla 5 a continuación.

25 [Tabla 5]

| (2-EH: INA) | Ejemplo 50 (1:9) | Ejemplo 51 (3:7) | Ejemplo 52 (5:5) | Ejemplo 53 (7:3) | Ejemplo 54 (9:1) | Ejemplo comparativo 15 |
|--|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------------|
| Dureza (Shore "A") | 89,2 | 88,7 | 88,5 | 88,0 | 87,7 | 90,0 |
| Resistencia a la tracción (kgf/cm ²) | 188,7 | 189,9 | 194,2 | 192,5 | 190,2 | 183,5 |
| Tasa de alargamiento (%) | 298,2 | 294,9 | 297,0 | 303,5 | 295,5 | 281,2 |
| Pérdida de migración (%) | 0,12 | 0,12 | 0,14 | 0,15 | 0,17 | 0,18 |
| Pérdida volátil (%) | 1,03 | 1,34 | 1,97 | 2,40 | 2,70 | 1,07 |
| 2-EH: INA representa la relación molar de alcohol 2-etilhexílico (2-EH): alcohol isononílico (INA) añadido durante la preparación de un plastificante. | | | | | | |

30 Tal como se muestra en la Tabla 5 anterior, se podría asegurar que las láminas de los Ejemplos 50 a 54 que usan los plastificantes de los Ejemplos 45 a 49 de la presente invención tienen una dureza menor que la lámina del Ejemplo comparativo 15 obtenida al usar el plastificante del Ejemplo comparativo 11.

35 Al examinar la diferencia de propiedades físicas conforme a la relación molar de 2-EH: INA de las láminas de los Ejemplos 50 a 54, la eficacia de plastificación aumentó cuando la proporción de 2-EH aumentó durante la preparación del plastificante. Además, pudo garantizarse que la pérdida de migración mejorara según el aumento de la proporción de INA durante la preparación del plastificante.

La resistencia a la tracción y la tasa de alargamiento de las láminas de los Ejemplos 50 a 54 fueron algo más altas y exhibieron un grado similar sin gran diferencia en comparación con la lámina del Ejemplo comparativo 15.

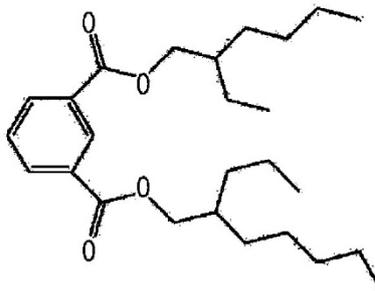
40 La pérdida de migración de las láminas de los Ejemplos 50 a 54 fue buena en comparación con la del Ejemplo comparativo 15, y como resultado, se pudo asegurar que se exhibieron buenas propiedades físicas en las láminas de los Ejemplos 50 a 54 usando los plastificantes de los Ejemplos 45 a 49 en comparación con la del Ejemplo comparativo 15 usando un plastificante común del Ejemplo comparativo 14.

REIVINDICACIONES

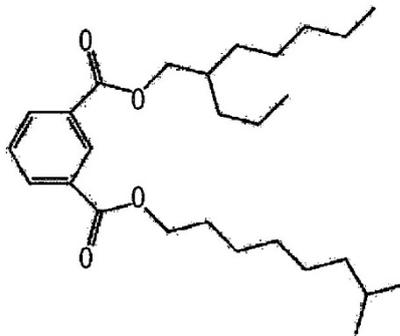
1. Una composición plastificante que comprende:

- 5 uno de los compuestos de Fórmulas 1-1 a 1-15 como un compuesto de isoftalato de tipo híbrido; y al menos dos seleccionados del grupo que consiste en los compuestos de Fórmulas 1-16 a 1-21 como un compuesto de isoftalato de tipo no híbrido, en la que la cantidad total del compuesto de isoftalato de tipo híbrido y el compuesto de isoftalato de tipo no híbrido de la composición plastificante es del 5 al 80 % en peso del compuesto de isoftalato de tipo híbrido y del 20 al 95 % en peso de los compuestos de isoftalato de tipo no híbrido total sobre la base de la cantidad total de la composición plastificante.

<Fórmula 1-1>

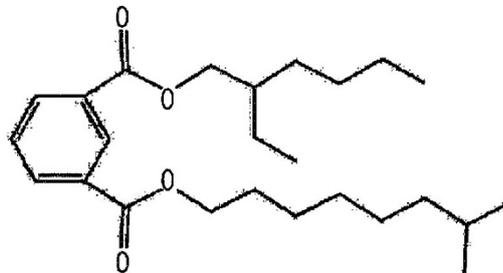


<Fórmula 1-2>

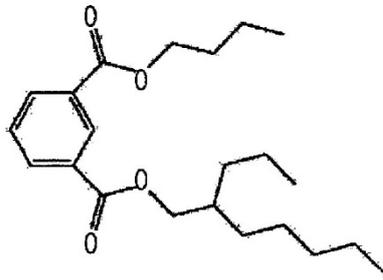


15

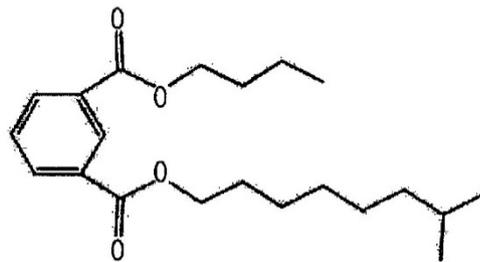
<Fórmula 1-3>



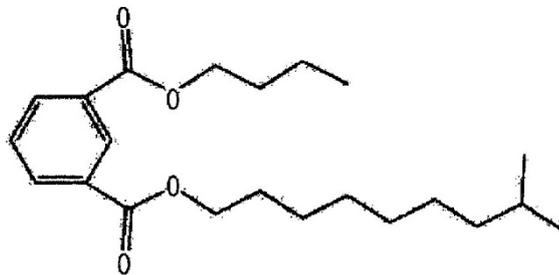
<Fórmula 1-4>



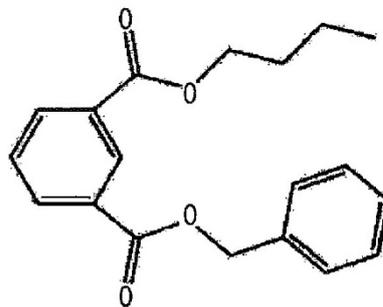
<Fórmula 1-5>



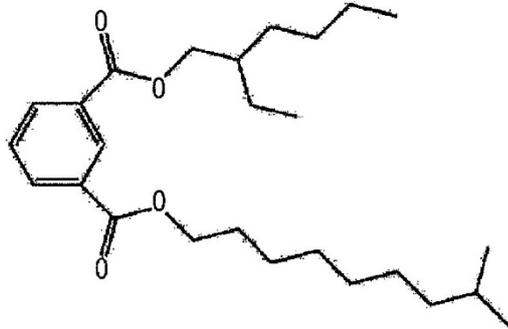
<Fórmula 1-6>



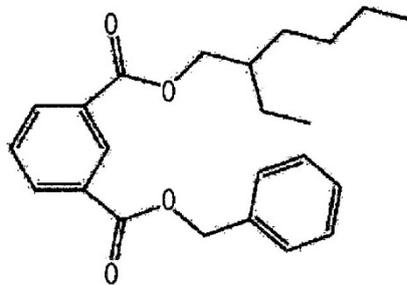
<Fórmula 1-7>



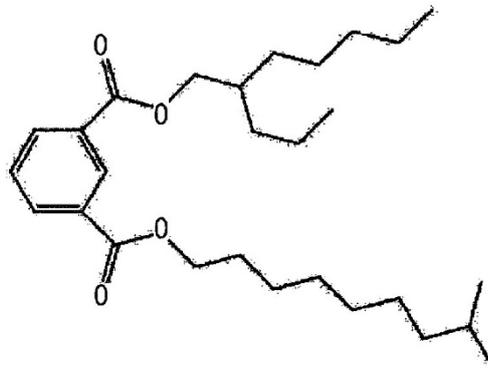
<Fórmula 1-8>



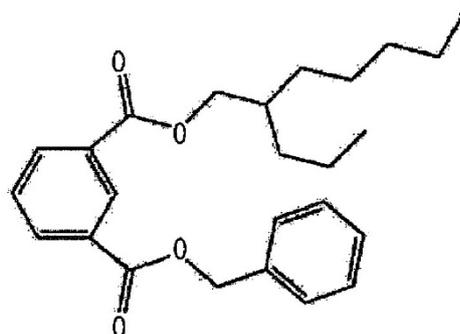
<Fórmula 1-9>



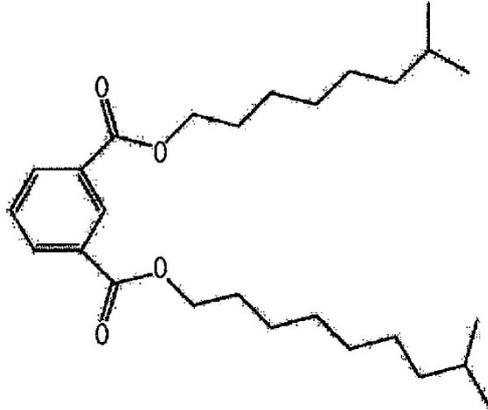
<Fórmula 1-10>



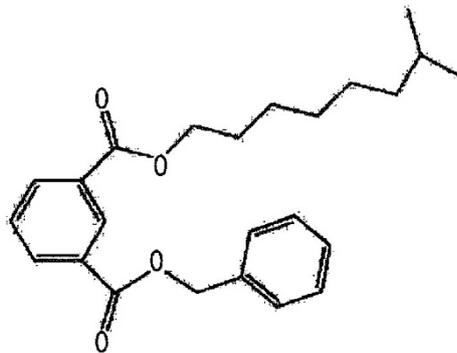
<Fórmula 1-11>



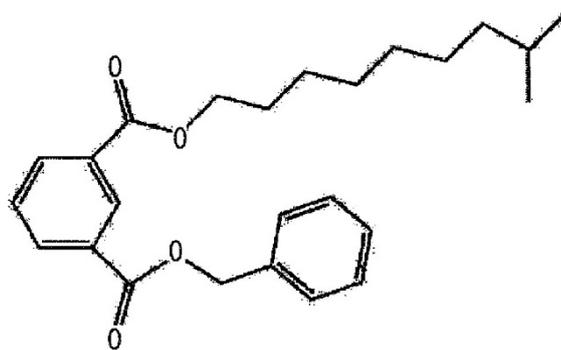
<Fórmula 1-12>



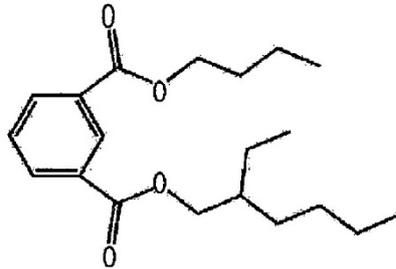
<Fórmula 1-13>



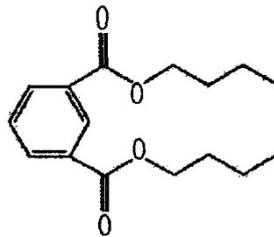
<Fórmula 1-14>



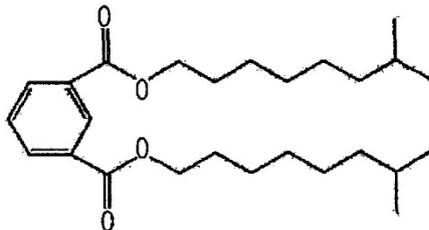
<Fórmula 1-15>



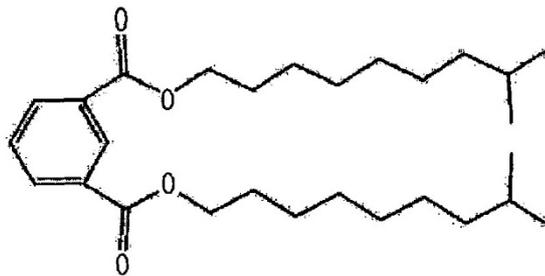
<Fórmula 1-16>



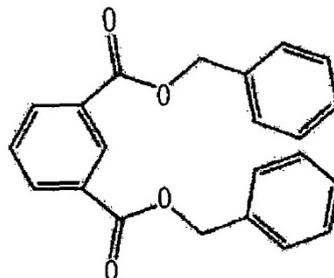
<Fórmula 1-17>



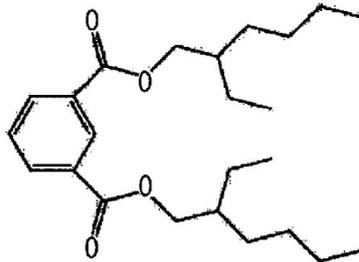
<Fórmula 1-18>



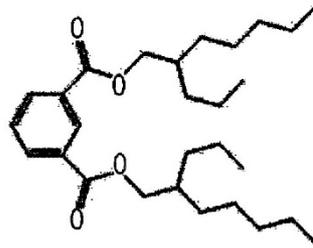
<Fórmula 1-19>



<Fórmula 1-20>

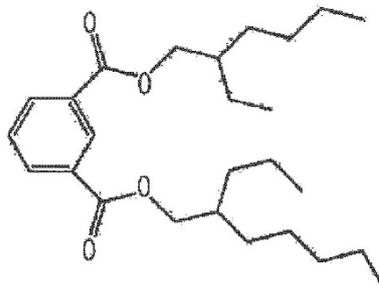


<Fórmula 1-21>

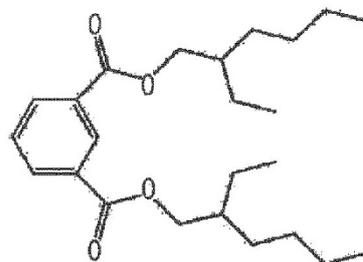


- 5 2. La composición plastificante de la reivindicación 1, en la que la composición plastificante comprende compuestos de las siguientes fórmulas:

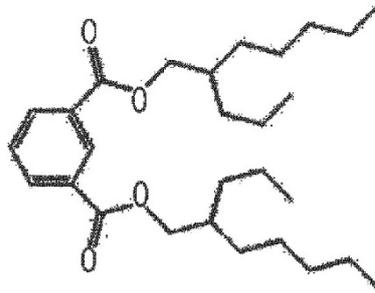
<Fórmula 1-1>



<Fórmula 1-20>



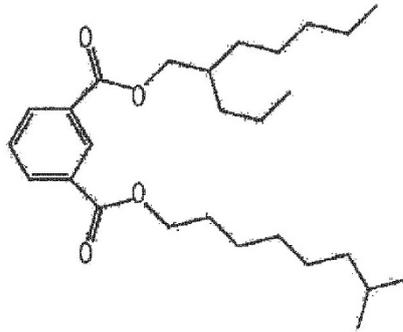
<Fórmula 1-21>



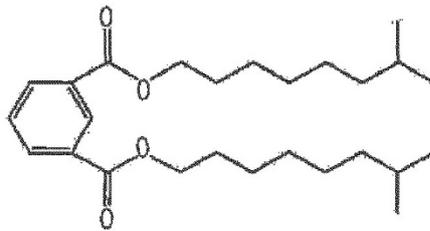
3. La composición plastificante de la reivindicación 1, en la que la composición plastificante comprende compuestos de las siguientes fórmulas:

5

<Fórmula 1-2>

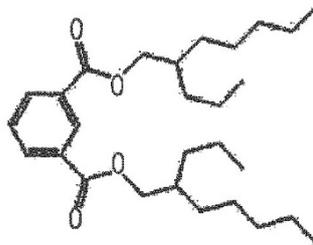


<Fórmula 1-17>



10

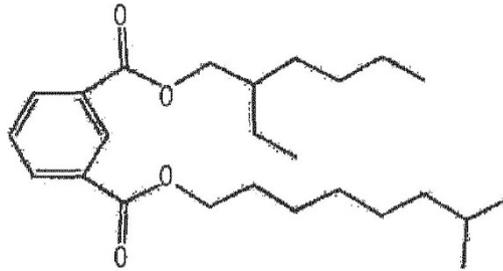
<Fórmula 1-21>



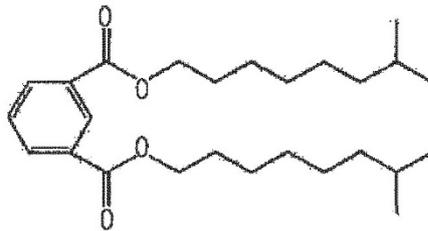
4. La composición plastificante de la reivindicación 1, en la que la composición plastificante comprende compuestos de las siguientes fórmulas:

15

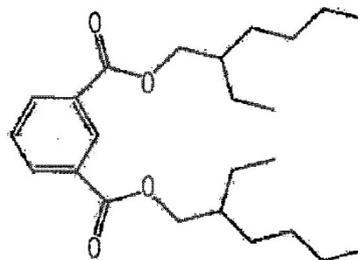
<Fórmula 1-3>



<Fórmula 1-17>



<Fórmula 1-20>

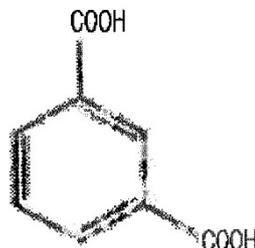


5

5. Un procedimiento para preparar la composición plastificante de la reivindicación 1, comprendiendo el procedimiento: llevar a cabo una reacción de esterificación del ácido isoftálico de la siguiente Fórmula 2 con al menos un alcohol de la siguiente Fórmula 3 o una mezcla del alcohol con al menos un isómero del mismo en la presencia de un catalizador:

10

<Fórmula 1-2>



<Fórmula 3>

R'OH

15

en la fórmula anterior, R' incluye uno seleccionado del grupo que consiste en alquilo C₄-C₉ de un tipo no ramificado o que incluye al menos una cadena ramificada de alquilo C₁-C₄, y fenilo o bencilo de un tipo no ramificado o que incluye al menos una cadena ramificada de alquilo C₁-C₄.

20

6. El procedimiento de la reivindicación 5, en el que la reacción de esterificación se lleva a cabo a una temperatura entre 80 °C y 270 °C.

7. El procedimiento de la reivindicación 5, en el que el catalizador es un catalizador organometálico que comprende un catalizador basado en Sn o basado en Ti, un catalizador ácido que comprende un catalizador basado

en ácido sulfónico o basado en ácido sulfúrico, o un catalizador de mezcla de los mismos.

8. El procedimiento de la reivindicación 5, en el que se usa el ácido isoftálico de la Fórmula 2 anterior con al menos un alcohol de la Fórmula 3 anterior o una mezcla del alcohol con al menos un isómero del mismo en una relación molar de 1: 0,01 a 5.
9. Una composición de resina que comprende la composición plastificante de la reivindicación 1 y una resina.
10. La composición de resina de la reivindicación 9, en la que la resina comprende al menos uno seleccionado de entre acetato de etilenoivinilo, cloruro de polivinilo, polietileno, polipropileno, poliestireno, poliuretano, elastómero termoplástico, ácido poliláctico, SBR, NBR y BR.
11. La composición de resina de la reivindicación 9, en la que la composición plastificante está comprendida en una cantidad de 10 a 150 partes en peso sobre la base de 100 partes en peso de la resina.