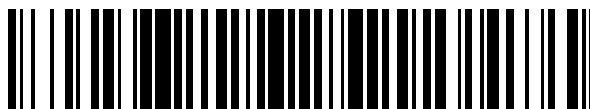


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 790 276**

51 Int. Cl.:

C08K 5/11 (2006.01)

C08K 5/00 (2006.01)

C08K 5/12 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **09.02.2018 PCT/KR2018/001776**

87 Fecha y número de publicación internacional: **16.08.2018 WO18147689**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **09.02.2018 E 18750908 (8)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **01.04.2020 EP 3476890**

54 Título: **Composición de plastificante y composición de resina que incluye la misma**

30 Prioridad:

10.02.2017 KR 20170018590

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

27.10.2020

73 Titular/es:

**LG CHEM, LTD. (100.0%)
128 Yeoui-daero Yeongdeungpo-gu
Seoul 07336, KR**

72 Inventor/es:

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

74 Agente/Representante:

ELZABURU, S.L.P

ES 2 790 276 T3

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

DESCRIPCIÓN

Composición de plastificante y composición de resina que incluye la misma

Referencia cruzada a solicitud relacionada

5 La presente invención reivindica prioridad y beneficio con respecto a la patente coreana nº. solicitud 10-2017-0018590, presentada el 10 de febrero de 2017.

Campo técnico

La presente invención se refiere a una composición de plastificante y una composición de resina que incluye la misma.

Técnica anterior

10 Convencionalmente, un plastificante forma un éster a través de una reacción entre un alcohol y un poli(ácido carboxílico) tal como ácido ftálico y ácido adípico. Además, tomando en consideración la normativa internacional y doméstica para los plastificantes basados en ftalato nocivos para personas, existe una investigación en curso sobre composiciones de plastificante que puedan sustituir a los plastificantes basados en ftalato tales como plastificantes basados en tereftalato, adipato y otros polímeros.

15 Mientras tanto, en la industria de los compuestos que requieren elevada resistencia térmica y baja pérdida de volátiles como propiedades físicas principales, considerando las propiedades físicas requeridas, se debería usar un plastificante apropiado. En el caso de los compuestos de PCV para cables, se añaden aditivos, por ejemplo, un plastificante, un material de relleno, un estabilizador y un retardador de llama a la resina de PVC, dependiendo de las características requeridas para las especificaciones correspondientes, tales como resistencia de tracción, tasa de estiramiento, eficacia de plastificado, pérdida de volátiles, retenciones de resistencia de tracción y estiramiento.

20 En la actualidad, dado que ftalato de diisodecilo (DIDP), que se usa típicamente en las industrias de compuestos para cables y materiales textiles para automóvil, es una hormona ambiental en observación, y queda restringido en cuanto a uso por una cuestión ambiental, la demanda de desarrollo de un producto respetuoso con el medio ambiente que sustituya a DIDP está aumentando. No obstante, debido a que incluso muchos sustitutos contienen parcialmente un material basado en ftalato, todavía presentan problemas ambientales.

25 Por este motivo, han progresado estudios para desarrollar un producto de una composición plastificante novedosa y respetuosa con el medio ambiente que tenga mejores propiedades físicas que DIDP y, con ello, garantice una composición de resina basada en cloruro de vinilo que se encuentre libre de problemas ambientales y tenga excelente calidad.

30 Documento de la técnica anterior

Documentos de Patente

Documento de Patente 1 Patente Coreana Nº. 10-0957134.

Divulgación

Problema técnico

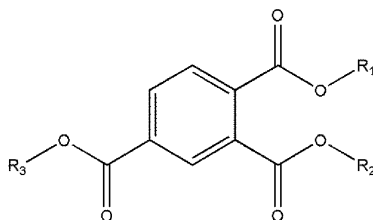
35 La presente invención va destinada a proporcionar una composición de plastificante que tenga excelente eficacia de plastificado y resistencia a la migración, mejor resistencia de tracción y tasa de estiramiento, la retención de la resistencia de tracción y retención de estiramiento y presente una resistencia a baja temperatura mejorada como plastificante aplicado a una composición de resina, y una composición de resina que incluye la misma.

Solución técnica

40 Para lograr el objetivo, la presente invención proporciona una composición de plastificante como se define en la reivindicación 1, que incluye un plastificante basado en tereftalato en el que cada uno de los dos grupos alquilo ligados a un grupo de diéster presentan independientemente de 4 a 10 átomos de carbono; y un plastificante basado en trimellitato representado por medio de la Fórmula 1 siguiente; y no incluye un aceite epoxidado.

45

[Fórmula 1]



En la Fórmula 1, R₁ a R₃ son cada uno independientemente un grupo alquilo que tiene de 4 a 10 átomos de carbono. El plastificante basado en tereftalato y el plastificante basado en trimellitato se incluyen en una relación en peso de 90:10 a 10:90.

Para lograr el objetivo, la presente invención proporciona una composición de resina como se define en la reivindicación 7, que incluye 100 partes en peso de una resina; y de 5 a 150 partes en peso de la composición plastificante anteriormente descrita.

Efectos ventajosos

Cuando se usa en una composición de resina, cabe esperar que la composición plastificante de la presente invención tenga una excelente eficacia de plastificado y resistencia a la migración mejorada, menor pérdida de volátiles y resistencia a baja temperatura mejorada, así como también resistencia de tracción mejorada, tasa de estiramiento, retención de resistencia de tracción y retención de estiramiento.

Modos de la invención

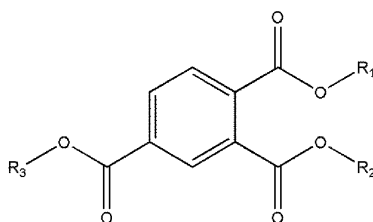
A continuación, la presente invención se describe con más detalle para contribuir a la comprensión de la presente invención.

Los términos y palabras usados en la memoria descriptiva y las reivindicaciones no se deberían interpretar como limitados al significado literal o convencional, sino que se deberían interpretar con los significados y conceptos que sean coherentes con el alcance tecnológico de la invención, basándose en el principio de que los inventores han definido de forma apropiada los conceptos de términos con el fin de describir la invención de la mejor manera.

Composición de plastificante que incluye 2 o 3 tipos de plastificantes

De acuerdo con una realización de la presente invención, la composición de plastificante como se define en la reivindicación 1 incluye dos o más tipos de plastificantes, que necesariamente incluyen: un plastificante basado en tereftalato en el que cada uno de los dos grupos alquilo ligados a un grupo de diéster independientemente tienen de 4 a 10 átomos de carbono; y un plastificante basado en trimellitato representado por medio de la Fórmula 1; pero sin aceite epoxidado.

[Fórmula 1]

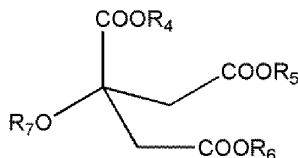


En la Fórmula 1, R₁ a R₃ son cada uno independientemente un grupo alquilo que tiene de 4 a 10 átomos de carbono.

La relación en peso de los dos materiales es de 90:10 a 10:90 y preferentemente de 70:30 a 10:90.

La composición de plastificante puede incluir tres tipos de plastificante, y en este caso, puede además incluir un plastificante basado en citrato representado por medio de la Fórmula 2 siguiente, además de los plastificantes anteriormente mencionados.

[Fórmula 2]



En la Fórmula 2, R₄ a R₆ son cada uno de forma independiente un grupo alquilo que tiene de 5 a 9 átomos de carbono, y R₇ es hidrógeno.

5 Cuando la composición de plastificante consiste en tres tipos de plastificante, el plastificante basado en ftalato y el plastificante basado en trimellitato se pueden incluir con la misma relación en peso que cuando se prepara una composición de plastificante únicamente con dos tipos de plastificante, y se puede incluir el plastificante basado en citrato en 5 a 150 partes en peso, y preferentemente en 10 a 100 partes en peso, con respecto a 100 partes en peso de la suma de los pesos del plastificante basado en tereftalato y el plastificante basado en trimellitato.

10 Cuando se incluyen tres tipos de plastificante en la composición de plastificante como se ha descrito anteriormente, y la relación de mezcla de los plastificantes cumple el intervalo anteriormente mencionado, se puede mejorar la resistencia de migración, y cabe esperar una mejora de la retención de la resistencia de tracción, la tasa de estiramiento y la eficacia de plastificado.

15 La composición de plastificante de acuerdo con una realización a modo de ejemplo de la presente invención es una composición de plastificante que no contiene aceite epoxidado, es decir, aceite epoxidado. En este caso, la frase "no contiene aceite epoxidado" significa la exclusión de la aplicación de aceite epoxidado como componente de la composición de plastificante, y también puede significar, incluso cuando la composición de plastificante se mezcla con una resina en el procesado, que el aceite epoxidado puede estar presente en la composición de resina en menos de 5 partes en peso, preferentemente menos de 3 partes en peso, y más preferentemente menos de 1 parte en peso con respecto a 100 partes en peso de la composición de plastificante.

20 Aunque el aceite epoxidado pueda tener efectos específicos debido a una propiedad tal como resistencia térmica o resistencia a aceite, puede tener lugar un fenómeno en el que un plastificante líquido se convierta en una suspensión a baja temperatura, por ejemplo, aproximadamente -5 °C o menos, causando de este modo un gran problema en el almacenamiento y transferencia del producto. Por consiguiente, cuando se procesa una resina usando el plastificante que contiene aceite epoxidado, la transferencia, el suministro y el procesado de la composición de plastificante, y la resistencia a baja temperatura característica de la composición de resina probablemente se deterioran.

25 Además, cuando el aceite epoxidado está presente en el plastificante cuando se aplica a un producto que requiere rendimiento de aislamiento, a parte de los problemas anteriormente mencionados, puede tener lugar un fenómeno en el que se reduce la resistencia de volumen, en comparación con una composición de plastificante respetuosa con el medio ambiente sin un producto de ftalato convencional y un aceite epoxidado.

30 Por tanto, para solucionar los problemas anteriormente mencionados, la composición de plastificante de acuerdo con la presente invención necesariamente incluye un material basado en tereftalato y un material basado en trimellitato como se ha descrito anteriormente, no se incluye aceite epoxidado, y se puede incluir además de forma selectiva un material basado en citrato. Como se ha descrito anteriormente, cuando no se incluye un aceite epoxidado, se puede mejorar en gran medida el almacenamiento a baja temperatura característico, y cabe esperar que el rendimiento de aislamiento mejore debido a una resistencia a baja temperatura mejorada y una resistencia de volumen de producto de resina preparado.

Plastificante basado en tereftalato

40 El plastificante basado en tereftalato de acuerdo con una realización a modo de ejemplo de la presente invención puede tener dos grupos alquilo ligados a un grupo de diéster, en el que cada grupo alquilo tiene de 4 a 10 átomos de carbono, preferentemente de 6 a 9 átomos de carbono, y más preferentemente de 7 a 9 átomos de carbono. El plastificante basado en tereftalato es el plastificante más útil que se puede sustituir por un plastificante basado en ftalato, exhibe los mismos niveles de propiedades mecánicas básicas en comparación con un plastificante convencional basado en ftalato, y por tanto se puede aplicar como plastificante respetuoso con el medio ambiente.

45 Además, cada uno de los dos grupos alquilo ligados al grupo de diéster del plastificante basado en tereftalato pueden ser, por ejemplo, un grupo butilo normal, un grupo isobutilo, un grupo pentilo normal, un grupo isopentilo, un grupo hexilo, un grupo heptilo normal, un grupo isoheptilo, un grupo octilo normal, un grupo isooctilo, un grupo 2-etilhexilo, un grupo nonilo normal, un grupo isononilo, un grupo 2-propilheptilo o un grupo isodecilo, y preferentemente, un grupo butilo normal, un grupo isopentilo, un grupo isoheptilo, un grupo 2-etilhexilo, un grupo isononilo, un grupo 2-propilheptilo o un grupo isodecilo.

Específicamente, por ejemplo, el plastificante basado en tereftalato puede ser tereftalato de dibutilo (DBTP), tereftalato de diisopentilo (DIPTP), tereftalato de dihexilo (DHxTP), tereftalato de diisoheptilo (DIHTP), tereftalato de di(2-etilhexilo) (DEHTP), tereftalato de diisononilo (DINTP), tereftalato de di(2-propilheptilo) (DPHTP), tereftalato de diisodecilo (DIDTP), tereftalato de (2-etilhexil)isononilo (EHINTP), tereftalato de (2-etilhexil)(2-propilheptilo), tereftalato de isononil(2-propilheptilo), tereftalato de isodecil isononilo, tereftalato de (2-etilhexil)isodecilo, tereftalato de isodecil(2-propilheptilo), tereftalato de butil(2-etilhexilo), tereftalato de isoheptil(2-etilhexilo), tereftalato de isopentil isononilo, tereftalato de isopentil(2-etilhexilo), tereftalato de isopentil(2-propilheptilo) o tereftalato de butil isoheptilo.

Con respecto al método de preparación, el plastificante basado en tereftalato se puede preparar por medio de esterificación directa de ácido tereftálico y uno o más alcoholes, o trans-esterificación de un tereftalato de dialquilo y un alcohol.

Es decir, el alcohol es un alcohol primario, en el que un grupo alquilo puede estar seleccionado entre el grupo que consiste en un grupo butilo normal, un grupo isobutilo, un grupo pentilo normal, un grupo isopentilo, un grupo hexilo normal, un grupo heptilo normal, un grupo isoheptilo, un grupo octilo normal, un grupo isooctilo, un grupo 2-etilhexilo, un grupo nonilo normal, un grupo isononilo, un grupo 2-propilheptilo o un grupo isodecilo como se ha descrito con anterioridad. Cuando se aplica un tipo de alcohol a esterificación directa, se puede aplicar un tereftalato individual, o cuando se aplica una mezcla de dos o más alcoholes a esterificación directa o se somete a trans-esterificación, se puede aplicar una mezcla de dos o más tipos de tereftalatos.

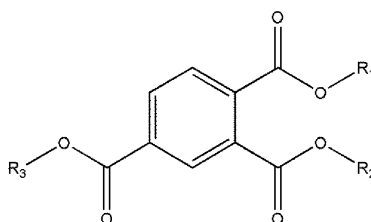
Específicamente, cuando se lleva a cabo una trans-esterificación y se aplica un plastificante basado en mezcla de tereftalatos, los tereftalatos se pueden incluir en una composición específica en el plastificante basado en mezcla de tereftalatos; por ejemplo, la mezcla de tereftalatos se puede preparar a través de trans-esterificación usando tereftalato de di(alquilo A) que tiene un alquilo A como grupo alquilo y un alcohol de (alquilo B) que tiene un alquilo B como grupo alquilo como reaccionantes, en los que se incluye de un 3,0 a un 99,0 % en moles de tereftalato de di(alquilo A), de un 0,5 a un 96,5 % en moles de tereftalato de (alquilo A)(alquilo B) y de un 0,5 a un 96,5 % en moles de tereftalato de di(alquilo B).

La relación de composición puede ser una relación de composición de mezcla producida por medio de esterificación, o una relación de composición determinada intencionadamente por medio de mezcla adicional de un(unos) compuesto(s) específico(s), y la relación de composición se puede ajustar de forma apropiada de acuerdo con la propiedad física deseada.

Plastificante basado en trimellitato

De acuerdo con una realización a modo de ejemplo de la presente invención, la composición de plastificante puede incluir un plastificante basado en trimellitato y el plastificante basado en trimellitato puede venir representado por medio de la Fórmula 1 siguiente.

[Fórmula 1]



En la Fórmula 1, R_1 a R_3 son cada uno independientemente un grupo alquilo que tiene de 4 a 10 átomos de carbono.

El plastificante basado en trimellitato es un material capaz de compensar un plastificante basado en tereftalato como se ha descrito anteriormente y puede complementar una característica del plastificante basado en tereftalato, tal como la resistencia a la migración o una característica de pérdida, que es un efecto que no se logra, en comparación con un plastificante basado en tereftalato, y puede mejorar las propiedades físicas globales.

R_1 a R_3 de la Fórmula 1 pueden tener de 4 a 10 átomos de carbono, y cada uno de R_1 a R_3 puede ser igual. Si R_1 a R_3 son diferentes unos de otros, dos de R_1 a R_3 son iguales, pero el otro es un grupo alquilo diferente. Por ejemplo, el grupo alquilo puede estar seleccionado entre un grupo butilo normal, un grupo isobutilo, un grupo pentilo normal, un grupo isopentilo, un grupo hexilo normal, un grupo heptilo normal, un grupo isoheptilo, un grupo octilo normal, un grupo isooctilo, un grupo 2-etilhexilo, un grupo nonilo normal, un grupo isononilo, un grupo 2-propilheptilo o un grupo isodecilo.

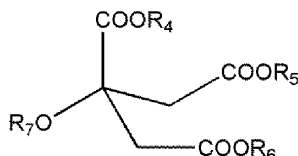
Además, cuando se aplica un grupo alquilo normal, es decir, un grupo alquilo lineal, entre los grupos alquilo anteriormente mencionados, se sabe que el plastificante tiene una característica excelente tal como resistencia a baja temperatura, pero comercialmente, un grupo isoalquilo ramificado resulta excelente en términos de viabilidad económica. En caso de un plastificante basado en trimellitato, cuando se aplica un grupo alquilo que tiene el número

de átomos de carbono anteriormente mencionado, cabe esperar un efecto de mejora de la eficacia de plastificado, resistencia a la migración, pérdida de volátiles, las retenciones de estiramiento y migración por tensión.

Plastificante basado en citrato

- 5 De acuerdo con una realización ejemplar de la presente invención, la composición de plastificante puede incluir el plastificante basado en tereftalato y un plastificante basado en trimellitato, y además incluir un plastificante basado en citrato como tercera mezcla. El plastificante basado en citrato puede venir representado por la Fórmula 2 siguiente.

[Fórmula 2]



- 10 En la Fórmula 2, R_4 a R_6 son cada uno de forma independiente un grupo alquilo que tiene de 5 a 9 átomos de carbono y R_7 es hidrógeno.

- 15 En el caso de un plastificante basado en citrato, R_4 a R_6 de la Fórmula 2 pueden ser cada uno de forma independiente un grupo pentilo, un grupo isopentilo, un grupo hexilo, un grupo isohexilo, un grupo heptilo, un grupo isoheptilo, un grupo octilo normal, un grupo 2-etilhexilo, un grupo nonilo normal o un grupo isononilo, y R_4 a R_6 puede ser iguales o diferentes uno de otro.

- 20 El citrato en el que R_4 a R_6 son grupos alquilo diferentes que tienen de 5 a 9 átomos de carbono pueden ser, por ejemplo, un citrato que tiene un sustituyente combinado de un grupo isononilo y un grupo 2-propilheptilo, un citrato que tiene un sustituyente combinado de un grupo 2-etilhexilo y un grupo 2-propilhexilo, o un citrato que tiene un sustituyente combinado de un grupo isodecilo y un grupo 2-etilhexilo, además de otros citratos en los cuales R_4 a R_6 tienen de 5 a 9 átomos de carbono, y que tienen un sustituyente combinado de dos grupos alquilo que tienen números diferentes de átomos de carbono. En este caso, el grupo alquilo puede ser lineal o ramificado.

- 25 El citrato en el que R_4 a R_6 son grupos alquilo diferentes que tienen de 5 a 9 átomos de carbono pueden ser, por ejemplo, un citrato que tiene un sustituyente combinado de un grupo isopentilo y un grupo isononilo, un citrato que tiene un sustituyente combinado de un grupo 2-etilhexilo y un grupo isononilo, o un citrato que tiene un sustituyente combinado de un grupo isopentilo y un grupo 2-etilhexilo, o puede ser cualquier otro citrato en el que R_4 a R_6 tienen de 5 a 9 átomos de carbono y que tienen un sustituyente combinado de dos grupos alquilo que presentan números diferentes de átomos de carbono. En este caso, el grupo alquilo puede ser lineal o ramificado.

- 30 El citrato en el que R_4 a R_6 son grupos alquilo iguales que tienen de 5 a 9 átomos de carbono puede ser, por ejemplo, citrato de triisopentilo (TIPC), citrato de trihexilo (THxC), citrato de triheptilo (THpC), citrato de triisohexilo (TiHpC), citrato de tri(2-etilhexilo) (TEHC) o citrato de triisononilo (TINC) o cualquier otro citrato en el que R_4 a R_6 son grupos alquilo que tienen de 5 a 9 átomos de carbono.

- 35 Preferentemente, cuando se aplica un grupo alquilo que tiene 5 o más átomos de carbono y un alcohol que tiene de 5 a 9 átomos de carbono, en lugar de aquellos que tienen más átomos de carbono, incluso por medio del uso de una pequeña cantidad de dicho plastificante, se pueden exhibir los mismos efectos o efectos superiores en cuanto a eficacia de plastificado, tasa de absorción, etc. Además, es preferible que el límite superior del número de átomos de carbono del grupo alquilo sea de 9, y cuando el número de átomos de carbono supera 9, debido a un aumento excesivo de peso molecular, existe un problema sobre el deterioro de características tales como la tasa de absorción, eficacia de plastificado, etc.

- 40 Mientras tanto, cuando está presente un grupo alquilo en el plastificante basado en citrato, es decir, cuando R_7 es un grupo acetilo, la propiedad física del plastificante, en particular la eficacia de plastificado, se puede ver deteriorada, y pueden resultar necesarios costes de equipamiento adicionales para el tratamiento del ácido cítrico residual generado como subproducto, incluso en un proceso de fabricación. Cuando se introduce un grupo acetilo como se ha descrito anteriormente, pueden existir consideraciones tales como la adición de etapas de proceso y el aumento de los costes de producción debido al tratamiento del subproducto.

- 45 En otras palabras, cuando R_7 de la Fórmula 2 del plastificante basado en citrato es un grupo acetilo, en lugar de hidrógeno, se pueden dar simultáneamente problemas de menor eficacia de plastificado, la adición de una mayor cantidad de plastificante para solucionar la menor eficacia, y un mayor coste de producto y, por tanto, el plastificante basado en citrato en el que R_7 es un grupo acetilo puede no ser superior al plastificante, en el que R_7 es hidrógeno en diversos aspectos tales como aptitud de comercialización, viabilidad económica y propiedades físicas.

Método de preparación

En la presente invención, un método de preparación de una composición de plastificante puede ser un método de mezcla, y se puede preparar una composición por medio de un proceso de preparación de un plastificante basado en tereftalato, un plastificante basado en citrato y un plastificante basado en trimellitato de manera independientemente, y posteriormente mezclar de forma conjunta.

Cuando se prepara el plastificante basado en tereftalato por medio de esterificación directa, se puede llevar a cabo un proceso de reacción de uno o más de alcohol butílico, alcohol isopentílico, alcohol hexílico, alcohol isoheptílico, alcohol 2-etilhexílico, alcohol isononílico y alcohol 2-propilheptílico con ácido tereftálico.

La esterificación directa se puede llevar a cabo por medio de adición de ácido tereftálico a un alcohol y adición de un catalizador para inducir una reacción bajo atmósfera de nitrógeno; retirar el alcohol que no ha reaccionado y neutralizar un ácido que no ha reaccionado; y llevar a cabo la deshidratación y filtración a través de destilación a vacío.

Además, el alcohol se puede usar a 150 a 500 % en moles, 200 a 400 % en moles, 200 a 350 % en moles, 250 a 400 % en moles, o 270 a 330 % en moles, con respecto a 100 % en moles de ácido tereftálico.

Mientras tanto, el catalizador usado en la esterificación puede ser, por ejemplo, uno o más seleccionados entre catalizadores ácidos tales como ácido sulfúrico, ácido clorhídrico, ácido fosfórico, ácido nítrico, ácido para-toluen sulfónico, ácido metano sulfónico, ácido etano sulfónico, ácido propano sulfónico, ácido butano sulfónico y ácido alquil sulfónico, sales metálicas tales como sulfato de aluminio, fluoruro de litio, cloruro potásico, cloruro de cesio, cloruro de calcio, cloruro de hierro y fosfato de aluminio, óxidos metálicos tales como heteropoli ácido, zeolitas naturales/sintéticas, resinas de intercambio catiónico y aniónico y metales orgánicos tales como titanato de tetraalquilo y polímero del mismo. Preferentemente, el catalizador es un titanato de tetraalquilo.

La cantidad de catalizador usado en la presente memoria puede variar de acuerdo con su tipo, y a modo de ejemplo, se puede usar un catalizador homogéneo dentro del intervalo de un 0,01 a un 5 % en peso, de un 0,01 a un 3 % en peso, de 1 a un 5 % en peso, o de un 2 a un 4 % en peso con respecto a un 100 % en moles de reaccionantes totales, y se puede usar un catalizador heterogéneo dentro del intervalo de un 5 a un 200 % en peso, de un 5 a un 100 % en peso, de un 20 a un 200 % en peso, o de un 20 a un 150 % en peso, con respecto al peso total de los reaccionantes.

En este caso, la temperatura de reacción puede estar dentro del intervalo de 180 a 280 °C, de 200 a 250 °C o de 210 a 230 °C.

Para preparar el plastificante basado en tereftalato en una mezcla, se preparan compuestos de tereftalato a través de esterificación directa como se ha descrito anteriormente y posteriormente se mezcla de forma conjunta, o se pueden aplicar dos o más tipos de alcoholes en la esterificación directa. Alternativamente, se puede preparar un compuesto de tereftalato a través de trans-esterificación en la que un compuesto de tereftalato tal como tereftalato de di(2-etilhexilo) o tereftalato de diisononilo se hace reaccionar con alcoholes tales como alcohol butílico, alcohol isopentílico, alcohol hexílico, alcohol isoheptílico y alcohol 2-propilhexílico, y en este caso, el orden de introducción de dichos alcoholes se puede modificar dependiendo del método de preparación. Por ejemplo, un producto preparado por medio de reacción entre tereftalato de di(2-etilhexilo) y alcohol butílico no es muy diferente de un producto preparado por medio de reacción entre tereftalato de dibutilo y alcohol 2-etilhexílico, y también es posible obtener un producto con la misma relación de contenido que el producto preparado por medio de reacción entre tereftalato de dibutilo y alcohol 2-etilhexílico controlando las condiciones de reacción y las tasas de conversión.

El término "trans-esterificación" usado en la presente memoria se refiere a una reacción entre un alcohol y un éster en la que R" de un éster se intercambia con R' de un alcohol como se muestra en el Esquema de Reacción 1:

[Esquema de Reacción 1]



De acuerdo con una realización a modo de ejemplo de la presente invención, cuando se lleva a cabo la trans-esterificación, se pueden producir tres tipos de composiciones de éster de acuerdo con tres casos en los que un alcóxido de un alcohol ataca carbonos de dos grupos de éster (RCOOR") en un compuesto basado en éster; un alcóxido de un alcohol ataca carbonos de un grupo éster (RCOOR") presente en un compuesto basado en éster; y no se lleva a cabo reacción alguna.

Además, en comparación con la esterificación de ácido-alcohol, la trans-esterificación no provoca problemas de agua residual, y se puede llevar a cabo sin un catalizador y, por tanto, se pueden solucionar los problemas provocados por el uso de un catalizador ácido.

5 Por ejemplo, por medio de trans-esterificación entre di(2-etilhexil)tereftalato y alcohol isononílico, se puede producir una mezcla de di(2-etilhexil)tereftalato, tereftalato de (2-etilhexil)isononilo y tereftalato de diisononilo, y se pueden formar respectivamente tres tipos de tereftalatos a un 3,0 % en peso a un 70 % en peso, de un 0,5 % en peso a un 50 % en peso y de un 0,5 % en peso a un 85 % en peso, y específicamente, de un 10 % en peso a un 50 % en peso, de un 0,5 % en peso a un 50 % en peso y de un 35 % en peso a un 80 % en peso, con respecto al peso total de la mezcla.

10 Además, se puede controlar la relación de composición de una mezcla preparada por medio de transesterificación de acuerdo con la cantidad de alcohol añadido.

La cantidad de alcohol añadido puede ser de 0,1 a 89,9 partes en peso, específicamente, de 3 a 50 partes en peso, y más específicamente de 5 a 40 partes en peso, con respecto a 100 partes en peso del compuesto de tereftalato.

15 A medida que aumenta la cantidad de alcohol añadido, se puede aumentar la fracción en moles del compuesto de tereftalato que participa en la trans-esterificación y, con ello, puede aumentar el contenido de los dos compuestos de tereftalato como productos en la mezcla. Por consiguiente, el contenido del compuesto de tereftalato que no ha reaccionado puede tender a disminuir.

20 De acuerdo con una realización a modo de ejemplo de la presente invención, la relación molar del compuesto de tereftalato y un alcohol, que son reaccionantes, puede ser, por ejemplo, de 1:0,005 a 1:5,0, 1:0,05 a 1:2,5 o 1:0,1 a 1:1, y dentro de este intervalo, la eficacia de proceso es elevada y se puede obtener una composición de plastificante basada en éster con mejor aptitud de procesado.

25 No obstante, la relación de composición a la cual se mezclan tres tipos de plastificante de tereftalato no se limita al intervalo anteriormente mencionado. La relación de composición se puede modificar por medio de la adición de uno cualquiera de los tres tipos de tereftalatos, y las posibles relaciones de composición son como se ha descrito con anterioridad.

30 De acuerdo con una realización a modo de ejemplo de la presente invención, la trans-esterificación se puede llevar a cabo a una temperatura de reacción de 120 a 190 °C, preferentemente de 135 a 180 °C, más preferentemente de 141 a 179 °C durante 10 minutos a 10 horas, preferentemente de 30 minutos a 8 horas, y más preferentemente de 1 a 6 horas. Dentro de los intervalos de tiempo y temperatura anteriormente mencionados, el plastificante basado en tereftalato, que está en forma de una mezcla con la relación de composición deseada, se puede obtener de forma eficaz. En este caso, el tiempo de reacción se puede calcular a partir del momento de tiempo en el cual los reaccionantes alcanzan la temperatura de reacción por medio de calentamiento.

La trans-esterificación se puede llevar a cabo en presencia de un catalizador de ácido o un catalizador metálico, que proporcione un efecto de reducción del tiempo de reacción.

35 El catalizador de ácido puede ser, por ejemplo, ácido sulfúrico, ácido metano sulfónico o ácido p-toluen sulfónico, y el catalizador metálico puede ser, por ejemplo, un catalizador organometálico, un catalizador de óxido metálico, un catalizador de sal metálica o el propio metal.

El componente metálico puede ser, por ejemplo, uno cualquiera seleccionado entre el grupo que consiste en estaño, titanio y circonio o una mezcla de dos o más de ellos.

40 La esterificación directa y la trans-esterificación también se pueden usar para preparar el plastificante basado en citrato descrito anteriormente (usando ácido cítrico en lugar de ácido tereftálico) y plastificante basado en trimellitato (usando ácido trimellítico en lugar de ácido tereftálico). En este caso, como el plastificante basado en tereftalato, el plastificante basado en citrato o el plastificante basado en trimellitato también se pueden preparar en forma de una mezcla con una relación de composición predeterminada, y la relación de composición de la mezcla producida se puede controlar ajustando el contenido de un alcohol como material de reacción. Otros detalles de preparación de citrato o trimellitato a través de esterificación directa o trans-esterificación pueden ser los mismos que los aplicados a la preparación del plastificante basado en tereftalato.

Además, como materiales de reacción anteriormente mencionados, ácido tereftálico, ácido cítrico y ácido trimellítico, que son materiales basados en ácido carboxílico, pueden estar sustituidos por un anhídrido de ácido.

50 Mientras tanto, la composición de plastificante se puede producir preparando cada componente de manera independiente y posteriormente mezclando los componentes, o a través de esterificación simultánea de una mezcla de los componentes.

Específicamente, cuando se pretende la aplicación de los grupos alquilo que tienen el mismo número de átomos de carbono al plastificante basado en tereftalato, plastificante basado en citrato y plastificante basado en trimellitato, se

puede preparar el plastificante a través de esterificación directa de una mezcla de ácido tereftálico, ácido cítrico y ácido trimellítico con un alcohol que tiene un grupo alquilo específico, y en este caso, se puede obtener una composición de plastificante en la que los grupos alquilo del tereftalato, el citrato y el trimellitato tienen el mismo número de átomos de carbono.

- 5 Es decir, cuando se usa el mismo alcohol, una reacción simultánea entre dos o más ácidos o anhídridos de ácido y un alcohol puede ser un método comercialmente rentable.

De acuerdo con otra realización a modo de ejemplo de la presente invención, se proporciona una composición de resina preparada por medio de mezcla de 5 a 150 partes en peso, de 20 a 100 partes en peso, de 30 a 80 partes en peso o de 40 a 70 partes en peso de la composición de plastificante preparada como se ha descrito anteriormente, con respecto a 100 partes en peso de una resina, con la resina.

La resina puede estar seleccionada entre acetato de etilen vinilo, polietileno, polipropileno, policetona, poli(cloruro de vinilo), poliestireno, poliuretano y elastómero termoplástico.

Además, la composición de resina se puede mezclar con diversos aditivos tales como un estabilizador térmico, un estabilizador, un lubricante, un material de relleno, etc, y el tipo o contenido de los mismos se puede determinar como se conoce en la técnica.

La composición de resina preparada como se ha descrito anteriormente puede proporcionar una composición de resina eficaz tanto para el calandrado como para la formulación de compuesto, y la composición de resina se puede aplicar, por ejemplo, en la fabricación de cables, materiales para pavimento, materiales para interior de automóviles, películas, láminas o tubos.

20 Ejemplos

A continuación, para explicar la presente invención con detalle, se describe la presente invención con referencia a los ejemplos. No obstante, los ejemplos de acuerdo con la presente invención se pueden modificar en una diversidad de forma diferentes, y el alcance de la presente invención no debería verse limitado a los ejemplos descritos a continuación. Las realizaciones a modo de ejemplo de la presente invención se proporcionan para que los expertos en la técnica comprendan de manera más completa la presente invención.

Preparación de material basado en tereftalato

Ejemplo de Preparación 1: Preparación de tereftalato de di(2-etilhexilo) (DEHTP)

Se añadieron 498,0 g de ácido tereftálico purificado (PTA), 1.170 g de alcohol 2-etilhexílico (2-EH; una relación molar de TPA:2-EH = 1,0:3,0) y 1,54 g de catalizador basado en titanio (titanato de tetra isopropilo (TIPT); 0,31 partes en peso con respecto a 100 partes en peso de TPA) como catalizador a un recipiente de reacción de 3 l y 4 bocas equipado con un dispositivo de enfriamiento, un condensador, un decantador, una bomba de reflujo, un controlador de temperatura, un agitador, etc., y se aumentó lentamente la temperatura hasta aproximadamente 170 °C. A aproximadamente 170 °C, se generó agua, y se llevó a cabo la esterificación durante aproximadamente 4,5 horas a una temperatura de reacción de aproximadamente 220 °C, bajo presión atmosférica al tiempo que se introdujo de manera continua gas de nitrógeno, y posteriormente se concluyó la reacción cuando el valor de ácido alcanzó 0,01.

Una vez completada la reacción, se llevó a cabo la extracción de destilación durante 0,5 a 4 horas, a presión reducida para retirar los componentes que no habían reaccionado. Para retirar los componentes que no habían reaccionado en un nivel de contenido predeterminado o menos, se llevó a cabo extracción con vapor durante 0,5 a 3 horas a presión reducida usando vapor, y se llevó a cabo la neutralización usando una disolución alcalina una vez que la disolución de reacción se enfrió hasta aproximadamente 90 °C. Adicionalmente, el lavado se pudo llevar a cabo, y posteriormente se deshidrató la disolución de reacción para retirar la humedad. Se introdujo el medio filtrante en la disolución de reacción deshidratada, se agitó durante un tiempo predeterminado y posteriormente se filtró, obteniéndose finalmente 1.326,7 g de DEHTP (rendimiento: un 99,0 %).

45 Ejemplo de Preparación 2: Preparación de tereftalato de diisononilo (DINTP)

Se preparó tereftalato de diisononilo de la misma manera que en el Ejemplo de Preparación 1, exceptuando que, en lugar de alcohol 2-etilhexílico, se usaron 1,296 g de alcohol isononílico en la esterificación.

Ejemplo de Preparación 3: Preparación de tereftalato de di(2-propilheptilo) (DPHTP)

Se preparó tereftalato de di(2-propilheptilo) de la misma manera que en el Ejemplo de Preparación 1, exceptuando que, en lugar de alcohol 2-etilhexílico, se usaron 1.422 g de alcohol 2-propilheptílico en la esterificación.

Ejemplo de Preparación 4: Preparación de tereftalato de dibutilo (DBTP)

Se preparó tereftalato de dibutilo de la misma manera que en el Ejemplo de Preparación 1, exceptuando que, en lugar de una reacción a baja temperatura se llevó a cabo usando alcohol 2-etilhexílico, 670 g de alcohol butílico normal y 5 g de catalizador ácido metano sulfónico.

5 En este caso, se determinó el tiempo para finalizar la reacción de acuerdo con los valores de ácido y G.C predeterminados.

Ejemplo de Preparación 5: Preparación de tereftalato de diisopentilo (DIPTP)

Se preparó tereftalato de diisopentilo de la misma manera que en el Ejemplo de Preparación 1, exceptuando que, en lugar de alcohol 2-etilhexílico, se usaron 792 g de alcohol isopentílico en la esterificación.

Ejemplo de Preparación 6: Preparación de tereftalato de dihexilo (DHxTP)

10 Se preparó tereftalato de dihexilo de la misma manera que en el Ejemplo de Preparación 1, exceptuando que, en lugar de alcohol 2-etilhexílico, se usaron 918 g de alcohol hexílico normal en la esterificación.

Preparación del material basado en trimellitato

Ejemplo de Preparación 7: Preparación de trimellitato de dibutilo (TBTM)

15 Se obtuvieron finalmente 1.112 g de producto de trimellitato de tributilo (rendimiento: 98 %) usando 576,3 g de ácido trimellítico anhidro y 866 g de alcohol n-butílico como materiales de reacción.

Ejemplo de Preparación 8: Preparación de trimellitato de triisopentilo (TIPTM)

Se obtuvieron finalmente 1.236 g de producto de trimellitato de triisopentilo (rendimiento: 98 %) usando 576,3 g de ácido trimellítico anhidro y 1.030 g de alcohol isopentílico como materiales de reacción

Ejemplo de Preparación 9: Preparación de trimellitato de trihexilo (THxTM)

20 Se obtuvieron finalmente 1.360 g de producto de trimellitato de trihexilo (rendimiento: 98 %) usando 576,3 g de ácido trimellítico anhidro y 1.196 g de alcohol hexílico como materiales de reacción.

Ejemplo de Preparación 10: Preparación de trimellitato de tri(2-etilhexilo) (TEHTM)

Se obtuvieron finalmente 1.607 g de producto de trimellitato de tri(2-etilhexilo) (rendimiento: 98 %) usando 576,3 g de ácido trimellítico anhidro y 1.521 g de alcohol 2-etilhexílico como materiales de reacción.

25 Ejemplo de Preparación 11: Preparación de trimellitato de triisononilo (TINTM)

Se obtuvieron finalmente 1.731 g de producto de trimellitato de triisononilo (rendimiento: 98 %) usando 576,3 g de ácido trimellítico anhidro y 1.685 g de alcohol isononílico como materiales de reacción.

Ejemplo de Preparación 12: Preparación de trimellitato de tri(2-propilheptilo) (TPHTM)

30 Se obtuvieron finalmente 1.855 g de producto de trimellitato de tri(2-propilheptilo) (rendimiento: 98 %) usando 576,3 g de ácido trimellítico anhidro y 1.852 g de alcohol 2-propilheptílico como materiales de reacción.

Preparación de material basado en citrato

Ejemplo de Preparación 13: Preparación de citrato de triisopentilo (TIPC)

Se obtuvieron finalmente 1.183 g de citrato de triisopentilo (rendimiento: 98 %) usando 576 g de ácido cítrico y 1.030 g de alcohol isopentílico como materiales de reacción.

35 Ejemplo de Preparación 14: Preparación de citrato de trihexilo (THxC)

Se obtuvieron finalmente 1.307 g de citrato de trihexilo (rendimiento: 98 %) usando 576 g de ácido cítrico y 1.196 g de alcohol hexílico como materiales de reacción.

Ejemplo de Preparación 15: Preparación de citrato de tri(2-etilhexilo) (TEHC)

40 Se obtuvieron finalmente 1.554 g de citrato de tri(2-etilhexilo) (rendimiento: 98 %) usando 576 g de ácido cítrico y 1.521 g de alcohol 2-etilhexílico como materiales de reacción.

Ejemplo de Preparación 16: Preparación de citrato de triisononilo (TINC)

Se obtuvieron finalmente 1.679 g de citrato de triisononilo (rendimiento: 98 %) usando 576 g de ácido cítrico y 1.685 g de alcohol isononílico como materiales de reacción.

5 Se prepararon las composiciones de plastificante de los ejemplos por medio de mezcla de los materiales preparados en los Ejemplos de Preparación 1 a 16, las composiciones de plastificante de los ejemplos y ejemplos comparativos se resumen en las Tablas 1 y 2, y se llevó a cabo la evaluación de las propiedades físicas de las composiciones de plastificante de acuerdo con los siguientes puntos de ensayo. Todos los materiales, diferentes de los materiales preparados en los ejemplos de preparación, son productos fabricados por LG Chem. Ltd, o productos comercialmente disponibles.

Tabla 1

	Plastificante A	Plastificante B	Plastificante C
Ejemplo 1-1	DEHTP 50	TINTM 50	-
Ejemplo 1-2	DEHTP 90	TPHTM 10	-
Ejemplo 1-3	DINTP 60	THxTM 40	-
Ejemplo 1-4	DPHTP 30	THxTM 70	-
Ejemplo 1-5	DHxTP 40	TEHTM 60	-
Ejemplo 1-6	DIPTP 80	TINTM 20	-
Ejemplo 1-7	DINTP 20	TIPTM 80	-
Ejemplo 1-8	DPHTP 10	THxTM 90	-
Ejemplo 1-9	DBTP 10	TINTM 90	-
Ejemplo 1-10	GL100 ¹⁾ 70	THxTM 30	-
Ejemplo 1-11	GL520 ²⁾ 40	TINTM 60	-
Ejemplo Comparativo 1-1	DIDP ³⁾ 100	-	
Ejemplo Comparativo 1-2	DEHTP 100	-	
Ejemplo Comparativo 1-3		TPHTM 100	
Ejemplo Comparativo 1-4	DEHTP 50	TINTM 50	ESO ⁴⁾
Ejemplo Comparativo 1-5	DINTP 60	THxTM 40	ESO ⁴⁾

10 1) GL100 (LG Chem, Ltd.): Composición de tereftalato que incluye tereftalato de diisononilo, tereftalato de isononil(2-etilhexilo) y tereftalato de di(2-etilhexilo) en una relación en peso de aproximadamente 10:50:40.

2) GL520 (LG Chem, Ltd.): Composición de tereftalato que incluye tereftalato de dibutilo, tereftalato de butil(2-etilhexilo) y tereftalato de di(2-etilhexilo) en una relación en peso de aproximadamente 5:25:70.

3) DIDP: Tereftalato de diisodecilo.

15 4) Adición de 20 partes en peso de aceite de soja epoxidado (ESO) con respecto a 100 partes en peso de la suma de pesos de plastificante A y plastificante B.

Tabla 2

	Plastificante A	Plastificante B	Plastificante C (partes en peso) ¹⁾
Ejemplo 2-1	DEHTP 62,5	TEHTM 37,5	TEHC 25
Ejemplo 2-2	DEHTP 37,5	TEHTM 62,5	THxC 25
Ejemplo 2-3	DEHTP 66,7	TINTM 33,3	THxC 67
Ejemplo 2-4	DEHTP 50	THxTM 50	TEHC 67
Ejemplo 2-5	DINTP 77,8	TBTM 22,2	TIPC 11
Ejemplo 2-6	DINTP 40	TIPTM 60	TIPC 100
Ejemplo 2-7	DPHTP 11,1	THTM 88,9	TINC 11
Ejemplo 2-8	GL520 85,7	TPHTM 14,3	TEHC 43
Ejemplo Comparativo 2-1	DIDP 100	-	-
Ejemplo Comparativo 2-2	DINTP 100	--	TINC 25
Ejemplo Comparativo 2-3	DPHTP 100	-	TEHC 43
Ejemplo Comparativo 2-4	DEHTP 66,7	TINTM 33,3	ATHxC ²⁾ 67

1) Contenido con respecto a 100 partes en peso del peso total de una mezcla de plastificante A y plastificante B.

2) ATHxC: Citrato de acetil trihexilo.

5 Puntos de ensayo

Medición de dureza

Se midió la dureza de Shore (Shore "A") a 25 °C en condiciones de 3T y 10s de acuerdo con ASTM D2240.

Medición de la resistencia de tracción

10 De acuerdo con ASTM D638, se sometió a tracción cada muestra de ensayo a una velocidad de cruceta de 200 mm/min (1T) usando un dispositivo de ensayo U.T.M. (Fabricante; Instron, Modelo N°: 3345), hasta que se produjo la rotura de la muestra de ensayo. Se calculó la resistencia de tracción como se muestra a continuación:

$$\text{Resistencia de tracción (kgf/cm}^2\text{)} = [\text{Valor de carga (kgf)/Espesor (cm)}] \times \text{Anchura (cm)}$$

Medición de la tasa de estiramiento

15 De acuerdo con ASTM D638, se sometió a tracción cada muestra de ensayo a una velocidad de cruceta de 200 mm/min (1T) usando un U.T.M. hasta que se produjo la rotura de la muestra de ensayo. Se calculó la tasa de estiramiento como se muestra a continuación:

$$\text{Tasa de Estiramiento (\%)} = (\text{Longitud tras el estiramiento/Longitud inicial}) \times 100$$

Medición de pérdida por migración

20 Se obtuvo una muestra de ensayo experimental que tenía un espesor de 2 mm o más de acuerdo con KSM-3156, y se unieron una placa de vidrio y papel de cera a ambos lados de la muestra de ensayo, respectivamente, seguido de la aplicación de una carga de 2 kgf/cm² (19,6 kN/m²). Se mantuvo la muestra de ensayo en un horno de convección forzada (80 °C) durante 72 horas, posteriormente se sacó del horno, y se enfrió a temperatura ambiente durante 4 horas. A continuación, tras la retirada de la placa de vidrio y el papel de cera ligados a ambos lados de la muestra

de ensayo, se midieron los pesos de la muestra de ensayo antes y después del mantenimiento en el horno, para calcular la pérdida por migración mediante la ecuación siguiente.

Pérdida por migración (%) = [(Peso inicial de la muestra de ensayo a temperatura ambiente – Peso de la muestra de ensayo tras mantenimiento en el horno) / Peso inicial de la muestra de ensayo a temperatura ambiente] x 100

5 Medición de las retenciones de resistencia de tracción y estiramiento

La medición de las retenciones de resistencia de tracción y estiramiento se llevó a cabo aplicando calor a las muestras de ensayo a 121 °C durante 168 horas y midiendo las retenciones de resistencia de tracción y estiramiento en las muestras de ensayo, siendo los métodos de medición los mismos que los de resistencia de tracción y tasa de estiramiento.

10 Medición de la resistencia a baja temperatura

Se midieron las temperaturas a las cuales tres de las cinco muestras previamente fabricadas experimentaron rotura por impacto tras haber sido sometidas a una temperatura específica durante 3 minutos.

Ejemplo experimental 1: Evaluación de las propiedades físicas 1

15 Se fabricaron muestras de ensayo usando las composiciones de plastificante mixtas de los ejemplos y ejemplos comparativos listadas en las Tablas 1 y 2.

20 Para fabricar una muestra de ensayo, haciendo referencia a ASTM D638, con respecto a 100 partes en peso de una resina de poli(cloruro de vinilo) (PVC (LS100)), se mezclaron 50 partes en peso de cada una de las composiciones de plastificante preparadas en los ejemplos y ejemplos comparativos, 5 partes en peso de RUP 144 (Adeka Korea Co., Ltd.) como estabilizador, 40 partes en peso de Omya 1T (Omya Inc) como material de relleno y 0,3 partes en peso de St-A (Isu Chemical, Co., Ltd.) como lubricante y se mezcló a 700 rpm y 98 °C. Se fabricaron las muestras de ensayo por medio de procesamiento de la mezcla usando un molino de rodillos a 160 °C durante 4 minutos, y comprimiendo el producto resultante usando una prensa a 180 °C durante 3 minutos (baja presión) y 2,5 minutos (alta presión).

25 Se evaluaron las muestras de ensayo para cada uno de los puntos de ensayo, y los resultados se muestran en la Tabla 3 siguiente.

Tabla 3

	Dureza (Shore "A")	Resistencia de tracción (kg/cm ²) (*10 ⁶ N/m ²)	Retención de la resistencia de tracción (%)	Tasa de estiramiento (%)	Retención del estiramiento (%)	Resistencia a baja temperatura (°C)
Ejemplo 1-1	92,0	164,3 (16,1)	111,6	301,3	78,5	-29
Ejemplo 1-2	90,3	170,2 (16,7)	102,4	306,8	86,4	-32
Ejemplo 1-3	89,2	172,6 (16,9)	105,0	314,5	96,4	-32
Ejemplo 1-4	89,3	170,1 (16,7)	102,0	300,2	93,4	-31
Ejemplo 1-5	90,6	165,9 (16,3)	98,2	295,6	92,3	-33
Ejemplo 1-6	88,5	167,5 (16,4)	96,7	290,3	80,6	-35
Ejemplo 1-7	89,2	170,3 (16,7)	102,0	304,6	94,2	-32
Ejemplo 1-8	89,0	172,0 (16,9)	98,8	310,5	92,6	-33
Ejemplo 1-9	92,8	162,4 (15,9)	105,6	298,5	83,6	-29

Ejemplo 1-10	89,0	177,5 (17,4)	97,8	295,7	95,8	-36
Ejemplo 1-11	90,7	198,7 (19,5)	98,7	314,8	88,5	-29
Ejemplo Comparativo 1-1	91,3	158,7 (15,6)	95,6	280,1	74,3	-28
Ejemplo Comparativo 1-2	91,6	143,6 (14,1)	78,5	270,3	65,3	-30
Ejemplo Comparativo 1-3	96,8	170,3 (16,7)	98,3	255,6	92,3	-25

Haciendo referencia a la Tabla 3, se confirmó que los ejemplos de la presente invención, que se prepararon controlando de manera apropiada el número de átomos de carbono hasta un valor de 4 a 10 y una relación en peso de plastificante basado en tereftalato y plastificante basado en trimellitato, exhibieron un rendimiento mejorado considerable en comparación con el Ejemplo Comparativo 1-1 y Ejemplo Comparativo 1-2, que son productos convencionales, exhibieron un rendimiento excepcionalmente mejorado en todos los aspectos en comparación con un plastificante DEHTP (Ejemplo Comparativo 1-2) que se había usado ampliamente como producto respetuoso con el medio ambiente, y se identificaron como plastificantes con rendimiento más elevado que el plastificante DIDP (Ejemplo Comparativo 1-1) que provoca un problema de tipo ambiental. Por tanto, se confirmó que las composiciones de plastificante de acuerdo con los ejemplos de la presente invención pueden sustituir por completo a DIDP.

Además, el Ejemplo Comparativo 1-3 en el que no se usó plastificante basado en tereftalato exhibió en todos los casos una disminución de aproximadamente un 5 % o más en cuanto a eficacia de plastificante (dureza) y una disminución de aproximadamente un 10 % o más en cuanto a tasa de estiramiento, en comparación con los ejemplos, y unas características más pobres que los productos convencionales, y por tanto, se confirmó que el Ejemplo Comparativo 1-3 resultó altamente inapropiado como sustituto de los productos convencionales.

Ejemplo Experimental 2: Evaluación de las propiedades físicas 2

Se fabricaron las muestras de ensayo como se describe en el Ejemplo Experimental 1 usando las composiciones de plastificante mixtas de los ejemplos y los ejemplos comparativos listadas en la Tabla 1 y se evaluaron para cada punto de ensayo. Los resultados se muestran en la Tabla 4 siguiente.

Tabla 4

	Dureza (Shore "A")	Resistencia de tracción (kg/cm ²) (*10 ⁶ N/m ²)	Retención de la resistencia de tracción	Tasa de estiramiento (%)	Retención del estiramiento (%)	Resistencia a baja temperatura (°C)
Ejemplo 1-1	92,0	164,3 (16,1)	111,6	301,3	78,5	-29
Ejemplo Comparativo 1-4	91,6	160,2 (15,7)	95,6	287,3	75,1	-23
Ejemplo 1-3	89,2	172,6 (16,9)	105,0	314,5	96,4	-32
Ejemplo Comparativo 1-5	89,5	170,0 (16,7)	92,5	295,8	89,3	-27

Los Ejemplos Comparativos 1-4 y 1-5 se preparan por medio de adición de aceite de soja epoxidado como plastificante a los Ejemplos 1-1 y 1-3, respectivamente. En referencia a la Tabla 4, cuando se añade el aceite epoxidado como plastificante, se puede identificar claramente una disminución en las propiedades físicas. Se puede confirmar que el Ejemplo Comparativo 1-4 en el que se mezcla aceite de soja epoxidado, en comparación con el Ejemplo 1-1, experimenta una disminución de la resistencia de tracción, tasa de estiramiento y retención de estiramiento, y una degradación significativa de la retención de la resistencia de tracción y la resistencia a baja temperatura.

Se puede apreciar el mismo resultado que se ha descrito anteriormente para el Ejemplo 1-3 y el Ejemplo Comparativo 1-5, y se puede demostrar que es preferible no usar el aceite epoxidado en la composición de plastificante.

Ejemplo Experimental 3: Evaluación de las propiedades físicas 3

- 5 Se fabricaron muestras de ensayo como se describe en el Ejemplo Experimental 1 usando composiciones de plastificante mixtas de los ejemplos y ejemplos comparativos listados en la Tabla 2 y se evaluaron para cada punto de ensayo. Los resultados se muestran en la Tabla 5 siguiente.

Tabla 5

	Dureza (Shore "A")	Resistencia de tracción (kg/cm ²) (*10 ⁶ N/m ²)	Retención de la resistencia de tracción (%)	Tasa de estiramiento (%)	Retención de estiramiento (%)	Pérdida por migración (%)	Resistencia a baja temperatura (°C)
Ejemplo 2-1	91,3	164,6 (16,1)	100,9	293,3	83,0	1,98	-31
Ejemplo 2-2	90,7	166,2 (16,3)	102,6	297,3	85,2	1,73	-30
Ejemplo 2-3	89,4	159,6 (15,6)	112,8	309,3	82,3	1,66	-31
Ejemplo 2-4	89,9	168,5 (16,5)	102,5	303,3	82,7	1,80	-30
Ejemplo 2-5	91,0	168,9 (16,5)	102,0	305,7	88,5	1,88	-31
Ejemplo 2-6	87,2	162,8 (15,9)	98,0	325,4	86,4	0,88	-35
Ejemplo 2-7	87,5	169,8 (16,6)	103,5	308,4	88,0	0,73	-35
Ejemplo 2-8	91,0	173,4 (17,0)	102,3	310,0	92,5	1,32	-33
Ejemplo Comparativo 2-1	91,3	158,7 (15,5)	95,6	280,1	74,3	1,79	-28
Ejemplo Comparativo 2-2	94,5	167,0 (16,4)	96,5	281,0	85,1	5,65	-28
Ejemplo Comparativo 2-3	95,0	150,2 (14,7)	88,2	275,3	80,6	6,50	-27

- 10 En referencia a la Tabla 5, se confirmó que los Ejemplos 2-1 a 2-8 exhibieron todas las propiedades físicas a niveles iguales o superiores, en comparación con el Ejemplo Comparativo 2-1, que es un producto convencional. Por tanto, cuando se usa un plastificante basado en citrato además de una mezcla de un plastificante basado en tereftalato y un plastificante basado en trimellitato, se puede confirmar que el producto resultante se puede usar como sustituto para el producto convencional sin una disminución de la propiedad física específica, y las propiedades físicas mejoran de manera significativa.

Además, se puede confirmar que los Ejemplos Comparativos 2-2 y 2-3, en los cuales únicamente se usó un plastificante basado en citrato adicional, sin plastificante basado en trimellitato, se degradó de manera significativa en cuanto a eficacia de plastificado (dureza) y experimentó una disminución significativa de pérdida por migración, y también se degradó en cuanto a retención de resistencia de tracción, tasa de estiramiento y resistencia a baja temperatura, en comparación con los Ejemplos 2-1 y 2-8.

Ejemplo Experimental 4: Evaluación de las propiedades físicas 4

Se fabricaron las muestras de ensayo descritas en el Ejemplo Experimental 1 usando las composiciones de plastificantes mixtas de los ejemplos y ejemplos comparativos listados en la Tabla 2 y se evaluaron para cada punto de ensayo. Los resultados se muestran en la Tabla 6 siguiente.

Tabla 6

	Dureza (Shore "A")	Resistencia de tracción (kg/cm ²) (*10 ⁶ N/m ²)	Retención de la resistencia de tracción (%)	Tasa de estiramiento (%)	Retención de estiramiento (%)	Pérdida por migración (%)	Resistencia a baja temperatura (°C)
Ejemplo 2-3	89,4	159,6 (15,6)	112,8	309,3	82,3	1,66	-31
Ejemplo Comparativo 2-1	91,3	158,7 (15,6)	95,6	280,1	74,3	1,79	-28
Ejemplo Comparativo 2-4	90,2	149,3 (14,6)	98,6	300,2	78,2	1,90	-30

Se preparó el Ejemplo Comparativo 2-4 por medio de unión de un grupo acetilo al plastificante basado en citrato aplicado al Ejemplo 2-3 como sustituto para el plastificante basado en citrato del Ejemplo 2-3, y en referencia a la Tabla 6, se confirma que se degradaron todas las propiedades físicas del Ejemplo Comparativo 2-4. Es decir, se puede confirmar que la resistencia de tracción y la tasa de estiramiento se vieron degradados, la eficacia de plastificado disminuyó (aumentó la dureza) y la retención de la resistencia de tracción y la retención de estiramiento también disminuyeron. Además, a medida que se aplica el plastificante de unión de grupo acetilo, se obtienen unas propiedades físicas más pobres que el producto convencional, en términos de pérdida por migración y resistencia de tracción. Es decir, se confirmó que el uso del plastificante basado en citrato de unión de grupo acetilo puede tener como resultado daños en cuanto a propiedades físicas, así como también en aspectos económicos y ambientales como se ha descrito con anterioridad.

Aunque la presente invención se ha descrito con detalle con referencia a las realizaciones a modo de ejemplo de la presente invención, se debería comprender por parte de los expertos en la técnica que el alcance de la presente invención no se limita a las mismas y que también se pueden incluir diversas formas de modificación y alternancia basadas en las ideas fundamentales de la presente invención definidas por medio de las reivindicaciones adjuntas y también se incluyen dentro del alcance de la presente invención.

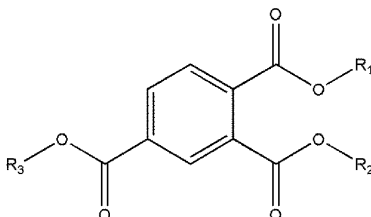
REIVINDICACIONES

1.- Una composición de plastificante, que comprende:

un plastificante basado en tereftalato en el que cada uno de los dos grupos alquilo ligados a un grupo de diéster tienen independientemente de 4 a 10 átomos de carbono; y

- 5 un plastificante basado en trimellitato representado por medio de la Fórmula 1 siguiente,
en la que un aceite epoxidado no se encuentra presente en el plastificante:

[Fórmula 1]



En la Fórmula 1, R₁ a R₃ son cada uno independientemente un grupo alquilo que tiene de 4 a 10 átomos de carbono.

- 10 en la que el plastificante basado en tereftalato y el plastificante basado en trimellitato se incluyen en una relación en peso de 90:10 a 10:90, y

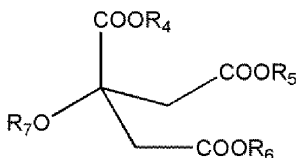
con la condición de que el plastificante basado en trimellitato no sea un trimellitato de la Fórmula 1 anterior en la que R₁ a R₃ son cada uno independientemente alquilo C₃ a C₅, cuando el plastificante basado en tereftalato es un tereftalato en el que cada uno de los dos grupos alquilo ligados a un grupo éster tiene independientemente 8 átomos de carbono.

15

2.- La composición de plastificante de la reivindicación 1, que además comprende:

un plastificante basado en citrato representado por medio de la Fórmula 2 siguiente:

[Fórmula 2]



- 20 En la Fórmula 2, R₄ a R₆ son cada uno de forma independiente un grupo alquilo que tiene de 5 a 9 átomos de carbono, y R₇ es hidrógeno.

3.- La composición de plastificante de la reivindicación 2, en la que el plastificante basado en citrato se incluye en 5 a 150 partes en peso con respecto a 100 partes en peso de la suma de los pesos de plastificante basado en tereftalato y plastificante basado en trimellitato.

- 25 4.- La composición de plastificante de la reivindicación 1, en la que cada uno de los dos grupos alquilo ligados al grupo de diéster del plastificante basado en tereftalato está seleccionado independientemente entre el grupo que consiste en un grupo butilo normal, un grupo isobutilo, un grupo pentilo normal, un grupo isopentilo, un grupo hexilo normal, un grupo heptilo normal, un grupo isoheptilo, un grupo octilo normal, un grupo isooctilo, un grupo 2-etilhexilo, un grupo nonilo normal, un grupo isononilo, un grupo 2-propilheptilo y un grupo isodecilo.

- 30 5.- La composición de plastificante de la reivindicación 1, en la que R₁ a R₃ de la Fórmula 1 están cada uno seleccionados de forma independiente entre el grupo que consiste en un grupo butilo normal, un grupo isobutilo, un grupo pentilo normal, un grupo isopentilo, un grupo hexilo normal, un grupo heptilo normal, un grupo isoheptilo, un grupo octilo normal, un grupo isooctilo, un grupo 2-etilhexilo, un grupo nonilo normal, un grupo isononilo, un grupo 2-propilheptilo y un grupo isodecilo.

- 35 6.- La composición de plastificante de la reivindicación 2, en la que R₄ a R₆ en la Fórmula 2 están seleccionados cada uno de forma independiente entre el grupo que consiste en un grupo pentilo, un grupo isopentilo, un grupo hexilo, un grupo heptilo, un grupo isoheptilo, un grupo octilo normal, un grupo 2-etilhexilo, un grupo nonilo normal y un grupo isononilo.

7.- Una composición de resina que comprende:

100 partes en peso de una resina, y

de 5 a 150 partes en peso de la composición de plastificante de la reivindicación 1.

5 8.- La composición de resina de la reivindicación 7, en la que la resina está seleccionada entre el grupo que consiste en acetato de etilen vinilo, polietileno, polipropileno, policetona, poli(cloruro de vinilo), poliestireno, poliuretano y un elastómero termoplástico.