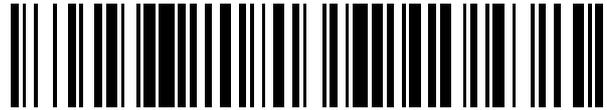


19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 817 673**

51 Int. Cl.:

**C08K 5/10** (2006.01)  
**C08K 5/11** (2006.01)  
**C08K 5/12** (2006.01)  
**C08K 5/00** (2006.01)  
**C08L 27/06** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **22.03.2017 PCT/EP2017/056786**
- 87 Fecha y número de publicación internacional: **28.09.2017 WO17162723**
- 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **22.03.2017 E 17719490 (9)**
- 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **13.05.2020 EP 3433309**

54 Título: **Composición de polímero que tiene un diéster de ácido cicloalquilalquil dicarboxílico como plastificante**

30 Prioridad:

**23.03.2016 EP 16161873**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:  
**07.04.2021**

73 Titular/es:

**BASF SE (100.0%)  
Carl-Bosch-Strasse 38  
67056 Ludwigshafen am Rhein, DE**

72 Inventor/es:

**PFEIFFER, MATTHIAS;  
BREITSCHIEDL, BORIS;  
GRIMM, AXEL;  
MORGENSTERN, HERBERT y  
KALLER, MARTIN**

74 Agente/Representante:

**CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel**

ES 2 817 673 T3

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

## DESCRIPCIÓN

Composición de polímero que tiene un diéster de ácido cicloalquilalquil dicarboxílico como plastificante

Antecedentes de la invención

5 La presente invención se refiere a una composición de polímero, que contiene un diéster de ácido cicloalquilalquil dicarboxílico como plastificante, así como masas para moldeo y plastisoles, que en cada caso contienen una composición de polímero así, y el uso de estas composiciones de polímero.

Estado de la técnica

10 Para alcanzar propiedades deseadas de procesamiento o aplicación, a una multiplicidad de plásticos se añaden los denominados plastificantes, para hacerlos más blandos, más flexibles y/o más maleables. En general, el uso de plastificantes sirve para desplazar el intervalo termoplástico de los plásticos, hacia temperaturas más bajas, para obtener las propiedades elásticas deseadas en el intervalo de menores temperatura de procesamiento y uso.

15 El cloruro de polivinilo (PVC) pertenece a los plásticos cuantitativamente más fabricados. Debido a su versátil aplicabilidad se encuentra actualmente en una multiplicidad de productos de la vida diaria. Por ello, al PVC se le atribuye una importancia económica muy grande. El PVC es originalmente un plástico duro y quebradizo a aproximadamente 80 °C, que por adición de termoestabilizantes y otros agregados es usado como PVC duro (PVC-U). Ya por adición de plastificantes adecuados se llega a PVC blando (PVC-P), que puede ser usado para muchos propósitos de aplicación para los cuales no es adecuado el PVC duro.

20 Si una sustancia es adecuada para la aplicación como plastificante para un polímero determinado, depende ampliamente de las propiedades del polímero que va a ser ablandado. Por regla general se desean plastificantes, que exhiban una elevada compatibilidad con el polímero que va a ser ablandado, impartan a éste buenas propiedades termoplásticas y posean sólo baja tendencia a la evaporación y/o exudación (elevada permanencia).

25 En el mercado es obtenible una multiplicidad de diferentes compuestos para el ablandamiento de PVC y otros plásticos. Debido a su buena compatibilidad con el PVC y sus ventajosas propiedades técnicas de aplicación, en el pasado se usaron como plastificantes los múltiples diésteres de ácido ftálico con alcoholes de diferente estructura química, como por ejemplo dietilhexilftalato (DEHP), diisonilftalato (DINP) y diisodecilftalato (DIDP). Los ftalatos de cadena corta, como por ejemplo dibutilftalato (DBP), diisobutilftalato (DIBP), bencilbutilftalato (BBP) o diisooheptilftalato (DIHP), son usados también como agente de gelificación rápida ("*fast fuser*"), por ejemplo en la fabricación de los denominados plastisoles. aparte de los ftalatos de cadena corta, para el mismo propósito pueden usarse también ésteres de ácido dibenzoico, como dipropilenglicoldibenzoato. Otra clase de plastificantes con buenas propiedades de gelificación, son por ejemplo los fenil- y cresilésteres de ácidos alquilsulfónicos, que son obtenibles bajo el nombre comercial Mesamoll®.

35 Los plastisoles son primariamente una suspensión de plásticos en polvo fino, en plastificantes líquidos. al respecto, a temperatura ambiente la velocidad de disolución del polímero en el plastificante, es muy baja. ya por calentamiento a temperaturas mayores, el polímero se disuelve de manera notable en el plastificante. al respecto, los agregados individuales aislados de plástico se hinchan y funcionan hasta dar un gel tridimensional altamente viscoso. este proceso es denominado gelificación y tiene lugar desde una cierta temperatura mínima, que es denominada temperatura de gelificación o de disolución. La etapa de la gelificación no es reversible.

40 Puesto que los plastisoles están presentes en forma líquida, estos son usados muy frecuentemente para el recubrimiento de los más diversos materiales, como por ejemplo textiles, fieltros de vidrio, etc. Al respecto, muy frecuentemente el recubrimiento es construido de varias capas.

45 En la práctica, en el procesamiento de productos de plastisol, por ello frecuentemente se procede de modo que se aplica una capa de plastisol y se gelifica directamente a continuación el plástico, en particular PVC, con el plastificante por encima de la temperatura de disolución, por consiguiente surge una capa sólida, consistente en una mezcla de partículas de plástico gelificadas, parcialmente gelificadas y no gelificadas. sobre esta capa gelificada se aplica luego la siguiente capa, y después de la aplicación de la última capa se procesa completamente la construcción total mediante calentamiento a temperaturas superiores, hasta dar el producto plástico completamente gelificado.

50 Aparte de los plastisoles pueden fabricarse también mezclas secas de plastificante y plásticos en polvo. Tales mezclas secas, en particular a base de PVC, pueden al respecto luego ser procesadas nuevamente a temperaturas elevadas, por ejemplo mediante extrusión, hasta dar un granulado o mediante procedimientos convencionales de moldeo, como moldeo por inyección, extrusión o calandrado, hasta dar el producto plástico completamente gelificado.



en la que

Z representa un grupo alquileo C<sub>2</sub>-C<sub>8</sub> ramificado o no ramificado o representa un grupo alquilenilo C<sub>2</sub>-C<sub>8</sub> ramificado o no ramificado, que contiene al menos un enlace doble, y

R<sup>1</sup> representa un radical alquilo C<sub>7</sub>-C<sub>12</sub> saturado ramificado o no ramificado, y

- 5 R<sup>2</sup> representa un radical cicloalquilo C<sub>3</sub>-C<sub>8</sub> saturado, en el que el radical cicloalquilo, independientemente uno de otro, es no sustituido o sustituido con al menos un radical alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>.

Otro objetivo de la invención son masas para moldeo, que consisten en o contienen una composición de polímero como se define en esta memoria.

- 10 Otro objetivo de la invención son plastisoles, que consisten en o contienen una composición de polímero como se define en esta memoria.

Otro objetivo de la invención es el uso de una composición de polímero como se define en esta memoria, como plastificante para polímeros termoplásticos y elastómeros.

Otro objetivo de la invención es el uso de una composición de polímero, como se define en esta memoria, en plastisoles.

- 15 Otro objetivo de la invención es el uso de una composición de polímero, como se define en esta memoria, en masas para moldeo.

Otro objetivo de la invención es el uso de una composición de polímero, como se define en esta memoria, para la fabricación de artículos moldeados y láminas.

Descripción de la invención

- 20 Las composiciones de polímero de acuerdo con la invención exhiben las siguientes ventajas:

- Las composiciones de polímero de acuerdo con la invención se distinguen por una elevada compatibilidad con los polímeros que van a ser ablandados, en particular PVC.

- 25 - Las composiciones de polímero de acuerdo con la invención poseen una elevada permanencia. Las composiciones de polímero de acuerdo con la invención muestran con ello una baja volatilidad, tanto en el procesamiento como durante el uso del producto final.

- Las composiciones de polímero de acuerdo con la invención son adecuadas de manera ventajosa, para lograr una multiplicidad de las más diversas y complejas propiedades de procesamiento y de aplicación de plásticos.

- La composición de polímero es adecuada de manera ventajosa para la fabricación de plastisoles.

- 30 - Las composiciones de polímero de acuerdo con la invención son adecuadas para el uso para la fabricación de artículos moldeados y láminas para ámbitos sensibles de aplicación, como productos de medicina, empaques de alimentos, productos para los espacios interiores, por ejemplo de habitaciones y automóviles, juguetes, artículos para el cuidado en los niños, etc.

- Para la fabricación de los compuestos presentes en las composiciones de polímero de acuerdo con la invención, pueden usarse reactivos fácilmente accesibles.

- 35 - Los procedimientos para la fabricación de los compuestos usados de acuerdo con la invención son simples y eficientes, por lo cual éstos pueden ser preparados sin problema a escala industrial.

En el marco de la presente invención, en tanto no se indique de otro modo, PVC representa cloruro de polivinilo, en el que están comprendidos los homopolímeros de cloruro de polivinilo y copolímeros de cloruro de polivinilo.

- 40 En el marco de la presente invención, se entiende por un agente de gelificación rápida o "*fast fuser*", un plastificante que, de acuerdo con DIN 53408:1967-06, exhibe una temperatura determinada de disolución inferior a 120 °C. tales agentes de gelificación rápida son usados en particular para la fabricación de plastisoles.

En el marco de la presente invención, la abreviatura phr (partes por cien de resina) usada previamente o a continuación representa partes en peso de plastificante por cien partes en peso de polímero.

- 45 En el marco de la invención, el prefijo C<sub>n</sub>-C<sub>m</sub> indica el número de átomos de carbono, que puede exhibir una molécula denominada con él o un grupo denominado con él.

5 En el marco de la presente invención la expresión "alquilo C<sub>7</sub>-C<sub>12</sub>" comprende grupos alquilo ramificados o no ramificados con 7, 8, 9, 10, 11 o 12 átomos de carbono. Entre ellos se cuentan por ejemplo n-heptilo, 1-metilhexilo, 2-metilhexilo, 1-etilpentilo, 2-etilpentilo, 1-propilbutilo, 1-etil-2-metilpropilo, n-octilo, isooctilo, 2-etilhexilo, n-nonilo, isononilo, 2-propilhexilo, n-decilo, isodecilo, 2-propilheptilo, n-undecilo, isoundecilo, n-dodecilo, isododecilo y los isómeros estructurales de ellos. en una forma de realización, los alquilo C<sub>7</sub>-C<sub>12</sub> preferidos son grupos alquilo C<sub>7</sub>-C<sub>12</sub> ramificados o no ramificados, como n-heptilo, 1-metilhexilo, 2-metilhexilo, 1-etilpentilo, 2-etilpentilo, 1-propilbutilo, 1-etil-2-metilpropilo, n-octilo, isooctilo, 2-etilhexilo, n-nonilo, isononilo, 2-propilhexilo, n-decilo, isodecilo, 2-propilheptilo, n-undecilo, isoundecilo, n-dodecilo, isododecilo y similares.

10 En el marco de la presente invención, la expresión "alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>" comprende grupos alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub> de cadena recta y ramificada, por ejemplo metilo, etilo, propilo, butilo, pentilo, hexilo, heptilo, octilo, nonilo y decilo y los isómeros estructurales de ellos.

En el marco de la presente invención, la expresión "cicloalquilo C<sub>3</sub>-C<sub>8</sub>" comprende hidrocarburos cíclicos saturados con 3, 4, 5, 6, 7 o 8 átomos de carbono. Entre ellos se cuentan ciclopropilo, ciclobutilo, ciclopentilo, ciclohexilo, cicloheptilo y ciclooctilo.

15 En una forma de realización, son cicloalquilo C<sub>3</sub>-C<sub>8</sub> preferidos cicloalquilo C<sub>5</sub>-C<sub>7</sub>, como ciclopentilo, ciclohexilo y cicloheptilo.

Los grupos cicloalquilo pueden ser sustituidos o no sustituidos.

20 Los grupos cicloalquilo sustituidos pueden, en función de tamaño de su anillo, exhibir uno o varios, por ejemplo 1, 2, 3, 4 o 5, sustituyentes alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>. Al respecto, los grupos alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub> son elegidos en cada caso, independientemente uno de otro, de entre grupos alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub> de cadena recta y ramificada, por ejemplo etilo, metilo, n-propilo, isopropilo, n-butilo, isobutilo, sec-butilo, tert-butilo, n-pentilo, n-hexilo, n-heptilo, n-octilo, n-nonilo, n-decilo y los isómeros estructurales de ellos.

25 Son ejemplos de grupos cicloalquilo C<sub>5</sub>-C<sub>7</sub> sustituidos 2-metilciclopentilo, 3-metilciclopentilo, 2-metilciclohexilo, 3-metilciclohexilo, 4-metilciclohexilo, 2-metilcicloheptilo, 3-metilcicloheptilo, 4-metilcicloheptilo, 2-etilciclopentilo, 3-etilciclopentilo, 2-etilciclohexilo, 3-etilciclohexilo, 4-etilciclohexilo, 2-etilcicloheptilo, 3-etilcicloheptilo, 4-etilcicloheptilo. Se prefieren 2-metilciclopentilo, 2-metilciclohexilo, y 2-metilcicloheptilo.

30 En el marco de la presente invención, la expresión "grupo alquileo C<sub>2</sub>-C<sub>8</sub> ramificado o no ramificado" comprende grupos hidrocarburo no ramificados o ramificados, divalentes con 2, 3, 4, 5, 6, 7 o 8 átomos de carbono. Entre ellos se cuentan por ejemplo 1,2-etileno, 1,2-propileno, 1,3-propileno, 1,3-butileno, 1,4-butileno, 2-metil-1,3-propileno, 1,1-dimetil-1,2-etileno, 1,4-pentileno, 1,5-pentileno, 2-metil-1,4-butileno, 2,2-dimetil-1,3-propileno, 1,6-hexileno, 2-metil-1,5-pentileno, 3-metil-1,5-pentileno, 2,3-dimetil-1,4-butileno, 1,7-heptileno, 2-metil-1,6-hexileno, 3-metil-1,6-hexileno, 2-etil-1,5-pentileno, 3-etil-1,5-pentileno, 2,3-dimetil-1,5-pentileno, 2,4-dimetil-1,5-pentileno, 1,8-octileno, 2-metil-1,7-heptileno, 3-metil-1,7-heptileno, 4-metil-1,7-heptileno, 2-etil-1,6-hexileno, 3-etil-1,6-hexileno, 2,3-dimetil-1,6-hexileno, 2,4-dimetil-1,6-hexileno y similares.

35 En una forma de realización, los grupos alquileo C<sub>2</sub>-C<sub>8</sub> preferidos son grupos alquileo C<sub>3</sub>-C<sub>8</sub>.

40 En el marco de la presente invención, la expresión "grupo alquilenilo C<sub>2</sub>-C<sub>8</sub> ramificado o no ramificado" comprende grupos hidrocarburo ramificados o no ramificados, divalentes con 2, 3, 4, 5, 6, 7 o 8 átomos de carbono, en los que la cadena principal comprende al menos un enlace doble. Entre ellos se cuentan por ejemplo etenileno, propenileno, 1-metil-etenileno, 1-butenileno, 2-butenileno, 1-metilpropenileno, 2-metilpropenileno, 1-pentenileno, 2-pentenileno, 1-metil-1-butenileno, 1-metil-2-butenileno, 1-hexenileno, 2-hexenileno, 3-hexenileno, 1-metil-1-pentenileno, 1-metil-2-pentenileno, 1-metil-3-pentenileno, 1,4-dimetil-1-butenileno, 1,4-dimetil-2-butenileno y similares.

En una forma de realización, los grupos alquilenilo C<sub>2</sub>-C<sub>8</sub> preferidos son grupos alquilenilo C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub> con un enlace doble.

45 Los enlaces dobles en los grupos alquilenilo pueden, independientemente uno de otro, estar presentes en la configuración E o -Z o como mezcla de ambas configuraciones.

50 En los grupos alquileo y alquilenilo con una o varias ramificaciones, el átomo de carbono en el punto de ramificación o los átomos de carbono en los respectivos puntos de ramificación, pueden exhibir independientemente uno de otro, una configuración R- o S o ambas configuraciones en las mismas o diferentes fracciones.

Componentes B1, B2 y B3

El componente B) comprende los componentes B1) y dado el caso B2) y dado el caso B3).

Con ello, el componente de plastificante B) comprende

B1) uno o varios compuesto(s) de la fórmula (I)

y dado el caso

5 B2) uno o varios compuesto(s) de la fórmula (II.a)

y dado el caso

B3) uno o varios compuesto(s) de la fórmula (II.b),

en los que los compuestos de las fórmulas (I), (II.a) y (II.b) son como se define en esta memoria.

En los compuestos de las fórmulas (I), (II.a) y (II.b), de acuerdo con la invención

10 Z representa un grupo alquileo C<sub>2</sub>-C<sub>8</sub> ramificado o no ramificado o representa un grupo alquilenilo C<sub>2</sub>-C<sub>8</sub>, ramificado o no ramificado que contiene al menos un enlace doble,

R<sup>1</sup> representa un radical alquilo C<sub>7</sub>-C<sub>12</sub>, saturado, no ramificado o ramificado y

R<sup>2</sup> representa un grupo cicloalquilo C<sub>3</sub>-C<sub>8</sub> saturado, en el que el radical, cicloalquilo, independientemente uno de otro, es no sustituido o está sustituido con al menos un radical alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>.

15 Preferiblemente Z representa un grupo alquileo C<sub>2</sub>-C<sub>8</sub> ramificado o no ramificado, preferiblemente representa un grupo alquileo C<sub>3</sub>-C<sub>8</sub> ramificado o no ramificado. Al respecto, en cada caso se prefieren grupos no ramificados.

De modo particular preferiblemente Z representa 1,3-propileno, 1,4-butileno, 1,5-pentileno, 1,6-hexileno, 1,7-heptileno o 1,8-octileno. En particular se prefiere 1,4-butileno.

20 Preferiblemente R<sup>1</sup> representa n-octilo, n-nonilo, isononilo, 2-etilhexilo, isodecilo, 2-propilheptilo, n-undecilo o isoundecilo. En particular se prefieren 2-etilhexilo, isononilo o 2-propilheptilo, en especial 2-etilhexilo o isononilo.

Preferiblemente R<sup>2</sup> representa un grupo cicloalquilo C<sub>5</sub>-C<sub>7</sub> saturado, en el que el radical cicloalquilo, independientemente uno de otro, están no sustituido o sustituido con al menos un radical alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>.

25 De modo particular preferiblemente R<sup>2</sup> representa ciclopentilo, ciclohexilo, cicloheptilo, 2-metilciclopentilo, 2-metilciclohexilo o 2-metilcicloheptilo, en particular preferiblemente representa ciclopentilo, ciclohexilo, cicloheptilo o 2-metilciclohexilo, en especial representa ciclohexilo o 2-metilciclohexilo.

En una primera forma de realización, la composición de polímero contiene como plastificantes exclusivamente compuestos de la fórmula (I).

30 En una segunda forma de realización, la composición de polímero contiene como plastificantes compuestos de las fórmulas (I) (II.a) y/o (II.b). Preferiblemente la composición contiene como plastificantes compuestos de las fórmulas (I) (II.a) y (II.b).

En una forma preferida de realización, el componente de plastificante B) comprende

B1) uno o varios compuesto(s) de la fórmula (I)

B2) uno o varios compuesto(s) de la fórmula (II.a) y

B3) uno o varios compuesto(s) de la fórmula (II.b),

35 en los que los compuestos de las fórmulas (I), (II.a) y (II.b) son como se define en esta memoria.

En los compuestos de las fórmulas (I) (II.a) y (II.b), los grupos Z, R<sup>1</sup> y R<sup>2</sup> son en cada caso iguales o diferentes uno de otro. Preferiblemente los grupos Z son iguales. De modo particular, preferiblemente los grupos Z, R<sup>2</sup> son en cada caso iguales. En particular, preferiblemente los grupos Z, R<sup>1</sup> y R<sup>2</sup> son en cada caso iguales.

40 En una forma de realización, la composición de polímero contiene exactamente un compuesto de la fórmula (I), exactamente un compuesto de la fórmula (II.a) y exactamente un compuesto de la fórmula (II.b). Al respecto, los grupos Z, R<sup>1</sup> y R<sup>2</sup> pueden ser en cada caso iguales o diferentes uno de otro. Preferiblemente, los grupos Z son iguales. De modo particular preferiblemente, los grupos Z, R<sup>2</sup> son en cada caso iguales. En particular preferiblemente, los grupos Z, R<sup>1</sup> y R<sup>2</sup> son en cada caso iguales.

Mediante ajuste de las fracciones de los compuestos de las fórmulas (I), (II.a) y (II.b) en la composición de polímero, pueden adaptarse las propiedades del plastificante al propósito de aplicación correspondiente.

5 En tanto la composición de polímero contenga, adicionalmente a el al menos un compuesto de la fórmula (I), al menos un compuesto de las fórmulas (II.a) y/o (II.b), preferiblemente el contenido de compuestos de la fórmula general (I) en la composición de polímero es de 10 a 75 % en peso, de modo particular preferiblemente 20 a 65 % en peso y en particular 30 a 60 % en peso, referido a la cantidad total de los compuestos de las fórmulas (I), (II.a) y (II.b) en la composición de polímero.

10 En tanto la composición de polímero contenga, adicionalmente a el al menos un compuesto de la fórmula (I), al menos un compuesto de las fórmulas (II.a) o (II.b), preferiblemente el contenido de los compuestos de las fórmulas generales (II.a) y (II.b) en la composición de polímero es de 25 a 90 % en peso, de modo particular preferiblemente 35 a 80 % en peso y en particular 40 a 70 % en peso, referido a la cantidad total de los compuestos de las fórmulas (I), (II.a) y (II.b) de la composición de polímero.

15 En tanto la composición de polímero contenga, adicionalmente a el al menos un compuesto de la fórmula (I), al menos un compuesto de las fórmulas (II.a) o (II.b), la relación en peso entre los compuestos de la fórmula (I) y compuestos de las fórmulas (II.a) y (II.b) está preferiblemente en el intervalo de 10:90 a 75:25, de modo particular preferiblemente en el intervalo de 20:80 a 65:35 y en particular en el intervalo de 30:70 a 60:40.

Componente C)

20 Para el uso en ámbitos especiales de aplicación, dado el caso puede ser de ayuda, añadir a las composiciones de polímero de acuerdo con la invención otros plastificantes diferentes del componente B, es decir de los compuestos de las fórmulas (I), (II.a) y (II.b). Por esta razón, la composición de polímero de acuerdo con la invención contiene dado el caso un componente C) de plastificante, que contiene uno o varios otros plastificantes, que son elegidos de entre

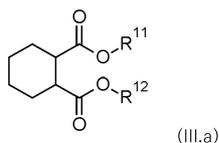
C1) dialquilésteres de ácido 1,2-ciclohexanodicarboxílico,

25 C2) dialquilésteres de ácido ftálico y

C3) dialquilésteres de ácido tereftálico.

A continuación se mencionan compuestos C1), C2), y C3) adecuados.

Los diésteres de ácido 1,2-ciclohexanodicarboxílico adecuados, son compuestos de la fórmula general (III.a),



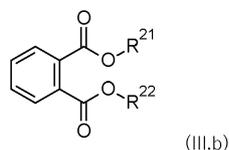
30 en la que R<sup>11</sup> y R<sup>12</sup> son elegidos, independientemente uno de otro, de entre radicales alquilo C<sub>7</sub>-C<sub>12</sub> ramificados y no ramificados.

Preferiblemente, en los compuestos de la fórmula (III.a) los radicales R<sup>11</sup> y R<sup>12</sup> representan, independientemente uno de otro, n-octilo, n-nonilo, isononilo, 2-etilhexilo, isodecilo, 2-propilheptilo, n-undecilo o isoundecilo.

35 De modo particular preferiblemente, en los compuestos de la fórmula (III.a) los radicales R<sup>11</sup> y R<sup>12</sup> son iguales. En particular preferiblemente en los compuestos de la fórmula (III.a) los radicales R<sup>11</sup> y R<sup>12</sup> representan ambos 2-etilhexilo, representan ambos isononilo o representan ambos 2-propilheptilo.

Un compuesto de la fórmula (III.a) especialmente preferido es di-(isononil)-1,2-ciclohexandicarboxilato.

Los diésteres adecuados de ácido ftálico son compuestos de la fórmula general (III.b),



40 en la que R<sup>21</sup> y R<sup>22</sup> son elegidos, independientemente uno de otro, de entre radicales alquilo C<sub>9</sub>-C<sub>12</sub> ramificados y

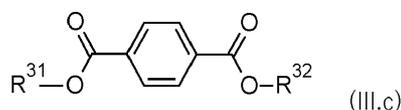
no ramificados.

Preferiblemente, en los compuestos de la fórmula general (III.b), los radicales  $R^{21}$  y  $R^{22}$  representan, independientemente uno de otro, n-nonilo, isononilo, n-decilo, isodecilo, 2-propilheptilo, 2-propil-4-metilhexilo, 2-propil-5-metilhexilo, 2-isopropil-heptilo, 2-isopropil-4-metilhexilo, 2-isopropil-5-metilhexilo, 2-propil-4,4-dimetilpentilo, n-undecilo, isoundecilo, n-dodecilo o isododecilo, de modo particular preferiblemente representan 2-propilheptilo, 2-propil-4-metilhexilo, 2-propil-5-metilhexilo, 2-isopropil-heptilo, 2-isopropil-4-metilhexilo, 2-isopropil-5-metilhexilo o 2-propil-4,4-dimetilpentilo, y en particular representan 2-propilheptilo.

De modo particular preferiblemente en los compuestos de la fórmula (III.b), los radicales  $R^{21}$  y  $R^{22}$  son iguales. En particular preferiblemente en los compuestos de la fórmula (III.b) los radicales  $R^{21}$  y  $R^{22}$  ambos representan 2-propilheptilo, ambos representan 2-propil-4-metilhexilo, ambos representan 2-propil-5-metilhexilo, ambos representan 2-isopropil-heptilo, ambos representan 2-isopropil-4-metilhexilo, ambos representan 2-isopropil-5-metilhexilo o ambos representan 2-propil-4,4-dimetilpentilo.

Un compuesto preferido especial de la fórmula (III.b) es di-(2-propilheptil)-ftalato.

Diésteres adecuados de ácido tereftálico son compuestos de la fórmula general (III.c),



en la que  $R^{31}$  y  $R^{32}$  son elegidos, independientemente uno de otro, de entre radicales alquilo  $C_4$ - $C_{12}$  ramificados y no ramificados.

Preferiblemente en los compuestos de la fórmula (III.c), los radicales  $R^{31}$  y  $R^{32}$  representan, independientemente uno de otro, alquilo  $C_7$ - $C_{12}$ , en particular representan n-heptilo, n-octilo, n-nonilo, isononilo, 2-etilhexilo, isodecilo, 2-propilheptilo, n-undecilo o isoundecilo.

De modo particular preferiblemente en los compuestos de la fórmula (III.c), los radicales  $R^{31}$  y  $R^{32}$  representan ambos alquilo  $C_7$ - $C_{12}$ . En particular preferiblemente en los compuestos de la fórmula (III.c) los radicales  $R^{31}$  y  $R^{32}$  representan ambos 2-etilhexilo, representan ambos isononilo o representan ambos 2-propilheptilo.

Un compuesto especialmente preferido de la fórmula (III.c) es di-(2-etilhexil)-tereftalato.

En una forma de realización, la composición de polímero no contiene componente C) de plastificante. Con ello, no contiene plastificante, que sea elegido de entre diésteres de ácido 1,2-ciclohexanodicarboxílico, diésteres de ácido ftálico y diésteres de ácido tereftálico.

En otra forma de realización, la composición de polímero contiene un componente C) de plastificante, que contiene uno o varios plastificantes, que son elegidos de entre diésteres de ácido 1,2-ciclohexanodicarboxílico, diésteres de ácido ftálico y diésteres de ácido tereftálico.

En tanto la composición de polímero contenga un componente C) de plastificante, el contenido del componente C) de plastificante en la composición de polímero es preferiblemente de 1 a 90 % en peso, de modo particular preferiblemente 10 a 80 % en peso y en particular 20 a 70 % en peso, referido a la cantidad total de los componentes B) y C) en la composición de polímero.

En una forma de realización, el componente de plastificante C) contiene una mezcla de diésteres de ácido 1,2-ciclohexanodicarboxílico, diésteres de ácido ftálico y diésteres de ácido tereftálico.

En otra forma de realización, el componente C) de plastificante contienen exclusivamente diésteres de ácido 1,2-ciclohexanodicarboxílico, en particular los compuestos preferidos mencionados anteriormente de la fórmula (III.a).

En otra forma de realización, el componente C) de plastificante contienen exclusivamente diésteres de ácido ftálico, en particular los compuestos preferidos mencionados anteriormente de la fórmula (III.b).

En otra forma de realización, el componente C) de plastificante contiene exclusivamente diésteres de ácido tereftálico, en particular los compuestos mencionados anteriormente de la fórmula (III.c).

Otros plastificantes

Mediante el ajuste de las fracciones de los componentes de plastificante, pueden alinearse las propiedades del plastificante al correspondiente propósito de aplicación. Esto puede ser logrado mediante ensayos rutinarios.

Para el uso en ámbitos especiales de aplicación, puede ser de ayuda dado el caso añadir a las composiciones de polímero de acuerdo con la invención otros plastificantes diferentes de los componentes B) y C) de plastificante. Por esta razón, la composición de polímero de acuerdo con la invención puede contener dado el caso al menos otro plastificante D) diferente de los componentes B) y C) de plastificante.

5 El plastificante del componente D) adicional diferente de los compuestos (I), (II.a) y (II.b) es elegido de entre

- alquilalquilésteres de ácido ftálico,
- trialquilésteres de ácido trimelítico,
- alquilésteres de ácido benzoico,
- ésteres de ácido dibenzoico con glicoles,

10 - ésteres de ácido hidroxibenzoico,

- ésteres de ácidos monocarboxílicos saturados,
- ésteres de ácidos monocarboxílicos insaturados,
- ésteres de ácidos hidroximonocarboxílicos,
- ésteres de ácidos hidroxidicarboxílicos saturados,

15 - ésteres de ácido alquilsulfónico,

- ésteres de glicerina,
- ésteres de isosorbida,
- ésteres de ácido fosfórico,
- diésteres de ácido cítrico y triésteres de ácido cítrico,

20 - derivados de alquilpirrolidona,

- ésteres de ácido 2,5-furanodicarboxílico,
- ésteres de ácido 2,5-tetrahidrofuranodicarboxílico,
- aceites vegetales epoxidados y monoalquilésteres de ácidos grasos epoxidados,
- dialquilésteres de ácido 1,3-ciclohexanodicarboxílico,

25 - dialquilésteres de ácido 1,4-ciclohexanodicarboxílico,

- poliésteres de ácidos policarboxílicos alifáticos y/o aromáticos con alcoholes al menos divalentes,
- otros plastificantes.

Un alquilalquiléster adecuado de ácido ftálico es por ejemplo bencilbutilftalato.

30 Los trialquilésteres adecuados de ácido trimelítico exhiben en el grupo alquilo preferiblemente, independientemente uno de otro, en cada caso 4 a 13 átomos de C, en particular 7 a 11 átomos de C.

Los alquilésteres adecuados de ácido benzoico exhiben en los grupos alquilo preferiblemente, independientemente uno de otro, en cada caso 7 a 13 átomos de C, en particular 9 a 13 átomos de C. Los alquilésteres adecuados de ácido benzoico son por ejemplo isononilbenzoato, isodecilbenzoato o 2-propilheptilbenzoato.

Son ésteres adecuados de ácido dibenzoico con glicoles dietilenglicoldibenzoato y dibutilenglicoldibenzoato.

35 Son ésteres adecuados de ácidos monocarboxílicos saturados por ejemplo ésteres de ácido acético, ácido butírico y ácido valeriánico.

Son ésteres adecuados de ácidos hidroximonocarboxílicos saturados por ejemplo ésteres de ácido láctico.

Son ésteres adecuados de ácidos dicarboxílicos por ejemplo ésteres del ácido azelaico y ácido sebácico.

Son ésteres adecuados de ácidos hidroxidicarboxílicos por ejemplo ésteres de ácido tartrónico.

Los ésteres adecuados de ácidos alquilsulfónicos exhiben preferiblemente un radical alquilo con 8 a 22 átomos de C. Entre ellos se cuentan por ejemplo los fenil- o cresilésteres del ácido pentadecilsulfónico.

5 Los ésteres adecuados de isosorbida son diésteres de isosorbida, que están esterificados preferiblemente con ácidos carboxílicos C<sub>8</sub>-C<sub>13</sub>.

son ésteres adecuados de ácido fosfórico tri-2-etilhexilfosfato, trioctilfosfato, trifenilfosfato, isodecildifenilfosfato, bis-(2-etilhexil)fenil-fosfato y 2-etilhexildifenilfosfato.

10 En diésteres adecuados de ácido cítrico y triésteres adecuados de ácido cítrico, el grupo OH puede estar presente en forma libre o carboxilada o acetilada. Preferiblemente el grupo OH está acilado. Los radicales alquilo de los triésteres acetilados de ácido cítrico exhiben preferiblemente, independientemente uno de otro, 4 a 8 átomos de C, en particular 4 a 6 átomos de C.

Son adecuados los derivados de alquilpirrolidona con radicales alquilo de 4 a 18 átomos de C.

Los dialquilésteres adecuados de ácido 2,5-furanodicarboxílico exhiben en las cadenas alquilo, independientemente uno de otro, en cada caso 7 a 13 átomos de C, preferiblemente 8 a 12 átomos de C.

15 Los dialquilésteres adecuados de ácido 2,5-tetrahidrofuranodicarboxílico exhiben en las cadenas alquilo, independientemente uno de otro, en cada caso 7 a 13 átomos de C, preferiblemente 8 a 12 átomos de C.

Un aceite vegetal epoxidado adecuado es por ejemplo aceite epoxidado de soja, obtenible por ejemplo de la compañía Galata-Chemicals, Lampertheim, Alemania.

20 Los monoalquilésteres adecuados de ácidos grasos epoxidados son obtenibles por ejemplo bajo el nombre comercial reFlex<sup>MR</sup> de la compañía PolyOne, EEUU.

Los dialquilésteres adecuados de ácido 1,3-ciclohexanodicarboxílico y de ácido 1,4-ciclohexanodicarboxílico exhiben preferiblemente, independientemente uno de otro, grupos alquilo con 4 a 12 átomos de C.

25 Los poliésteres de ácidos policarboxílicos alifáticos y aromáticos son preferiblemente poliésteres del ácido adípico con alcoholes polivalentes, en particular dialquilenglicolpoliadipato con 2 a 6 átomos de carbono en el radical alquileo.

En todos los casos mencionados anteriormente, los grupos alquilo pueden ser en cada caso lineales o ramificados y en cada caso pueden ser iguales o diferentes uno de otro. Se hace referencia a las realizaciones hechas en general al principio a grupos alquilo adecuados y preferidos.

30 En tanto la composición de polímero contenga un componente D) de plastificante, preferiblemente los componentes D) de plastificante en la composición de acuerdo con la invención de polímero están en 0 a 50 % en peso, preferiblemente 0 a 40 % en peso, de modo particular preferiblemente 0 a 30 % en peso y en particular 0 a 25 % en peso, referido a la cantidad total de los componentes B, D) y dado el caso C) en la composición de polímero.

35 En caso que esté presente otro plastificante D), entonces preferiblemente está en una concentración de al menos 0,01 % en peso, preferiblemente al menos 0,1 % en peso, en particular al menos 1 % en peso, referido a la cantidad total de los componentes B, D) y dado el caso C) en la composición de polímero.

En una forma preferida de realización, la composición de acuerdo con la invención de polímero no contiene otros plastificantes diferentes de los componentes B) y C) de plastificante.

Relaciones de cantidades

40 De acuerdo con la invención, la composición de polímero contiene el componente B1) de plastificante. Dado el caso, la composición de polímero contiene adicionalmente los componentes B2), B3), C) y D) de plastificante.

Preferiblemente la composición de polímero contiene

0,5 a 99 % en peso	del componente B1),
1 a 90 % en peso	del componente B2) y B3),
0 a 90 % en peso	del componente C),

0 a 50 % en peso del componente D),

referido a la cantidad total de los componentes B1) y dado el caso B2), B3), C) y D).

Más preferiblemente, la composición de polímero contiene

0,5 a 99 % en peso del componente B1),

1 a 90 % en peso de los componentes B2) y B3),

1 a 90 % en peso del componente C),

0 a 50 % en peso del componente D),

5 referido a la cantidad total de los componentes B1) y dado el caso B2), B3), C) y D).

Aún más preferiblemente, la composición de polímero contiene

2 a 80 % en peso del componente B1),

2,5 a 80 % en peso de los componentes B2) y B3),

10 a 80 % en peso del componente C),

0 a 40 % en peso del componente D),

referido a la cantidad total de los componentes B1) y dado el caso B2), B3), C) y D).

10 En la composición de polímero, el contenido total de los componentes B1) y dado el caso B2), B3), C) y D) es por regla general de 0,5 a 300 phr (partes por cien de resina = partes en peso por cien partes en peso de polímero), preferiblemente 0,5 a 130 phr, de modo particular preferiblemente 1 a 100 phr.

Componente A) de polímero

15 En una primera forma de realización de la composición de polímero, el componente A) contiene uno o más polímeros elegidos de entre homo- y copolímeros de PVC, con la condición de que la composición de polímero contenga de 50 a 100 % en peso, referido al contenido total de polímeros de composición de polímero, de al menos un polímero que es elegido de entre homo- y copolímeros de PVC.

20 Los homopolímeros de cloruro de polivinilo (PVC) son obtenidos mediante homopolimerización de cloruro de vinilo. El PVC usado de acuerdo con la invención puede ser preparado por ejemplo mediante polimerización en suspensión, polimerización en microsuspensión, polimerización en emulsión o polimerización en masa. La preparación de homopolímeros de PVC mediante polimerización de cloruro de vinilo, así como la preparación y composición de PVC ablandado son descritas por ejemplo en "Becker/Braun, Kunststoff-Handbuch, volumen 2/1: Polyvinylchlorid", 2ª edición, editorial Carl Hanser, Múnich.

25 Los copolímeros de cloruro de polivinilo (PVC) están constituidos por cloruro de vinilo y otros comonómeros diferentes de él. Por regla general, la fracción de vinilo es de al menos 20 % en peso, preferiblemente al menos 50 % en peso y de modo particular preferiblemente al menos 80 % en peso, referida al peso total de los monómeros. En principio, los copolímeros de PVC pueden ser preparados de manera similar a los homopolímeros de PVC.

30 Son comonómeros adecuados por ejemplo monómeros con un enlace C-C doble, como por ejemplo etileno o propileno, 1,3-butadieno, 2-cloro-1,3-butadieno, vinilalcohol y sus alquil C<sub>2</sub>-C<sub>10</sub> ésteres, cloruro de vinilo, cloruro de vinilideno, fluoruro de vinilideno, tetrafluoretileno, glicidilacrilato, glicidilmetacrilato, acrilatos y metacrilatos con componentes de alcohol de alcoholes C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub> ramificados y no ramificados, compuestos vinilaromáticos como por ejemplo estireno, acrilonitrilo, metacrilonitrilo, ácidos mono- y dicarboxílicos con insaturación α,β-etilénica, y anhídrido maleico.

Otro monómero usual es por ejemplo vinilacetato. Un copolímero corriente de PVC es por ejemplo polivinil

cloruroacetato (PVCA), un copolímero de cloruro de vinilo y acetato de vinilo.

El experto conoce otros procedimientos corrientes de preparación para homo- y copolímeros de PVC, así como comonomeros posibles para copolímeros de PVC.

5 En primera variante, el componente A) de plastificante contiene exclusivamente componente(s) de polímero, que son elegido(s) de entre homo- y copolímeros de PVC.

En otra variante, el componente A) de plastificante puede contener uno o varios otros componente(s) de polímero elegido(s) de entre polímeros termoplásticos y elastómeros, así como mezclas de ellos. Los polímeros termoplásticos y elastómeros preferidos son los mencionados en esta memoria.

10 Preferiblemente la fracción de componente(s) de polímero, que son elegidos de entre homo- y copolímeros de PVC es mayor a 20 % en peso, de modo particular preferiblemente mayor a 50 % en peso, en particular mayor a 80 % en peso, referido a la cantidad total de los componentes A) de plastificante.

Preferiblemente los polímeros termoplásticos son elegidos de entre

- Homo- o copolímeros, que contienen en forma de polímero al menos un monómero, que es elegido de entre monómeros con un enlace C-C- doble,

15 - Homo- y copolímero de vinilacetales,

- polivinilésteres,

- policarbonatos (PC),

- poliésteres,

- poliéteres,

20 - polietercetonas,

- poliuretanos termoplásticos (TPU),

- polisulfuros,

- polisulfonas,

- polietersulfonas,

25 - alquilésteres de celulosa,

así como copolímeros y mezclas de ellos.

30 Son monómeros adecuados con un enlace C-C doble por ejemplo etileno, propileno, 1,3-butadieno, 2-cloro-1,3-butadieno, vinilalcohol y sus alquil C<sub>2</sub>-C<sub>10</sub> ésteres, cloruro de vinilo, cloruro de vinilideno, fluoruro de vinilideno, tetrafluoretileno, glicidilacrilato, glicidilmetacrilato, acrilatos y metacrilatos con componentes de alcohol de alcoholes C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub> ramificados y no ramificados, compuestos vinilaromáticos como por ejemplo estireno, acrilonitrilo, metacrilonitrilo, ácidos mono- y dicarboxílicos con insaturación  $\alpha,\beta$ -etilénica, y anhídrido maleico.

35 Los homo- o copolímeros, que contienen en forma polimerizada al menos un monómero que es elegido de entre monómeros con un enlace C-C doble, son por ejemplo homo- y copolímeros de polietileno (PE), polipropileno (PP), polibutadieno, polivinilalcohol (PVAL), polivinilacetato (PVA), cloruro de polivinilo (PVC), poliacrilatos con radicales alcohol iguales o diferentes, del grupo de los alcoholes C<sub>4</sub>-C<sub>8</sub>, poliestireno (PS), poliacrilonitrilo, y copolímeros de ellos, así como

40 polimetilmetacrilato (PMMA), copolímeros de metilmetacrilato-butilacrilato, copolímeros de acrilonitrilo-butadieno-estireno (ABS), copolímeros de etileno-propileno, copolímeros de dieno de etileno-propileno (EPDM), copolímeros de estireno-acrilonitrilo (SAN), acrilonitrilo-estireno-acrilato (ASA), copolímeros de estireno-butadieno-metilmetacrilato (SBMMA), copolímeros de estireno-anhídrido maleico, copolímeros de estireno-ácido metacrílico (SMA).

Son homo- y copolímeros de vinilacetales por ejemplo polivinilformal (PVFO), polivinilacetaldehído y polivinilbutiral (PVB).

Son policarbonatos (PC) por ejemplo polímeros de ácido carbónico y dihidroxicompuestos alifáticos o aromáticos.

Son poliésteres por ejemplo polialquilentereftalatos, polihidroxicanoatos (FA), polibutilensuccinatos (PBS), polibutilensuccinatoadipatos (PBSA), policaprolactona (PCL), ácido polihidroxitúterico (PHB), ácido polihidroxicvaleriano (PHV) y ácido poliláctico (PLA).

Son poliéteres por ejemplo polioximetileno (POM), polifenilenoéter, polietilenglicol y polipropilenglicol.

5 Son poliétercetonas por ejemplo poliarilétercetonas.

Son alquilésteres de celulosa por ejemplo etilcelulosa (EC), acetato de celulosa (CA), propionato de celulosa (CP) o acetato/butirato de celulosa (CAB).

Preferiblemente los elastómeros son elegidos de entre caucho natural (NR) o caucho fabricado por la ruta sintética, o mezclas de ellos.

10 Los cauchos preferidos fabricados por la ruta sintética son por ejemplo

- caucho de poliisopreno (IR),

- caucho de estireno-butadieno (SBR),

- caucho de butadieno (BR),

- caucho de nitrilo-butadieno (NBR),

15 - caucho de cloropreno (CR).

Más preferidos son los cauchos o mezclas de caucho, que se dejan vulcanizar con azufre.

Masas para moldeo

Otro objetivo de la invención son masas para moldeo, consistentes en una o que contienen una composición de polímero como se define en esta memoria.

20 Las masas para moldeo pueden contener adicionalmente al menos otro polímero. El otro polímero puede ser un polímero termoplástico o un elastómero o una mezcla de ellos. En una forma preferida de realización, el polímero presente en las masas para moldeo es un polímero termoplástico.

Usualmente, el contenido total de plastificante en los componentes B), y en caso de estar presentes C) y D), en las masas para moldeo es de 0,5 a 300 phr (partes por cien de resina = partes en peso por cien partes en peso de polímero), preferiblemente es de 0,5 a 130 phr, de modo particular preferiblemente es de 1 a 100 phr.

25 En una forma preferida de realización, las masas para moldeo consisten esencialmente en homo- y copolímeros de PVC. Estas son denominadas usualmente también como masas de PVC para moldeo.

Esencialmente significa, en el marco de la presente invención, que al menos 20 % en peso, referido al peso total de polímero en la composición, consiste en homo- y copolímeros de PVC. Esencialmente significa preferiblemente al menos 50 % en peso, más preferiblemente al menos 80 % en peso, más preferiblemente al menos 90 % en peso, más preferiblemente al menos 95 % en peso y más preferiblemente al menos 98 % en peso, referido al peso total de polímero en la composición.

30 Más preferiblemente, esencialmente significa que el contenido de homo- y copolímeros de PVC en la composición está en el intervalo de 20 a 95 % en peso, preferiblemente en 30 a 90 % en peso y más preferiblemente en 40 a 85 % en peso, referido a la cantidad total de la composición.

35 Una realización especial son las masas para moldeo, que como único componente de polímero contienen homo- y copolímeros de PVC.

El valor K que caracteriza la masa molar del PVC y es determinado de acuerdo con DIN EN ISO 1628-2 (noviembre de 1999) está, para el PVC ablandado de acuerdo con la invención, usualmente entre 57 y 90, preferiblemente entre 61 y 85, en particular entre 64 y 80.

40 En tanto las masas para moldeo contengan homo- y copolímeros de PVC, el contenido total de los componentes B) y, en caso de estar presentes C) y D), en las masas para moldeo es de 1 a 300 phr, preferiblemente de 5 a 150 phr, de modo particular preferiblemente de 10 a 130 phr y en particular 15 a 120 phr.

45 En otra forma preferida de realización, el polímero presente en las masas para moldeo es un elastómero. Los elastómeros preferidos son los mencionados en esta memoria.

5 En tanto las masas para moldeo de homo- y copolímeros de PVC contengan diferentes elastómeros, el contenido de elastómero en las masas de acuerdo con la invención para moldeo es de 20 a 95 % en peso, preferiblemente de 45 a 90 % en peso y en particular es de 50 a 85 % en peso, referido al peso total de la composición. En el marco de la invención, las masas para moldeo, que contienen al menos un elastómero, pueden contener, adicionalmente a los componentes precedentes, otros aditivos adecuados. Por ejemplo pueden estar presentes materiales de relleno de refuerzo, como negro de humo o dióxido de silicio, otros materiales de relleno, un donador de metileno, como hexametilentetramina (HMT), un aceptador de metileno, como resinas de fenol modificadas con cardanol (de marañón), un agente de vulcanización o de entrecruzamiento, un acelerador de vulcanización o de entrecruzamiento, activadores, diferentes tipos de aceite, agentes protectores contra el envejecimiento y otros aditivos diferentes, que son mezclados por ejemplo en masas para llantas y otras masas de caucho.

10 En tanto la masa para moldeo contenga caucho, el contenido total de componentes B), dado el caso C) y dado el caso D) en la masa para moldeo es de 1 a 60 phr, preferiblemente 1 a 40 phr, de modo particular preferiblemente 2 a 30 phr.

Aditivos para masas para moldeo

15 En el marco de la invención, las masas para moldeo pueden contener otros aditivos adecuados. Por ejemplo pueden estar presentes estabilizantes, lubricantes, materiales de relleno, pigmentos, agentes ignífugos, estabilizantes contra la luz, agentes propelentes, agentes poliméricos auxiliares de procesamiento, mejoradores de la resistencia al impacto, aclaradores ópticos, antiestáticos o bioestabilizantes.

20 A continuación se describen en detalle algunos aditivos adecuados. Sin embargo, los ejemplos citados no representan ninguna limitación para las masas para moldeo de acuerdo con la invención, sino que sirven solamente como aclaración. Todos los datos del contenido están en datos de % en peso, referidos a la totalidad de las masas para moldeo.

25 Como estabilizantes entran en consideración todos los estabilizantes comunes de PVC en forma sólida y líquida, por ejemplo estabilizantes comunes de Ca/Zn, -Ba/Zn, -Pb o -Sn así como también silicatos en capas de unión ácida, como hidrotalcita.

Las masas para moldeo de acuerdo con la invención pueden exhibir un contenido de estabilizantes de 0,05 a 7 %, preferiblemente 0,1 a 5 %, de modo particular preferiblemente de 0,2 a 4 % y en particular de 0,5 a 3 %.

Los lubricantes impiden la adherencia entre los plásticos que van a ser procesados, y las superficies metálicas, y sirven para contrarrestar las fuerzas de fricción en la mezcla, plastificación y moldeo.

30 Como lubricantes, las masas para moldeo de acuerdo con la invención pueden contener todos los lubricantes comunes para el procesamiento de plásticos. Entran en consideración por ejemplo hidrocarburos, como aceites, parafinas y ceras de PE, alcoholes grasos con 6 a 20 átomos de carbono, cetonas, ácidos carboxílicos, como ácidos grasos y ácido montánico, cera oxidada de PE, sales metálicas de ácidos carboxílicos, amidas de ácidos carboxílicos así como ésteres de ácidos carboxílicos, por ejemplo con los alcoholes etanol, alcoholes grasos, glicerina, etanodiol, pentaeritritol y ácidos carboxílicos de cadena larga, como componente ácido.

35 Las masas para moldeo de acuerdo con la invención pueden exhibir un contenido de lubricante de 0,01 a 10 %, preferiblemente 0,05 a 5 %, de modo particular preferiblemente de 0,1 a 3 % y en particular de 0,2 a 2 %.

Los materiales de relleno influyen de manera positiva sobre todo en la resistencia a la presión, la tracción y la flexión, así como la dureza y resistencia a la deformación de PVC ablandados.

40 En el marco de la invención, las masas para moldeo pueden contener también materiales de relleno, como por ejemplo negro de humo y otros materiales inorgánicos de relleno, como carbonatos de calcio naturales, por ejemplo tiza, piedra caliza y mármol, carbonatos de calcio sintéticos, dolomita, silicatos, ácido silícico, arena, tierra de diatomáceas, silicatos de aluminio, como caolín, mica y feldespato. Preferiblemente, como materiales de relleno se usan carbonatos de calcio, tiza, dolomita, caolín, silicatos, talco o negro de humo.

45 Las masas para moldeo de acuerdo con la invención pueden exhibir un contenido de materiales de relleno de 0,01 a 80 %, preferiblemente 0,1 a 60 %, de modo particular preferiblemente de 0,5 a 50 % y en particular de 1 a 40 %.

Las masas para moldeo de acuerdo con la invención pueden contener también pigmentos, para ajustar el producto obtenido a diferentes posibilidades de uso.

50 En el marco de la presente invención pueden usarse tanto pigmentos inorgánicos, como también pigmentos orgánicos. Como pigmentos inorgánicos pueden usarse por ejemplo pigmentos de cobalto, por ejemplo  $\text{CoO/Al}_2\text{O}_3$ , y pigmentos de cromo, por ejemplo  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ . Como pigmentos orgánicos entran en consideración por ejemplo

pigmentos monoazo, pigmentos azo condensados, pigmentos de azometina, pigmentos de antraquinona, quinacridona, pigmentos de ftalocianina, pigmentos de dioxazina y pigmentos de dicetopirrolpirrol.

Las masas de acuerdo con la invención para moldeo pueden exhibir un contenido de pigmentos de 0,01 a 10 %, preferiblemente 0,05 a 5 %, de modo particular preferiblemente de 0,1 a 3 % y en particular de 0,5 a 2 %.

- 5 Para reducir la inflamabilidad y disminuir la generación de humo en la combustión, las masas de acuerdo con la invención para moldeo pueden contener también agentes ignífugos.

Como agentes ignífugos pueden usarse por ejemplo trióxido de antimonio, ésteres de fosfato, cloroparafina, hidróxido de aluminio o compuestos de boro.

- 10 Las masas de acuerdo con la invención para moldeo pueden exhibir un contenido de agentes ignífugos de 0,01 a 10 %, preferiblemente 0,1 a 8 %, de modo particular preferiblemente de 0,2 a 5 % y en particular de 0,5 a 2 %.

Para proteger los artículos fabricados a partir de las masas de acuerdo con la invención para moldeo, contra un deterioro en su zona superficial causado por la influencia de la luz, las masas para moldeo pueden contener también estabilizantes contra la luz como por ejemplo sustancias que absorben UV.

- 15 Como estabilizantes contra la luz pueden usarse en el marco de la presente invención por ejemplo hidroxibenzofenonas, hidroxifenilbenzotriazoles, cianoacrilatos o los denominados "estabilizantes contra la luz de amina impedida" (HALS), como los derivados de 2,2,6,6-tetrametilpiperidina.

Las masas de acuerdo con la invención para moldeo pueden exhibir un contenido de estabilizantes contra la luz, por ejemplo sustancias que absorben UV, de 0,01 a 7 %, preferiblemente 0,1 a 5 %, de modo particular preferiblemente de 0,2 a 4 % y en particular de 0,5 a 3 %.

- 20 Plásticos

Otro objetivo de la invención son plásticos, que consisten en o contienen una composición de polímero como se define en esta memoria.

- 25 En el marco de esta invención, los plásticos son una suspensión de polímeros en polvo en la composición de polímero de acuerdo con la invención. Los polímeros adecuados son los polímeros mencionados anteriormente, en particular polímeros termoplásticos. Sobre los polímeros adecuados y preferidos, en esta memoria se hace referencia en toda su extensión a los mencionados bajo masas para moldeo.

Los plásticos están presentes usualmente en forma líquida. Bajo determinadas condiciones, la gelificación de plásticos es irreversible.

- 30 En una forma preferida de realización, los plásticos consisten esencialmente en homo- y copolímeros de PVC. Estos son denominados también usualmente como plásticos de PVC.

- 35 En el marco de la presente invención, esencialmente significa que al menos 20 % en peso, referido a la cantidad total de polímero en la composición, consiste en homo- y copolímeros de PVC. Esencialmente significa preferiblemente al menos 50 % en peso, más preferiblemente al menos 80 % en peso, más preferiblemente al menos 90 % en peso, más preferiblemente al menos 95 % en peso y más preferiblemente al menos 98 % en peso, referido a la cantidad total de polímero en la composición.

Una realización especial son los plásticos, que contienen PVC como único componente de polímero.

Usualmente, el contenido total de los componentes B), dado el caso C) y dado el caso D) en los plásticos es de 5 a 300 phr, preferiblemente 30 a 200 phr.

- 40 Usualmente, los plásticos son colocados en el molde del producto final a temperatura ambiente mediante diferentes procedimientos, como aplicación con brocha, serigrafía, fundición, como el procedimiento de fundición en platillo o de rociado por rotación, procedimientos de inmersión, procedimientos de atomización y similares. A continuación, mediante calentamiento ocurre la gelificación, en la cual después del enfriamiento se obtiene un producto homogéneo más o menos flexible.

Usos y aplicaciones

- 45 Las composiciones de polímero, masas para moldeo y plásticos de acuerdo con la invención son usados preferiblemente para la fabricación de artículos moldeados y láminas.

- Las composiciones de polímero, masas para moldeo y plastisoles de acuerdo con la invención son usados por ejemplo para carcasas de aparatos eléctricos, como por ejemplo aparatos de cocina y carcasas de computador, herramientas, aparatos, tuberías de conducción, cables, mangueras, como por ejemplo mangueras plásticas, mangueras para agua y para irrigación, mangueras de elastómeros para la industria o mangueras para la química, envoltura para alambre, perfiles de ventanas, componentes para la construcción de vehículos, como por ejemplo componentes de carrocería, equipamiento para espacios interiores de vehículos a motor, amortiguadores de vibración para motores, llantas, muebles, como por ejemplo sillas, mesas o estanterías, espuma para tapicería y colchones, lonas, como por ejemplo lonas para camiones o toldos, sellos, láminas de unión, como láminas para vidrio de seguridad laminado, en particular para paneles de automotores y ventanas, cuero artificial, recipientes para empaques, papeles de colgadura en espuma o no en espuma, láminas de cinta adhesiva y recubrimientos.
- Aparte de ello, las composiciones de polímero, masas para moldeo y plastisoles de acuerdo con la invención son adecuados para la fabricación de artículos moldeados y láminas, que entran en contacto directo con humanos o alimentos.
- Al respecto, se trata predominantemente de productos de medicina, productos de higiene, empaques para alimentos, productos para los espacios interiores, juguetes y artículos para el cuidado de los niños, productos para el deporte y tiempo libre, vestuario, fibras para tejidos y similares.
- Las composiciones de polímero, masas para moldeo y plastisoles de acuerdo con la invención son usados por ejemplo para productos de medicina como por ejemplo en mangueras para la alimentación enteral o hemodiálisis, mangueras para respiración, mangueras para drenaje, mangueras para infusión, bolsas para infusión, bolsas para sangre, catéteres, tubos traqueales, jeringas desechables, guantes y máscaras para respiración.
- Las composiciones de polímero, masas para moldeo y plastisoles de acuerdo con la invención son usados por ejemplo para láminas como por ejemplo lonas, como lonas para camiones, lonas para techo, geomembranas, techos para estadios o toldos, sellamientos, láminas autoadhesivas, láminas para tapar, láminas para encogimiento, coberturas para pisos para los ámbitos exteriores, coberturas para mesas, láminas para cinta autoadhesiva, recubrimientos, láminas para estanques para natación, láminas para lagos ornamentales y cuero artificial.
- Las composiciones de polímero, masas para moldeo y plastisoles de acuerdo con la invención son usados por ejemplo para empaques de alimentos como por ejemplo láminas para almacenamiento de alimentos, mangueras para alimentos, mangueras para agua potable, recipientes para el almacenamiento o para congelación de alimentos, sellamientos para tapas, capuchones, tapas Corona o corchos artificiales para vino.
- Las composiciones de polímero, masas para moldeo y plastisoles de acuerdo con la invención son usados por ejemplo para productos para los espacios interiores como por ejemplo coberturas para pisos que pueden estar construidas de manera homogénea o de varias capas, consistentes en por lo menos una capa de espuma, como por ejemplo coberturas para pisos, pisos deportivos o azulejos de vinilo de lujo (LVT), cuero artificial, coberturas para paredes o papeles de colgadura en espuma o no en espuma en edificios, y revestimientos o coberturas de consolas en automóviles.
- Las composiciones de polímero, masas para moldeo y plastisoles de acuerdo con la invención son usados por ejemplo para productos para bebés y niños, artículos para el cuidado de niños y juguetes como por ejemplo muñecas, juguetes inflables, balones, figuras de juguete, plastilina, medias antideslizantes, ayudas de flotación, fundas para carritos, estereras para cambio, botellas de agua caliente, aros para la dentición o frascos.
- Las composiciones de polímero, masas para moldeo y plastisoles de acuerdo con la invención son usados por ejemplo en productos para deporte y tiempo libre como por ejemplo balones para gimnasia, estereras para ejercicio, cojines para asiento, vibradores, balones y rodillos para masaje, zapatos, suelas de zapatos, balones, colchones de aire, anteojos de seguridad, guantes y frascos para bebidas.
- Las composiciones de polímero, masas para moldeo y plastisoles de acuerdo con la invención son usados por ejemplo para vestuario como por ejemplo ropa de látex, ropa de protección, chaquetas para la lluvia o botas de caucho.
- Aparte de ello, las composiciones de polímero, masas para moldeo y plastisoles de acuerdo con la invención son adecuados para la fabricación de cuerpos huecos sin uniones, guantes y para la aplicación en el ámbito textil y para recubrimientos textiles.
- Aparte de ello, las composiciones de polímero, masas para moldeo y plastisoles de acuerdo con la invención, en particular plastisoles de PVC, son adecuados para la producción de cuero artificial, protección del chasis de automotores contra la corrosión, sellamientos sin unión, recubrimientos del lado posterior de alfombras, recubrimientos pesados, cintas transportadoras, revestimientos por inmersión y artículos fabricados por medio del procedimiento de inmersión, juguetes, modelos anatómicos para entrenamiento, recubrimientos para pisos,

recubrimientos para paredes, textiles recubiertos, lonas, carpas, recubrimientos de cintas, membranas para techos, sellamientos para cierres, máscaras para respirar y guantes.

El cuero artificial es por ejemplo cuero artificial para la construcción de automotores o bolsos.

Los juguetes son por ejemplo muñecas, balones o animales de juguete.

- 5 Los textiles son por ejemplo ropa de látex, vestuario protector o ropa contra la lluvia como chaquetas para la lluvia.

Otro objetivo de la invención es el uso de una composición de polímero como la de esta memoria, como agente auxiliar y/o en agentes auxiliares, elegido de entre: agentes auxiliares para el calandrado, agentes auxiliares de reología, composiciones con actividad de superficie, lubricantes, agentes para detener las reacciones químicas, agentes desensibilizantes, productos farmacéuticos, plastificantes en adhesivos o materiales para el sellado, modificadores de impacto y agentes de ajuste.

- 10

Las composiciones con actividad de superficie son por ejemplo ayudas de flujo, auxiliares de formación de película, antiespumantes, supresores de espuma, agentes humectantes, agentes de coalescencia y emulsificantes.

Los lubricantes son por ejemplo aceites lubricantes, grasas lubricantes y pastas lubricantes.

Fabricación de los compuestos de las fórmulas (I), (II.a) y (II.b)

- 15 Usualmente, los compuestos de las fórmulas generales (I), (II.a) y (II.b) son fabricados mediante esterificación o mediante transesterificación.

Esterificación

La preparación de los compuestos de las fórmulas (I), (II.a) y (II.b) puede ocurrir mediante esterificación de los correspondientes ácidos dicarboxílicos alifáticos con los correspondientes alcoholes alifáticos, de acuerdo con procedimientos conocidos por los expertos. Entre ellos se cuenta la reacción de al menos un componente de alcohol, elegido de entre los alcoholes  $R^1-OH$  o  $R^2-OH$ , con un ácido dicarboxílico de la fórmula general  $HO-C(=O)-Z-C(=O)-OH$  o un derivado adecuado de él. Son derivados adecuados por ejemplo los halogenuros de ácido y anhídridos de ácido. Un halogenuro de ácido preferido es el cloruro de ácido. Como catalizadores de esterificación pueden usarse los catalizadores usuales para ello, por ejemplo ácidos minerales, como ácido sulfúrico y ácido fosfórico, ácidos sulfónicos orgánicos, como ácido metanosulfónico y ácido p-toluenosulfónico, catalizadores anfóteros, en particular compuestos de titanio, de estaño (IV) o de zirconio, como tetraalcoxítitanio, por ejemplo tetrabutoxititanio, y óxido de estaño (IV). El agua que surge en la reacción puede ser eliminada mediante medidas corrientes, por ejemplo por destilación. El documento WO 02/38531 describe un procedimiento para la preparación de ésteres de ácidos carboxílicos polibásicos, en el cual a) en una zona de reacción, se calienta hasta ebullición una mezcla que consiste esencialmente en el componente ácido o un anhídrido del mismo y el componente de alcohol, en presencia de un catalizador de esterificación, b) los vapores que contienen alcohol y agua son separados mediante rectificación en una fracción rica en alcohol y una fracción rica en agua, c) se retorna a la zona de reacción la fracción rica en alcohol y se conduce fuera del procedimiento la fracción rica en agua. El procedimiento descrito en el documento WO 02/38531 así como los catalizadores allí divulgados, son adecuados así mismo para la esterificación.

- 30

- 35

El catalizador de esterificación es usado en una cantidad eficaz, que está usualmente en el intervalo de 0,05 a 10 % en peso, preferiblemente 0,1 a 5 % en peso, referida a la suma del componente de ácido (o anhídrido) y componente de alcohol.

- 40 Por ejemplo en los documentos US 6,310,235, US 5,324,853, DE 2612355 (Derwent Abstract Nr. DW 77-72638 Y) o DE-A 1945359 (Derwent Abstract Nr. DW 73-27151 U) se describen otros procedimientos adecuados para la preparación de los compuestos de las fórmulas (I), (II.a) y (II.b), mediante esterificación. Se hace referencia en toda extensión a los documentos mencionados.

Por regla general, la esterificación de los ácidos dicarboxílicos  $HO-C(=O)-Z-C(=O)-OH$  ocurre en presencia de los componentes de alcohol  $R^1-OH$  o  $R^2-OH$  descritos anteriormente, mediante un ácido orgánico o ácido mineral, en particular ácido sulfúrico concentrado. Al respecto, el componente de alcohol es usado de manera ventajosa en una cantidad que es al menos el doble de la cantidad estequiométrica, referida a la cantidad de ácidos dicarboxílicos  $HO-C(=O)-Z-C(=O)-OH$  o un derivado adecuado de ellos, en la mezcla de reacción.

- 45

La esterificación puede ocurrir por regla general a presión ambiente o presión reducida o presión elevada. Preferiblemente la esterificación es ejecutada a presión ambiente o presión reducida.

- 50 La esterificación puede ser ejecutada en ausencia de un solvente añadido o en presencia de un solvente orgánico.

En caso que la esterificación sea ejecutada en presencia de un solvente, al respecto preferiblemente se trata de un solvente orgánico inerte bajo las condiciones de reacción. A ellos pertenecen por ejemplo hidrocarburos alifáticos, hidrocarburos alifáticos halogenados, hidrocarburos aromáticos y aromáticos sustituidos o éteres. Preferiblemente el solvente es elegido de entre pentano, hexano, heptano, ligroina, éter de petróleo, ciclohexano, diclorometano, trichlorometano, tetrachlorometano, benceno, tolueno, xileno, clorobenceno, diclorobencenos, dibutiléter, THF, dioxano y mezclas de ellos.

La esterificación es ejecutada usualmente en un intervalo de temperatura de 50 a 250 °C. Si el catalizador de esterificación es elegido de entre ácidos orgánicos o ácidos minerales, usualmente la esterificación es ejecutada en un intervalo de temperatura de 50 a 160 °C. Si el catalizador de esterificación es elegido de entre catalizadores anfóteros, usualmente la esterificación es ejecutada en un intervalo de temperatura de 100 a 250 °C.

La esterificación puede ocurrir en ausencia o en presencia de un gas inerte. Por regla general se entiende por gas inerte, un gas que bajo las condiciones dadas de reacción no reacciona con los reactivos, materias primas, solventes o productos formados, que hacen parte de la reacción.

#### Transesterificación

La preparación de los compuestos de las fórmulas (I), (II.a) y (II.b) puede ocurrir mediante transesterificación de ésteres, que son diferentes de los ésteres de las fórmulas (I), (II.a) y (II.b), con los correspondientes alcoholes alifáticos, de acuerdo con procedimientos conocidos por los expertos. Entre ellos se cuenta la reacción de los dialquil (C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub>) ésteres de los ácidos dicarboxílicos HO-C(=O)-Z-C(=O)-OH con al menos un alcohol R<sup>1</sup>-OH o R<sup>2</sup>-OH o mezclas de ellos, en presencia de un catalizador adecuado de transesterificación.

Como catalizadores de transesterificación entran en consideración los catalizadores usados comúnmente de modo usual para reacciones de transesterificación, que son usados usualmente también en reacciones de esterificación. Entre ellos se cuentan por ejemplo ácidos minerales, como ácido sulfúrico y ácido fosfórico; ácidos sulfónicos orgánicos, como ácido metanosulfónico y ácido p-toluenosulfónico o catalizadores metálicos especiales del grupo de los catalizadores de estaño (IV), por ejemplo dialquil estaño dicarboxilatos como dibutil estaño diacetato, trialquil estaño alcóxidos, compuestos de monoalquil estaño como dióxido de monobutil estaño, sales de estaño como acetato de estaño u óxido de estaño; del grupo de los catalizadores de titanio, titanatos y quelatos de titanio monoméricos y poliméricos como tetraetilortotitanato, tetrapropilortotitanato, tetrabutylortotitanato, trietanolaminotitanato; del grupo de los catalizadores de zirconio, zirconatos y quelatos de zirconio como tetrapropilzirconato, tetrabutylzirconato, trietanolaminzirconato; así como catalizadores de litio como sales de litio, alcóxidos de litio; o acetilacetato de aluminio (III), de cromo (III), de hierro (III), de cobalto (II), de níquel (II) y de zinc (II).

La cantidad de catalizador de transesterificación usado está en 0,05 a 5 % en peso, preferiblemente en 0,1 a 1 % en peso. Preferiblemente se calienta la mezcla de reacción hasta el punto de ebullición de la mezcla de reacción, de modo que la temperatura de reacción está, dependiendo de los reactivos, entre 20 °C y 200 °C.

La transesterificación puede ocurrir a presión ambiente o presión reducida o elevada. Preferiblemente la transesterificación es ejecutada a una presión en el intervalo de 0,001 a 200 bar, de modo particular preferiblemente en el intervalo de 0,01 a 5 bar. El alcohol de bajo punto de ebullición que se escinde en la transesterificación es separado por destilación preferiblemente de modo continuo, con el propósito de desplazar el equilibrio de la reacción de transesterificación. La columna de destilación requerida para ello está por regla general conectada directamente con el reactor de transesterificación, preferiblemente está instalada directamente en éste. En el caso del uso de varios reactores de transesterificación conectados en serie, cada uno de estos reactores puede estar equipado con una columna de destilación o puede, preferiblemente desde el último recipiente de la cascada de reactores de transesterificación, retornar la mezcla evaporada de alcohol mediante una o varias tuberías de recolección, a una columna de destilación. El alcohol de alto punto de ebullición recuperado en esta destilación es retornado preferiblemente de nuevo a la transesterificación.

En el caso del uso de un catalizador anfótero, su separación es exitosa en general mediante hidrólisis y subsiguiente separación del óxido metálico formado, por ejemplo mediante filtración. Preferiblemente se hidroliza el catalizador después de ocurrida la reacción, por medio de lavado con agua y se separa por filtración el óxido metálico precipitado. En caso de desearse, puede someterse el filtrado a un procesamiento adicional para el aislamiento y/o purificación del producto. Preferiblemente, el producto es separado por destilación.

La transesterificación de los dialquil (C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub>) ésteres de los ácidos dicarboxílicos HO-C(=O)-Z-C(=O)-OH con al menos un alcohol R<sup>1</sup>-OH o R<sup>2</sup>-OH o mezclas de ellos ocurre preferiblemente en presencia de al menos un alcoholato de titanio (IV). Los alcoholatos de titanio (IV) preferidos son tetrapropoxititanio, tetrabutoxititanio o mezclas de ellos. Preferiblemente el componente de alcohol es usado en al menos el doble de la cantidad estequiométrica, referida al di-(alquil C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub>) éster usado.

La transesterificación puede ser ejecutada en ausencia o en presencia de un solvente orgánico añadido. Preferiblemente la transesterificación es ejecutada en presencia de un solvente orgánico inerte. Son solventes orgánicos adecuados los mencionados previamente para la esterificación. Entre ellos se cuentan en especial tolueno y THF.

- 5 La temperatura para la transesterificación está preferiblemente en un intervalo de 50 a 200 °C.

La transesterificación puede ocurrir en ausencia o en presencia de un gas inerte. Por regla general se entiende por un gas inerte, el que bajo las condiciones dadas de reacción no presenta reacciones con las materias primas, reactivos o solventes partícipes de reacción o los productos que surgen. Preferiblemente la transesterificación es realizada sin añadir un gas inerte.

- 10 Los ácidos dicarboxílicos alifáticos y alcoholes alifáticos usados para la preparación de los compuestos de las fórmulas (I), (II.a) y (II.b) pueden ser adquiridos comercialmente o ser preparados de acuerdo con rutas de síntesis conocidas en la literatura.

Michael Tuttle Musser en "Cyclohexanol and Cyclohexanone" en "Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry" (2011) (DOI: 10.1002/14356007.a08\_217.pub2) divulga rutas de síntesis técnica para la obtención de ciclohexanol a gran escala. El ciclohexanol puede ser obtenido básicamente mediante la ruta de la hidrogenación de fenol en fase gaseosa o mediante una oxidación catalizada de ciclohexano con ayuda de catalizadores de metales de transición en fase líquida, mediante oxígeno del aire. El ciclohexanol puede ser obtenido de manera selectiva y con elevados rendimientos usando ácido bórico en fase líquida y con oxidación así mismo con ayuda de oxígeno del aire. Este último procedimiento ignora la etapa intermedia de un éster de ácido peroxobórico del ciclohexanol. Además, se realiza a gran escala técnica así mismo un proceso, partiendo de benceno. Al respecto, el benceno es hidrogenado en etapas y se separa ciclohexeno de los componentes secundarios, como benceno y ciclohexano que no reaccionaron. A continuación, en una etapa catalizada reacciona ciclohexeno de manera muy selectiva y en grandes rendimientos (hasta 95 % sobre todas las etapas) hasta ciclohexanol.

Michael Tuttle Musser, en "Adipic Acid" en "Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry" (2000) (DOI: 10.1002/14356007.a01\_269) divulga rutas técnicas de síntesis para la obtención a escala industrial de ácido adípico. Actualmente la totalidad de la demanda mundial de ácido adípico es cubierta escasamente mediante la ruta de oxidación de ciclohexanol o ciclohexanona o una mezcla de ellos con ayuda de ácido nítrico.

#### Alcanoles

30 En el marco del presente documento se entiende respecto a los alcanoles denominados en lo sucesivo bajo el concepto "isoalcohol", una mezcla de isómeros estructurales, en tanto no se indique de otro modo.

#### Heptanol

Los heptanoles usados para la preparación de los compuestos de éster pueden ser de cadena recta o ramificada o consistir en mezclas de heptanoles de cadena recta y ramificada. Preferiblemente se usan mezclas de heptanoles ramificados, también denominados como isoheptanol, que son preparados mediante la hidroformilación de propeno dimérico catalizada por rodio o preferiblemente cobalto, obtenible por ejemplo de acuerdo con el procedimiento de Dimersol®, y subsiguiente hidrogenación de los isoheptanales obtenidos hasta dar una mezcla de isoheptanol. De manera correspondiente a su preparación, la mezcla de isoheptanol así obtenida consiste en varios isómeros. Esencialmente los heptanoles de cadena recta pueden ser obtenidos mediante la hidroformilación de 1-hexeno catalizada con rodio o preferiblemente cobalto y subsiguiente hidrogenación del n-heptanal obtenido, hasta dar n-heptanol. La hidroformilación de 1-hexeno o propeno dimérico puede ocurrir de acuerdo con procedimientos de por sí conocidos: en la hidroformilación con catalizadores de rodio disueltos de manera homogénea en el medio de reacción, pueden usarse como catalizador tanto carbonilos de rodio que no están en forma de complejo, que se forman in situ bajo las condiciones de la reacción de hidroformilación en la mezcla de reacción de hidroformilación, bajo efecto de gas de síntesis por ejemplo a partir de sales de rodio, como también compuestos complejos de carbonil-rodio, en particular complejos con fosfinas orgánicas, como trifenilfosfina, u organofosfitos, preferiblemente bifosfitos que forman quelatos, como se describen por ejemplo en el documento US-A 5288918. En la hidroformilación de estas olefinas catalizada con cobalto se usan en general compuestos de carbonil-cobalto solubles de manera homogénea en el medio de reacción, que se forman in situ a partir de sales de cobalto bajo las condiciones de la reacción de hidroformilación, bajo acción de gas de síntesis. Si la hidroformilación catalizada por cobalto es conducida en presencia de triaril- o triarilfosfinas, como productos de hidroformilación se forman directamente los heptanoles deseados, de manera que no se requiere más ninguna otra hidrogenación de la función aldehído.

Para la hidroformilación de 1-hexeno o las mezclas de isómeros de hexeno catalizada con cobalto son adecuados por ejemplo los procedimientos establecidos a escala industrial ilustrados en Falbe, New Syntheses with Carbon

Monoxide, Springer, Berlín, 1980 en las páginas 162 - 168, como el procedimiento de Ruhrchemie, el procedimiento de BASF, el procedimiento de Kuhlmann o el procedimiento de Shell. Mientras los procedimientos de Ruhrchemie, BASF y Kuhlmann trabajan con compuestos de carbonil-cobalto no modificados con ligando como catalizadores, y al respecto obtienen mezclas de hexanal, el procedimiento de Shell (DE-A 1593368) usa como catalizador compuestos de carbonil-cobalto modificados con ligando de fosfina o de fosfito, que debido a su actividad de hidrogenación adicionalmente elevada conducen directamente a las mezclas de hexanol. En los documentos DE-A 2139630, DE-A 2244373, DE-A 2404855 y WO 01014297 se describen detalladamente modificaciones ventajosas para la realización de la hidroformilación con complejos de carbonilo-cobalto no modificados con ligando.

Para la hidroformilación de 1-hexeno o la mezcla de isómeros de hexeno catalizada por rodio, puede aplicarse el procedimiento de hidroformilación a baja presión con rodio establecido a escala industrial, con compuestos de carbonil-rodio modificados con ligando de trifenilfosfina, como es objetivo del documento US-A 4148830. De manera ventajosa, para la hidroformilación de olefinas de cadena larga catalizada por rodio, como las mezclas de isómeros de hexeno obtenidas de acuerdo con el procedimiento mencionado anteriormente, pueden servir como catalizador compuestos de carbonil-rodio no modificados con ligando, en el que a diferencia del procedimiento de baja presión, se ajusta una presión elevada de 80 a 400 bar. La ejecución de tal procedimiento de hidroformilación de alta presión con rodio es descrita por ejemplo en los documentos EP-A 695734, EP-B 880494 y EP-B 1047655.

Las mezclas de isoheptanal obtenidas de acuerdo con la hidroformilación de las mezclas de isómeros de hexeno son hidrogenadas catalíticamente de modo de por sí corriente, hasta mezclas de isoheptanol. Para ello se usan preferiblemente catalizadores heterogéneos, que como componente catalíticamente activo contienen metales y/u óxidos de metales de los grupos VI a VIII así como el grupo I secundario del Sistema Periódico de Elementos, en particular cromo, molibdeno, manganeso, renio, hierro, cobalto, níquel y/o cobre, dado el caso depositados sobre un material de soporte como  $Al_2O_3$ ,  $SiO_2$  y/o  $TiO_2$ . Tales catalizadores son descritos por ejemplo en los documentos DE-A 3228881, DE-A 2628987 y DE-A 2445303. De manera particularmente ventajosa se ejecuta la hidrogenación de los isoheptanales con un exceso de hidrógeno de 1,5 a 20 % sobre la cantidad de hidrógeno estequiométricamente necesaria para la hidrogenación de los isoheptanales, a temperaturas de 50 a 200 °C y una presión de hidrógeno de 25 a 350 bar, y para evitar las reacciones secundarias del trascurso de la hidrogenación de acuerdo con DE-A 2628987, se añade una pequeña cantidad de agua, ventajosamente en forma de una solución acuosa de un hidróxido o carbonato de metal alcalino, correspondiente a la enseñanza del documento WO 01087809.

### 30 Octanol

El 2-etilhexanol, que por muchos años fue el alcohol plastificante producido en las mayores cantidades, puede ser obtenido mediante la condensación aldólica de n-butiraldehído hasta 2-etilhexenal y su subsiguiente hidrogenación hasta 2-etilhexanol (véase Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry; 5ª edición, volumen A 10, p. 137 - 140, VCH Verlagsgesellschaft GmbH, Weinheim 1987).

35 Esencialmente, los octanoles de cadena recta pueden ser obtenidos mediante la hidroformilación de 1-hepteno catalizada por rodio o preferiblemente por cobalto y subsiguiente hidrogenación del n-octanal obtenido hasta n-octanol. El 1-hepteno necesario para ello puede ser obtenido de la síntesis Fischer-Tropsch de hidrocarburos.

A diferencia del 2-etilhexanol o n-octanol, condicionado por su forma de preparación, el alcohol isooctanol no es un compuesto químico único, sino que es una mezcla de isómeros de diferentes alcoholes  $C_8$  ramificados, por ejemplo de 2,3-dimetil-1-hexanol, 3,5-dimetil-1-hexanol, 4,5-dimetil-1-hexanol, 3-metil-1-heptanol y 5-metil-1-heptanol, que pueden estar presentes en el isooctanol en diferentes relaciones de cantidad, dependiendo de las condiciones y procedimiento de preparación aplicados. El isooctanol es preparado comúnmente mediante la codimerización de propeno con butenos, preferiblemente n-butenos, y subsiguiente hidroformilación de la mezcla de isómeros de hepteno obtenida al respecto. La mezcla de isómeros de octanal obtenida en la hidroformilación puede a continuación ser hidrogenada hasta isooctanol, de forma de por sí corriente.

La codimerización de propeno con butenos hasta dar isómeros de heptenos puede ocurrir de manera ventajosa con ayuda del procedimiento Dimersol® de catálisis homogénea (Chauvin et al; Chem. Ind.; mayo de 1974, pp. 375 - 378), en el cual como catalizador sirve un complejo soluble de níquel-fosfina en presencia de un compuesto de etilaluminocloro, por ejemplo dicloruro de etilaluminio. Como ligandos de fosfina para el catalizador de complejo de níquel pueden usarse por ejemplo tributilfosfina, triisopropilfosfina, triciclohexilfosfina y/o tribencilfosfina. La reacción tiene lugar a temperaturas de 0 a 80 °C, en la que de manera ventajosa se ajusta una presión en la cual las olefinas se presentan disueltas en la mezcla líquida de reacción (Cornils; Hermann: Applied Homogeneous Catalysis with Organometallic Compounds; 2ª edición; vol. 1; pp. 254 - 259, Wiley-VCH, Weinheim 2002).

55 De manera alternativa al procedimiento con Dimersol® operado con catalizadores de níquel disueltos de manera homogénea en el medio de reacción, la codimerización de propeno con butenos puede ser ejecutada también con catalizadores heterogéneos de NiO depositados sobre un soporte, en el que se obtienen similares distribuciones de

isómeros de hepteno, que en el procedimiento de catálisis homogénea. Tales catalizadores son usados por ejemplo en el denominado procedimiento de Octol® (Hydrocarbon Processing, febrero de 1986, pp. 31 - 33), por ejemplo en el documento WO 9514647 se divulga un catalizador heterogéneo de níquel específico bien adecuado para la dimerización de olefina o codimerización.

- 5 En lugar de catalizadores a base de níquel, para la codimerización de propeno con butenos pueden usarse también catalizadores heterogéneos de ácidos Brønsted, en la que por regla general se obtienen heptenos con ramificación más alta que en el procedimiento catalizado por níquel. Son ejemplos de catalizadores adecuados para ello los catalizadores sólidos de ácido fosfórico, por ejemplo tierra de infusorios o tierra de diatomeas impregnadas con ácido fosfórico, como se usan por el procedimiento de PolyGas® para la di- u oligomerización de olefinas (Chitnis et al; Hydrocarbon Engineering 10, Nr. 6 – junio de 2005). Para la codimerización de propeno y butenos hasta heptenos son catalizadores ácidos de Brønsted muy bien adecuados las zeolitas, las cuales se emplean en el procedimiento de EMOGAS® perfeccionado sobre la base del procedimiento PolyGas®.

- 15 El 1-hepteno y las mezclas de isómeros de hepteno son transformados en n-octanal o mezclas de isómeros de octanal, de acuerdo con el procedimiento conocido ilustrado previamente en relación con la preparación de n-heptanal y mezclas de isómeros de heptanal, por medio de hidroformilación catalizada por rodio o cobalto, preferiblemente hidroformilación catalizada por cobalto. Ellos son hidrogenados a continuación por ejemplo por medio de uno de los catalizadores mencionados anteriormente en relación con la preparación de n-heptanol e isoheptanol, hasta los correspondientes octanoles.

Nonanol

- 20 Puede obtenerse nonanol esencialmente de cadena recta mediante la hidroformilación de 1-octeno, catalizada por rodio o preferiblemente por cobalto y subsiguiente hidrogenación del n-nonanal obtenido al respecto. La olefina de partida 1-octeno puede ser obtenida por ejemplo mediante una oligomerización de etileno mediante un catalizador complejo de níquel soluble de modo homogéneo en el medio de reacción - 1,4-butanodiol - con por ejemplo ácido difenilfosfinoacético o ácido 2-difenilfosfinobenzoico como ligandos. Este procedimiento es conocido también bajo la denominación Shell Higher Olefins Process o procedimiento SHOP (véase Weisermel, Arpe: Industrielle Organische Chemie; 5ª edición; p. 96; Wiley- VCH, Weinheim 1998).

- 30 El isononanol, el cual es usado para la síntesis del diisononiléster presente en la composición de acuerdo con la invención, no es un compuesto químico único, sino que es una mezcla de diferentes isómeros de alcoholes C<sub>9</sub> ramificados que, dependiendo del tipo de su preparación, en particular también de las sustancias de partida usadas, puede tener diferentes grados de ramificación. En general, se preparan los isononanoles mediante dimerización de butenos hasta mezclas de isoocteno, subsiguiente hidroformilación de las mezclas de isoocteno e hidrogenación de la mezcla obtenida de isononanal hasta dar mezclas de isononanol, como se ilustra en Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 5ª edición, volumen A1, pp. 291 - 292, VCH Verlagsgesellschaft GmbH, Weinheim 1995.

- 35 Como materiales de partida para la preparación de los isononanoles pueden usarse tanto isobuteno, cis- y trans-2-buteno como también 1-buteno o mezclas de estos isómeros de buteno. En la dimerización de isobuteno puro catalizada predominantemente en medio líquido, por ejemplo por ácido sulfúrico o ácido fosfórico, o en medio sólido, por ejemplo ácido fosfórico aplicado sobre tierra de infusorios, SiO<sub>2</sub> o Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> como material de soporte o por zeolitas o ácidos Brønsted, se obtiene predominantemente el 2,4,4-trimetilpenteno fuertemente ramificado, también denominado como diisobutileno, que después de la hidroformilación e hidrogenación del aldehído entrega isononanoles altamente ramificados.

- 45 Se prefieren isononanoles con un bajo grado de ramificación. Tales mezclas de isononanol con baja ramificación son preparadas a partir de los butenos lineales 1-buteno, cis- y/o trans-2-buteno, que dado el caso pueden contener aún pequeñas cantidades de isobuteno, mediante la ruta descrita previamente de la dimerización de buteno, hidroformilación de isoocteno e hidrogenación de la mezcla obtenida de isononanal. Una materia prima preferida es el denominado producto refinado II, que es obtenido a partir del corte C<sub>4</sub> de un sistema de craqueo, por ejemplo un sistema de craqueo con vapor, el cual después de la eliminación de alenos, acetilenos y dienos, en particular 1,3-butadieno, mediante su hidrogenación parcial hasta butenos lineales o su separación mediante destilación con extracción, por ejemplo por medio de N-metilpirrolidona, y subsiguiente eliminación catalizada por ácidos Brønsted del isobuteno allí obtenido, mediante su reacción con metanol o isobutanol de acuerdo con procedimientos establecidos a escala industrial, con formación del aditivo para combustibles metil-tert.-butiléter (MTBE) o del isobutil-tert.-butiléter que sirve para la obtención de isobuteno puro.

El producto refinado II contiene, aparte de 1-buteno y cis- y trans-2-buteno aún n- e iso-butano y cantidades residuales de hasta 5 % en peso de isobuteno.

- 55 La dimerización de los butenos lineales o de la mezcla de butenos presente en el producto refinado II puede ser ejecutada por medio del procedimiento practicado a escala industrial usualmente, como se aclaró previamente en

relación con la generación de mezclas de isohepteno, por ejemplo mediante catalizadores heterogéneos de ácidos Brønsted, como se usan en los procedimientos Poly-Gas® o EMOGAS®, por medio del procedimiento Dimersol® utilizando catalizadores complejos de níquel disueltos de manera homogénea en el medio de reacción o por medio de catalizadores heterogéneos que tienen óxido de níquel (II) de acuerdo con el procedimiento de Octol® o el procedimiento de acuerdo con el documento WO 9514647. Las mezclas de isoocteno obtenidas al respecto son transformadas en mezclas de isononanal, de acuerdo con el procedimiento conocido, aclarado previamente en relación con la preparación de mezclas de isómeros de heptanal, mediante hidroformilación catalizada por rodio o por cobalto, preferiblemente hidroformilación catalizada por cobalto. Estas son hidrogenadas a continuación hasta las mezclas adecuadas de isononanol, por ejemplo por medio de uno de los catalizadores mencionados previamente en relación con la preparación de isoheptanol.

Las mezclas de isómeros de isononanol así preparadas pueden caracterizarse por su índice iso, el cual puede ser calculado a partir del grado de ramificación de los componentes isoméricos individuales de isononanol en la mezcla de isononanol, multiplicado por su fracción porcentual en la mezcla de isononanol. Así, por ejemplo n-nonanol contribuye con el valor 0, metiloctanoles (una ramificación) contribuyen con el valor 1 y dimetilheptanoles (dos ramificaciones) contribuyen con el valor 2 al índice iso de una mezcla de isononanol. Cuanto más alta es la linealidad, tanto más bajo es el índice iso de la mezcla en cuestión de isononanol. De acuerdo con ello, el índice iso de una mezcla de isononanol puede ser determinado mediante separación por cromatografía de gases de la mezcla de isononanol, en sus isómeros individuales y con ello cuantificación acompañante de sus fracciones porcentuales en cantidades en la mezcla de isononanol, determinadas de acuerdo con métodos estándar del análisis de cromatografía de gases. Con el propósito de aumentar la volatilidad y mejorar la separación por cromatografía de gases de los nonanoles isoméricos, se introducen grupos trimetilsililo en éstos de manera conveniente, antes del análisis por cromatografía de gases, mediante métodos estándar, por ejemplo mediante reacción con N-metil-N-trimetilsililtrifluoroacetamida. Para alcanzar una separación tan buena como sea posible de los componentes individuales en el análisis por cromatografía de gases, se usan preferiblemente columnas capilares con polidimetilsiloxano como fase estacionaria. Tales columnas capilares están disponibles en el comercio, y se requieren sólo unos pocos ensayos de rutina por parte del experto, para elegir de entre la variada oferta del mercado, un artículo adecuado óptimo para esta tarea de separación.

Los diisononilésteres usados en la composición de acuerdo con la invención son en general esterificados con isononanoles con un índice iso de 0,8 a 2, preferiblemente de 1,0 a 1,8 y de modo particular preferiblemente de 1,1 a 1,5, los cuales pueden ser preparados de acuerdo con los procedimientos mencionados previamente.

Solamente a modo de ejemplo, a continuación se indican posibles composiciones de mezclas de isononanol, como pueden ser usadas para la preparación de los compuestos de éster utilizados de acuerdo con la invención, en los que se comenta que la fracción de los isómeros citados en detalle en la mezcla de isononanol, puede variar en función de la producción, dependiendo de la composición del material de partida, por ejemplo producto refinado II, su composición de butenos y de fluctuaciones en las condiciones de producción aplicadas, por ejemplo la edad de los catalizadores usados y las condiciones de temperatura y presión que se ajustan para ello.

Por ejemplo una mezcla de isononanol, que fue preparada mediante hidroformilación catalizada con cobalto y subsiguiente hidrogenación de una mezcla de isoocteno, generada mediante uso de producto refinado II como materia prima, por medio del catalizador y procedimiento de acuerdo con el documento WO 9514647, puede tener la siguiente composición:

- 1,73 a 3,73 % en peso, preferiblemente 1,93 a 3,53 % en peso, de modo particular preferiblemente 2,23 a 3,23 % en peso 3-etil-6-metil-hexanol;
- 0,38 a 1,38 % en peso, preferiblemente 0,48 a 1,28 % en peso, de modo particular preferiblemente 0,58 a 1,18 % en peso 2,6-dimetilheptanol;
- 2,78 a 4,78 % en peso, preferiblemente 2,98 a 4,58 % en peso, de modo particular preferiblemente 3,28 a 4,28 % en peso 3,5-dimetilheptanol;
- 6,30 a 16,30 % en peso, preferiblemente 7,30 a 15,30 % en peso, de modo particular preferiblemente 8,30 a 14,30 % en peso 3,6-dimetilheptanol;
- 5,74 a 11,74 % en peso, preferiblemente 6,24 a 11,24 % en peso, de modo particular preferiblemente 6,74 a 10,74 % en peso 4,6-dimetilheptanol;
- 1,64 a 3,64 % en peso, preferiblemente 1,84 a 3,44 % en peso, de modo particular preferiblemente 2,14 a 3,14 % en peso 3,4,5-Trimetilhexanol;
- 1,47 a 5,47 % en peso, preferiblemente 1,97 a 4,97 % en peso, de modo particular preferiblemente 2,47 a 4,47 % en peso 3,4,5-Trimetilhexanol, 3-metil-4-etilhexanol y 3-etil-4-metilhexanol;

## ES 2 817 673 T3

- 4,00 a 10,00 % en peso, preferiblemente 4,50 a 9,50 % en peso, de modo particular preferiblemente 5,00 a 9,00 % en peso 3,4-dimetilheptanol;
- 0,99 a 2,99 % en peso, preferiblemente 1,19 a 2,79 % en peso, de modo particular preferiblemente 1,49 a 2,49 % en peso 4-etil-5-metilhexanol y 3-etilheptanol;
- 5 - 2,45 a 8,45 % en peso, preferiblemente 2,95 a 7,95 % en peso, de modo particular preferiblemente 3,45 a 7,45 % en peso 4,5-dimetilheptanol y 3-metiloctanol;
- 1,21 a 5,21 % en peso, preferiblemente 1,71 a 4,71 % en peso, de modo particular preferiblemente 2,21 a 4,21 % en peso 4,5-dimetilheptanol;
- 10 - 1,55 a 5,55 % en peso, preferiblemente 2,05 a 5,05 % en peso, de modo particular preferiblemente 2,55 a 4,55 % en peso 5,6-dimetilheptanol;
- 1,63 a 3,63 % en peso, preferiblemente 1,83 a 3,43 % en peso, de modo particular preferiblemente 2,13 a 3,13 % en peso 4-metiloctanol;
- 0,98 a 2,98 % en peso, preferiblemente 1,18 a 2,78 % en peso, de modo particular preferiblemente 1,48 a 2,48 % en peso 5-metiloctanol;
- 15 - 0,70 a 2,70 % en peso, preferiblemente 0,90 a 2,50 % en peso, de modo particular preferiblemente 1,20 a 2,20 % en peso 3,6,6-Trimetilhexanol;
- 1,96 a 3,96 % en peso, preferiblemente 2,16 a 3,76 % en peso, de modo particular preferiblemente 2,46 a 3,46 % en peso 7-metiloctanol;
- 20 - 1,24 a 3,24 % en peso, preferiblemente 1,44 a 3,04 % en peso, de modo particular preferiblemente 1,74 a 2,74 % en peso 6-metiloctanol;
- 0,1 a 3 % en peso, preferiblemente 0,2 a 2 % en peso, de modo particular preferiblemente 0,3 a 1 % en peso n-nonanol;
- 25 a 35 % en peso, preferiblemente 28 a 33 % en peso, de modo particular preferiblemente 29 a 32 % en peso de otros alcoholes con 9 y 10 átomos de carbono;
- 25 con la condición de que la totalidad de la suma de los componentes mencionados sea 100 % en peso.
- De modo correspondiente a las realizaciones precedentes, una mezcla de isononanol que fue preparada mediante hidroformilación catalizada con cobalto y subsiguiente hidrogenación usando una mezcla de buteno que tiene etileno como materia prima, mezcla de isoocteno generada por medio del procedimiento PolyGas® o EMOGAS®, puede variar en el intervalo de las siguientes composiciones, dependiendo de la composición de materia prima y fluctuaciones de las condiciones aplicadas de reacción:
- 30 - 6,0 a 16,0 % en peso, preferiblemente 7,0 a 15,0 % en peso, de modo particular preferiblemente 8,0 a 14,0 % en peso n-nonanol;
- 12,8 a 28,8 % en peso, preferiblemente 14,8 a 26,8 % en peso, de modo particular preferiblemente 15,8 a 25,8 % en peso 6-metiloctanol;
- 35 - 12,5 a 28,8 % en peso, preferiblemente 14,5 a 26,5 % en peso, de modo particular preferiblemente 15,5 a 25,5 % en peso 4-metiloctanol;
- 3,3 a 7,3 % en peso, preferiblemente 3,8 a 6,8 % en peso, de modo particular preferiblemente 4,3 a 6,3 % en peso 2-metiloctanol;
- 40 - 5,7 a 11,7 % en peso, preferiblemente 6,3 a 11,3 % en peso, de modo particular preferiblemente 6,7 a 10,7 % en peso 3-etilheptanol;
- 1,9 a 3,9 % en peso, preferiblemente 2,1 a 3,7 % en peso, de modo particular preferiblemente 2,4 a 3,4 % en peso 2-etilheptanol;
- 1,7 a 3,7 % en peso, preferiblemente 1,9 a 3,5 % en peso, de modo particular preferiblemente 2,2 a 3,2 % en peso 2-propilhexanol;
- 45 - 3,2 a 9,2 % en peso, preferiblemente 3,7 a 8,7 % en peso, de modo particular preferiblemente 4,2 a 8,2 % en peso 3,5-dimetilheptanol;

- 6,0 a 16,0 % en peso, preferiblemente 7,0 a 15,0 % en peso, de modo particular preferiblemente 8,0 a 14,0 % en peso 2,5-dimetilheptanol;

- 1,8 a 3,8 % en peso, preferiblemente 2,0 a 3,6 % en peso, de modo particular preferiblemente 2,3 a 3,3 % en peso 2,3-dimetilheptanol;

5 - 0,6 a 2,6 % en peso, preferiblemente 0,8 a 2,4 % en peso, de modo particular preferiblemente 1,1 a 2,1 % en peso 3-etil-4-metilhexanol;

- 2,0 a 4,0 % en peso, preferiblemente 2,2 a 3,8 % en peso, de modo particular preferiblemente 2,5 a 3,5 % en peso 2-etil-4-metilhexanol;

10 - 0,5 a 6,5 % en peso, preferiblemente 1,5 a 6 % en peso, de modo particular preferiblemente 1,5 a 5,5 % en peso de otros alcoholes con 9 átomos de carbono;

con la condición de que la totalidad de la suma de los componentes mencionados sea 100 % en peso.

#### Decanol

15 El isodecanol, que es usado para la síntesis de los diisodecilésteres presentes en la composición de acuerdo con la invención, no es un compuesto químico único, sino que es una mezcla compleja de diferentes isómeros ramificados de decanoles.

20 Estos son preparados en general mediante la trimerización de propileno catalizada por níquel o por ácidos Brønsted, por ejemplo de acuerdo con los procedimientos PolyGas® o EMOGAS® ilustrados previamente, subsiguiente hidroformilación de la mezcla de isómeros de isononeno obtenidos al respecto, por medio de catalizadores homogéneos de rodio o carbonil-cobalto, preferiblemente por medio de catalizadores de carbonil-cobalto e hidrogenación de la mezcla resultante de isómeros de isodecanol, por ejemplo mediante los catalizadores y procedimientos mencionados previamente en relación con la preparación de alcoholes C<sub>7</sub>-C<sub>9</sub> (Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry; 5ª edición, volumen A1, p. 293, VCH Verlagsgesellschaft GmbH, Weinheim 1985). El isodecanol así producido es en general fuertemente ramificado.

25 El 2-propilheptanol, que es usado para la síntesis del di(2-propilheptil)éster presente en la composición de acuerdo con la invención, puede ser un 2-propilheptanol puro o una mezcla de isómeros de propilheptanol, como se forman en general en la preparación industrial de 2-propilheptanol y en general son denominados así mismo como 2-propilheptanol.

30 El 2-propilheptanol puro puede ser obtenido mediante condensación aldólica de n-valeraldehído y subsiguiente hidrogenación del 2-propilheptenal formado al respecto, por ejemplo de acuerdo con el documento US-A 2921089. En general, el 2-propilheptanol obtenible comercialmente contiene, aparte del componente principal 2-propilheptanol, condicionado por la producción, uno o varios de los isómeros de 2-propilheptanol como 2-propil-4-metilhexanol, 2-propil-5-metilhexanol, 2-isopropil-heptanol, 2-isopropil-4-metilhexanol, 2-isopropil-5-metilhexanol y/o 2-propil-4,4-dimetilpentanol. La presencia de otros isómeros del 2-propilheptanol, por ejemplo 2-etil-2,4-dimetilhexanol, 2-etil-2-metil-heptanol y/o 2-etil-2,5-dimetilhexanol en el 2-propilheptanol, es posible debido a las 35 bajas tasas de formación del precursor aldehídico de estos isómeros. En el curso de la condensación aldólica éstos están presentes en el 2-propilheptanol, si acaso, sólo en cantidades traza y no desempeñan prácticamente ningún papel para las propiedades plastificantes de los compuestos preparados a partir de tales mezclas de isómeros de 2-propilheptanol.

40 Como material de partida para la preparación de 2-propilheptanol pueden usarse diferentes fuentes de hidrocarburos, por ejemplo 1-buteno, 2-buteno, producto refinado I - una mezcla de alcano/alqueno obtenida a partir del corte C<sub>4</sub> de un sistema de craqueo después de separación de alenos, acetilenos y dienos, que aparte de 1- y 2-buteno contiene aún cantidades significativas de isobuteno - o producto refinado II, que es obtenido a partir de producto refinado I mediante separación de isobuteno y como componentes de olefina, aparte de 1- y 2-buteno, contiene aún solo pequeñas cantidades de isobuteno. Evidentemente, para la preparación de 2-propilheptanol 45 pueden usarse también mezclas de producto refinado I y producto refinado II, como materia prima. Estas olefinas o mezclas de olefinas pueden ser hidroformiladas de acuerdo con métodos de por sí corrientes, con catalizadores de cobalto o rodio, en los que a partir de 1-buteno se forma una mezcla de n- e iso-valeraldehído - la denominación de iso-valeraldehído define el compuesto 2-metilbutanal, cuya relación n/iso puede variar dentro de límites relativamente amplios, dependiendo del catalizador y condiciones de hidroformilación usados. Por ejemplo, en el 50 uso de un catalizador homogéneo de rodio modificado con trifetilfosfina (Rh/TPP), a partir de 1-buteno se forman n- e iso-valeraldehído en una relación n/iso de en general 10:1 a 20:1, mientras por uso de catalizadores de hidroformilación de rodio modificados con ligandos de fosfito, por ejemplo de acuerdo con los documentos US-A 5288918 o WO 05028407, o con ligandos de fosfoamidita, por ejemplo de acuerdo con el documento WO 0283695, se forma casi exclusivamente n-valeraldehído. Mientras en el sistema de catalizador Rh/TPP, el 2-buteno reacciona

sólo muy lentamente en la hidroformilación, de modo que la mayor parte del 2-buteno de la mezcla de hidroformilación puede ser recuperado nuevamente, con los catalizadores mencionados de rodio modificados con ligando de fosfito o con ligando de amidita de fósforo, es exitosa la hidroformilación de 2-buteno, en la que se forma predominantemente n-valeraldehído. En contraste, el isobuteno presente en la materia prima olefínica, aunque con diferente velocidad, es hidroformilado en prácticamente todos los sistemas de catalizador hasta 3-metilbutanal y, dependiendo del catalizador, en menor extensión hasta pivalaldehído.

Los aldehídos C<sub>5</sub> obtenidos dependiendo de los materiales de partida y catalizadores usados, es decir n-valeraldehído dado el caso en mezcla con iso-valeraldehído, 3-metilbutanal y/o pivalaldehído, pueden ser separados mediante destilación, en los componentes individuales antes de la condensación aldólica, en caso de desearse completamente o parcialmente, de modo que en este caso también existe una posibilidad de influir en y modular la composición de isómeros de los componentes de alcohol C<sub>10</sub> de la mezcla de ésteres usada de acuerdo con la invención. De modo similar es posible alimentar la mezcla de aldehídos C<sub>5</sub>, como se forma en la hidroformilación, sin la separación previa de los isómeros individuales de la condensación aldólica. En la condensación aldólica, que puede ser ejecutada por medio de un catalizador básico, como una solución acuosa de hidróxido de sodio o de potasio, por ejemplo de acuerdo con el procedimiento descrito en los documentos EP-A 366089, US-A 4426524 o US-A 5434313, por uso de n-valeraldehído surge 2-propilheptenal como único producto de condensación, mientras por uso de una mezcla de isómeros de aldehídos C<sub>5</sub> se forma una mezcla de isómeros de los productos de la condensación homoaldólica de las mismas moléculas de aldehído y la condensación aldólica cruzada de diferentes isómeros de valeraldehído. Evidentemente, la condensación aldólica puede ser modulada mediante la reacción focalizada de isómeros individuales, de modo que predominantemente o completamente se forma un isómero individual de condensación aldólica. Los productos de condensación aldólica en cuestión pueden a continuación ser hidrogenados con catalizadores corrientes de hidrogenación, por ejemplo los mencionados previamente para la hidrogenación de aldehídos, hasta los correspondientes alcoholes o mezclas de alcoholes, usualmente después de separación precedente, preferiblemente por destilación de la mezcla de reacción y en caso de desearse purificación por destilación.

Como ya se mencionó, los compuestos de éster presentes en la composición de acuerdo con la invención pueden ser esterificados con 2-propilheptanol puro. En general, para la preparación de estos ésteres se usan sin embargo mezclas de 2-propilheptanol con los mencionados isómeros de propilheptanol, en los cuales el contenido de 2-propilheptanol es de por lo menos 50 % en peso, preferiblemente 60 a 98 % en peso y de modo particular preferiblemente 80 a 95 % en peso, en particular 85 a 95 % en peso.

Las mezclas adecuadas de 2-propilheptanol con los isómeros de propilheptanol comprenden por ejemplo aquellas de 60 a 98 % en peso de 2-propilheptanol, 1 a 15 % en peso de 2-propil-4-metil-hexanol y 0,01 a 20 % en peso de 2-propil-5-metil-hexanol y 0,01 a 24 % en peso de 2-isopropilheptanol, en las que la suma de las fracciones de los componentes individuales no supera 100 % en peso. Preferiblemente las fracciones de los componentes individuales suman 100 % en peso.

Otras mezclas adecuadas de 2-propilheptanol con los isómeros de propilheptanol comprenden por ejemplo aquellas de 75 a 95 % en peso de 2-propilheptanol, 2 a 15 % en peso de 2-propil-4-metil-hexanol, 1 a 20 % en peso de 2-propil-5-metil-hexanol, 0,1 a 4 % en peso de 2-isopropilheptanol, 0,1 a 2 % en peso de 2-isopropil-4-metilhexanol y 0,1 a 2 % en peso de 2-isopropil-5-metil-hexanol, en las que la suma de las fracciones de los componentes individuales no supera 100 % en peso. Preferiblemente las fracciones de los componentes individuales suman 100 % en peso.

Las mezclas preferidas de 2-propilheptanol con los isómeros de propilheptanol comprenden aquellas con 85 a 95 % en peso de 2-propilheptanol, 5 a 12 % en peso de 2-propil-4-metilhexanol y 0,1 a 2 % en peso de 2-propil-5-metilhexanol y 0,01 a 1 % en peso de 2-isopropilheptanol, en las que la suma de las fracciones de los componentes individuales no supera 100 % en peso. Preferiblemente las fracciones de los componentes individuales suman 100 % en peso.

Por uso de las mencionadas mezclas de isómeros de 2-propilheptanol en lugar de 2-propilheptanol puro, para la preparación de los compuestos de las fórmulas general (I) y/o (II), la composición de isómeros de los grupos alquiléster o grupos alquiléter corresponde prácticamente a la composición de la mezcla de isómeros de propilheptanol usada para la esterificación.

#### Undecanol

Los undecanoles, que son usados para la preparación de los compuestos de éster presentes en la composición de acuerdo con la invención, pueden ser de cadena recta o ramificada o estar compuestos de mezclas de undecanoles de cadena recta y ramificada. Preferiblemente, como componente de alcohol se usan mezclas de undecanoles ramificados, también denominados como isoundecanol.

El undecanol esencialmente de cadena recta puede ser obtenido mediante la hidroformilación de 1-deceno catalizada por rodio o preferiblemente cobalto y subsiguiente hidrogenación del n-undecanal obtenido al respecto. La olefina de partida 1-deceno es preparada mediante el procedimiento SHOP mencionado previamente en la preparación de 1-octeno.

5 Para la preparación de isoundecanoles ramificados puede someterse el 1-deceno obtenido en el procedimiento SHOP a una isomerización del esqueleto, por ejemplo por medio de un tamices moleculares de zeolitas ácidas, como se describe en el documento WO 9823566, en la que se forman mezclas de isómeros de decenos, cuya hidroformilación catalizada por rodio o preferiblemente cobalto y subsiguiente hidrogenación de la mezcla obtenida  
10 de isoundecanal conduce al isoundecanal usado para la preparación de los compuestos de éster usados de acuerdo con la invención. La hidroformilación de 1-deceno o mezclas de isodeceno mediante catálisis con rodio o cobalto puede ocurrir como se describió anteriormente en relación con la síntesis de alcoholes C<sub>7</sub> a C<sub>10</sub>. De modo correspondiente es válido para la hidrogenación de n-undecanal o mezclas de isoundecanal hasta n-undecanol o isoundecanol.

15 Después de purificación mediante destilación de la descarga de la hidrogenación, pueden usarse los alquilalcoholes C<sub>7</sub> a C<sub>11</sub> así obtenidos o sus mezclas, como se describió anteriormente, para la preparación de los compuestos de éster usados de acuerdo con la invención.

#### Dodecanol

20 El dodecanol esencialmente de cadena recta puede ser obtenido de manera ventajosa mediante los procedimientos de Alfol® o Epal®. Estos procedimientos incluyen la oxidación e hidrólisis de compuestos de trialquilaluminio de cadena recta, que se construyen partiendo de trietilaluminio, en etapas mediante varias reacciones de etilación, usando catalizadores Ziegler-Natta. A partir de las mezclas resultantes de alquilalcoholes ampliamente de cadena recta de diferentes longitudes de cadena, puede obtenerse el n-dodecanol deseado, después de descarga con destilación de la fracción de alquil C<sub>12</sub> alcohol.

25 De modo alternativo puede prepararse n-dodecanol también mediante hidrogenación de metilésteres de ácidos grasos naturales, por ejemplo de aceite de coco.

30 El isododecanol ramificado puede ser obtenido de manera análoga a los procedimientos conocidos para la codimerización y/u oligomerización de olefinas, como se describe por ejemplo en el documento WO 0063151, con subsiguiente hidroformilación e hidrogenación de las mezclas de isoundeceno, como se describe por ejemplo en el documento DE-A 4339713. Después de la purificación por destilación de la descarga de hidrogenación, pueden usarse los isododecaneles así obtenidos o sus mezclas, como se describió previamente, para la preparación de los compuestos de éster usados de acuerdo con la invención.

#### Descripción de las figuras

##### Figura 1

35 La Figura 1 muestra el comportamiento de gelificación de plastisoles de PVC, que como componente de plastificante contienen mezclas de ésteres de ácido adípico con 2-etilhexanol y ciclohexanol como componente de alcohol, así como de plastisoles de PVC comparativos, que contienen Hexamoll® DINCH® o Palatinol® N.

##### Figura 2

40 La Figura 2 muestra el comportamiento de gelificación de plastisoles de PVC, que como componente de plastificante contienen diferentes mezclas de Hexamoll DINCH® y mezclas de ésteres de ácido adípico con 2-etilhexanol y ciclohexanol como componente de alcohol, así como de plastisoles de PVC comparativos, que contienen Hexamoll® DINCH® o Palatinol® N.

##### Figura 3

45 La Figura 3 muestra el comportamiento de gelificación de plastisoles de PVC, que como componente de plastificante contienen mezclas de ésteres de ácido adípico con isononanol y ciclohexanol como componente de alcohol, así como de plastisoles de PVC comparativos, que contienen Hexamoll® DINCH® o Palatinol® N.

##### Figura 4

50 La Figura 4 muestra el comportamiento de gelificación de plastisoles de PVC, que como componente de plastificante contienen diferentes mezclas de Hexamoll DINCH® y mezclas de ésteres de ácido adípico con isononanol y ciclohexanol como componente de alcohol, así como de plastisoles de PVC comparativos, que contienen Hexamoll® DINCH® o Palatinol® N.

Figura 5

La Figura 5 muestra la volatilidad en proceso de plastisoles de PVC, que como componente de plastificante contienen en cada caso diferentes mezclas de Hexamoll® DINCH® y mezclas de ésteres de ácido adípico, así como de plastisoles de PVC comparativos, que contienen Palatinol® N, Hexamoll® DINCH®, una mezcla de Hexamoll® DINCH® y Vestinol INB o una mezcla de Hexamoll® DINCH® y Jayflex MB10.

Figura 6

La Figura 6 muestra la volatilidad de láminas, de láminas de PVC fabricadas a partir de plastisoles, que como componente de plastificante contienen diferentes mezclas de Hexamoll DINCH® y mezclas de ésteres de ácido adípico, así como de láminas comparativas de PVC fabricadas a partir de plastisoles, que contienen Palatinol® N, Hexamoll® DINCH®, una mezcla de Hexamoll® DINCH® y Vestinol INB o una mezcla de Hexamoll® DINCH® y Jayflex MB10.

Figura 7

La Figura 7 muestra la dureza Shore A de láminas de PVC fabricadas a partir de plastisoles, que como componente de plastificante contienen mezclas de ésteres de ácido adípico, así como de láminas comparativas de PVC fabricadas a partir de plastisoles, que contienen Palatinol® N, Hexamoll® DINCH®, dicitclohexiladipato, Plastomoll DOA, una mezcla de Hexamoll® DINCH® y Vestinol INB o una mezcla de Hexamoll® DINCH® y Jayflex MB10.

Figura 8

La Figura 8 muestra la dureza Shore A de láminas de PVC fabricadas a partir de plastisoles, que como componente de plastificante contienen diferentes mezclas de Hexamoll DINCH® y mezclas de ésteres de ácido adípico, así como de láminas comparativas de PVC fabricadas a partir de plastisoles, que contienen Palatinol® N, Hexamoll® DINCH®, una mezcla de Hexamoll® DINCH® y Vestinol INB o una mezcla de Hexamoll® DINCH® y Jayflex MB10.

Figura 9

La Figura 9 muestra el comportamiento de compatibilidad de láminas de PVC fabricadas a partir de plastisoles, que como componente de plastificante contienen diferentes mezclas de Hexamoll® DINCH® y mezclas de ésteres de ácido adípico, así como de láminas comparativas de PVC fabricadas a partir de plastisoles, que contienen Palatinol® N, Hexamoll® DINCH®, una mezcla de Hexamoll® DINCH® y Vestinol INB o una mezcla de Hexamoll® DINCH® y Jayflex MB10.

**Ejemplos**

Abreviaturas usadas

2-EH 2-etilhexanol

ASEG para mezcla de ésteres de ácido adípico

DCHA para dicitclohexiladipato

CHOA para ciclohexil-2-etilhexiladipato

DOA para bis(2-etilhexil)adipato

Materiales de carga usados

En los ejemplos se usan los siguientes materiales de carga:

Material de carga	Fabricante
Emulsión de homopolímero de PVC, nombre comercial Solvin® 367 NC	INOVYN ChlorVinyls Limited, Londres, Reino Unido
Emulsión de homopolímero de PVC, nombre comercial Vinnolit® P 70	Vinnolit GmbH, Ismaning, Alemania
Isononilbenzoato, nombre comercial Vestinol® INB	Evonik, Marl, Alemania

Material de carga	Fabricante
Isodecilbenzoato, nombre comercial Jayflex® MB 10	Exxonmobil Chemical Bélgica, Antwerpen, Bélgica
Diisonilciclohexanodicarboxilato, nombre comercial Hexamoll® DINCH®	BASF SE, Ludwigshafen, Alemania
Diisonilftalato, nombre comercial Palatinol® N	BASF SE, Ludwigshafen, Alemania
Di-2-etilhexiladipato nombre comercial Plastomoll® DOA	BASF SE, Ludwigshafen, Alemania
Estabilizante de Ba-Zn, nombre comercial Reagens SLX/781	Reagens S.p.A., Bologna, Italia

#### A) Métodos de análisis

##### A.i) Análisis de la composición de mezcla de ésteres

5 Se evaluaron las composiciones obtenidas de mezcla de ésteres, por medio de cromatografía de gases (GC). Para la cuantificación, se relacionaron las respectivas superficies de las curvas de GC. Para los análisis por GC se usó un aparato de Agilent (Agilent 7890 B) con una columna DB1 (30 m longitud x 0,25 mm diámetro interior con recubrimiento de 1 µm).

##### A.ii) Determinación del punto de fusión

10 La determinación del punto de fusión ocurrió mediante Calorimetría Diferencial Dinámica (DSC). Para ello, en una cápsula de aluminio se pesó en cada caso una pequeña muestra (aproximadamente 5 mg) y se midió con una tasa de calentamiento de 2 K/min. Se usó un aparato DSC Q2000 de la compañía TA.

##### A.iii) Determinación de la viscosidad

La determinación de la viscosidad dinámica ocurrió a 20 °C de acuerdo con ASTM D7042-14 con ayuda de un viscosímetro Stabinger de la compañía Anton-Paar.

##### 15 A.iv) Determinación de la densidad

La determinación de la densidad ocurrió de acuerdo con ASTM D7042-14 con ayuda de un viscosímetro Stabinger de la compañía Anton-Paar a 20 °C.

##### A.v) Determinación del índice de refracción

La determinación del índice de refracción ocurrió de acuerdo con DIN 51423-1, febrero de 2010.

##### 20 A.vi) Determinación del número de color

La determinación del número de color Pt/Co ocurrió de acuerdo con DIN EN ISO 6271-1:, marzo de 2005.

##### A.vii) Determinación del número de ácido

La determinación del número de ácido ocurrió de acuerdo con DIN EN ISO 2114:2002-06, junio de 2002.

##### A.viii) Determinación del contenido de agua

25 La determinación del contenido de agua según Karl-Fischer ocurrió de acuerdo con DIN 51777, parte 1, marzo de 1983.

#### B) Síntesis de ésteres mixtos de ácido adípico

##### B.i) Ejemplo B1

30 En un reactor de vidrio de manta doble de 1,6 L calentado con aceite, con tubo de introducción de gases, agitador de barras en cruz de tres etapas, columna colocada encima (5 empaquetamientos Montz A3-1000, material 2.4610,

5 dimensión 41 x 50 mm; número de pisos teóricos aproximadamente 20-25 por metro), enfriador, tubo de fermentación lleno con aceite para la exclusión de aire, y separador de agua se colocaron bajo atmósfera de nitrógeno ácido adípico (409 g, 2,8 mol), ciclohexanol (757 g, 7,56 mol) y 2-etilhexanol (109 g, 0,84 mol). La mezcla resultante fue calentada hasta ebullición a presión atmosférica (inicialmente aproximadamente 160 °C, al final 200 °C) y a continuación se añadió una cantidad catalítica de Tyzor TPT 20 B (mezcla de 80% isopropil- y 20% butilititanato; 0,63 g, 2,22 mmol). El agua formada fue separada de los alcoholes en el separador, los cuales fueron conducidos de vuelta al reactor sobre la columna.

10 Se vigiló el avance de la reacción pesando el agua separada, por mediciones por cromatografía de gases así como mediante determinación regular del número de ácido de la mezcla de reacción. El número de ácido fue determinado mediante titulación automática de la mezcla de reacción con solución metanólica de hidróxido de tetrabutilamonio, en la cual la determinación del punto final ocurrió por potenciometría.

Después de 6 horas, por cromatografía de gases no se determinaron ni ácido adípico ni otros monoésteres y el número de ácido de la mezcla de reacción fue de < 0.05 mg de KOH/g, con lo cual se terminó la reacción.

15 Para la eliminación del catalizador, a 80 °C se añadió 2 % en peso de soda cáustica (5.70 g) y se agitó la mezcla por 10 min. A continuación se añadieron otros 45 mL de agua y se agitó nuevamente la mezcla por 10 min. El agua añadida fue retirada por destilación (100 °C, 170 mbar) y después del enfriamiento el producto crudo fue filtrado a temperatura ambiente sobre un filtro de embudo a presión con placas de filtro Seitz-K100 (max. 3 bar).

20 El exceso de alcoholes fue retirado mediante destilación con vapor de agua (1 bar de vapor de agua, 140 a 200 °C) bajo atmósfera de nitrógeno. Después de tratar el producto crudo con carbón activado (1 g) y nueva filtración, se obtuvo una mezcla de dicitclohexiladipato (DCHA), ciclohexil-2-etilhexiladipato (CHOA) y Bis(2-etilhexil)adipato (DOA).

La composición contenía 69,5 % de DCHA, 27,1 % de CHOA y 2,6 % de DOA. esta composición es denominada también como "mezcla de ésteres de ácido adípico 90:10".

La composición tenía las siguientes propiedades:

- 25 - Número de ácido: 0,05 mg de KOH /g  
 - Número de color: 65  
 - Punto de fusión: 30 °C  
 - Cristalización: después de varios días a temperatura ambiente  
 - Densidad: 1,0114 g/cm<sup>3</sup>  
 30 - Índice de refracción: 1,4681  
 - Contenido de agua: 0,077 g/100g

Se determinaron densidad, índice de refracción y número de color en una muestra previamente fundida y nuevamente enfriada a 20 °C.

#### **B.ii) Ejemplo B2**

35 De manera análoga al Ejemplo 1 se preparó una mezcla de ésteres de ácido adípico, a partir de ácido adípico (409 g, 2,8 mol), ciclohexanol (673 g, 6,72 mol) y 2-etilhexanol (219 g, 1,68 mol).

La composición contenía 51 % de DCHA, 40,7 % de CHOA y 7,4 % de DOA. Esta composición es denominada también como "mezcla de ésteres de ácido adípico 80:20".

La composición tenía las siguientes propiedades:

- 40 - Número de ácido: 0,08 mg de KOH /g  
 - Número de color: 45  
 - Punto de fusión: 26 °C  
 - Cristalización: después de varias semanas a temperatura ambiente  
 - Viscosidad dinámica: 32,07 mPas

- Densidad: 0,9969 g/cm<sup>3</sup>
- Índice de refracción: 1,4648
- Contenido de agua: 0,074 g/100g

**B.iii) Ejemplo B3**

5 De manera análoga al Ejemplo 1 se preparó una mezcla de ésteres de ácido adípico, a partir de ácido adípico (409 g, 2,8 mol), ciclohexanol (588 g, 5,88 mol) y 2-etilhexanol (328 g, 2,52 mol).

La composición contenía 34,1 % de DCHA, 49,9 % de CHOA y 16 % de DOA. Esta composición es denominada también como "mezcla de ésteres de ácido adípico 70:30".

La composición tenía las siguientes propiedades:

- 10 - Número de ácido: 0,14 mg de KOH /g
- Número de color: 40
- Punto de fusión: 20 °C
- Cristalización: ninguna cristalización tampoco después de varios meses bajo condiciones estándar, sino solamente por adición de cristales inóculo de DCHA o por enfriamiento a -50 °C

- 15 - Viscosidad dinámica: 26,5 mPas
- Densidad: 0,9851 g/cm<sup>3</sup>
- Índice de refracción: 1,4618
- Contenido de agua: 0,0344 g/100g

**B.iv) Ejemplo B4**

20 De manera análoga al Ejemplo 1 se preparó una mezcla de ésteres de ácido adípico, a partir de ácido adípico (409 g, 2,8 mol), ciclohexanol (567 g, 5,67 mol) y 2-etilhexanol (355 g, 2,73 mol).

La composición contenía 23,5 % de DCHA, 50,7 % de CHOA y 25,8 % de DOA. Esta composición es denominada también como "mezcla de ésteres de ácido adípico 67,5:32,5".

La composición tenía las siguientes propiedades:

- 25 - Viscosidad dinámica: 22,7 mPas
- Densidad: 0,9727 g/cm<sup>3</sup>
- Índice de refracción: 1,4588
- Número de color: 60
- Número de ácido: 0,035 mg de KOH /g

- 30 - Contenido de agua: 0,012 g/100g

**B.v) Ejemplo B5**

De manera análoga al Ejemplo 1 se preparó una mezcla de ésteres de ácido adípico, a partir de ácido adípico (409 g, 2,8 mol), ciclohexanol (551 g, 5,5 mol) y 2-etilhexanol (383 g, 2,94 mol).

35 La composición contenía 22,2 % de DCHA, 50,1 % de CHOA y 27,7 % de DOA. Esta composición es denominada también como "mezcla de ésteres de ácido adípico 65:35".

La composición tenía las siguientes propiedades:

- Viscosidad dinámica: 22,1 mPas
- Densidad: 0,971 g/cm<sup>3</sup>

- Índice de refracción: 1,4582
- Número de color: 43
- Número de ácido: 0,137 mg de KOH /g
- Contenido de agua: 0,0987 g/100g

#### 5 **B.vi) Ejemplo B6**

De manera análoga al Ejemplo 1 se preparó una mezcla de ésteres de ácido adípico, a partir de ácido adípico (409 g, 2,8 mol), ciclohexanol (525 g, 5,25 mol) y 2-etilhexanol (410 g, 3,15 mol).

La composición contenía 20,6 % de DCHA, 50 % de CHOA y 29,4 % de DOA. Esta composición es denominada también como "mezcla de ésteres de ácido adípico 62,5:37,5".

10 La composición tenía las siguientes propiedades:

- Viscosidad dinámica: 21,6 mPas
- Densidad: 0,9688 g/cm<sup>3</sup>
- Índice de refracción: 1,4578
- Número de color: 34

15 - Número de ácido: 0,022 mg de KOH /g

- Contenido de agua: 0,054 g/100g

#### **B.vii) Ejemplo B7**

20 Se preparó otra mezcla de ésteres de ácido adípico, a partir de ácido adípico (409 g, 2,8 mol), ciclohexanol (505 g, 5,04 mol) y 2-etilhexanol (438 g, 3,36 mol). En la mayor extensión posible se procedió como en el Ejemplo 1, aunque antes de la adición de la soda cáustica se eliminó al vacío un tercio del exceso de alcoholes (200 °C, 420 mbar).

La composición contenía 15,6 % de DCHA, 48,4 % de CHOA y 35,8 % de DOA. Esta composición es denominada también como "mezcla de ésteres de ácido adípico 60:40".

La composición tenía las siguientes propiedades:

25 - Número de ácido: 0,02 mg de KOH /g

- Número de color: 40

- Punto de fusión: no determinable

- Cristalización: ninguna cristalización después de varios meses bajo condiciones estándar, ninguna cristalización por adición de cristales inóculo de DCHA o por enfriamiento a -50 °C

30 - Viscosidad dinámica: 20,5 mPas

- Densidad: 0,9649 g/cm<sup>3</sup>

- Índice de refracción: 1,4558

- Contenido de agua: 0,071 g/100g

#### **B.viii) Ejemplo B8**

35 De manera análoga al Ejemplo 1 se preparó una mezcla de ésteres de ácido adípico, a partir de ácido adípico (409 g, 2,8 mol), ciclohexanol (673 g, 6,72 mol) y isononanol (242 g, 1,68 mol).

La composición contenía 46 % de DCHA, 43,9 % de ciclohexilisononiladipato y 10,1 % de diisononiladipato. Esta composición es denominada también como "mezcla de ésteres de ácido adípico 70:30".

La composición tenía las siguientes propiedades:

- Viscosidad dinámica: 33,2 mPas

- Densidad: 0,9898 g/cm<sup>3</sup>

- Índice de refracción: 1,4641

- Número de color: 66

5 - Número de ácido: 0,068 mg de KOH /g

- Contenido de agua: 0,121 g/100g

**B.ix) Ejemplo B9**

De manera análoga al Ejemplo 1 se preparó una mezcla de ésteres de ácido adípico, a partir de ácido adípico (409 g, 2,8 mol), ciclohexanol (588 g, 5,88 mol) y isononanol (363 g, 2,52 mol).

10 La composición contenía 26,8 % de DCHA, 45,6 % de ciclohexilisononiladipato y 27,6 % de diisononiladipato. Esta composición es denominada también como "mezcla de ésteres de ácido adípico 70:30".

La composición tenía las siguientes propiedades:

- Viscosidad dinámica: 28,2 mPas

- Densidad: 0,9715 g/cm<sup>3</sup>

15 - Índice de refracción: 1,4604

- Número de color: 36

- Número de ácido: 0,033 mg de KOH /g

- Contenido de agua: 0,0611 g/100g

B.x) Resumen de las mezclas de ésteres de ácido adípico

20 Composición de las mezclas de ésteres de ácido adípico (% de superficie de acuerdo con GC)

	Diciclohexil-adipato	Ciclohexil-2-etilhexiladipato	Di-2-etil-hexiladipato
Mezcla de ésteres de ácido adípico B1 (90:10)	69,9	27,5	2,6
Mezcla de ésteres de ácido adípico B2 (80:20)	51,4	41,1	7,5
Mezcla de ésteres de ácido adípico B3 (70:30)	34,1	49,9	16
Mezcla de ésteres de ácido adípico B4 (67,5:32,5)	23,5	50,7	25,8
Mezcla de ésteres de ácido adípico B5 (65:35)	22,2	50,1	27,7
Mezcla de ésteres de ácido adípico B6 (62,5:37,5)	20,6	50,0	29,4
Mezcla de ésteres de ácido adípico B7 (60:40)	15,6	48,6	35,8
Mezcla de ésteres de ácido adípico B8 (80:20)	46,0	43,9	10,1
Mezcla de ésteres de ácido adípico B9 (70:30)	26,8	45,6	27,6

C) Pruebas técnicas de aplicación

## ES 2 817 673 T3

### C.i) Composiciones plastificantes

Se usaron las siguientes composiciones plastificantes y composiciones plastificantes comparativas:

	Composición
C01	100 % de mezcla de ésteres de ácido adípico B1 (90:10)
C02	100 % de mezcla de ésteres de ácido adípico B2 (80:20)
C03	100 % de mezcla de ésteres de ácido adípico B3 (70:30)
C04	100 % de mezcla de ésteres de ácido adípico B4 (67,5:32,5)
C05	100 % de mezcla de ésteres de ácido adípico B5 (65:35)
C06	100 % de mezcla de ésteres de ácido adípico B6 (62,5:37,5)
C07	100 % de mezcla de ésteres de ácido adípico B7 (60:40)
C08	100 % de mezcla de ésteres de ácido adípico B8 (80:20)
C09	100 % de mezcla de ésteres de ácido adípico B9 (70:30)
C10	71 % de Hexamoll DINCH
	29 % de mezcla de ésteres de ácido adípico B1 (90:10)
C11	67 % de Hexamoll DINCH
	33 % de mezcla de ésteres de ácido adípico B2 (80:20)
C12	63 % de Hexamoll DINCH
	37 % de mezcla de ésteres de ácido adípico B3 (70:30)
C13	54 % de Hexamoll DINCH
	46 % de mezcla de ésteres de ácido adípico B4 (67,5:32,5)
C14	58 % de Hexamoll DINCH
	42 % de mezcla de ésteres de ácido adípico B5 (65:35)
C15	56 % de Hexamoll DINCH
	44 % de mezcla de ésteres de ácido adípico B6 (62,5:37,5)
C16	54 % de Hexamoll DINCH
	46 % de mezcla de ésteres de ácido adípico B7 (60:40)

	Composición
C17	63 % de Hexamoll DINCH
	37 % de mezcla de ésteres de ácido adípico B8 (80:20)
C18	54 % de Hexamoll DINCH
	46 % de mezcla de ésteres de ácido adípico B9 (70:30)
C19 <sup>a</sup>	45 % de Hexamoll DINCH
	55 % de Vestinol INB
C20 <sup>a</sup>	33 % de Hexamoll DINCH
	67 % de Jayflex MB10
a ejemplo comparativo	

Se usaron además los siguientes plastificantes comparativos:

C21 <sup>a</sup>	100 % de Palatinol N
C22 <sup>a</sup>	100 % de Hexamoll DINCH
C23 <sup>a</sup>	100 % de Plastomoll DOA
C24 <sup>a</sup>	100 % de dicitclohexiladipato
a Ejemplo comparativo	

- 5 En tanto no se indique de otro modo, a continuación se compilan bajo composición de plastificante, tanto las composiciones mencionadas de plastificante como también los denominados plastificantes de 1 componente.

C.ii) Determinación del comportamiento de gelificación de plastisoles de PVC

Para la investigación del comportamiento de gelificación de plastisoles de PVC se prepararon plastisoles, que en cada caso contenían una de las composiciones plastificantes mencionadas anteriormente. Al respecto, se usó la siguiente receta:

10

Material de carga	Fracción [phr]
PVC (mezcla de 70 partes en peso de emulsión de homopolímero de PVC, nombre comercial Solvin® 367 NC y 30 partes en peso de emulsión de homopolímero de PVC, nombre comercial Vinnolit® P 70)	100
Plastificante o composición plastificante	100
Estabilizante de Ba-Zn, tipo Reagens SLX/781	2

La preparación de los plastisoles ocurrió de manera que se pesaron conjuntamente los dos tipos de PVC en un vaso de PE (polietileno). Se pesaron los componentes líquidos en un segundo vaso de PE. Con ayuda de un aparato de disolución (Compañía Jahnke & Kunkel, planta IKA, tipo RE-166 A, 60-6000 1/min, diámetro del disco de disolución = 40 mm) a 400 rpm se incorporó agitando el PVC en los componentes líquidos. Una vez se hubo formado un plastisol, se elevó el número de revoluciones a 2500 1/min y se homogeneizó por 150 s. Se transfirió el plastisol del vaso de PE a una cápsula de acero y se dejó ésta en un desecador a una presión de 10 mbar. Mediante ello se eliminó el aire presente en el plastisol. Dependiendo del contenido de aire, el plastisol se infló más o menos fuertemente. En este estado, mediante sacudimiento del desecador se destruyó la superficie del plastisol y se llevó a colapso. A partir de este momento, se dejó el plastisol por otros 15 min en el desecador a una presión de 10 mbar. Después de ello se desconectó la bomba de vacío, se aireó el desecador y se transfirió el plastisol nuevamente al vaso de PE. El plastisol así obtenido fue usado para las mediciones reológicas. Para todos los plastisoles, el inicio de las mediciones fue 30 min después de la homogenización.

Para convertir en gel un plastisol líquido de PVC y transformar desde el estado homogéneo en plastificante de partículas de PVC dispersas en una matriz homogénea sólida de PVC blando, tiene que suministrarse en forma de calor la energía necesaria para ello. Por ello, en una operación de procesamiento están a disposición los parámetros de temperatura y tiempo de residencia. Cuanto más rápidamente transcurre la gelificación (en este caso es un índice la temperatura de solución, es decir cuanto más baja es ésta, más rápidamente gelifica el material), tanto menor puede elegirse la temperatura (para el mismo tiempo de residencia) o el tiempo de residencia (para igual temperatura).

La investigación del comportamiento de gelificación de un plastisol ocurrió de acuerdo con procedimientos internos, con reómetro MCR302 de la compañía Anton Paar. Para ello se midió la viscosidad de la pasta bajo calentamiento con cizallamiento (oscilación) bajo y constante.

Para la investigación de la oscilación se usaron los siguientes parámetros:

- Sistema de medición: placas paralelas, diámetro de 50 mm
- Amplitud: 1%
- Frecuencia: 1 Hz
- Amplitud de brecha: 1 mm
- Temperatura de partida: 20 °C
- Perfil de temperatura: 20 °C a 200 °C
- Tasa de calentamiento: 10 K/min
- Número de puntos de medición: 201
- Duración de la medición de los puntos individuales de medición: 0,09 min

La medición ocurrió en dos etapas. La primera etapa sirvió para atemperar la muestra. A 20 °C se aplicó cizallamiento suave al plastisol por 2 min con amplitud ( $\gamma$ ) constante con  $\gamma = 1\%$ . En la segunda etapa se usó el programa de temperatura. en la medición se registraron el módulo de memoria y el módulo de pérdida. A partir de estas dos magnitudes se calculó la viscosidad compleja  $n^*$ . La temperatura en la cual se alcanzó el máximo de viscosidad compleja fue denominada, la temperatura de gelificación del plastisol.

C.iii) Determinación de la volatilidad de proceso durante el procesamiento de plastisoles

Se entiende por volatilidad de proceso, la pérdida de peso de plastificante durante el procesamiento de plastisoles. Se prepararon plastisoles como se describió bajo C.ii), los cuales contenían en cada caso una de las composiciones plastificantes mencionadas anteriormente. Al respecto, se usó la siguiente receta:

Material de carga	Fracción [phr]
PVC (mezcla de 70 partes en peso de emulsión de homopolímero de PVC, nombre comercial Solvin® 367 NC y 30 partes en peso de emulsión de homopolímero de PVC, nombre comercial Vinnolit® P 70)	100

Material de carga	Fracción [phr]
Plastificante o composición plastificante	60
Estabilizante de Ba-Zn, tipo Reagens SLX/781	2

Fabricación de una lámina previa

5 Para poder determinar las propiedades técnicas de aplicación de los plastisoles, tiene que transformarse el plastisol líquido en una lámina sólida que pueda ser procesada. Para ello, se gelificó previamente el plastisol a baja temperatura. La gelificación de los plastisoles ocurrió en un horno Mathis.

Al respecto, en el horno Mathis se usaron los siguientes ajustes:

- Aireación: pinza completamente abierta

- Aire fresco: abierto

- Convección: posición máxima

10 - Aire superior/aire inferior: ajuste de aire superior 1

Se introdujo un nuevo papel de separación (papel de liberación) en el dispositivo de sujeción en el horno Mathis. Se calentó previamente el horno a 140 °C y se ajustó el tiempo de gelificación a 25 s. Para el ajuste de la brecha, con la plantilla de espesor se ajustó a 0,1 mm la brecha entre el papel y la rasqueta. Se ajustó el medidor de espesor a 0,1 mm. Después se ajustó la brecha a un valor de 0,7 mm en el medidor.

15 Se aplicó el plastisol sobre el papel y se dejó liso con la rasqueta. A continuación, mediante el botón de inicio se condujo el dispositivo de sujeción en el horno. Después de 25 s se condujo nuevamente el dispositivo de sujeción fuera del horno. El plastisol gelificó y a continuación se retiró del papel en una pieza la lámina formada. El espesor de esta lámina fue de aproximadamente 0,5 mm.

Determinación de la volatilidad de proceso

20 Para la determinación de la volatilidad de proceso se troquelaron con un hierro para estampar de dureza Shore, de la lámina previa en cada caso 3 cuerpos de muestra cuadrados (49 mm x 49 mm), se pesaron y a continuación se les gelificó por 2 minutos a 190 °C en el horno Mathis. Después del enfriamiento se pesaron nuevamente estos cuerpos de muestra, y se calculó la pérdida de peso en %. Para ello, los cuerpos de muestra fueron ubicados siempre exactamente en la misma posición del papel de separación (papel de liberación).

25 C.iv) Determinación de la volatilidad de láminas, de láminas de plastisoles

La volatilidad de láminas es una medida de la volatilidad de un plastificante en el artículo terminado de PVC ablandado. Para la evaluación de la volatilidad de láminas se prepararon plastisoles, como se describió bajo C.ii), los cuales contenían en cada caso una de las composiciones plastificantes mencionadas anteriormente.

30 Para las pruebas, en este caso no se fabricó una lámina previa, sino que el plastisol fue gelificado directamente por 2 min a 190 °C en el horno Mathis. La prueba de la volatilidad de láminas fue ejecutada sobre las láminas así obtenidas, con un espesor de aproximadamente 0,5 mm.

Prueba de la volatilidad de láminas durante 24 h a 130 °C

35 Para la determinación de la volatilidad de láminas, de los plastisoles gelificados por 2 min a 190 °C, se cortaron, perforaron y pesaron cuatro láminas individuales (150 mm x 100 mm). Las láminas fueron colgadas en una estrella rotativa en una cámara de secado Heraeus tipo 5042 E ajustada a 130 °C. En la cámara se intercambiaba el aire 18 veces por hora. Esto corresponde a 800 l/h de aire fresco. Después de 24 horas en la cámara, se retiraron las láminas y se pesaron nuevamente. La pérdida de peso en porcentaje indica la volatilidad de láminas de las composiciones.

C.v) Determinación de la dureza Shore A de las láminas de plastisoles

40 La dureza Shore A es una medida de la elasticidad de artículos de PVC ablandados. Cuanto más baja es la dureza

5 Shore, tanto mayor es la elasticidad del artículo de PVC. Para la determinación de la dureza Shore A, de las láminas previas se troquelaron, como se describe bajo C.iii), piezas de lámina con las dimensiones 49 mm x 49 mm y de manera análoga a la prueba de volatilidad, se gelificaron en cada caso en triplete por 2 min a 190 °C. En total, se gelificaron de esta manera 27 piezas de láminas. Estas 27 piezas fueron colocadas una sobre otra en el marco de la prensa y se comprimieron a 195 °C hasta un bloque Shore con espesor de 10 mm.

Descripción de la medición de dureza Shore:

- Método: DIN EN ISO 868, octubre de 2003

- Título: determinación de la dureza por indentación con un Durómetro (dureza Shore)

- Aparato: compañía Hildebrand Durómetro digital modelo DD-3

10 - Cuerpos de muestra:

Dimensiones: 49 mm x 49 mm x 10 mm (largo x ancho x espesor)

Producción: comprimido de aproximadamente 27 láminas gelificadas con espesor de 0,5 mm

Temperatura de compresión: 195 °C = 5 °C sobre la fabricación de las láminas gelificadas

15 - Tiempo de almacenamiento antes de la medición: 7 días en la cámara climática a 23 °C y 50 % de humedad relativa

- Tiempo de medición: 15 s (duración de la aguja sobre el cuerpo de muestra hasta la lectura del valor)

- Se miden 10 valores individuales y de ellos se calcula el valor promedio.

El valor de medición de la dureza Shore A fue leído después de 15 segundos en cada caso.

C.vi) Valores mecánicos

20 Las propiedades mecánicas de los artículos de PVC ablandados son caracterizadas, entre otros, con ayuda de la elongación de ruptura, módulo de 100% y tensión de ruptura. Cuanto mayor es la elongación de ruptura, tanto mejores son las propiedades mecánicas del artículo de PVC ablandado. Bajos valores para módulo 100% y tensión de ruptura, indican una mejor propiedad del plastificante. Sin embargo, para las pruebas, en este caso no se fabricó una lámina previa, sino que el plastisol fue gelificado directamente por 2 min a 190 °C en el horno Mathis. Sobre las  
25 láminas así obtenidas con un espesor de aproximadamente 0,5 mm, se ejecutó la prueba de la elongación de ruptura, módulo de 100% y tensión de ruptura.

Los parámetros de elongación de ruptura, módulo 100 % y tensión de ruptura son determinados de acuerdo con DIN EN ISO 527, partes 1 y 3. En detalle, se procede como sigue.

- Máquina: Zwicki tipo TMZ 2.5/TH1S,

30 - método: prueba de acuerdo con DIN EN ISO 527 parte 1 (junio de 2012) y parte 3 (julio de 2003),

- cuerpos de muestra: tiras de lámina tipo 2 de acuerdo con DIN EN ISO 527 parte 3, 150 mm de longitud, 15 mm de ancho, troquelados,

- número de cuerpos de muestra: por prueba se miden 10 muestras,

- clima: clima normal 23 °C (+- 1 °C), 50% de humedad del aire,

35 - tiempo de almacenamiento: 7 días en clima normal, antes de la medición,

- sujeción: convexa lisa con presión de sujeción de 6 bar,

- longitud de sujeción: 100 mm,

- longitud de medición: se mide sobre la transversal, es decir la longitud de sujeción es igual a la longitud de medición = 100 mm,

40 - velocidad de prueba: 100 mm/min.

C.vii) Determinación de la compatibilidad (permanencia) de láminas

Propósito del procedimiento de prueba

La prueba sirve para la medición cualitativa y cuantitativa de la compatibilidad de recetas de PVC blando. Es ejecutada a temperatura elevada (70 °C) y humedad del aire (100 % de humedad relativa). Los datos obtenidos son evaluados contra el tiempo de almacenamiento.

5 Cuerpos de muestra

Para la prueba estándar se usaron para cada receta 10 cuerpos de muestra (láminas) con un tamaño de 75 mm x 110 mm x 0,5 mm. Las láminas fueron perforadas en el lado ancho, marcadas y pesadas. La marcación tiene que ser resistente a la fricción con trapo y puede ocurrir por ejemplo con la plancha de soldadura.

Aparatos de prueba

- 10 Cámara caliente, balanza analítica, aparato de medición de temperatura con sonda para la medición de la temperatura interior de la cámara caliente, tazones de vidrio, estantería metálica de material inoxidable;

Parámetros de prueba

Temperatura de prueba: 70 °C

Medio de prueba: vapor de agua formado a 70 °C a partir de agua desmineralizada

15 Ejecución

Se ajustó la temperatura en el espacio interior de la cámara caliente, a los 70 °C requeridos. Las láminas de prueba fueron colgadas en un estante de alambre y colocadas en una tina de vidrio que tenía agua (agua desmineralizada) hasta aproximadamente 5 cm de altura. Al respecto, no se permite que las láminas se sumerjan en el agua. se permite almacenar sólo láminas con la misma composición en una tina designada y numerada, para evitar la influencia recíproca y facilitar el retiro después de los respectivos tiempos de almacenamiento.

20

Se cerró la tina de vidrio con una lámina de PE hermética al vapor de agua, con lo cual no podía escapar el vapor de agua surgido posteriormente en la tina de vidrio.

Tiempo de almacenamiento

25

Con la cadencia de 1, 3, 7, 14 y 28 días, en cada caso se retiraron de la tina de vidrio 2 láminas (determinación doble) y se climatizaron al aire por 1 hora colgando libremente. Después de ello se limpiaron las láminas con metanol en la cámara de extracción (con toalla facial humedecida en metanol). A continuación se secaron las láminas por 16 h a 70 °C en una cámara de secado (convección natural), colgando libremente. Después del retiro de la cámara de secado se acondicionaron las láminas colgando libremente por 1 hora en el laboratorio y se pesaron nuevamente. Como resultado de la prueba se indica en cada caso el valor promedio aritmético de los cambios de peso de las muestras, antes de la introducción en la cámara caliente.

30

D) Pruebas técnicas de aplicación, resultados

D.i) Comportamiento de gelificación

35

El comportamiento de gelificación fue determinado como se describe bajo C.ii). Al respecto, se usaron las composiciones C01 a C13 de plastificante mencionadas anteriormente. en las figuras 1 y 4 se presentan los resultados.

La Figura 1 muestra para el comportamiento de gelificación de plastisoles que contienen una de las composiciones C01 a C07 plastificantes, propiedades mejoradas en comparación con los plastisoles que contienen el plastificante C21 o C22 comparativo.

40

La Figura 2 muestra para el comportamiento de gelificación de plastisoles que contienen una de las composiciones C10 a C16 plastificantes, propiedades comparables frente a los plastisoles que contienen las composiciones plastificantes C19, C20, C21 comparativas y propiedades mejoradas en comparación con el plastisol que contiene el plastificante C22 comparativo.

45

La Figura 3 muestra para el comportamiento de gelificación de plastisoles que contienen una de las composiciones C08 a C09 plastificantes, propiedades mejoradas en comparación con los plastisoles que contienen el plastificante C21 o C22 comparativo.

La Figura 4 muestra para el comportamiento de gelificación de plastisoles que contienen una de las composiciones C17 y C18 plastificantes, propiedades comparables frente a los plastisoles que contienen las composiciones

plastificantes C19, C20, C21 comparativas y propiedades mejoradas en comparación con el plastisol que contiene el plastificante C22 comparativo.

D.ii) Volatilidad de proceso

5 La volatilidad de proceso fue determinada como se describe bajo C.iii). Al respecto, fueron las composiciones C03 y C07 a C09, C10 a C12 y C16 a C22 plastificantes mencionadas anteriormente.

Volatilidad de proceso (pérdida de masa) de las mezcla de ésteres de ácido adípico

		Pérdida de masa [%]
C03	100 % de mezcla de ésteres de ácido adípico B3 (70:30)	4,2
C07	100 % de mezcla de ésteres de ácido adípico B7 (60:40)	4,3
C08	100 % de mezcla de ésteres de ácido adípico B8 (80:20)	3,6
C09	100 % de mezcla de ésteres de ácido adípico B9 (70:30)	3,1

10 La Figura 5 muestra para los plastisoles de PVC que contienen una de las composiciones C10 a C12 y C16 a C18 plastificantes, una volatilidad de proceso ventajosa y claramente menor, en comparación con la de los plastisoles de PVC que contienen una de las composiciones C19 y C20 plastificantes comparativas. La volatilidad de proceso de los plastisoles de PVC que contienen una de las composiciones C10 a C12 y C16 a C18 plastificantes es sin embargo más alta que la de los plastisoles de PVC que contienen el plastificante C21 o C22 comparativo.

15 Para el procesamiento de los plastisoles de acuerdo con la invención de PVC por consiguiente, claramente se pierde menos plastificante que con los plastisoles de PVC que contienen composiciones de plastificante comparativas con varios componentes.

D.iii) Volatilidad de láminas

La volatilidad de láminas fue determinada como se describe bajo C.iv). Al respecto, se usaron las composiciones C03, C07 a C09, C10 a C12 y C16 a C22 de plastificante mencionadas anteriormente.

Volatilidad de láminas (pérdida de masa) de la mezcla de ésteres de ácido adípico

		Pérdida de masa [%]
C03	100 % de mezcla de ésteres de ácido adípico B3 (70:30)	11,6
C07	100 % de mezcla de ésteres de ácido adípico B7 (60:40)	10,7
C08	100 % de mezcla de ésteres de ácido adípico B8 (80:20)	9,6
C09	100 % de mezcla de ésteres de ácido adípico B9 (70:30)	7,3

20 La Figura 6 muestra, para láminas que contienen las composiciones C10 a C12 y C16 a C18 plastificantes, una volatilidad de láminas clara y ventajosamente menor, en comparación con las láminas que contienen una de las composiciones C19 y C20 plastificantes comparativas. La volatilidad de láminas de las láminas C10 a C12 y C16 a C18 es no obstante mayor que la de las láminas que contienen el plastificante C21 o C22 comparativo.

25 Las láminas de los plastisoles de acuerdo con la invención pierden por consiguiente claramente menos plastificante que las láminas que contienen las composiciones plastificantes comparativas con varios componentes.

D.iv) Dureza Shore A

La dureza Shore A fue determinada como se describe bajo C.v). Al respecto, se usaron las composiciones C03,

C07 a C09, C12 y C16 a C24 plastificantes mencionadas anteriormente. En las figuras 7 y 8 se presentan los resultados.

5 La Figura 7 muestra para la dureza Shore A de láminas que contienen las composiciones C03 y C07 a C09 plastificantes, una dureza Shore A ventajosamente inferior, en comparación con las láminas que contienen las composiciones plastificantes comparativas C19 a C24.

La Figura 8 muestra para la dureza Shore A de láminas que contienen las composiciones C12 y C16 a C18 plastificantes, una dureza Shore A ventajosamente inferior en comparación con las láminas que contienen las composiciones plastificantes C19 a C22 comparativas.

10 Las láminas de los plásticos de acuerdo con la invención exhiben en consecuencia una mayor elasticidad del artículo de PVC.

D.v) Valores mecánicos

Las propiedades mecánicas fueron determinadas como se describe bajo C vi).

15 La tabla ubicada abajo muestra los resultados de la prueba de las composiciones C12 y C16 a C18 plastificantes. Se reconoce que los valores mecánicos de las composiciones C12 y C16 a C18 plastificantes arrojan valores similarmente buenos comparados con las composiciones plastificantes de los plastificantes disponibles comercialmente de las composiciones C21 y C22 plastificantes.

		Tensión de ruptura [MPa]	Módulo de 100% [%]	Elongación de ruptura [%]
C12	63 % de Hexamoll DINCH 37 % de mezcla de ésteres de ácido adípico B3 (70:30)	15,1	6,6	325
C16	54 % de Hexamoll DINCH 46 % de mezcla de ésteres de ácido adípico B7 (60:40)	14,6	6,2	336
C17	63 % de Hexamoll DINCH 37 % de mezcla de ésteres de ácido adípico B8 (80:20)	15,9	6,6	344
C18	54 % de Hexamoll DINCH 46 % de mezcla de ésteres de ácido adípico B9 (70:30)	15,9	6,5	352
C21	100 % de Palatinol N	16,8	6,8	345
C22	100 % de Hexamoll DINCH	17	7,4	340

D.vi) Compatibilidad

La compatibilidad fue determinada como se describe bajo C vii).

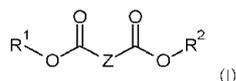
5 La Figura 9 muestra los resultados de la prueba de las composiciones C12, C16 a C18 y C19 a C22 plastificantes, como composiciones comparativas. Se reconoce que las composiciones C12, C16 a C18 y C21 y C22 plastificantes exhiben una buena compatibilidad con PVC, mientras las composiciones C21 y C22 plastificantes exhiben una muy mala compatibilidad con PVC. Las láminas de los plastisoles de acuerdo con la invención exhiben en consecuencia una mejor compatibilidad con PVC.

REIVINDICACIONES

1. Composición de polímero, que contiene

5 A) uno o más polímeros elegidos de entre homo- y copolímeros de PVC, con la condición de que la composición de polímero contenga 50 a 100 % en peso, referido el contenido total de polímeros de la composición de polímero, al menos un polímero, que es elegido de entre homo- y copolímeros de PVC, y

B1) uno o varios compuesto(s) de la fórmula (I)



en la que

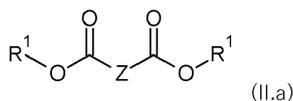
10 Z representa un grupo alquileo C<sub>2</sub>-C<sub>8</sub> ramificado o no ramificado o representa un grupo alquenileno C<sub>2</sub>-C<sub>8</sub> ramificado o no ramificado, que contiene al menos un enlace doble, y

R<sup>1</sup> representa un radical alquilo C<sub>7</sub>-C<sub>12</sub> saturado ramificado o no ramificado, y

R<sup>2</sup> representa un grupo cicloalquilo C<sub>3</sub>-C<sub>8</sub> saturado, en el que el radical cicloalquilo, independientemente uno de otro, es no sustituido o sustituido con al menos un radical alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>.

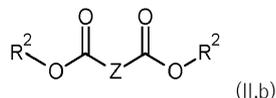
2. Composición de polímero de acuerdo con la reivindicación 1, que contiene adicionalmente

15 B2) uno o varios compuesto(s) de la fórmula (II.a)



y/o

B3) uno o varios compuesto(s) de la fórmula (II.b)



20 en la que

Z representa un grupo alquileo C<sub>2</sub>-C<sub>8</sub> ramificado o no ramificado o representa un grupo alquenileno C<sub>2</sub>-C<sub>8</sub>, ramificado o no ramificado que contiene al menos un enlace doble, y

R<sup>1</sup> representa un radical alquilo C<sub>7</sub>-C<sub>12</sub>, saturado, no ramificado o ramificado y

25 R<sup>2</sup> representa un radical cicloalquilo C<sub>3</sub>-C<sub>8</sub> saturado, en el que el radical, cicloalquilo, independientemente uno de otro, es no sustituido o está sustituido con al menos un radical alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>.

3. Composición de polímero de acuerdo con la reivindicación 2, en la que el contenido de compuestos de la fórmula (I) en la composición de polímero es de 10 a 75 % de en peso, referido al peso total de los componentes de plastificante B1, B2 y B3 en la composición.

30 4. Composición de polímero de acuerdo con una de las reivindicaciones 2 o 3, en la que el contenido total de compuestos de las fórmulas (II.a) y (II.b) en la composición de polímero es de 25 a 90 % de en peso, referido al peso total de los componentes de plastificante B1, B2 y B3 en la composición.

5. Composición de polímero de acuerdo con una de las reivindicaciones 2 a 4, en la que la relación de peso entre el peso total de los compuestos de la fórmula (I) y el peso total de los compuestos de las fórmulas (II.a) y (II.b) está en el intervalo de 1:9 a 3:1.

35 6. Composición de polímero de acuerdo con una de las reivindicaciones precedentes, en la que

R<sup>2</sup> representa un radical cicloalquilo C<sub>5</sub>-C<sub>7</sub> saturado, en el que el radical cicloalquilo, independientemente uno de otro, es no sustituido o está sustituido con por lo menos un radical alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>.

7. Composición de polímero de acuerdo con una de las reivindicaciones precedentes, en la que Z representa un grupo alquileo C<sub>3</sub>-C<sub>8</sub> no ramificado.
8. Composición de polímero de acuerdo con una de las reivindicaciones precedentes, que contiene adicionalmente C) uno o varios otros plastificantes, que son elegidos de entre
- 5 - dialquilésteres de ácidos 1,2-ciclohexanodicarboxílicos,  
 - dialquilésteres de ácido ftálico,  
 - dialquilésteres de ácido tereftálico.
9. Composición de polímero de acuerdo con una de las reivindicaciones precedentes, en la que la composición de polímero contiene al menos otro plastificante D), diferente de los componentes B) y C), que es elegido de entre
- 10 - alquilalquilésteres de ácido ftálico,  
 - trialquilésteres de ácido trimelítico,  
 - alquilésteres de ácido benzoico,  
 - ésteres de ácido dibenzoico con glicoles,  
 - ésteres de ácido hidroxibenzoico,
- 15 - ésteres de ácidos monocarboxílicos saturados,  
 - ésteres de ácidos monocarboxílicos insaturados,  
 - ésteres de ácidos hidroximonocarboxílicos,  
 - ésteres de ácidos dicarboxílicos  
 - ésteres de ácidos hidroxidicarboxílicos saturados,
- 20 - amidas y ésteres de ácidos sulfónicos aromáticos,  
 - ésteres de ácidos alquilsulfónicos  
 - ésteres de glicerina,  
 - ésteres de isosorbida,  
 - ésteres de ácido fosfórico,
- 25 - diésteres de ácido cítrico y triésteres de ácido cítrico,  
 - derivados de alquilpirrolidona,  
 - ésteres de ácido 2,5-furanodicarboxílico,  
 - ésteres de ácido 2,5-tetrahidrofuranodicarboxílico,  
 - aceites vegetales epoxidados
- 30 - monoalquilésteres de ácidos grasos epoxidados,  
 - dialquilésteres de ácido 1,3-ciclohexanodicarboxílico,  
 - dialquilésteres de ácido 1,4-ciclohexanodicarboxílico,  
 - poliésteres de ácidos policarboxílicos alifáticos y/o aromáticos con alcoholes al menos divalentes,  
 - otros plastificantes.
- 35 10. Composición de polímero de acuerdo con una de las reivindicaciones precedentes, que contiene al menos otro polímero, que es elegido de entre

- 5 - homo- o copolímeros, que contienen copolimerizado al menos un monómero que es elegido de entre monoolefinas C<sub>2</sub>-C<sub>10</sub>, 1,3-butadieno, 2-cloro-1,3-butadieno, vinilalcohol y sus alquil C<sub>2</sub>-C<sub>10</sub> ésteres, cloruro de vinilideno, fluoruro de vinilideno, tetrafluoretileno, glicidilacrilato, glicidilmetacrilato, acrilatos y metacrilatos de alcoholes C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>, compuestos vinilaromáticos, acrilonitrilo, metacrilonitrilo, anhídrido maleico y ácidos mono- y dicarboxílicos con insaturación α,β-etilénica,
- homo- y copolímeros de vinilacetales,
- polivinilésteres,
- policarbonatos,
- poliésteres,
- 10 - poliéteres,
- polietercetonas,
- poliuretanos termoplásticos,
- polisulfuros,
- polisulfonas,
- 15 - polietersulfonas,
- alquilésteres de celulosa,
- y mezclas de ellos.
- 20 11. Composición de polímero de acuerdo con una de las reivindicaciones precedentes, en la que el contenido total de los componentes B1, y en caso de estar presentes B2, B3, C y D, en la composición de polímero es de 5,0 a 300 phr, referido a la cantidad total de homo- y copolímeros de PVC.
12. Masas para moldeo, que consisten en o contienen una composición de polímero como se definió en una de las reivindicaciones 1 a 11.
13. Plastisoles, que consisten en o contienen una composición de polímero como se definió en una de las reivindicaciones 1 a 11.
- 25 14. Uso de una composición de polímero como se definió en una de las reivindicaciones 1 a 11, como plastificante para polímeros termoplásticos y elastómeros, en particular para cloruro de polivinilo (PVC), homo- y copolímeros y mezcla de polímeros de ellos.
- 30 15. Uso de una composición de polímero como se definió en una de las reivindicaciones 1 a 11, en un plastisol, preferiblemente en un plastisol que consiste esencialmente en homo- y copolímeros de PVC como componente de polímero.
16. Uso de una composición de polímero como se definió en una de las reivindicaciones 1 a 11, en una masa para moldeo, preferiblemente en una masa para moldeo que consiste esencialmente en homo- y copolímeros de PVC como componente de polímero.
- 35 17. Uso de una composición de polímero como se definió en una de las reivindicaciones 14 a 16, para la fabricación de artículos moldeados y láminas.
18. Uso de acuerdo con la reivindicación 17,
- 40 en el que los artículos moldeados son revestimientos de herramientas, mangos para bicicletas, para motonetas o para carretillas, mangueras, mangueras para agua, mangueras para irrigación, mangueras industriales de elastómeros, mangueras para sustancias químicas, envolturas para alambres o cables, recipientes para empaquetamiento, perfiles, perfiles para ventana, cintas transportadoras, perfiles para pisos para exteriores, componentes para la construcción de vehículos, equipamiento para espacios interiores de vehículos a motor, componentes de carrocerías, protectores para el chasis, amortiguadores de vibración, borradores, papeles de colgadura en espuma o no en espuma, o recubrimientos metálicos
- y/o

en el que las láminas son lonas, lonas para camión, lonas para techo, geomembranas, techos para estadio, carpas, sellamientos, láminas autoadhesivas, películas de laminación, películas retráctiles, pavimentos para exteriores, coberturas para mesas, láminas para cinta adhesiva, recubrimientos, láminas para estanques para natación, láminas para lagos ornamentales y cuero artificial.

5 19. Uso de una composición de polímero como se definió en una de las reivindicaciones 14 a 17 para la fabricación de artículos moldeados y láminas que pueden entrar en contacto directo con humanos o alimentos.

20. Uso de acuerdo con la reivindicación 19, en el que los artículos moldeados y láminas son productos de medicina, productos de higiene, empaques para alimentos, productos para los espacios interiores, productos para bebés y para niños, artículos para el cuidado de niños, productos para el deporte o tiempo libre, vestuario, fibras o tejidos.

10

Figura 1

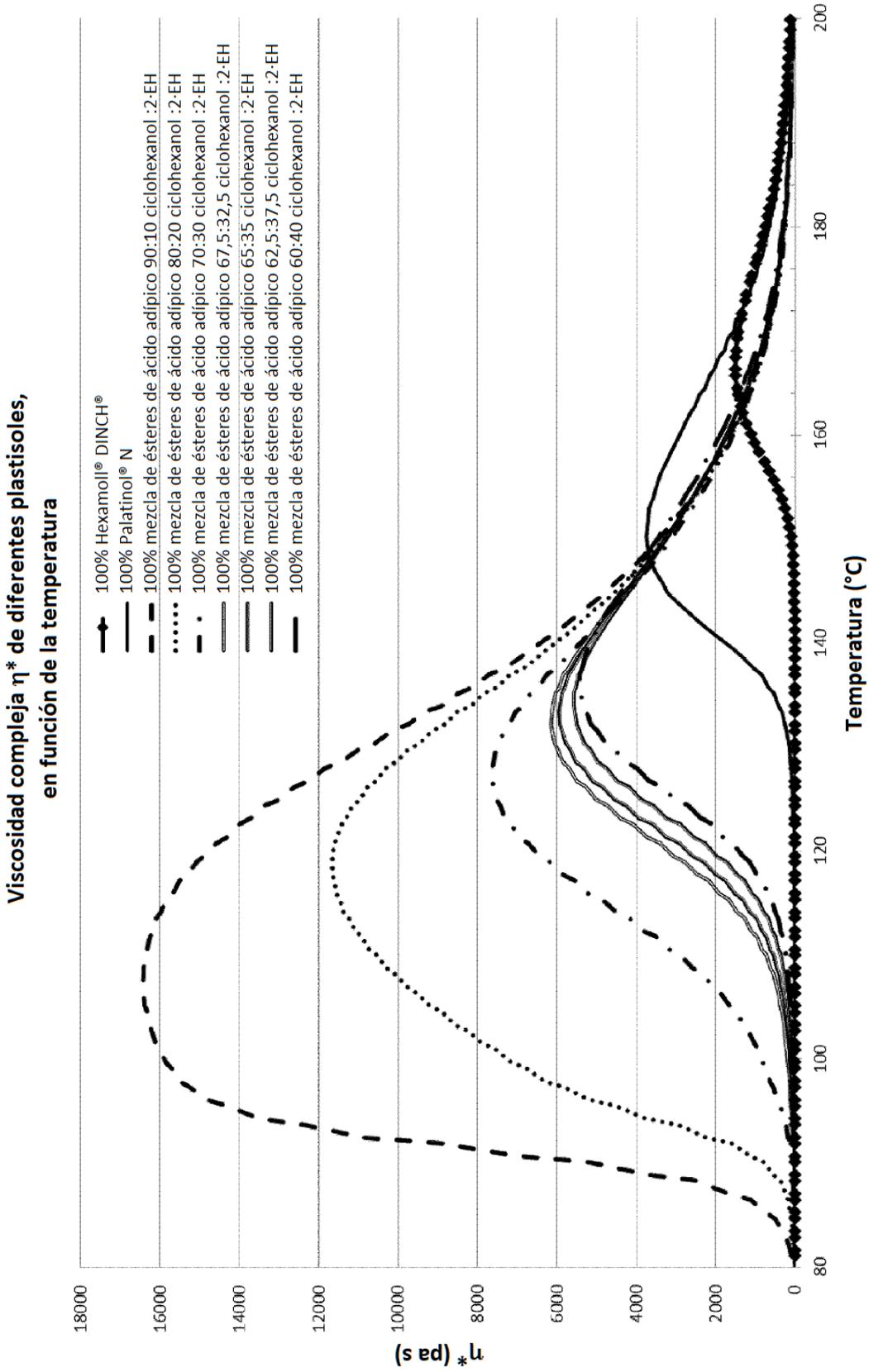


Figura 2

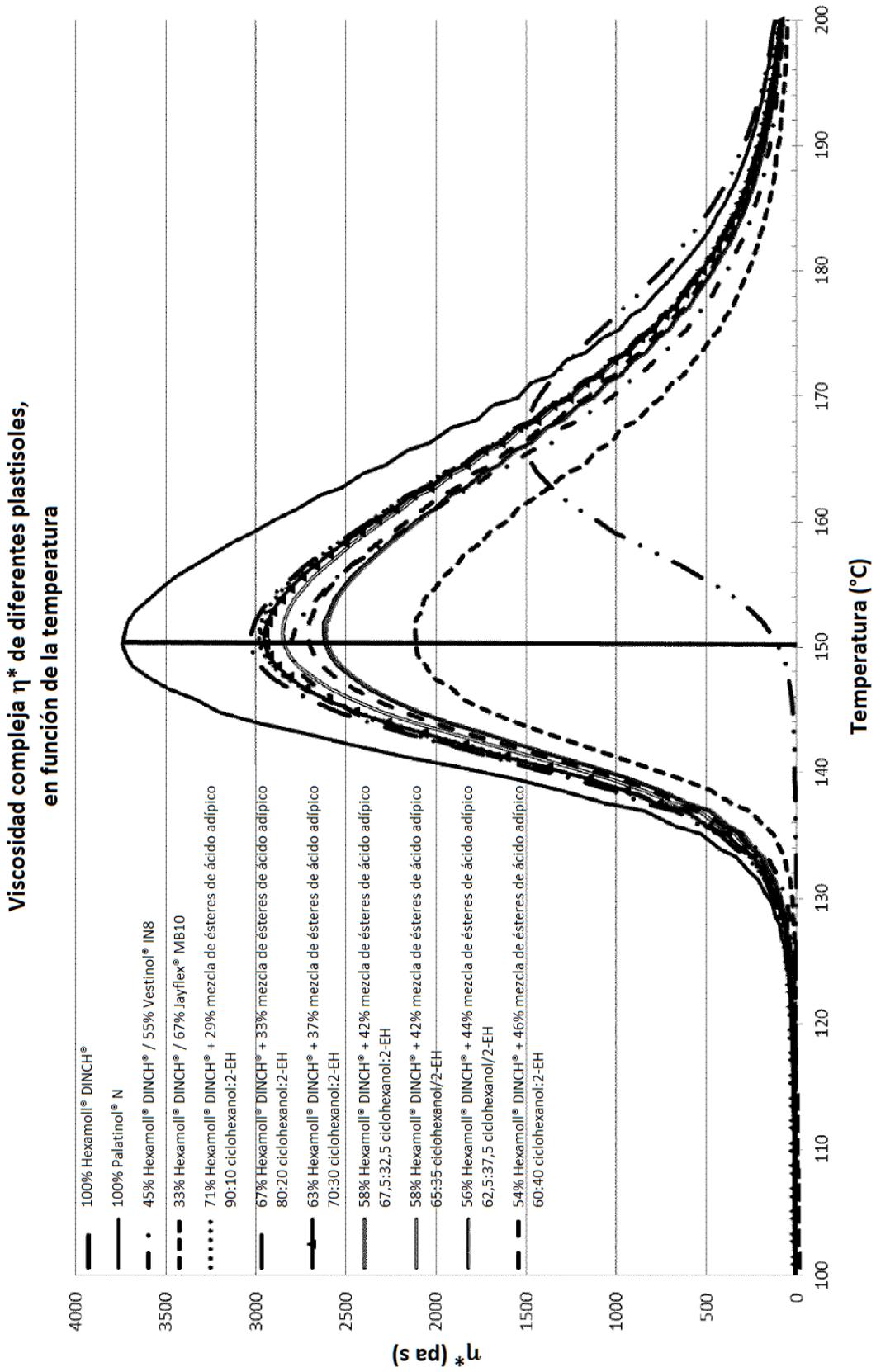


Figura 3

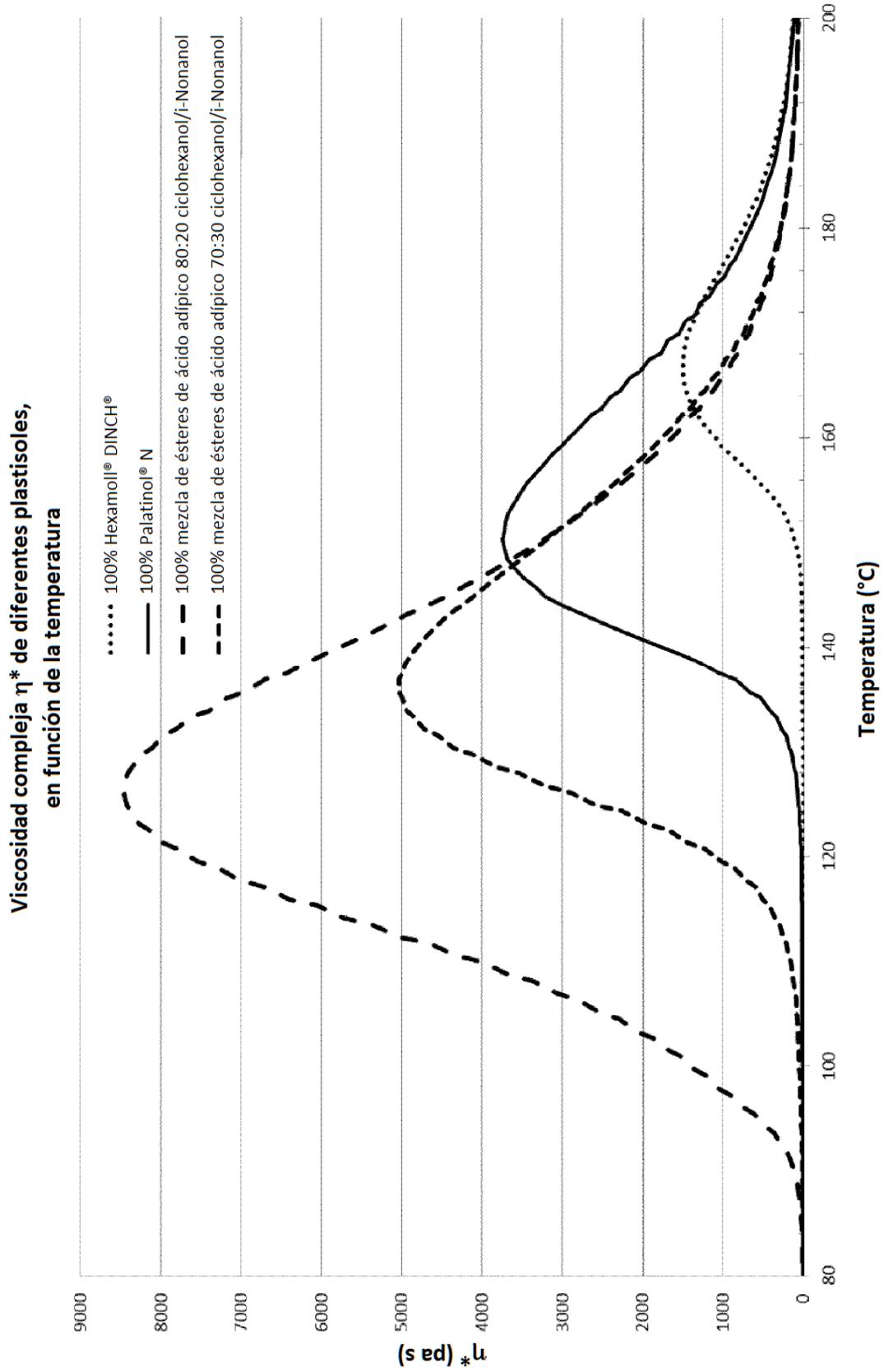


Figura 4

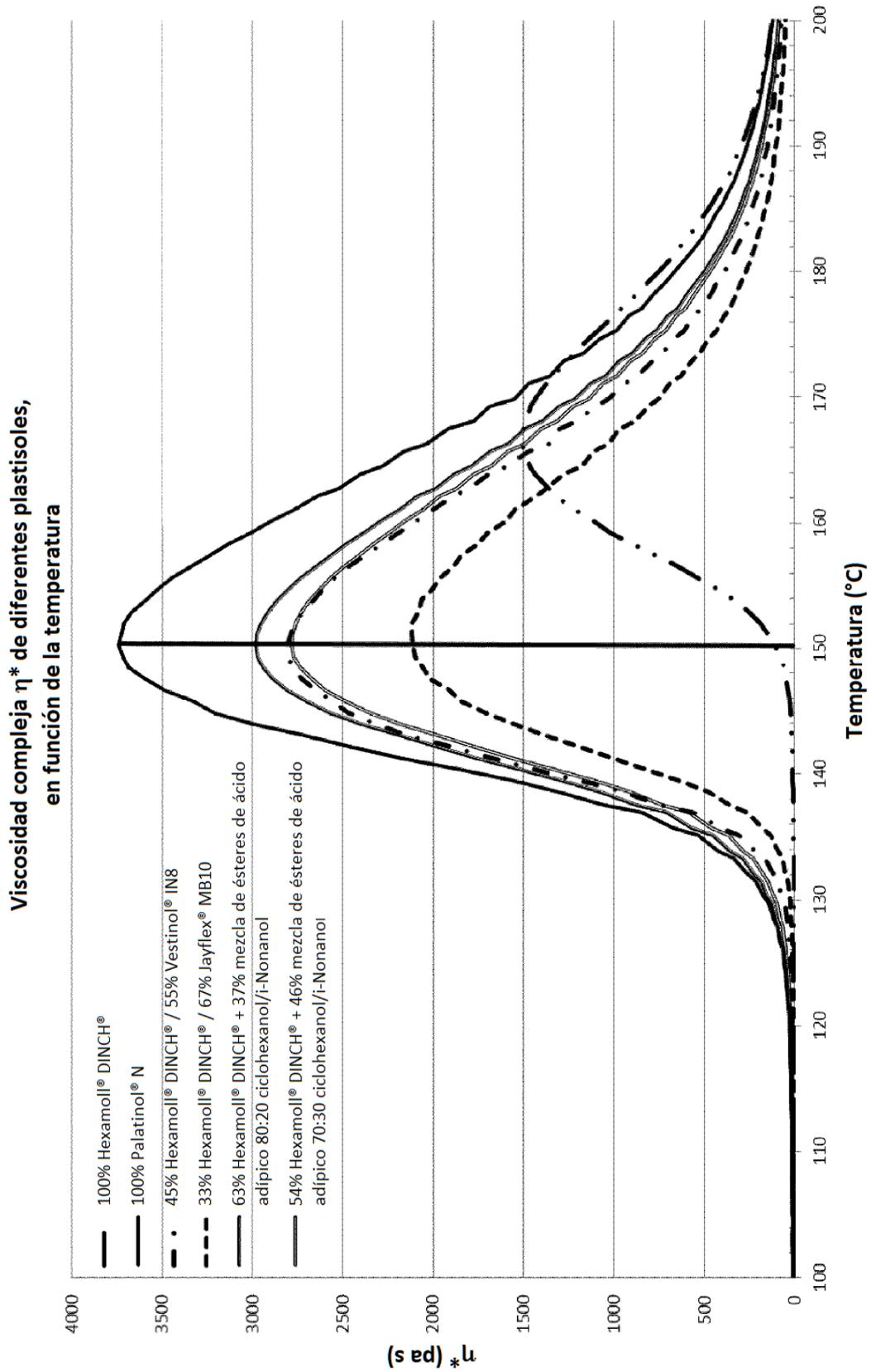


Figura 5

**Volatilidad de proceso de plastisoles de 60 phr de plastificante  
Lamina previa gelificada 2 min a 190 °C**

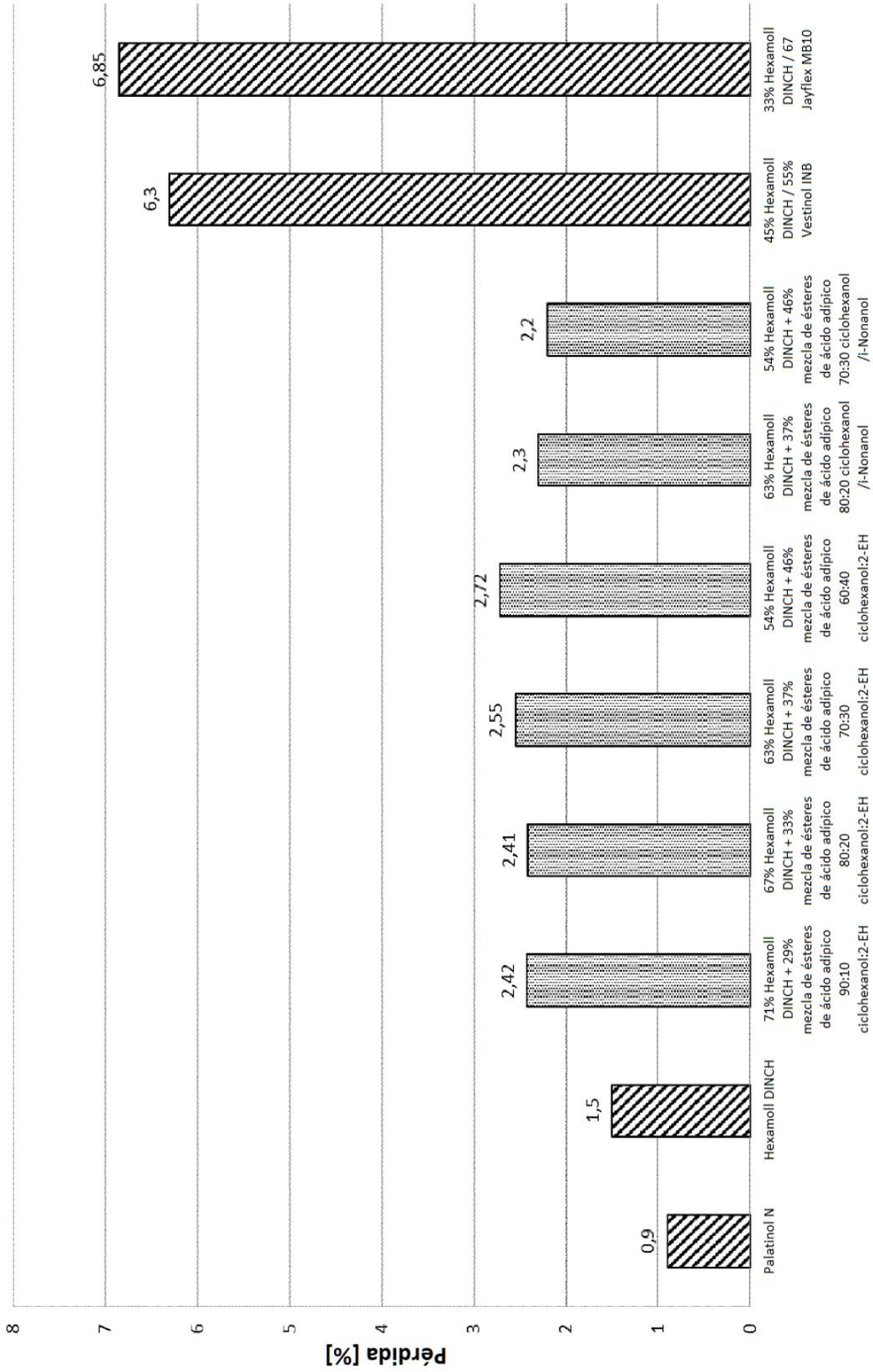


Figura 6

**Volatilidad de láminas de acuerdo con el método BASF 24 h a 130 °C  
Plastisoles con 60 phr de plastificante**

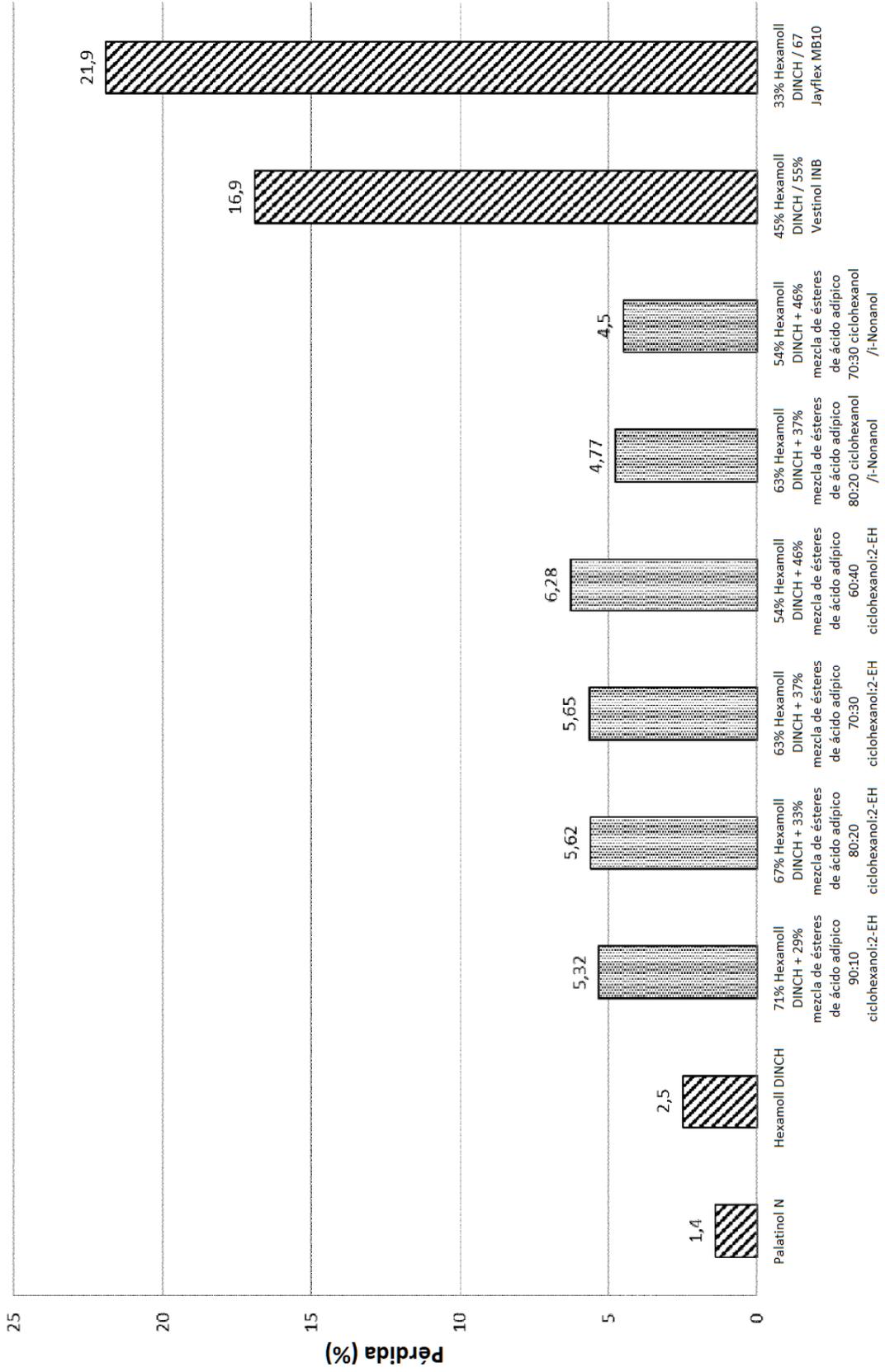


Figura 7

**Dureza Shore A en plastisoles con 60 phr de plastificante  
DIN ISO 828 después de 15 segundos**

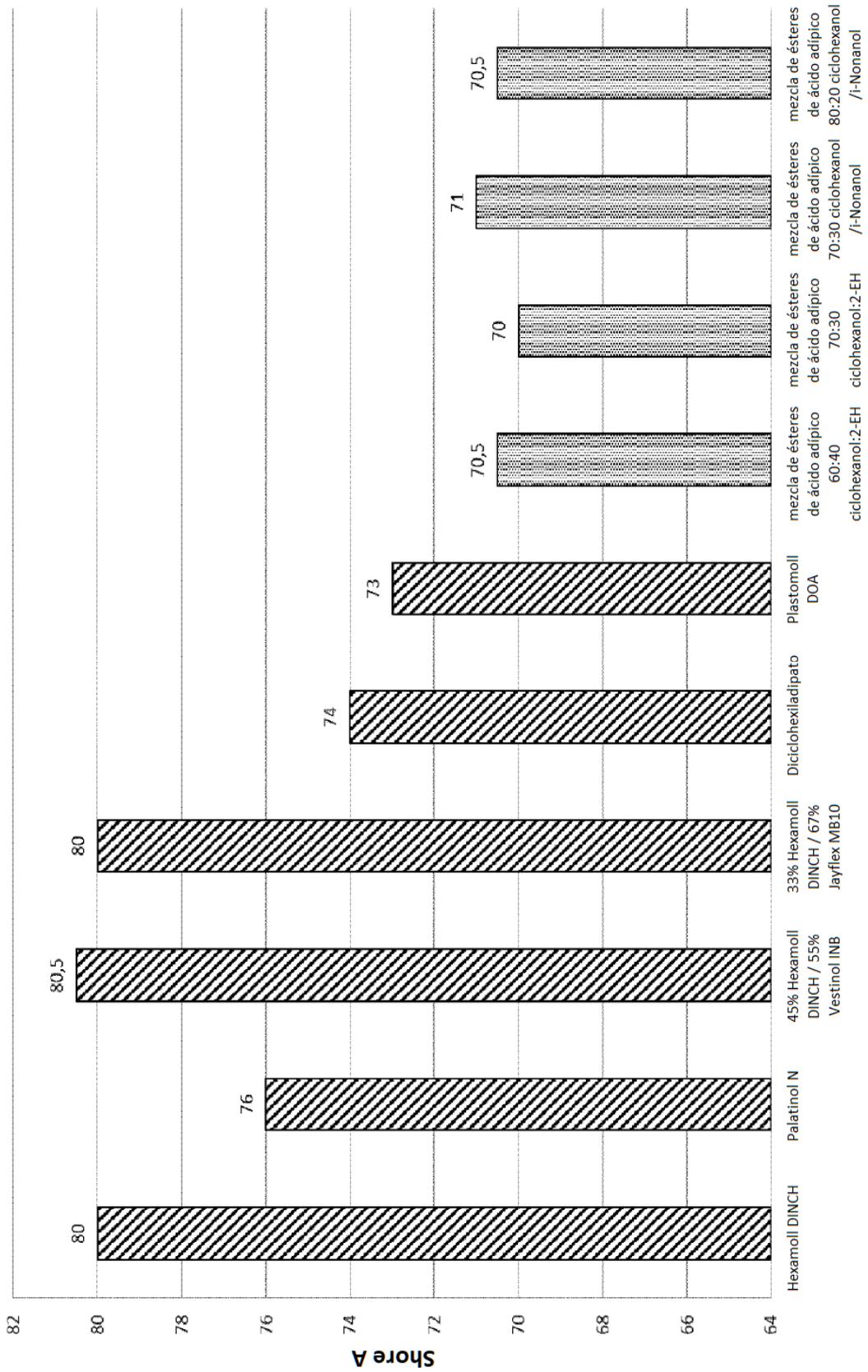


Figura 8

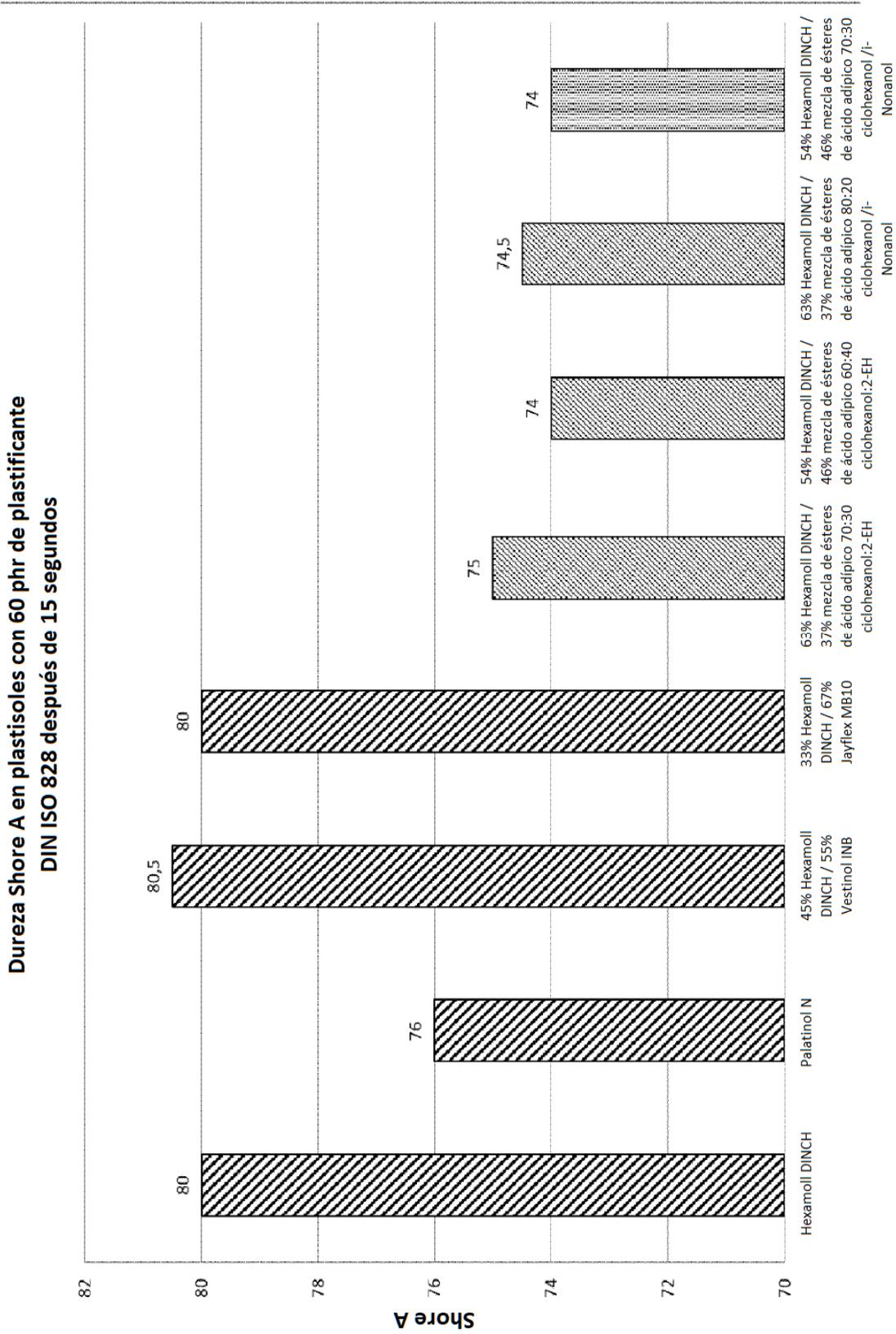


Figura 9

