

EX-I  
13971

21 FEB.



323878

P A T E N T E   D E   I N V E N C I O N

por VEINTE años

cuyo privilegio se solicita para España,  
sus territorios y plazas de soberanía,  
a favor de:

SOCIETA EDISON

sociedad anónima italiana, domiciliada  
en Foro Bonaparte 31, MILAN, Italia, re-  
lativa a:

"METODO PARA FLASTIFICAR RESINAS SINTETICAS  
TERMOPLASTICAS"

=====

Inventores: Fausto Bargellini, Luigi Benedetti  
y Luigi Marangoni.

Prioridad: Solicitud de Patente en Italia no.  
3888/65 del 23 febrero 1965.



21 FEB. 1960

323878

MEMORIA DESCRIPTIVA

La presente invención se refiere a nuevos compuestos a  
propiados para ser utilizados como plastificantes para resii  
nas termoplásticas sintéticas y al procedimiento para obte-  
nerlos. - - - - -

Más particularmente, la presente invención se refiere  
a compuestos plastificantes para polímeros y copolímeros vi  
nílicos, en particular de cloruro de vinilo y de acetato de  
vinilo, que presentan considerables características de ato-  
xicidad. - - - - -

Para usos particulares, tales como por ejemplo la fabrii  
cación de recipientes para alimentos, surge, de hecho, la ne-  
cesidad de plastificar las resinas utilizadas con plastifi-  
cantes completamente atóxicos. - - - - -

Así, un objeto de esta invención es el proporcionar nue-  
vos agentes plastificantes o reblandecientes para materiales  
plásticos, particularmente para composiciones basadas en po  
límeros o copolímeros vinílicos, en particular para el cloru-  
ro de vinilo y para el acetato de vinilo, que posean, además  
de las características deseadas de plastificación, una atoxi-  
cidad completa. - - - - -

323878

21 FEB. 1968

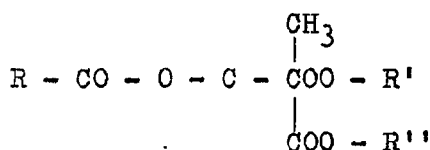


Otro objeto de esta invención es el de proporcionar composiciones poliméricas plastificadas, en particular polímeros y copolímeros de cloruro de vinilo y de acetato de vinilo, que tengan un alto grado de atoxicidad y que sean particularmente apropiadas para la producción de artículos destinados a entrar en contacto con alimentos o, en cualquier caso, con sustancias para las cuales el contacto con sustancias venenosas puede ser realmente perjudicial. - - - - -

5.

Estos y aún otros objetos se alcanzan según esta invención utilizando como agentes plastificantes para resinas termoplásticas sintéticas compuestos de la fórmula siguiente:

10.



en donde R representa un radical alquílico que tiene una cadena lineal o ramificada con un número de átomos de carbono que queda entre 1 y 6 y R' y R'', iguales o diferentes entre sí, representan radicales alquílicos con cadena lineal o ramificada que tienen un número de átomos de carbono del intervalo de 4 a 13. - - - - -

15.

Demuestran ser particularmente convenientes los compuestos de la fórmula descrita anteriormente, en los cuales R es igual a  $\text{CH}_3$  y R' es igual a R'' y representan el radical 2-etilhexílico, isodecílico, isotridecílico. - - - - -

20.

Los compuestos de esta invención pueden prepararse a partir de la amida del ácido 2-hidroxi-2-cianopropiónico por

25.

323878

21 FEB



reacción con un alcohol alifático saturado que tenga una ca  
dena lineal o ramificada con un número de átomos de carbono  
del intervalo de 4 a 13, en presencia de ácido sulfúrico, o  
por transesterificación en presencia de catalizadores alcali-

- 5. linos del éster de dimetilo del ácido isomálico con un alco-  
hol alifático saturado que tenga una cadena lineal o ramifi-  
cada y un número de átomos de carbono comprendido entre 4 y  
13 y acilando después con una acilación normal por medio de  
un anhídrido de un ácido alifático que tenga un número de á  
10. tomos de carbono comprendido entre 2 y 7. - - - - -

Se han alcanzado resultados particularmente buenos uti  
lizando, como alcohol, el alcohol 2-etilhexílico y, como an  
hídrido, el anhídrido acético. - - - - -

- 15. Según un método preferido de preparación de los compues-  
tos objeto de la presente invención, se empieza primero con  
la transesterificación en presencia de catalizadores alcali-  
nos, del éster dimetílico del ácido isomálico, con un alco-  
hol que pertenece a la clase citada anteriormente, a una tem  
peratura del intervalo de 85-150°C y preferentemente entre  
20. 95 y 130°C en un medio compuesto de un solvente inerte, en  
particular benceno. - - - - -

- 25. El producto así obtenido, después de lavado y deshidra-  
tación, se hace reaccionar entonces, en presencia de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>,  
con un anhídrido de la clase citada anteriormente. La tem  
peratura, que al principio aumenta espontáneamente, se incre-  
menta luego adicionalmente y se mantiene durante aproxima-  
mente media hora a un valor comprendido entre 60 y 110°C. - -

323878

21 FEB



El producto obtenido de esta reacción se vierte entonces en agua y el aceite que se separa se lavará varias veces con H<sub>2</sub>O, se deshidratará y finalmente se destilará. - -

5. Algunas de las aplicaciones para las que se recomienda la utilización de los plastificantes de esta invención, son las siguientes: - - - - -

- recipientes para alimentos, mezclas para extraer tubos utilizados en los aparatos de transfusión de sangre, mezclas para la fabricación de juguetes, etc. -

10. A fin de establecer las propiedades técnicas de los plastificantes descritos en esta invención, se han realizado los siguientes ensayos: - - - - -

- medidas de volatilidad,
- ensayos de exudación,
- 15. - resistencia a la acción de extracción por solventes y reaccionantes,
- determinación de la estabilidad térmica,
- determinación de las características mecánicas:
  - 1) carga de rotura bajo tracción,
  - 20. 2) módulo de alargamiento al 100%,
  - 3) % de alargamiento,
- determinación de la flexibilidad a bajas temperaturas,
- determinación de la trabajabilidad en mezcladores de cilindros y en prensa,
- 25. - determinación de la eficacia plastificante.

Estos ensayos se realizaron sobre piezas de ensayos

323878



(muestras) preparadas mezclando mecánicamente el cloruro de polivinilo con el plastificante y los estabilizantes según el método descrito a continuación. - - - - -

- 5. En un mezclador de 5 litros con paletas helicoidales y que giraba a una velocidad de 66 revoluciones por minuto se introdujeron el polímero de cloruro de vinilo y los estabilizantes, y se sometieron a agitación durante 10 minutos a 60°C; hecho esto, después de un calentamiento previo hasta 60°C, se introdujo el plastificante y se mantuvo todo bajo a
  - 10. gitación a una temperatura de 90°C, durante un tiempo suficiente para obtener un producto perfectamente seco. - - - -

- 15. El material se gelificó luego utilizando un mezclador de cilindros (calentado por vapor), que tenía cilindros de 205 mm de diámetro que giraban a alta velocidad, siendo regulable la distancia entre los cilindros. - - - - -

La mezcla previamente obtenida se trató bajo las condiciones siguientes: - - - - -

A - Primera operación:

- 20. velocidad de los cilindros - hacia adelante = 24 r.p.m.
- hacia atrás = 20 r.p.m.
- distancia entre los cilindros = 0.3 mm
- tiempo de tratamiento = 5-7 min.
- temperatura de los cilindros = 148-150°C.

B - Segunda operación:

- 25. velocidad de los cilindros (la misma para ambos) = 24 r.p.m.

323878

21 FEB. 1968



distancia entre cilindros  
(paso) = 2.5 mm

tiempo de tratamiento = 2 min.

temperatura de los cilindros = 148-150°C.

5. Las hojas así obtenidas se redujeron luego a pequeñas placas por prensado vertical (prensa Potvel), a una temperatura de 150°C y a una presión de 50 atm, en un período de 3 minutos; las placas se enfriaron luego a temperatura ambiente. - - - - -

10. De las pequeñas placas así obtenidas, acondicionadas durante 7 días a una temperatura de 23°C y una humedad relativa igual al 50%, se sacaron piezas individuales de ensayo para los ensayos. - - - - -

PERDIDA DEBIDA A LA VOLATILIDAD

15. La determinación de la pérdida debida a la volatilidad se realizó colocando el material, configurado en pequeños discos de 5 cm de diámetro y de  $1 \pm 0.1$  mm de espesor, entre dos capas de carbón activo (partículas de tamaño de aproximadamente malla 10) y manteniéndolo en un horno a una temperatura de 87°C durante períodos de uno, dos y seis días respectivamente. - - - - -

20. Las piezas de ensayo, después del ensayo y de un reacondicionamiento preliminar a 23°C y al 50% de humedad relativa durante 24 horas, se midieron entonces para determinar su pérdida de peso, expresando los resultados del modo siguiente:

25. Pérdida porcentual de plastificante =  $\frac{W_1 - W_2}{W_1} \cdot 10^4$

323878



en donde: A = contenido porcentual de plastificante en la mezcla al inicio del ensayo.

W<sub>1</sub> = peso inicial de la pieza de ensayo.

W<sub>2</sub> = peso final de la pieza de ensayo.

5. ENSAYO DE EXUDACION (Ensayo de Rizo)

La determinación de la exudación se realizó según el Ensayo de Rizo, sometiendo el material bajo examen a un esfuerzo permanente. - - - - -

10. La exudación eventual se observó visualmente por superposición de papel secante sobre la superficie bajo ensayo. -

Una pieza de ensayo de 100 x 12 x 1 mm de tamaño, se plegó por la mitad y se colocó bajo presión entre dos barras de acero de forma que se dejara sobresalir la parte plegada en 0.32 cm desde el borde. - - - - -

15. De este modo se formó una especie de rizo, dentro del cual se controló el comportamiento de la muestra después de 24, 48 y 168 horas de ensayo. - - - - -

20. Los resultados se expresaron por medio de evaluaciones graduadas tales como por ejemplo: ninguna exudación, ligera exudación, considerable exudación, etc. - - - - -

RESISTENCIA A LAS EXTRACCIONES

El ensayo para determinar la resistencia a la extracción respecto a solventes o reaccionantes se realizó manteniendo sumergidas las piezas de ensayo, en forma de pequeños discos

323878

21 FEB



de 5 cm de diámetro y de 1 mm de espesor, en un líquido de-  
terminado, a una temperatura de 23°C durante 24 horas. - -

5. Tanto antes como después de cada sumersión las piezas  
de ensayo se acondicionaron durante 3 horas a 50°C. Los re-  
sultados se expresaron como porcentaje de plastificante ex-  
traído con respecto a la cantidad total introducida en el  
compuesto. - - - - -

La fórmula utilizada para el cálculo es la siguiente:

$$\text{Plastificante extraído (en \%)} = \frac{W_1 - W_2}{W_2 \cdot A} \cdot 10^4$$

- 10. en donde: A = % de plastificante en la mezcla,  
 $W_1$  = peso de la pieza de ensayo antes del ensayo,  
 $W_2$  = peso de la pieza de ensayo después del ensayo.

ESTABILIDAD TERMICA

15. La determinación de la estabilidad térmica se realizó  
manteniendo las piezas de ensayo en un horno provisto de una  
mesa rotativa portamuestras, a 170°C durante un período de 3  
horas y 20 minutos, con una frecuencia de extracción de las  
piezas de ensayo de 20 minutos. - - - - -

20. La valoración de los resultados de ensayo se expresaron  
sobre la base del número de extracción en que apareció el pri-  
mer cambio de color correspondiente a una degradación escasa-  
mente visible del material, y se comparó con el número de ex-  
tracción correspondiente, respectivamente, a una degradación  
considerada media y máxima en comparación con una muestra

323878

21 FEB



normal convenientemente preparada para este fin. - - - - -

La media de los tres valores así obtenidos se tomó como el índice de degradación del compuesto polivinílico. - -

MEDIDA DE CARACTERISTICAS MECANICAS

- 5. Las propiedades mecánicas se determinaron según las normas ASTM-D-412, utilizando un dinamómetro "Instron" que trabajaba a una velocidad de tracción igual a 500 mm/min. sobre piezas de ensayo acondicionadas. - - - - -

DETERMINACION DE FLEXIBILIDAD A BAJA TEMPERATURA

- 10. La flexibilidad a baja temperatura se determinó según las normas ASTM-D-1043 por medio de un torsiómetro "Clash-Berg" y se expresó por medio de la temperatura a la cual la muestra de PVC plastificada alcanzaba el valor del módulo de elasticidad aparente a la torsión correspondiente a 135,000
- 15. p.s.i. - - - - -

DETERMINACION DE LA TRABAJABILIDAD EN MEZCLADORES DE CILINDROS Y EN PRENSA

- 20. Después de una homogeneización preliminar en un mezclador de paletas helicoidales, el material se trató en un mezclador de cilindros durante 10 minutos a una temperatura de 148-150°C y con una distancia de 0.3 mm entre los cilindros, para la primera operación (7 minutos), y con una distancia de 2.5 mm, para la segunda operación (3 minutos). - -



21

323878

El desarrollo de humos, el olor y el color se evaluaron subjetivamente. - - - - -

5. A partir de las hojas así obtenidas se obtuvieron pequeñas placas por prensado vertical a una temperatura de 150°C y a una presión de 3 atm durante un período de 3 minutos. -

El olor, color y transparencia de la placa se evaluaron subjetivamente. - - - - -

DETERMINACION DE LA EFICACIA PLASTIFICANTE

10. La eficacia plastificante se determinó según las normas ASTM-D-1043, utilizando un torsiómetro "Clash-Berg" y se expresó como la temperatura a la que una muestra de PVC plastificado alcanzaba un valor del módulo de elasticidad aparente a la torsión igual a 1,800 p.s.i. - - - - -

15. Los ejemplos siguientes se dan a fin de aclarar adicionalmente la idea inventiva de esta invención: - - - - -

EJEMPLO 1

En un frasco de 2 litros, se añadieron lentamente 400 gr de la amida del ácido 2-hidróxi-2-cianopropiónico a 685 gr de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> al 100%, a una temperatura entre 65 y 70°C. - - - - -

20. Se formó una masa rojo-parda que se calentó hasta 100°C durante 1 horas. Después de enfriar a 70°C, se gotearon 448 gr de alcohol metílico en aquélla y la reacción se acabó en-

323878

21 FEB



tonces por medio del calentamiento a 90°C durante 8 horas. -

La masa así obtenida se extrajo varias veces bajo calor, con benceno, el extracto se neutralizó entonces con una solución saturada de Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> y luego se deshidrató con MgSO<sub>4</sub>. - -

5. Después de evaporación del solvente, el líquido residual se destiló y se recogió la fracción que tenía un punto de ebullición entre 58 y 59°C/0.6 mm Hg y un  $n_D^{20} = 1.4287$ . Se obtuvieron así 463 gr de isomalato de dimetilo con un rendimiento de 81.5%. - - - - -

10. Se introdujeron 256 gr del isomalato de dimetilo así obtenido en el frasco de un aparato de destilación provisto de una columna Vigresux junto con 835 gr de alcohol 2-etilhexílico, 580 cc de benceno anhidro, 0.2 gr de cinta de magnesio metálico y 2 gr de sodio metálico. - - - - -

15. El azeótropo benceno-alcohol de metilo se destiló entonces completamente (punto de ebullición = 57.5°C), elevando gradualmente la temperatura de reacción desde 95 a 120°C. - -

20. El producto de reacción se neutralizó entonces con una solución de HCl al 5%, luego con una solución saturada de NaCl, subsiguientemente se deshidrató con MgSO<sub>4</sub>, se liberó del benceno por evaporación y se destiló; se obtuvieron 498 gr de isomalato de di(2-etilhexilo) con un rendimiento de 88.5%. - - - - -

25. El isomalato de di(2-etilhexilo) así obtenido presentó un punto de ebullición de 152°C/0.4 mm Hg, y un  $n_D^{20} = 1.4434$ .

323878 21 FEB.



Se añadieron, a 100 gr del producto, 33 gr de anhídri-  
do acético y 0.1 cc de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> al 100%. - - - - -

5. Al principio la temperatura aumentó espontáneamente has-  
ta 45°C y luego se elevó adicionalmente y se mantuvo a 60°C  
durante media hora. Después de esto, esta mezcla se vertió  
en 150 cc de H<sub>2</sub>O y el aceite que se separó se lavó varias ve-  
ces con H<sub>2</sub>O, se deshidrató con MgSO<sub>4</sub> y luego se destiló. - -

La fracción recogida tenía un punto de ebullición de  
160-162°C/0.6 mm Hg y un n<sub>D</sub><sup>20</sup> = 1.4425. - - - - -

10. Se obtuvieron 93.5 gr de producto con un rendimiento  
de 84%. - - - - -

Las principales características quimicofísicas del iso-  
malato de di(2-etilhexil)acetilo así obtenido se indican en  
la tabla 1. - - - - -

15. T A B L A 1

Características quimicofísicas del isomalato de di(2-etilhe-  
xil)acetilo:

Aspecto	Claro
Color APHA	5
Acidez libre	0.015% (como ácido isomálico)
Humedad, en peso %	0.02
Indice refracción n <sub>D</sub> <sup>20</sup>	1.4445
Peso específico 20/20°C	0.9781
Estabilidad (2 horas a 180°C)	
- color APHA después del ensayo	5
- aumento acidez, en peso %	0.048
Volatilidad (6 horas a 100°C)	0.02
Viscosidad a 20°C en centipoises	41.5
Número de saponificación (mgr KOH/gr)	402

323878 21



El producto obtenido se examinó además para determinar sus propiedades tecnológicas después de haber sido incorporado en un copolímero de cloruro de vinilo según el proceso descrito. - - - - -

5. La composición básica era la siguiente: - - - - -

PVC (del tipo comercial conocido como SICRON 540, obtenido por polimerización en suspensión y que tenía una viscosidad específica de 0.40 centipoises). - - - - -

- Plastificante 30, 45, 60 pcr (partes por 100 partes de resina)
- 10. Estabilizante Ba-Cd (Marca WS) 1.2
- Marca C (fosfito de octildifenilo + fosfitos orgánicos) 0.35

En la tabla 2 se indican los valores obtenidos para las distintas propiedades en una lista de resumen. - - - - -

T A B L A 2

Valoración tecnológica del isomalato de di(2-etilhexil)acetilo examinado en concentraciones de 30, 45, 60 pcr en la mezcla de PVC.

Propiedades tecnológicas	30 pcr	45 pcr	60 pcr
Eficacia plastificante %C	+ 42	+ 31	+ 10.5
Flexibilidad a bajas temperaturas %C	+ 1.5	- 23	- 40
Trabajabilidad:			
a) en cilindros de laminación	en cantidades notables	en cantidades notables	en cantidades notables
{ humos			
{ olor	muy ligero	muy ligero	muy ligero
{ color	coloreado paja	coloreado paja	coloreado paja



21 FEB. 19

323878

b) en prensa { olor color transparencia	inodoro incoloro ligeramen- te opales- cente	inodoro incoloro ligeramen- te opales- cente	inodoro incoloro ligeramen- te opales- cente
Estabilidad térmica (x)	buena	buena	buena
Características mecánicas:			
- carga de rotura Kg/mm <sup>2</sup>	2.5	1.96	1.60
- módulo a 100% Kg/mm <sup>2</sup>	2.0	1.07	0.65
- % alargamiento	209	281	350
Volatilidad en la mezcla (en %)	14	16	19
Dureza Shore "A"	-	80	67
Extracción acuosa:			
- pérdida en peso %	0.005	0.16	0.36
- agua absorbida %	0.15	0.15	0.27
Extracción por queroseno (en %)	6.4	17	24
Compatibilidad con PVC (ensayo de rizo) después de 7 días	ninguna exudación	ninguna exudación	ninguna exudación

(x) 3 horas y 20 minutos en horno a 170°C.

Además también se realizaron ensayos sobre la toxicidad agu da y subaguda, por administración intraperitoneal a ratas crecidas y a ratas en crecimiento. - - - - -

Consecuentemente, la DL<sub>50</sub> se evaluó según el método Reed-Munch y se determinó, además, sobre la base de la II Comunicación de la Junta FAO/WHO Comité de Expertos en Aditivos de Alimentos (Series de Comunicaciones de las Reuniones de Nutrición de la FAO, Roma nº 17, página 9) sobre si la DL<sub>50</sub> estaba o no por debajo de los valores límites. - -

323878



Las conclusiones a las que se llegaron fueron que la toxicidad era prácticamente nula, que las dosis utilizadas no desarrollaban ninguna acción perjudicial para los órganos principales y los aparatos del cuerpo y, finalmente, que no disminuían la velocidad de crecimiento ni tenía lugar ninguna alteración anatómica, funcional o de comportamiento. - -

EJEMPLO 2

Se añadieron a 100 gr de isomalato de di(2-etilhexilo), obtenido según el método descrito en el ejemplo 1 y a 52 gr de anhídrido propiónico, calentado hasta 60°C bajo agitación 0.2 cc de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> al 100%. Tuvo lugar una reacción exotérmica que llevó la temperatura hasta 85°C. Se calentó todo adicionalmente a 95°C durante media hora; la masa así obtenida se vertió entonces en 120 cc de agua y el aceite que se separó de la misma se lavó repetidamente con agua y luego se deshidrató con MgSO<sub>4</sub>. - - - - -

Después de evaporación del benceno utilizado como disolvente, el producto se decoloró por medio del 0.1% de KMnO<sub>4</sub> en un medio ácido a 90°C, y, después de reducción con metabisulfito sódico y después de varios lavados con H<sub>2</sub>O, se mantuvo bajo un vacío de 20 mm Hg durante una hora a 120°C, en presencia de carbón activo. Con ello se obtuvieron 112 gr de isomalato de di(2-etilhexil)propionilo, con un rendimiento de 97%. Las principales características del producto son las siguientes: - - - - -

323878

21 FEB



T A B L A 3

Características químico-físicas del isomalato de di(2-etilhe  
xil)propionilo:

	Aspecto	claro
5.	Color APHA	< 5
	Acidez libre	0.015% (como ácido isomálico)
	Humedad en peso %	0.07%
	Indice de refracción $n_D^{20}$	1.4439
	Peso específico a 20/20°C	0.9709
10.	Volatilidad (6 horas a 100°C)	0.07%
	Viscosidad a 20°C	27.7
	Número de saponificación (mgr KOH/gr)	408 (calculado 414)
	Número de hidroxilo (mgr KOH/gr)	0
	% C	66.7 (calculado 66.7)
15.	% H	10.2 (calculado 10.3)

El producto así obtenido se incorporó a un polímero de cloruro de vinilo según la composición indicada en el ejemplo 1 y subsiguientemente el compuesto se examinó desde el punto de vista de sus propiedades tecnológicas. - - - - -

20. En la tabla 4 se indican en resumen los valores obtenidos de las distintas propiedades. - - - - -

323878

21 FEB



T A B L A 4

Valoración tecnológica del isomalato de di(2-etilhexil)propionilo:

Propiedades técnicas	30 pcr	45 pcr	60 pcr
Eficacia plastificante °C	+ 45	+ 34	+ 11
Flexibilidad a bajas temperaturas °C	+ 1.5	+ 27.5	- 42
Trabajabilidad:			
a) en cilindros de leminación	en cantidades notables	en cantidades notables	en cantidades notables
(humos)			
(olor)	muy ligero	muy ligero	muy ligero
(color)	coloreado paja ligero	coloreado paja ligero	coloreado paja ligero
b) en prensa	inodoro	inodoro	inodoro
(olor)			
(color)	inoloro	inoloro	inoloro
(transparencia)	buena	buena	buena
Estabilidad térmica (x)	excelente	excelente	excelente
Características mecánicas:			
- carga de rotura Kg/mm <sup>2</sup>	-	1.75	-
- módulo a 100% Kg/mm <sup>2</sup>	-	0.95	-
- % alargamiento	-	295	-
Volatilidad en la mezcla (en %)	-	15	-
Dureza Shore "A"	-	79	-
Extracción acuosa:			
- pérdida en peso %	-	0.5	-
- % de agua absorbida	-	0.4	-
Extracción por queroseno (en %)	-	17	-
Compatibilidad con PVC (ensayo de rizo) después de 7 días	ninguna exudación	ninguna exudación	ninguna exudación

(x) 3 horas y 20 minutos en un horno a 170°C.

323878



Sometido a los ensayos de toxicidad, el compuesto demostró ser atóxico para todos los fines prácticos. - - - - -

EJEMPLO 3

5. En el frasco de un aparato de destilación, provisto de una columna Vigreux, se introdujeron 100 gr de isomalato de dimetilo obtenido según el proceso descrito en el ejemplo 1, 240 gr de alcohol isodecílico, 190 cc de benceno anhidro, 0.2 gr de cinta de magnesio metálico y 1 gr de sodio metálico. - - - - -

10. El azeótropo benceno-alcohol de metilo (punto de ebullición=57.5°C) se destiló entonces completamente, aumentando la temperatura de reacción desde 95 a 140°C. - - - - -

15. El producto así obtenido se lavó primero con HCl al 5%, luego con agua y se deshidrató subsiguientemente con MgSO<sub>4</sub>; luego se evaporaron el benzol y las otras fracciones volátiles. - - - - -

20. Se obtuvieron 243 gr de producto bruto (rendimiento 85%) que se mezclaron con 85 gr de anhídrido acético y, después de calentamiento a 60°C, se trataron con 0.4 cc de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> al 100%. Tuvo lugar una reacción exotérmica por la que la temperatura se elevó a 95°C; toda la masa se mantuvo a esta temperatura durante media hora. - - - - -

25. Después de ello el producto se vertió en 320 cc de agua, y el aceite que se separó se lavó repetidamente con agua. El benceno utilizado como disolvente se evaporó y se de

323878

21 FEB. 1960



coloró con  $KMnO_4$  y carbón activo, precisamente como se ha descrito en el ejemplo anterior. Se obtuvieron 254 gr de isomalato de di(isodecil)acetilo (rendimiento 96%), que presentaba las características siguientes: - - - - -

5.

T A B L A 5

Características químico-físicas del isomalato de di(isodecil)acetilo:

	Aspecto	claro
	Color APHA	20-40
10.	Acidez libre	0.033% (como ácido isomálico)
	Humedad en peso %	0.01%
	Indice de refracción $n_D^{20}$	1.4489
	Peso específico a 20/20°C	0.9637
	Volatilidad (6 horas a 100°C)	0.03%
15.	Número saponificación (mgr KOH/gr)	363 (calculado 368)
	% C	68.6 (calculado 68.4)
	% H	10.6 (calculado 10.5)

20. El producto así obtenido se incorporó en un polímero de cloruro de vinilo según la composición indicada en el ejemplo 1, y el compuesto se examinó subsiguientemente desde el punto de vista de sus características tecnológicas. - - - -

En la tabla 6 se indican, según una tabla de resumen, los valores obtenidos para las distintas propiedades. - - -

323878

21 FEB.



T A B L A 6

Valoración tecnológica del isomalato de di(isodecil)acetilo:

Propiedades tecnológicas	30 pcr	45 pcr	60 pcr
Eficacia plastificante °C	+ 50.5	+ 41	+ 28
Flexibilidad a bajas temperaturas °C	+ 3.2	- 21.5	- 37
Trabajabilidad:			
a) en cilindros de laminación	en cantidades notables	en cantidades notables	en cantidades notables
{ humos			
{ olor	ligero	ligero	ligero
{ color	coloreado paja	coloreado paja	coloreado paja
b) en prensa	muy ligero	muy ligero	muy ligero
{ olor			
{ color	coloreado paja ligero	coloreado paja ligero	coloreado paja ligero
{ transparencia	ligeramente opalescente	ligeramente opalescente	ligeramente opalescente
Estabilidad térmica (α)	buena	buena	buena
Características mecánicas:			
- carga de rotura Kg/mm <sup>2</sup>	-	1.95	-
- módulo a 100% Kg/mm <sup>2</sup>	-	1.25	2
- % alargamiento	-	285	-
Volatilidad en la mezcla (en %)	-	13	-
Dureza Shore "A"	-	88	-
Extracción acuosa:			
- pérdida de peso en %	-	1.4	-
- % de agua absorbida	-	0.3	-
Extracción por queroseno (en %)	-	37	-
Combatibilidad con PVC (ensayo de rizo) después de 7 días	exudación muy ligera.	exudación muy ligera.	exudación muy ligera

(α) 3 horas y 20 minutos en un horno a 170°C.

323878

21 F



Sometido a los ensayos de toxicidad, el compuesto demostró ser prácticamente atóxico. - - - - -

EJEMPLO 4

- De una manera similar al método descrito en el ejemplo
5. 3, el éster tridecílico se preparó por transesterización del isomalato de dimetilo con alcohol isotridecílico, partiendo de una mezcla de 100 gr de isomalato de dimetilo, 350 gr de alcohol tridecílico, 190 cc de benceno anhidro, 0.2 gr de magnesio metálico y 1 gr de sodio metálico, destilando después el azeótropo de benceno-alcohol metílico (punto de ebullición=57.5°C) por elevación de la temperatura desde 95 a 140°C. Después de lavar con HCl al 5% y H<sub>2</sub>O, deshidratar con MgSO<sub>4</sub> y evaporar el benceno, se obtuvieron 255 gr de producto bruto (rendimiento 83%). - - - - -
  
  15. Se calentaron a 60°C 100 gr de tal producto mezclados con 33 gr de anhídrido acético y se trataron con 0.2 cc de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> al 100%; la temperatura se elevó a 95°C y la mezcla se mantuvo a esta temperatura durante media hora. Después de
  20. ello, se vertió en 150 cc de agua, se separó el aceite obtenido y el producto restante se lavó repetidamente en agua. Después de secar con MgSO<sub>4</sub>, el benceno utilizado como disolvente se evaporó y el resto se decoloró con KMnO<sub>4</sub> y carbón activo, como se ha descrito en el ejemplo 1. Se obtuvieron 103 gr de isomalato de di(isotridecil)acetilo (rendimiento
  25. 95%), que presentaban las siguientes características: - - -

323878

21



T A B L A 7

Características quimicofísicas del isomalato de di(isotride  
cil)acetilo:

	Aspecto	claro
5.	Color APHA	20-40
	Acidez libre	0.027% (como ácido isomálico)
	Humedad en peso %	0.01%
	Indice de refracción $n_D^{20}$	1.4531
	Peso específico a 20/20°C	0.9526
10.	Volatilidad (6 horas a 100°C)	0.05%
	Número de saponificación (mgr KOH/gr)	324 (calculado 311)
	% C	71.0 (calculado 71.2)
	% H	11.1 (calculado 11.1)

15. El producto así obtenido se incorporó a un polímero de cloruro de vinilo según la composición especificada en el ejemplo 1. - - - - -

20. Sometido a los ensayos indicados en la tabla 2 del ejemplo 1 y a los ensayos de toxicidad, el producto demostró poseer propiedades tecnológicas similares a las del ejemplo 1 y, también, ser prácticamente atóxico. - - - - -

N O T A

Se declaran de novedad y propiedad para España, sus territorios y plazas de soberanía, las siguientes: - - - - -

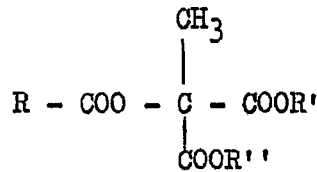
323878

21 FEB. 1958



REIVINDICACIONES

5. 1.- Método para plastificar resinas sintéticas termoplásticas, en particulares condiciones a base de polímeros y copolímeros vinílicos, caracterizado porque como plastificantes se utilizan compuestos de la formula general:



10. en donde R representa un radical alquílico de cadena lineal ramificada con un número de átomos de carbono comprendido entre 1 y 6, y en donde R' y R'', iguales o diferentes entre sí, representan radicales alquílicos de cadena lineal o ramificada con un número de átomos de carbono comprendido entre 4 y 13.- - - - -

15.

2.- Método según la reivindicación 1, caracterizado porque dichos plastificantes se emplean en cantidad de 50-100 partes por 100 partes de resina.- - - - -

20. 3.- "METODO PARA PLASTIFICAR RESINAS SINTETICAS TERMOPLASTICAS" . - - - - -

Todo ello conforme se describe y reivindica en la presente memoria que consta de veinticinco hojas, fo-

323878

21 FEB.



liadas y mecanografias por una sola de sus caras.

BARCELONA, 21 FEB. 1966

P. A. M. CURELL SUÑOL

ps.