

Int. Cl.: 208 G

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-caprolactona.

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:

101 (a) entre 10% en moles y 65% en moles de epsilon-caprolactona,

- (b) entre 45% en moles y 17,5% en moles de un compuesto de dihidroxilo alifático, o de una mezcla de dos o mas de estos compuestos, y
- (c) entre el 45% en moles y el 17,5% en moles de un ácido dicarboxílico alifático, o de una mezcla de dos o mas de dichos ácidos, o de una mezcla de uno o mas 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 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 mas grupos sustituyentes que son grupos alquílicos inferiores con 1 a 4 átomos de carbono.
- 5.
- 10.
- 15.
- 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 preferida entre el componente monofuncional y el componente di-

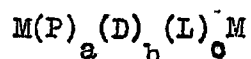
funcional está comprendida entre 5% en moles y 50% en moles. Los poliésteres así producidos resultan útiles como plastificantes para resinas de cloruro de vinilo.

- La descripción de la patente británica Nº 859.642
5. 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
10. 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 han de utilizarse como plastificantes, el peso molecular puede oscilar entre alrededor de 1500 y alrededor de 9000 y las características
15. plastificantes óptimas se obtienen con poliésteres que tienen pesos molecular comprendidos entre alrededor de 2000 y alrededor de 4000.

- Se ha descubierto, sorprendentemente, que los poliésteres modificados por caprolactona, derivados de
20. un compuesto dihidroxílico alifático y un ácido dicarboxílico alifático o mezclas de ácidos dicarboxílicos alifáticos opcionalmente con una proporción que no exceda del 10% en moles de un ácido dicarboxílico aromático y terminados con un alcohol o ácido monocarboxílico de modo que
25. el peso molecular esté comprendido entre 500 y 1400 y la relación entre el componente monofuncional y el componente difuncional esté comprendida entre 55% en moles y 220% en moles, son mas eficaces, puntos de clarificación inferiores y ofrecen mejores propiedades de baja temperatura cuando se

utilizan como plastificantes de CPV que los productos comparables descritos en las patentes británicas 1.137.882 y 859.642.

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



en la que

10. M es el radical de uno o mas ácidos monocarboxílicos alifáticos o uno o mas alcoholes monohídricos saturados de cadena lineal o ramificada conteniendo de 4 a 12 átomos de carbono,
15. P es el radical de uno o mas dioles alifáticos saturados de cadena lineal o ramificada conteniendo de 2 a 4 átomos de carbono,
20. D es el radical de uno o mas ácidos dicarboxílicos alifáticos conteniendo de 4 a 6 átomos de carbono, o el radical de uno o mas de estos ácidos con una proporción que no exceda del 10% en moles del total de ácidos utilizado, de uno o mas 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,

- de preferencia del 20% en moles, al 70% en moles y mas preferentemente del 30% en moles al 50% 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 y la relación entre el componente monofuncional y el componente difuncional, o sea entre alcohol y diol o ácido monocarboxílico y ácido dicarboxílico, esté comprendida entre 55% en moles y 220% en moles.
- 5.
- 10.

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

15. 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.

20. Cuando 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, capríco o laurico. Cuando M es el radical de un alcohol monohídrico el alcohol contiene, de preferencia, de 8 a 11 átomos de carbono.

25. El alcohol puede ser, por ejemplo, n-butanol, alcohol isobutílico, n-hexanol, alcohol isooctílico, nonanol o alcohol isodecílico. 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 y ramificada conteniendo de 7 a 9 átomos de carbono), 2-etilhexanol, alcohol isodecílico,
5. 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 "Linevol" 79, y la mezcla de alcoholes alifáticos de cadena predominantemente lineal conteniendo de 9 a 11 átomos de carbono expedida bajo la marca de "Linevol" 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

15. cadena puede interrumpirse por un átomo de oxígeno como en el dietilenglicol.

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

20. 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.

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

25. de carbono.

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.

- El presente invento proporciona también un procedimiento para la preparación de poliésteres de la
5. fórmula I que comprende hacer reaccionar una mezcla de los componentes siguientes: a) del 10 al 90% en moles de epsilon-caprolactona o el hidroxiaácido correspondiente, b) un componente hidroxílico que comprende uno o mas dioles alifáticos saturados de cadena lineal o ramificada conteniendo de 2 a 4 átomos de carbono, o) un componente acídico que comprende uno o mas ácidos dicarboxílicos alifáticos conteniendo de 4 a 6 átomos de carbono o uno o mas de estos ácidos con una proporción que no exceda del 10% en moles del total de ácido, uno o mas ácidos dicarboxílicos
10. aromáticos conteniendo de 8 a 16 átomos de carbono y d) uno o mas ácidos monocarboxílicos alifáticos conteniendo de 4 a 12 átomos de carbono, o uno o mas alcoholes monohídricos saturados de cadena lineal o ramificada conteniendo de 4 a 12 átomos de carbono. Los componentes hidroxílicos se utilizan en cantidad estequiométrica o hasta un exceso del 20% sobre la cantidad estequiométrica con respecto a los componentes acídicos. La cantidad de lactona y la relación de los reactivos restantes se eligen de modo que el peso molecular medio del producto esté comprendido entre 500 y 1400.

25. 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 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 miligramos y especialmente no superior a 5 miligramos de hidróxido potásico por gramo.

En caso deseado se puede adicionar a la mezcla reaccional un catalizador comunmente utilizado en la formación de poliésteres, por ejemplo ácidos fuertes como el ácido sulfúrico, el ácido fosfórico, el ácido p-toluensulfónico, 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 óxido 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.

5. 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
10. no migratorios: no solo poseen resistencia a la extracción y migración sino que superan el defecto mas importante de los plastificantes de este tipo debido a que pueden elaborarse fácilmente a las temperaturas comunmente utilizadas para los plastificantes monoméricos.
15. 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 mas fácil, más rápida dispersión de las mezclas y mas fácil limpieza del equipo.
- 20.

- 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, antioxidantes, rellenos, pigmentos, lubricantes, coadyuvantes de la elaboración y otros plastificantes.
- 25.

Ejemplos de estabilizadores frente al calor y la

luz son los siguientes:

- 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.

10. Los ácidos orgánicos que pueden utilizarse son:

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 octenoato estannoso.

15.

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

20.

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

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

25.

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.

Ejemplos de estos compuestos son mercaptidos dialquil-esténnicos y carboxilatos dialquil-esténnicos.

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

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

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

10. 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.

15. 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.

20. A estos materiales se les denomina co-estabilizadores e incluyen

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-isodecilo-fosfito.

25. c) Compuestos hidrofílicos alifáticos tales como pentaeritritol, neopentilglicol, sorbitol o ésteres parciales de glicerol.

d) Compuestos fenólicos tales como 2:6-di-terciobutil-

-4-metil-fenol, o 2:2-bis-(4'-hidroxi-fenil)propano.

- 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 disolventes, solas o en mezcla con los estabilizadores, utilizando disolventes apropiados que no son necesariamente estabilizadores de CPV.
- 5.

- Estos co-estabilizadores pueden utilizarse también en mezcla con lubricantes tales como ceras de polietileno, ceras de éster, ácido esteárico, estearato cálcico, estearato de plomo, rellenos tales como carbonato cálcico molturado o precipitado o caolín.
- 10.

- También pueden utilizarse con materiales que absorban los rayos ultravioleta, haciendo que el compuesto de CPV sea mas estable frente a la exposición de la luz, por ejemplo benzofenonas o benzotriazoles.
- 15.

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

20. a) Retardadores de la combustión tales como triarilfosfatos, alquil-diaril-fosfatos.
- b) Esteres de ftalato.
- c) Plastificantes de baja temperatura, tales como ésteres de adipato, sebacato y azelato.
25. d) Plastificantes de poliéster convencionales tales como poli(1:3 butilenglicol-adipato) interrumpido en los extremos por un alcohol de C<sub>8</sub> u otros miembros típicos de esta clase.
- e) Esteres arílicos de ácidos alcan-sulfónicos.
- f) Extendedores que comprenden parafinas halogenadas o

hidrocarburos aromáticos.

Los ejemplos que siguen amplian la ilustración del presente invento.

5. 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.

10. 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 alicuota del reactivo de acetilación se titulan con álcali normal. La diferencia en los títulos dá 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).

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

20. EJEMPLOS 1 a 4

25. 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. 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.

10. Luego se calentaron los reactivos hasta unos 200°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 reaccional 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 1. Los "ácidos dicarboxílicos mixtos" a que se hace referencia en las Tablas 1 y 2 es un producto que se encuentra en el comercio con la composición aproximada siguiente:

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

#### Ejemplos comparativos A a F

Estos poliésteres se prepararon de modo análogo al descrito en los ejemplos 1 a 4 pero utilizando los reaco-

tivos en las cantidades indicadas en la Tabla I. Los rendimientos y propiedades de estos poliésteres se exponen en la Tabla I.

Ejemplos comparativos G y H

5. Estos poliésteres se prepararon de modo análogo al descrito en los ejemplos 1 a 4 (excepto que en el ejemplo H se utilizó como catalizador tetra-butil-titanaro) pero utilizando los reactivos en las cantidades que se indican en la Tabla 2. Los rendimientos y propiedades se exponen en la Tabla 2.
- 10.

Ejemplos comparativos I y J

15. Estos poliésteres se prepararon de modo análogo al descrito en los ejemplos 28 y 32 respectivamente de la patente británica 859.642. El poliéster del ejemplo J se preparó acetilando 400 gramos del poliéster del ejemplo I con cuatro veces la cantidad teórica de anhídrido acético a 100°C durante un período de cuatro a cinco horas. Luego se separó bajo vacío el exceso de ácido acético y el anhídrido acético. Los rendimientos y propiedades se exponen en la Tabla 2.
- 20.

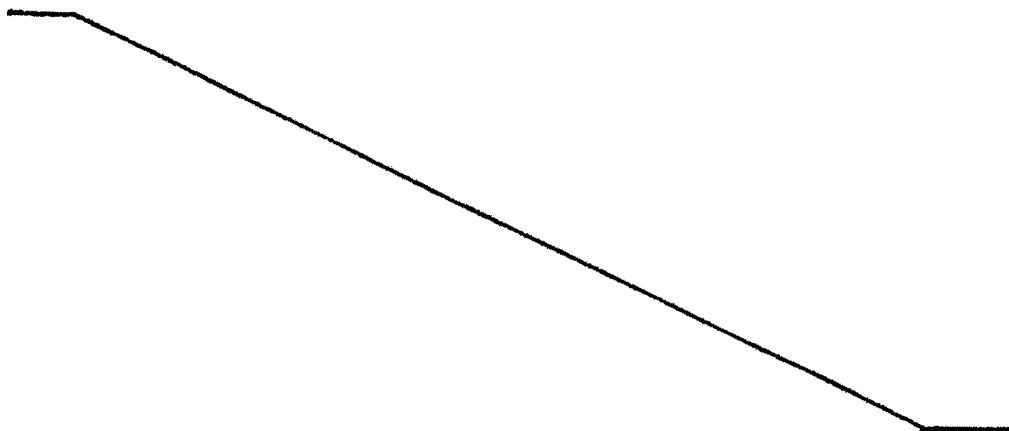


TABLA 1

Ej.	REACTIVOS (g) en poliéster		% en moles basado		Rendi- mien- to (g)	Valor ácido (mg de KOH/g)	Valor hidró- xilico (mg de KOH/g)	Visco- sidad (os a 25°C)	Peso mo- lecular (osmó- metro de pre- sión de va- por)
	Ácidos dicar- boxili- cos mix- tos	Etilen- glicol	Reactivo monofun- cional = alcohol isoocti- lico excepto donde se indique de otro modo	epsilon- caprolac- tona					
1	272 [18,4]	65,5 [9,77]	303 [21,5]	622 [50,3]	1129	2,3	9,0	351	800
2	272 [21,0]	88,0 [14,9]	185 [14,9]	534 [49,2]	933	2,2	2,0	1,010	1,051
3	272 [28,5]	94,2 [21,7]	185 [20,3]	236 [29,5]	654	1,0	16,5	444	820
A	274 [31,6]	111 [28,3]	83,2 [10,1]	217 [30,0]	530	9,5	2,0	2,500	1,325
B	272 [31,0]	123 [30,6]	70,7 [8,42]	221 [30,0]	533	1,4	12	3,981	1,300
C	274 [32,5]	122 [33,8]	35,7 [4,39]	205 [29,3]	485	5,3	1,5	16,590	2,250
D	272 [32,4]	135 [35,3]	18,2 [2,27]	211 [30,0]	534	2,0	5,2	muy ele- vada	2,150
4	137 [15,6]	125 [31,3]	ácido iso- octanoico 219 [23,4]	218 [29,8]	555	0,94	< 1,0	331,3	785
E	274 [25,3]	175 [35,6]	ácido iso- octanoico 105 [9,04]	271 [30,1]	651	1,3	8,5	352,8	1,375
F	274 [29,0]	159 [37,2]	ácido iso- octanoico 38,8 [3,86]	235 [29,9]	539	4,1	< 1,0	31,760	2,200

TABLA 2

REACTIVOS (g) [% en moles basado en poliéster]									
Ej.	Acido dicarboxílico	Diol	Alcohol o ácido monocarboxílico	Epsilon caprolactona	Rendimiento (g)	Valor ácido (mg de KOH/g)	Valor hidroxílico (mg de KOH/g)	Viscosidad (cs a 25°C)	Peso molecular (osmómetro de presión de vapor)
G	sebáico 412 [30,4]	1,6-hexandiol 278 [35,6]	ácido 2-etilhexanoico 38,3 [4,04]	225 [29,9]	817	0,53	25	SOLIDO P.F. 42°C	2250
H	sebáico 412 [33,1]	1,6-hexandiol 234 [32,6]	7-etil-2-metilundecanol-4- 58,8 [4,55]	205 [29,8]	822	inapreciable	9,0	SOLIDO P.F. 46-9°C	2410
I	adípico 365 [31,7]	etilen-glicol 179 [36,5]	—	285 [31,7]	729	0,65	38	14,260	2898 (calculado)
J	400 g de poliéster del ejemplo I acilado con 116 g de anhídrido acético (= 4 x cantidad teórica)			—	378	1,5	2,7	52,920	1750
K	di-etiloxalato 292 [33,1]	etilen-glicol 122 [32,6]	n-hexanol 28,0 [4,55]	205 [29,8]	396	201	16	80,000	—

Ejemplo comparativo K

- En un matraz de 1 litro equipado para destilación incorporando una columna Vigreux con camisa de vacío de 15 cm. se cargaron los reactivos expuestos en la Tabla 2 junto con 0,5 gramos de óxido dibutil-estánnico. Se calentó la mezcla durante 9 horas a 115<sup>o</sup>-200<sup>o</sup>C, recogiéndose como destilado 190 gramos de etanol. Después de calentarse adicionalmente durante 1 hora y cuarto hasta 163<sup>o</sup>C a una presión de 21 milímetros de mercurio se evidenció alguna descomposición (evolución de gas). Se enfrió el producto hasta la temperatura del ambiente y el rendimiento y las propiedades se exponen en la Tabla 2.
- 5.
- 10.

Ejemplos 5 a 8

- Se obtuvieron las composiciones de los ejemplos 5 a 8 incorporando 35 partes de los poliésteres de los ejemplos 1 a 4 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<sup>o</sup>C durante 15 minutos y se moldeó por compresión a 180<sup>o</sup>C durante 6 minutos. Las propiedades físicas se exponen en las Tablas 3 y 4.
- 15.
- 20.

Ejemplos comparativos L a V

- La composición de los ejemplos comparativos L a V se obtuvieron incorporando 35 partes de los poliésteres de los ejemplos comparativos A a K 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<sup>o</sup>C durante 15 minutos y se moldeó por compresión a 180<sup>o</sup>C durante 6 minutos. Las propiedades físicas se exponen en la Tabla 3 y 4.
- 25.

TABLA 3

Ej.	$\frac{(\text{N}^{\circ} \text{ Moles. Alcohol})}{(\text{N}^{\circ} \text{ Moles. Diol})} \times 100$	Peso molecular (osmómetro de presión de vapor)	Cantidad de caprolactona (% en moles)	IRHD 54 partes de plastificante por 100 partes de resina	Punto de clarificación (°C)	Temperatura de flexión en frío (°C)
5	220	800	50	77	125	-17
6	100	1.051	50	78	136	-14
7	93,5	820	30	79	136	-16
L	35,7	1.375	30	91	159	- 5.0
M	27,5	1,300	30	87	155	- 9.0
N	13,0	2,350	30	95	177	- 1.0
O	6,43	2,150	30	93	185	-
8	150 <sup>+</sup>	785	30	80	139	-15
P	35,7 <sup>+</sup>	1,375	30	86	165	- 6.0
Q	13,3 <sup>+</sup>	2,200	30	94	183	- 2.0

+ Estos son polímeros terminados con un ácido monocarboxílicos y esta relación es

$$\frac{(\text{N}^{\circ} \text{ Moles. ácido monocarboxílico})}{(\text{N}^{\circ} \text{ Moles ácido dicarboxílico})} \times 100$$

(N<sup>o</sup> Moles ácido dicarboxílico )

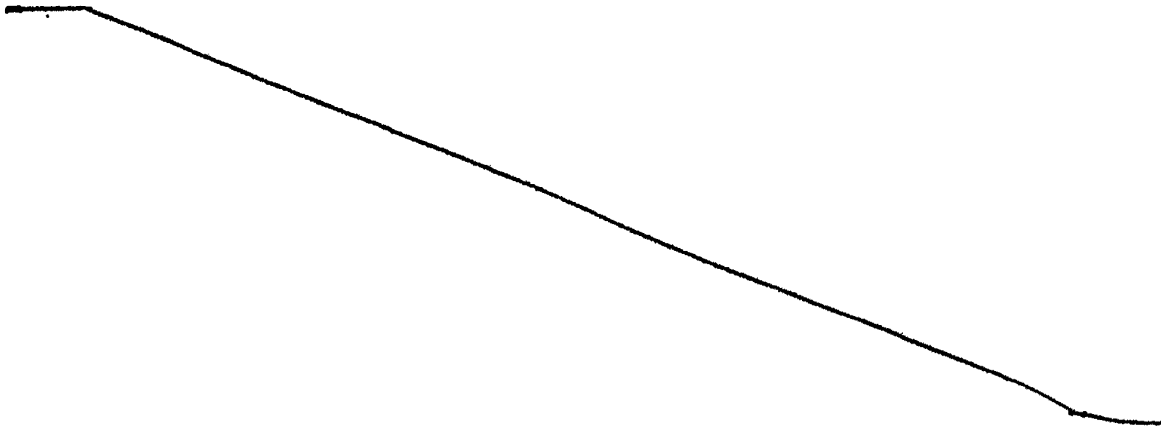


TABLA 4

Ejemplo	Peso molecular (osmómetro de presión de vapor)	Viscosidad (os a 25°C)	IRHD 54 partes de plastificante por 100 partes de resina	Punto de clarificación (°C)	Temperatura de flexión en frío (°C)
7	820	444	79	136	-16
R	2250	(SOLIDO (p.f. 42°C)	80	138	- 9.0
S	2410	(SOLIDO (p.f. 46-9°C)	81	148	-11,0
T	2898	14.260	91	177	- 6.0
U	1750	52.920	90	173	0
V	---	80.000	- NO COMPATIBLE CON CPV-		

Las propiedades físicas de las composiciones de los ejemplos 5 a 8 y los ejemplos comparativos L a V se determinaron siguiendo los métodos que se exponen a continuación:

5.
  - a) Grado internacional de dureza del caucho (IRHD) probado según BS 903 parte A7 a 23°C.
  - b) Temperatura de flexión en frío (Clash & Berg), se determinó según BS 2782 método 104B.
  - c) Punto de clarificación - La temperatura a que dejan
10. de distinguirse unas pocas partículas de CPV calentado en un exceso de plastificante y observadas con un aumento de X 100 a través de un microscopio. La prueba indica la elaborabilidad relativa de formulaciones que contiene diferentes plastificantes. En general contra menor es el punto de clarificación mas fácil resulta la elaboración de la formulación.
- 15.

La Tabla 3 demuestra que los productos del presente invento son mas efectivos (cifra de IRHD inferior), poseen puntos de clarificación inferiores y proporcionan temperaturas de flexión en frío inferiores cuando se incorporan a CPV que los productos comparables comprendidos en la patente británica 1.137.882.

La Tabla 4 ilustra las propiedades de un producto típico del presente invento comparadas con aquellas de los productos comprendidos en la patente británica 859.642.

10. El producto del presente invento es un líquido de moderada viscosidad que, por consiguiente, se manipula facilmente y se incorpora sin dificultad a la composición de CPV. Es superior con respecto a la eficacia, punto de clarificación y temperatura de flexión en frío cuando se compara

15. con los productos utilizados en los ejemplos R a V que son sólidos o de elevada viscosidad, Además, el producto del ejemplo K utilizado en el ejemplo V sufrió cierta descomposición durante su preparación y no resultó compatible

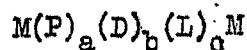
20. con el CPV.

= . =

REIVINDICACIONES

Descrito el objeto del presente invento, se declaran nuevas y de propia invención las siguientes reivindicaciones, con prioridad de la solicitud de patente inglesa nº 36885/74 del 22 de Agosto de 1974.

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



I

que constituyen agentes plastificantes en la formación de composiciones plastificadas con polímeros termoplásticos, en especial con cloruro de polivinilo, en cuya fórmula I

5. M es el radical de uno o mas ácidos monocarboxílicos alifáticos o uno o mas alcoholes monohídricos saturados de cadena lineal o ramificada conteniendo de 4 a 12 átomos de carbono,
10. P es el radical de uno o mas dioles alifáticos saturados de cadena lineal o ramificada conteniendo de 2 a 4 átomos de carbono,
15. D es el radical de uno o mas ácidos dicarboxílicos alifáticos conteniendo de 4 a 6 átomos de carbono, o el radical de uno o mas de estos ácidos con una proporción que no exceda del 10% en moles del total de ácidos utilizado, de uno o mas ácidos dicarboxílicos aromáticos conteniendo de 8 a 16 átomos de carbono,
20. 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 y la relación entre el componente monofuncional y el componente difuncional esté comprendida entre 55% en moles
- 25.

- y 220% en moles, caracterizado porque comprende hacer reaccionar una mezcla de los componentes siguientes: a) del 10 al 90% en moles de épsilon-caprolactona o el hidroxil-ácido correspondiente, b) un componente hidroxílico
5. que comprende uno o mas dioles alifáticos saturados de cadena lineal o ramificada conteniendo de 2 a 4 átomos de carbono, c) un componente ácido que comprende uno o mas ácidos dicarboxílicos alifáticos de 4 a 6 átomos de carbono o uno o mas de estos ácidos con una proporción
10. que no exceda del 10% en moles del total de ácidos, uno o mas 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 unomo mas alcoholes monohídricos saturados de cadena lineal
15. o ramificada conteniendo de 4 a 12 átomos de carbono de modo que el componente hidroxílico se utilice en cantidad estequiométrica o hasta el 20% en exceso sobre la cantidad estequiométrica con respecto al componente ácido.
20. 2.- Un procedimiento, de conformidad con la reivindicación 1, caracterizado porque preferentemente el reactivo constituyente del componente a) es epsilon-caprolactona.
- 3.- Un procedimiento, de conformidad con las reivindicaciones 1 a 2, caracterizado porque el ácido monocarboxílico participante en la reacción contiene preferentemente
25. de 8 a 10 átomos de carbono.
- 4.- Un procedimiento, de conformidad con las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado porque más especialmente el ácido monocarboxílico es ácido isooctanoico.
- 5.- Un procedimiento, de conformidad con las reivin-

dicaciones 1 a 3, caracterizado porque el alcohol monohídrico participante en la reacción contiene preferentemente de 8 a 11 átomos de carbono.

6.- Un procedimiento, de conformidad con la reivindicación 1 a 3 y 5, caracterizado porque más especialmente el alcohol monohídrico es alcohol isooctílico.

7.- Un procedimiento, de conformidad con las reivindicaciones 1 a 6, caracterizado porque especialmente el diol participante en la reacción es etilenglicol.

8.- Un procedimiento, de conformidad con las reivindicaciones 1 a 7, caracterizado porque preferentemente el ácido o anhídrido dicarboxílico alifático es ácido o anhídrido succínico, glutárico o adipico.

9.- Un procedimiento, de conformidad con las reivindicaciones 1 a 8, caracterizado porque también preferentemente el ácido o anhídrido dicarboxílico aromático es ácido o-ftálico o anhídrido ftálico.

10.- Un procedimiento para la preparación de poliésteres plastificantes.

Según se describe y reivindica en la presente memoria descriptiva que consta de 24 páginas foliadas y escritas a máquina por una sola de sus caras.

Madrid, a 21 de Agosto de 1975

P. a.

JAIME ISERN

P. P.

Firmado: JOSE F. NIETO

mpc.