

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

por "UN PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE POLIESTERES PLASTIFICANTES", a favor de la firma suiza CIBA-GEIGY AG, residente en BASILEA (Suiza).

= . =

MEMORIA DESCRIPTIVA

El presente invento se refiere a nuevos plastificantes para polímeros termoplásticos tales como cloruro de polivinilo y, más particularmente, a plastificantes derivados de poliésteres que incorporan, en calidad de co-reactivo, epsilon-capro-lactona.

5.

En la solicitud de patente británica nº 1.137.882 se reivindica un procedimiento para la preparación de poliésteres que comprende hacer reaccionar una mezcla de los componentes siguientes :

10.

a) entre 10% en moles y 65% en moles de épsilon-capro-

lactona,

- b) entre 45% en moles y 17,5% en moles de un compuesto de hidroxilo alifático, o de una mezcla de dos o más de estos compuestos, y
- 5. c) entre el 45% en moles y el 17,5% en moles de un ácido dicarboxílico alifático, o de una mezcla de dos o más de dichos ácidos, o de una mezcla de uno o más de dichos ácidos con una proporción que no exceda del 10% en moles del total de ácidos utilizado de un ácido dicarboxílico aromático, eligiéndose adicionalmente las proporciones de los componentes (a), (b) y (c) de la mezcla reaccional, dentro de los límites antes definidos, según la naturaleza de los compuestos individuales que constituyen los componentes (b) y (c) de modo que la proporción total
- 10. entre átomos de carbono y de oxígeno en el poliéster obtenido, sin considerar los átomos de oxígeno presentes en los grupos terminales, sea de, por lo menos, 4,5:2, con la condición de que cuando el componente (b) esté constituido por un grupo alfa,omega-dihidroxílico alifático simple y el componente (c) esté constituido por un ácido alfa,omega-dicarboxílico alifático simple, por lo menos uno de los componentes (b) y (c) es un compuesto en donde los átomos de carbono de la cadena principal comportan uno o más grupos substituyentes que son grupos alquílicos inferiores con
- 15. 1 a 4 átomos de carbono.
- 20.
- 25.

En la mezcla reaccional de la que se obtiene el poliéster también puede incluirse, en adición a los componentes (a), (b) y (c) ya definidos, un compuesto monohidroxílico o un ácido monocarboxílico y la relación prefe-

rida entre el compuesto monohidroxílico y el compuesto dihidroxílico, o el ácido monocarboxílico y el ácido dicarboxílico, respectivamente, está comprendida entre 5% en moles y 50% en moles. Los poliésteres así producidos resultan útiles como plastificantes para resinas de cloruro de vinilo.

5.

La descripción de la patente británica n^o 859.642 describe poliésteres derivados de lactonas con, por lo menos, un grupo hidroxílico terminal como útiles en calidad de plastificantes para el haluro de vinilo y otras resinas. La polimerización se inicia por compuestos tales como alcoholes primarios, dioles conteniendo de 2 a 10 átomos de carbono y ácidos dicarboxílicos tales como ácido ftálico, ácido isoftálico y ácido tereftálico. Se ha comprobado también que cuando los poliésteres se han de utilizar como plastificantes, el peso molecular puede oscilar entre alrededor de 1500 y alrededor de 9000 y las características plastificantes óptimas se obtienen con poliésteres que tienen pesos molecular comprendidos entre alrededor de 2000 y alrededor de 4000.

10.

15.

20.

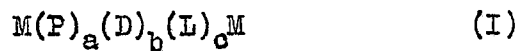
Se ha descubierto, sorprendentemente, que los poliésteres modificados por caprolactona derivados de un compuesto dihidroxílico alifático y una mezcla de ácidos dicarboxílicos alifáticos y una proporción superior al 10% en moles del total de ácidos utilizado, de un ácido dicarboxílico aromático, y terminado con un alcohol o ácido monocarboxílico de modo que el peso molecular esté comprendido entre 500 y 1400, son más eficaces, tienen puntos de clarificación inferiores y la combinación de la viscosidad

25.

y punto de clarificación es mejor, para utilizarse como plastificantes de CPV, que los productos comparables descritos en la patente británica n^o 859.642, o sea, cuando los productos descritos en la patente británica n^o

5. 859.642 tienen una viscosidad comparable con la de los productos del presente invento, poseen puntos de clarificación superiores, y cuando los productos descritos en la patente británica n^o 859.642 tienen puntos de clarificación comparables, poseen viscosidades superiores y son, normalmente, sólidos.
- 10.

Según el presente invento se proporciona un poliéster que tiene la fórmula



en la que

15. M es el radical de uno o más ácidos monocarboxílicos alifáticos o uno o más alcoholes monohídricos saturados de cadena lineal o ramificada conteniendo de 4 a 12 átomos de carbono,
- P es el radical de uno o más dioles alifáticos saturados de cadena lineal o ramificada conteniendo de 2 a 4 átomos de carbono,
20. D es el radical de una mezcla de uno o más ácidos dicarboxílicos alifáticos conteniendo de 4 a 6 átomos de carbono y una proporción superior al 10% en moles del total de ácidos utilizado, de uno o más ácidos dicarboxílicos aromáticos conteniendo de 8 a 16 átomos de carbono,
25. L es el radical del ácido 6-hidroxi-caproico, estando cada uno de los radicales unidos entre sí por

enlaces estéricos, encontrándose los radicales P, D y L distribuidos al azar en la molécula, teniendo a, b y c, cada uno, un valor superior a cero, siendo la cantidad del radical de ácido hidroxílico del 10% en moles al 90% en moles, basado en el número total de moles de los reactivos y eligiéndose la relación molar de los reactivos restantes de modo que el peso molecular medio del producto esté comprendido entre 500 y 1400.

5.

Se prefieren los poliésteres líquidos debido a que, a escala comercial, son mucho más fáciles de manipular y de elaborar que los poliésteres sólidos.

10.

El radical del ácido 6-hidroxi-caproico se deriva, de preferencia, de epsilon-caprolactona, pero puede derivarse del propio ácido 6-hidroxi-caproico en la preparación de los compuestos de la fórmula I.

15.

Quando M es el radical de un ácido monocarboxílico, el ácido contiene, de preferencia, de 8 a 10 átomos de carbono. El ácido puede ser, por ejemplo, ácido caproico, caprílico, 2-etilhexoico, isooctanoico, cáprico o láurico. Cuando M es el radical de un alcohol monohídrico el alcohol contiene, de preferencia, de 8 a 11 átomos de carbono. El alcohol puede ser, por ejemplo, n-butanol, alcohol isobutílico, n-hexanol, alcohol isooctílico, nonanol, isodecilo o alcohol dodecílico. Los alcoholes particularmente preferidos son el alcohol isooctílico (una mezcla que se encuentra en el comercio y que contiene alcoholes primarios de cadena ramificada con ocho átomos de carbono), "Alphanol" 79 (que está constituido, principalmente, por alcoholes primarios de cadena lineal

20.

25.

y ramificada conteniendo de 7 a 9 átomos de carbono), 2-etilhexanol, alcohol isodecílico, Alfol 810 (un producto comercial constituido, principalmente, por n-octanol y n-decanol), las mezclas de alcoholes alifáticos de cadena predominantemente lineal conteniendo de 7 a 9 átomos de carbono expedidas bajo la marca de "Idnevol" 79, y la mezcla de alcoholes alifáticos de cadena predominantemente lineal conteniendo de 9 a 11 átomos de carbono expedida bajo la marca de "Idnevol" 911.

10. El diol correspondiente al radical P puede ser, por ejemplo, etilenglicol; dietilenglicol; propan-1,2-diol; butan-1,3-diol o butan-1,4-diol. Si se desea la cadena puede interrumpirse por un átomo de oxígeno como en el dietilenglicol.

15. El ácido dicarboxílico alifático o el anhídrido correspondiente al radical D puede ser, por ejemplo, el ácido succínico, ácido glutárico o ácido adípico o los anhídridos. Resulta particularmente útil una mezcla que se encuentra en el comercio y que contiene aproximadamente el 27,4% de ácido succínico, 42,4% de ácido glutárico y el 30,2% de ácido adípico.

20. El ácido dicarboxílico aromático o el anhídrido correspondiente al radical D puede, si se desea, substituirse por 1 a 4 grupos alquílicos conteniendo de 1 a 4 átomos de carbono.

25. El ácido dicarboxílico o el anhídrido contiene, de preferencia, 8 átomos de carbono y puede ser el ácido isoftálico, pero se prefiere, particularmente, el ácido o-ftálico o el anhídrido ftálico.

La cantidad de épsilon-caprolactona está comprendida entre el 10% y el 90% en moles, de preferencia entre el 20% y el 70% en moles, pero más preferentemente entre el 30% y el 50% en moles.

5. El presente invento proporciona también un procedimiento para la preparación de poliésteres de la fórmula I que comprende hacer reaccionar una mezcla de los componentes siguientes: a) del 10 al 90% en moles de épsilon-caprolactona o el hidroxiaácido correspondiente, b) un componente hidroxílico que comprende uno o más dioles alifáticos saturados de cadena lineal o ramificada conteniendo de 2 a 4 átomos de carbono, c) un componente ácido que comprende una mezcla de uno o más ácidos dicarboxílicos alifáticos conteniendo de 4 a 6 átomos de carbono y una
10. proporción superior al 10% en moles del total de ácidos utilizado, uno o más ácidos dicarboxílicos aromáticos conteniendo de 8 a 16 átomos de carbono y d) uno o más ácidos monocarboxílico alifáticos conteniendo de 4 a 12 átomos de carbono, o uno o más alcoholes monohídricos saturados de cadena lineal o ramificada conteniendo de 4 a 12
15. átomos de carbono, de modo que los componentes hidroxílicos se utilizan en cantidades estequiométricas hasta un exceso del 20% sobre las cantidades estequiométricas con respecto a los componentes ácidos. La cantidad de lactona y la relación de los reactivos restantes se eligen
20. de modo que el peso molecular medio del producto esté comprendido entre 500 y 1400.

El procedimiento para la preparación de los poliésteres de la fórmula I puede llevarse a cabo siguiendo

- métodos convencionales para la preparación de poliésteres obtenidos únicamente a partir de compuestos dihidroxílicos y ácidos dicarboxílicos. Por ejemplo, la mezcla reaccional puede calentarse, convenientemente, de 100°C a
5. 250°C bajo condiciones tales que el agua resultante de la reacción de condensación se elimine al tiempo que se forma, por ejemplo, haciendo pasar una corriente de gas inerte a través de la mezcla reaccional calentada o conduciendo la reacción en presencia de un disolvente inerte apropiado tal como xileno, con el que puede separarse el agua mediante destilación como un azeotropo. La reacción se prosigue, de preferencia, hasta que la proporción de los grupos terminales de ácido carboxílico en el poliéster resultante corresponde a un valor ácido no superior a
10. 10 miligramos y especialmente no superior a 5 miligramos de hidróxido potásico por gramo.
- 15.

- En caso deseado se puede adicionar a la mezcla reaccional un catalizador comunmente utilizado en la formación de poliésteres, por ejemplo ácidos fuertes como
20. el ácido sulfúrico, el ácido fosfórico, el ácido p-toluen sulfónico, ácidos Lewis como el ácido estánnico, cloruro de zinc, cloruro de aluminio y sales metálicas y derivados metálicos tales como alcóxidos metálicos, por ejemplo, tetrabutyl-titanato, adipato de zinc, óxido de antimonio y compuestos organo-estánnicos, especialmente óxi-
25. do de estaño dibutílico. La cantidad de catalizador utilizada puede estar comprendida entre 0,001 % y 5% en peso basado en el peso total de la mezcla reaccional. Si se desea puede adicionarse hasta el 1% en peso de carbón

activado a base del peso total de la mezcla reaccional ya sea a la mezcla reaccional o inmediatamente antes de la etapa de filtración para proteger el color del producto.

- Los poliésteres del presente invento, que pueden utilizarse en cantidades de hasta el 60% en peso de la composición plastificada, son plastificantes eficaces y fácilmente elaborables con buena resistencia a la extracción. Presentan una mejora en permanencia en CPV sin pérdida de eficacia en comparación con los plastificantes no poliméricos convencionales. En efecto, los poliésteres del presente invento exhiben una notable combinación de propiedades que no se hallan presentes en los plastificantes convencionales no migratorios: no solo poseen resistencia a la extracción y migración sino que superan el defecto más importante de los plastificantes de este tipo debido a que pueden elaborarse fácilmente a las temperaturas comúnmente utilizadas para los plastificantes monoméricos.

- Una ulterior ventaja práctica importante de estos nuevos plastificantes estriba en que sus viscosidades son muy inferiores en comparación con los plastificantes poliéstericos no migratorios convencionales. Esto conduce a una manipulación mucho más fácil, más rápida dispersión de las mezclas y más fácil limpieza del equipo.

- Los poliésteres del presente invento pueden incorporarse a polímeros termoplásticos tales como cloruro de polivinilo o sus copolímeros siguiendo métodos convencionales. Si se desea, en la composición termoplástica pueden hallarse presentes otros aditivos convencionales

tales como estabilizadores frente al calor y la luz, anti-oxidantes, rellenos, pigmentos, lubricantes, coadyuvantes de la elaboración y otros plastificantes.

Ejemplos de estabilizadores frente al calor y la luz son los siguientes:

5. 1) Sales de ácidos inorgánicos u orgánicos conteniendo metales como aluminio, bario, bismuto, calcio, cadmio, potasio, litio, magnesio, sodio, plomo, antimonio, estaño, estroncio o zinc o cualquier metal que sea apto para ejercer un efecto estabilizante sobre el CPV en forma de sal. Las sales pueden ser simples o complejas.

Ejemplos de sales inorgánicas son carbonato de plomo básico y sulfato de plomo tribásico.

Los ácidos orgánicos que pueden utilizarse son:

15. a) Ácidos carboxílicos alifáticos, saturados o insaturados de cadena lineal o ramificada y conteniendo, opcionalmente, substituyentes hidroxílicos u oxígeno en grupos epoxídicos. Ejemplos son 2-etil-hexanoato de zinc, laurato de bario y octanoato estannoso.

20. b) Los ácidos mono- o di-carboxílicos aromáticos que contienen cualquier tipo de substitución en los grupos aromáticos y cualquier tipo de configuración alquil/arílica.

Ejemplos son p-tercibutil-benzoato de cadmio, benzoato de calcio o salicilato de plomo.

25. c) En calidad de materiales acídicos, fenoles aptos para formar compuestos estables (fenatos) con metales ya sea en solución apropiada o no.

Un ejemplo de este compuesto es nonil-fenato de bario.

2) Compuestos organometálicos de cualquier de los metales siguientes, aluminio, bario, bismuto, calcio, cadmio, potasio, litio, magnesio, sodio, plomo, antimonio, zinc, estaño o estroncio.

5. Ejemplos de estos compuestos son mercaptidos dialquil-estánnicos y carboxilatos dialquil-estánnicos.

3) Compuestos orgánicos de cualquier descripción que impidan la degradación del CPV.

10. Entre estos se encuentran el alfa-fenil-indol o los ésteres de ácido amino-crotónico.

Todos estos compuestos pueden utilizarse solos o mezclados entre sí ya sea como sólidos o como soluciones en cualquier disolvente apropiado sin que sea necesariamente un estabilizador.

15. Las combinaciones que pueden utilizarse son de carboxilatos de calcio o de zinc o de un fenato de bario con la sal de cadmio de un ácido graso de cadena ramificada o de carboxilatos de bario, cadmio y zinc.

20. Con los estabilizadores precedentes pueden utilizarse materiales que realcen la efectividad de los estabilizadores pero que no sean estabilizadores para el CPV cuando se utilicen solos.

A estos materiales se les denomina co-estabilizadores e incluyen

25. a) Aceites epoxidados y ésteres tales como aceite de soja epoxidado o bien octil-oleato epoxidado.
- b) Esteres de ácido fosforoso que pueden ser trialquilo, triarilo o alquilarilo. Por ejemplo trifenil-fosfito, tris(nonil-fenil)fosfito o difenil-isodecilmfosfito.

- c) Compuestos hidrofílicos alifáticos tales como pentae-
xitritol, neopentilglicol, sorbitol o ésteres parcia-
les de glicerol.
- d) Compuestos fenólicos tales como 2:6-di-tercibutil-4-
-metil-fenol, o 2:2-bis-(4'-hidroxi-fenil)propano.

5.

Estos co-estabilizadores pueden utilizarse solos o junto con el estabilizador principal en cualquier proporción y combinación. Pueden aplicarse en estado natural, solos o en mezcla con estabilizadores, o en soluciones de di solventes, solas o en mezcla con los estabilizadores, utilizando disolventes apropiados que no son necesariamente estabilizadores de CPV.

10.

Estos co-estabilizadores pueden utilizarse tam-
bién en mezcla con lubricantes tales como ceras de polieti-
leno, ceras de éster, ácido esteárico, estearato cálcico,
estearato de plomo, rellenos tales como carbonato cálcico
molturado o precipitado o caolín.

15.

También pueden utilizarse con materiales que
absorban los rayos ultravioleta, haciendo que el compuesto
de CPV sea más estable frente a la exposición de la luz,
por ejemplo benzofenonas o benzotriazoles.

20.

Pueden utilizarse también en combinación con
otros plastificantes conocidos que pueden ser :

25.

- a) Retardadores de la combustión tales como triarilfos-
fatos, alquil-diaril-fosfatos.
- b) Esteres de ftalato.
- c) Plastificantes de baja temperatura, tales como éste-
res de adipato, sebacato y azelato.
- d) Plastificantes de poliéster convencionales tales como

poli(1:3 butilenglicol-adipato) interrumpido en los extremos por un alcohol de C_8 u otros miembros típicos de esta clase.

- e) Esteres arílicos de ácidos alcan-sulfónicos.
- 5. f) Extendedores que comprenden parafinas halogenadas o hidrocarburos aromáticos.

Los ejemplos que siguen amplian la ilustración del presente invento.

- 10. El valor ácido se determina disolviendo una muestra del poliéster en etanol neutralizado (o una mezcla de etanol-tolueno) y mediante titulación con solución de hidróxido sódico N/10 utilizando fenolftaleína como indicador. El resultado se expresa en mg de KOH por g.

- 15. El valor de hidroxilo se mide acetilando el poliéster con anhídrido acético en exceso en acetato de etilo con ácido p-toluensulfónico como catalizador seguido de hidrólisis del anhídrido acético sin reaccionar. Esta mezcla reaccional y una parte alícuota del reactivo de acetilación se titulan con álcali normal. La diferencia en los
- 20. títulos da una medida del anhídrido acético que se hace reaccionar con los grupos hidroxílicos y partiendo de esta cifra puede calcularse el valor hidroxílico(en mg de KOH por g).

- 25. La viscosidad se mide utilizando un viscosímetro de nivel suspendido Ubbelohde (ASTM D445-IP71).

EJEMPLOS 1 a 6

Se equipó un matraz de 2 litros, cuatro cuellos y fondo redondo, con un agitador en un prensaestopas de agitador de vidrio esmerilado, un termómetro de contacto

- de 0-250°C en una funda de termómetro y una admisión de nitrógeno. El matraz se equipó también con una columna Vigreux con camisa de vacío (12 cms. de longitud efectiva), rematado por un separador de agua provisto de un condensador enfriado por agua. En el matraz se cargaron las cantidades de reactivos indicadas en la Tabla I junto con 10-15% en peso del rendimiento teórico de poliéster de xileno y 0,1% en peso basado en el rendimiento teórico de poliéster de óxido dibutil-estánnico.
- 5.
10. Con el fin de proteger el color del producto se adicionó a la mezcla reaccional carbón activado en una cantidad del 1% en peso basado en el rendimiento teórico del éster.
- Luego se calentaron los reactivos hasta unos 200°C
15. C durante 8 horas con agitación y se mantuvo esta temperatura durante otras 10 a 20 horas. Se hizo pasar una corriente lenta de nitrógeno en el matraz de reacción a través de la reacción. El agua formada en la reacción se separó del xileno en el separador de agua. Cuando el valor ácido de la mezcla reaccional alcanzó el valor expuesto en la Tabla I se separó el disolvente calentando la masa reaccionada bajo presión reducida. Por último se destiló la mezcla en vacío a 200°C durante una hora con una presión de 20 milímetros de mercurio. Se filtró el producto en un filtro de presión bajo nitrógeno y se obtuvo un líquido limpio. Los rendimientos y propiedades de estos poliésteres se exponen en la Tabla I. Los "ácidos dicarboxílicos mixtos" a que se hace referencia en la Tabla I es un producto que se encuentra en el comercio con la composición aproximada siguiente :
- 20.
- 25.

ácido succínico 27,4 %
 ácido glutárico 42,4 %
 ácido adípico 30,2 %

TABLA 1

5.

Ej. nº	Reactivos (g) (% en moles basado en poliéster)					Rendi- miento (g)	Valor ácido (mg de KOH/g)	Valor hidro- xílico (mg de KOH/g)	
	Ácidos dicar- boxili- cos mixtos	anhí- drido ftálico	etilen gliocol	Alcohol isoocti- lico	Epsi- lon-ca- prolac- tona				
10.	1	90,7 (14,0)	49,3 (7,00)	44,0 (14,9)	92,3 (14,9)	267 (49,2)	461	4,3	4,0
	2	45,3 (7,00)	98,7 (14,0)	44,0 (14,9)	92,3 (14,9)	267 (49,2)	431	0,9	1,0
	3	181 (21,0)	98,6 (10,5)	111 (28,3)	83,2 (10,1)	217 (30,0)	561	5,8	1,0
15.	4	90,6 (8,62)	197 (17,2)	65,5 (13,7)	303 (30,1)	267 (30,3)	792	4,2	9,0
					ácido isoocta- noico				
20.	5	91,1 (7,43)	49,3 (3,66)	125 (22,3)	219 (16,6)	514 (50,0)	852	1,4	2,6
	6	44,9 (4,44)	99,2 (9,01)	107 (23,2)	146 (13,4)	424 (50,0)	703	0,85	3,7

25.

Ejemplos comparativos A y B

- Estos poliésteres se prepararon a partir de los reactivos expuestos en la Tabla 2 siguiendo un método similar al descrito en los ejemplos 1 a 6 pero en el ejemplo 5. B se utilizó tetra-butil-titanato en calidad de catalizador. Los rendimientos y propiedades se exponen también en la Tabla 2.

Ejemplos comparativos C y D

10. El poliéster del ejemplo comparativo C se preparó de modo análogo al descrito en la patente británica n^o 859.642.

15. El poliéster del ejemplo comparativo D se preparó acetilando 400 gramos del poliéster del ejemplo C con 116 gramos de anhídrido acético durante cinco horas a 100^o C. Luego se separó bajo vacío el exceso de anhídrido acético y de ácido acético. Los rendimientos y propiedades se exponen en la Tabla 2.

Ejemplos comparativos E y F

20. El poliéster del ejemplo comparativo E se preparó de modo análogo al descrito en la descripción de la patente británica n^o 859.642 en donde se calentó hasta 160^o C bajo nitrógeno anhídrido ftálico, epsilon-caprolactona y etilenglicol en las cantidades indicadas en la Tabla 2, junto con 0,1 % en peso basado en el rendimiento teórico del poliéster de tetra-butil-titanato, hasta que cesó la destilación del agua de condensación.
- 25.

Tabla 2

Ej. Com- para tivo	REACTIVOS (g) (%) en moles basado		Epsilon- capro- lactona	Ren- di- mien- to (g)	Valor ácido (mg de KOH/g)	Valor hidro- xílico (mg/ de KOH/g)	Viscosidad (cs a 25°C)	Peso mole- cular (os- mómetro de presión de vapor)
	Acido di- carboxíli- co	Diol Alcohol o ácido mo- no-carboxíli- lico						
A	sebácico 412 (30,4)	1,6-he- xandi-ol 278 (35,6)	225 (29,9)	817	0,53	25	Sólido P.f. 42°C	2250
B	sebácico 412 (33,1)	1,6-he- xandi-ol 234 (32,6)	205 (29,8)	822	inapre- ciable	9,0	Sólido P.f. 46-9°C	2410
C	adípico 365	etilen- glicol 179	285 (31,7)	729	0,65	38	14,260	2898 (calculado)
D	400 g de poliéster del ejem- plo C acetilado con 116 g de anhídrido acético (= 4 x can- tidad teórica)		-	378	1,5	2,7	52,920	1750
E	anhídri- do ftá- lico 592 (31,2)	etilen- glicol 298 (37,5)	456 (31,2)	1184	0,35	52	demasia- do elevada para ser medida	2141 (calculado a partir del va- lor ácido y del valor h- droxílico)
F	595 g de poliéster E acetilado con 237 g de anhídrido acético (= 4 x cantidad teórica)		-	619	0,9	-1,0	> 400.000	1751

Los reactivos se mantuvieron a la misma temperatura durante otras 24 horas y luego se sometieron a vacío de 20 milímetros durante 3,5 horas todavía a la misma temperatura. Este poliéster se encuentra fuera del ámbito del presente invento debido a que no está interrumpido en los extremos.

El poliéster del ejemplo comparativo F se preparó calentando el poliéster preparado en el ejemplo E con anhídrido acético en las cantidades indicadas en la Tabla 2 durante 5 horas a 100°C, seguido de destilación en vacío durante 2 horas a 200°C y una presión de 1,0 milímetro de mercurio. Este poliéster se encuentra fuera del ámbito del presente invento debido a que sus extremos están interrumpidos por grupos acetílicos mientras que los poliésteres del presente invento tienen sus extremos interrumpidos por alcoholes o ácidos que contienen de 4 a 12 átomos de carbono.

Los rendimientos y propiedades de estos poliésteres se exponen en la Tabla 2.

EJEMPLOS 7 a 12

Las composiciones de los ejemplos 7 a 12 se obtuvieron incorporando 35 partes de los poliésteres de los ejemplos 1 a 6, respectivamente, a 65 partes de cloruro de polivinilo (Breon S 125/12), 4 partes de pasta de plomo blanco y 1 parte de estearato cálcico. La mezcla previa se trató en un molino de dos cilindros a 165°C durante 15 minutos y se moldeó por compresión a 180°C durante 6 minutos. Las propiedades físicas se exponen en la Tabla 3.

Ejemplos comparativos G a L

Las composiciones de los ejemplos comparativos G a

Li se obtuvieron incorporando 35 partes de los poliésteres de los ejemplos comparativos A a F, respectivamente, a 65 partes de cloruro de polivinilo (Breon S 125/12), 4 partes de pasta de plomo blanco y 1 parte de estearato cálcico.

5. La mezcla previa se trató en un molino de dos cilindros a 165°C durante 15 minutos y se moldeó por compresión a 180°C durante 6 minutos. Las propiedades físicas se exponen en la Tabla 3.

10. Las propiedades físicas de la composición de los ejemplos 7 a 12 y de los ejemplos comparativos G a L se determinaron por medio de los métodos siguientes :

- a) Grados internacionales de dureza del cauch. "International Rubber Hardness Degrees" (IRHD), probado según BS 903 parte A7 a 23°C. Esto indica la eficacia.
15. b) Punto de clarificación - la temperatura a la que dejan de apreciarse unas pocas partículas de CPV calentadas en un exceso de plastificante y observadas con un aumento de x 100 a través de un microscopio. La prueba indica la relativa elaborabilidad de las formulaciones que contienen diferentes plastificantes.
20. En general contra menor es el punto de clarificación más fácil resulta la elaboración de la formulación.

- Los productos de este invento que son eficaces y tienen bajos puntos de clarificación están constituidos,
25. de preferencia, por poliésteres líquidos de viscosidad relativamente baja y se manipulan e incorporan fácilmente al CPV al contrario que los compuestos similares descritos en la patente británica 859.642 que son sólidos o de elevada viscosidad.

TABLA 3

Ejem plo	Cantidad de ácido dicarboxílico aromático ^{##} (% en moles)	Viscosidad (C _s a 25°C) ###	Peso molecular	IRHD ####	Punto de cla rifica ción (°C)
5. 7	33,3	1645	1000	82	137
8	66,7	3246	1125	84	138
9	33,3	6486	1300	89	152
10. 10	66,5	441,0	750	82	122
11	13,2	1052	1000	76	135
12	33,5	2546	1400	83	140
15. G	0	SOLIDO p.f. 42°C	2250	80	138
H	0	SOLIDO p.f. 46-9°C	2410	81	148
I	0	14.260	2898	91	177
20. J	0	52.920	1750	90	173
K	100	demasiado elevada pa ra medirse	2141	no puede molturarse con CPV	>200
L	77,2	>400.000	1751	100	170

25. ^{##} Basado en el total de ácidos utilizado.

~~###~~ Osmómetro de presión de vapor.

~~####~~ 54 partes de plastificante por 100 partes de resina.

REIVINDICACIONES

Descrito el objeto del presente invento se declaran nuevas y de propia invención las siguientes reivindicaciones con prioridad de la solicitud de patente británica nº 36726/74 del 21 de agosto de 1974.

5.

1.- Un procedimiento para la preparación de poliésteres plastificantes de la fórmula I



10. apto para la formación de composiciones plastificadas con un polímero termoplástico, en especial con cloruro de polivinilo, en cuya fórmula I,

15. M es el radical de uno o más ácidos monocarboxílicos alifáticos o uno o más alcoholes monohídricos saturados de cadena lineal o ramificada con teniendo de 4 a 12 átomos de carbono,

P es el radical de uno o más dioles alifáticos saturados de cadena lineal o ramificada conteniendo de 2 a 4 átomos de carbono,

20. D es el radical de una mezcla de uno o más ácidos dicarboxílicos alifáticos conteniendo de 4 a 6 átomos de carbono y una proporción superior al 10% en moles del total de ácidos utilizado, de uno o más ácidos dicarboxílicos aromáticos conteniendo de 8 a 16 átomos de carbono,

25. L es el radical del ácido 6-hidroxi-caproico, estando cada uno de los radicales unidos entre sí por enlaces estéricos, encontrándose los radicales P, D y L distribuidos al azar en la molécula, teniendo a, b y c, cada uno, un valor superior a cero, siendo la cantidad del radi-

- cal de ácido hidroxílico del 10% en moles al 90% en moles, basado en el número total de moles de los reactivos, y eligiéndose la relación molar de los reactivos restantes de modo que el peso molecular medio del producto esté comprendido entre 500 y 1400, caracterizado porque comprende hacer reaccionar entre sí una mezcla formada por los componentes siguientes: a) del 10 al 90% en moles de épsilon-caprolactona o ácido épsilon-caproico, b) un componente hidroxílico que comprende uno o más dioles alifáticos saturados de cadena lineal o ramificada conteniendo de 2 a 4 átomos de carbono, c) un componente ácido que comprende uno o más ácidos dicarboxílicos alifáticos de 4 a 6 átomos de carbono y una proporción superior al 10% en moles del total de ácido utilizado, uno o más ácidos dicarboxílicos aromáticos conteniendo de 8 a 16 átomos de carbono y d) uno o más ácidos monocarboxílicos alifáticos conteniendo de 4 a 12 átomos de carbono, o uno o más alcoholes monohídricos saturados de cadena lineal o ramificada conteniendo de 4 a 12 átomos de carbono, de modo que los componentes hidroxílicos se utilicen en cantidades estequiométricas o hasta el 20% en exceso sobre las cantidades estequiométricas con respecto a los componentes ácidos.
- 5.
- 10.
- 15.
- 20.

2.- Un procedimiento, de conformidad con la reivindicación 1, caracterizado porque el ácido monocarboxílico se selecciona entre los que contienen de 8 a 10 átomos de carbono.

25.

3.- Un procedimiento, de conformidad con las reivindicaciones 1 a 2, caracterizado porque el ácido monocarboxílico es preferentemente ácido isooctanoico,

- 4.- Un procedimiento, de conformidad con las reivindicaciones 1 a 2, caracterizado porque el alcohol monohídrico se selecciona entre los que contienen de 8 a 11 átomos de carbono.
5. 5.- Un procedimiento, de conformidad con la reivindicación 1, 2 y 4, caracterizado porque el alcohol monohídrico es preferentemente alcohol isoocílico.
- 6.- Un procedimiento, de conformidad con las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado porque el diol es preferentemente etilenglicol.
10. 7.- Un procedimiento, de conformidad con las reivindicaciones 1 a 6, caracterizado porque el ácido o anhídrido dicarboxílico alifático es preferentemente ácido o anhídrido succínico, glutárico o adípico.
15. 8.- Un procedimiento, de conformidad con las reivindicaciones 1 a 7, caracterizado porque el ácido o anhídrido dicarboxílico aromático es también preferentemente ácido o-ftálico o anhídrido ftálico.
- 9.- Un procedimiento, de conformidad con las reivindicaciones 1 a 8, caracterizado porque en su realización la cantidad de epsilon-caprolactona o de ácido epsilon-caproico está comprendida entre 20% y 70% en moles basado en el número total de moles de los reactivos.
20. 10.- Un procedimiento para la preparación de poliésteres plastificantes.
- 25.

Según se describe y reivindica en la presente memoria descriptiva que consta de 23 hojas foliadas y escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, a 20 de agosto de 1975.

p.a.

JAIME ISERN

p. p. c.

Firmado: JOSE F. NIETO