

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 956 465**

51 Int. Cl.:

C08K 5/11 (2006.01)

C08K 5/12 (2006.01)

C08K 5/1515 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **03.06.2019 PCT/KR2019/006637**

87 Fecha y número de publicación internacional: **19.12.2019 WO19240417**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **03.06.2019 E 19819107 (4)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **12.04.2023 EP 3805302**

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

30 Prioridad:

11.06.2018 KR 20180067038

30.05.2019 KR 20190063854

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
21.12.2023

73 Titular/es:

LG CHEM, LTD. (100.0%)

128, Yeoui-daero

Yeongdeungpo-gu, Seoul 07336, KR

72 Inventor/es:

KIM, HYUN KYU;

MOON, JEONG JU;

JEONG, SEOK HO;

CHO, YUN KI y

KIM, JOO HO

74 Agente/Representante:

LÓPEZ CAMBA, María Emilia

ES 2 956 465 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 plastificante y composición de resina que incluye la misma

5 Campo técnico

La presente invención se refiere a una composición plastificante y a una composición de resina que incluye la misma, y más particularmente, a una composición plastificante que es respetuosa con el medio ambiente y tiene una alta estabilidad y excelentes propiedades básicas y a una composición de resina que incluye la misma.

10 [Técnica anterior]

Convencionalmente, un plastificante forma un éster a través de una reacción entre un alcohol y un ácido policarboxílico tal como el ácido ftálico o el ácido adipico. Además, teniendo en cuenta las regulaciones nacionales e internacionales para plastificantes a base de ftalato dañinos para los seres humanos, existe una investigación en curso sobre composiciones plastificantes que pueden reemplazar a los plastificantes a base de ftalato tales como los plastificantes a base de tereftalato, adipato y otros polímeros.

Mientras tanto, en las industrias de compuestos que requieren alta resistencia al calor y baja pérdida de volátiles como principales propiedades físicas deseadas, se necesita usar plastificantes adecuados teniendo en cuenta las propiedades físicas deseadas. En el caso de compuestos de cloruro de polivinilo (PVC) usados para alambres y cables eléctricos, se mezcla una resina de PVC en combinación con una tercera sustancia tal como un plastificante, un estabilizador, un pigmento o similares dependiendo de las propiedades requeridas para las especificaciones correspondientes, tales como resistencia a la tracción, una tasa de alargamiento, eficiencia de plastificación, pérdida de volátiles, retención de tracción y alargamiento, y similares.

En diversos tipos de industrias de extrusión, inyección, calandrado y compuestos relacionados con alambres eléctricos, materiales para pisos, materiales interiores de automóviles, películas, mangueras, tubos y similares, se usan comúnmente productos de ftalato de uso general tales como ftalato de diisnonilo (DINP), ftalato de diisododecilo (DIDP) y similares.

Sin embargo, dado que estos productos de ftalato son sustancias cuyo uso está regulado o necesita ser regulado en función de la finalidad de los productos, con el fin de satisfacer la demanda del mercado, se han usado productos sin ftalato de uso general tales como tereftalato de di(2-etilhexilo) (DOTP o DEHTP) y similares, aunque se requiere una mejora en la calidad de los mismos.

De acuerdo con estas cuestiones medioambientales y demandas de mejora de la calidad a un nivel igual o superior al de los productos existentes, existe la necesidad de desarrollar un nuevo producto capaz de mejorar la calidad de los productos existentes al tiempo que sea respetuoso con el medio ambiente. Para ello, existe una investigación en curso sobre el desarrollo de una nueva composición plastificante que tenga propiedades físicas superiores a los productos existentes y sea respetuosa con el medio ambiente con el fin de garantizar una composición de resina a base de cloruro de vinilo que esté libre de problemas ambientales y tenga una excelente calidad.

45 [Descripción]

[Problema técnico]

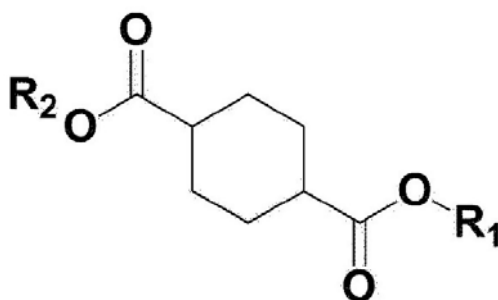
La presente invención se ha realizado en vista de los problemas anteriores de la técnica anterior, y hace referencia a proporcionar una composición plastificante que, cuando se usa como plastificante para una composición de resina, es capaz de mejorar propiedades físicas tales como eficiencia de plastificación, pérdida de volátiles, resistencia a la luz, estabilidad térmica, migración y similares a un nivel superior, y a una composición de resina que incluye la misma.

[Solución técnica]

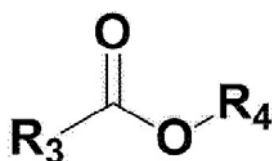
Un aspecto de la presente invención proporciona una composición plastificante que incluye: una sustancia a base de ciclohexano-1,4-diéster representada por la siguiente Fórmula química 1; una composición de éster de alquilo epoxidado que incluye uno o más compuestos representados por la siguiente Fórmula química 2; y una sustancia a base de citrato representada por la siguiente Fórmula química 3:

60

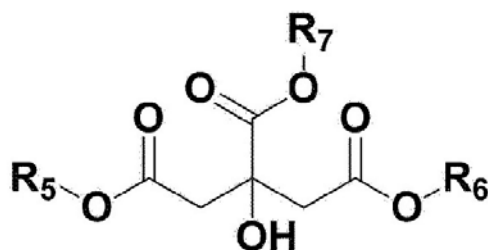
[Fórmula química 1]



[Fórmula química 2]



[Fórmula química 3]



donde en la Fórmula química 1 a la Fórmula química 3:

R₁ y R₂ son cada uno independientemente un grupo alquilo C8;
R₃ es un grupo alquilo C8 a C20 que incluye uno o más grupos epoxi; y
R₄ a R₇ son cada uno independientemente un grupo alquilo C4 a C10,

donde la suma del número de átomos de carbono del grupo alquilo de R₄ y del número promedio de átomos de carbono de los grupos alquilo de R₅ a R₇ varía de 10 a 15.

Otro aspecto de la presente invención proporciona una composición de resina que incluye: una resina en una cantidad de 100 partes en peso; y la composición plastificante descrita anteriormente en una cantidad de 5 a 150 partes en peso.

[Efectos ventajosos]

Una composición plastificante según una realización de la presente invención es capaz de mejorar propiedades físicas tales como eficiencia de plastificación, pérdida de volátiles, resistencia a la luz, resistencia al calor y similares a un nivel superior cuando se usa en una composición de resina.

[Modos de la invención]

En lo sucesivo la presente invención se describirá con más detalle para promover la comprensión de la presente invención.

Como se usa en esta invención, la expresión "grupo alquilo" puede entenderse como lineal o ramificado sin otras limitaciones que no sean una limitación en el número de carbonos a menos que se mencione específicamente lo contrario.

En la presente invención, se puede medir un valor de yodo de acuerdo con la norma ASTM D5768-02.

En la presente invención, el contenido de oxirano se puede medir de acuerdo con la norma ASTM D1652-04.

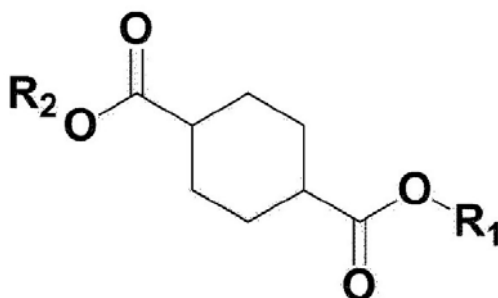
Como se usa en esta invención, la expresión "polímero de cloruro de vinilo lineal" es un tipo de polímero de cloruro de vinilo, puede ser polimerizado a través de polimerización en suspensión, polimerización en masa o similares, y se refiere a un polímero que está en forma de partícula porosa en la que se distribuye una gran cantidad de poros con un tamaño de varias decenas a varios cientos de micrómetros y sin cohesión y con una excelente fluidez.

Tal como se usa en esta invención, la expresión "polímero de cloruro de vinilo en pasta" es un tipo de polímero de cloruro de vinilo que se puede polimerizar a través de polimerización en microsuspensión, polimerización en microsiembra, polimerización en emulsión o similares, y se refiere a un polímero que está en forma de una partícula fina, compacta y no porosa con un tamaño de varias decenas a varios miles de nanómetros y tiene cohesión y escasa fluidez.

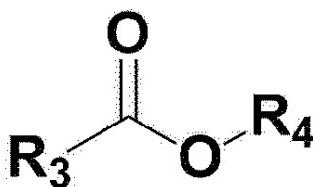
1. Composición plastificante

Una composición plastificante según una realización de la presente invención incluye: 1) una sustancia a base de ciclohexano-1,4-diéster representada por la siguiente Fórmula química 1; 2) una composición de éster de alquilo epoxidado que incluye uno o más compuestos representada por la siguiente Fórmula química 2; y 3) una sustancia a base de citrato representada por la siguiente Fórmula química 3:

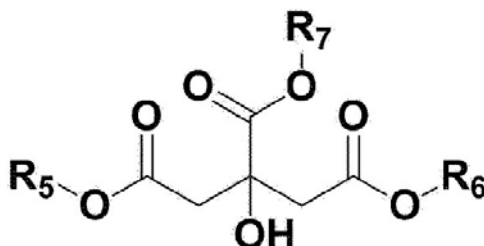
[Fórmula química 1]



[Fórmula química 2]



[Fórmula química 3]



donde en la Fórmula química 1 a la Fórmula química 3:

R₁ y R₂ son cada uno independientemente un grupo alquilo C8;

R₃ es un grupo alquilo C8 a C20 que incluye uno o más grupos epoxi; y

R₄ a R₇ son cada uno independientemente un grupo alquilo C4 a C10,

donde la suma del número de átomos de carbono del grupo alquilo de R₄ y del número promedio de átomos de carbono

de los grupos alquilo de R₅ a R₇ varía de 10 a 15.

En lo sucesivo, cada componente de la composición plastificante según una realización de la presente invención se describirá en detalle.

1) Sustancia a base de ciclohexano-1,4-diéster

La sustancia a base de ciclohexano-1,4-diéster está representada por la Fórmula química 1 y puede impartir respeto al medio ambiente y excelente estabilidad a la composición plastificante. Además, puede mejorar las propiedades de procesamiento, tales como eficiencia de plastificación, resistencia a la luz, una tasa de absorción y similares, de la composición plastificante.

A menos que un grupo diéster esté unido a las posiciones 1 y 4 de carbonos de ciclohexano, la eficiencia de plastificación, la pérdida de volátiles y similares se degradan.

Cuando R₁ y R₂ en la Fórmula química 1 son grupos alquilo que tienen 9 o más átomos de carbono, la eficiencia de plastificación, la migración y similares se degradan, y cuando R₁ y R₂ son grupos alquilo que tienen 7 o menos átomos de carbono, la pérdida de volátiles se degrada significativamente y, por lo tanto, se aumenta la cantidad de componentes volatilizados en el procesamiento con una resina, lo que puede causar problemas de contaminación del aire.

R₁ y R₂ en la Fórmula química 1 pueden ser cada uno independientemente un elemento cualquiera seleccionado del grupo que consiste en un grupo n-octilo, un grupo isooctilo y un grupo 2-etilhexilo, y pueden ser idénticos o diferentes entre sí.

La sustancia a base de ciclohexano-1,4-diéster puede ser ciclohexano-1,4-dicarboxilato de dioctilo o ciclohexano-1,4-dicarboxilato de di(2-etilhexilo).

La sustancia a base de ciclohexano-1,4-diéster puede incluirse en una cantidad del 10 al 90 % en peso, del 20 al 90 % en peso o del 30 al 80 % en peso con respecto al peso total de la composición plastificante, prefiriéndose el intervalo del 30 al 80 % en peso. Cuando se satisface la condición descrita anteriormente, se puede proporcionar una composición de resina que es favorable en términos de eficiencia de plastificación, pérdida de volátiles, resistencia a la luz y propiedades mecánicas tales como resistencia a la tracción, tasa de alargamiento y similares.

Cuando la sustancia a base de ciclohexano-1,4-diéster se prepara directamente, puede realizarse una esterificación directa o transesterificación de ácido ciclohexano-1,4-dicarboxílico o un derivado del mismo con un alcohol.

El derivado del ácido ciclohexano-1,4-dicarboxílico puede ser uno o más seleccionados del grupo que consiste en un anhídrido de ácido ciclohexano-1,4-dicarboxílico y un éster de alquilo de ácido ciclohexano-1,4-dicarboxílico. El éster de alquilo puede ser un éster de alquilo C₁ a C₆.

El alcohol puede ser un alcohol alquílico C₈.

Cuando la sustancia a base de ciclohexano-1,4-diéster representada por la Fórmula química 1 se prepara mediante esterificación directa, el alcohol se puede usar en una cantidad de 2 a 10 moles, de 2 a 8 moles, de 2 a 6 moles o de 2 a 5 moles con respecto a 1 mol del ácido ciclohexano-1,4-dicarboxílico o el derivado del mismo, prefiriéndose el intervalo de 2 a 5 moles.

La esterificación directa puede realizarse en presencia de un catalizador, y el catalizador puede ser uno o más seleccionados del grupo que consiste en un ácido inorgánico, un ácido orgánico y un ácido de Lewis.

El ácido inorgánico puede ser uno o más seleccionados del grupo que consiste en ácido sulfúrico, ácido clorhídrico y ácido fosfórico.

El ácido orgánico puede ser uno o más seleccionados del grupo que consiste en ácido p-toluenosulfónico, ácido metanosulfónico, ácido etanosulfónico, ácido propanosulfónico, ácido butanosulfónico y ácido alquilsulfúrico.

El ácido de Lewis puede ser uno o más seleccionados del grupo que consiste en derivados de aluminio (óxido de aluminio, hidróxido de aluminio), derivados de estaño (estaño de ácido graso C₃ a C₁₂, óxido de estaño, hidróxido de estaño), derivados de titanio (titanato de tetraalquilo C₃ a C₈, óxido de titanio, hidróxido de titanio), derivados de plomo (óxido de plomo, hidróxido de plomo) y derivados de zinc (óxido de zinc, hidróxido de zinc).

Cuando el catalizador es un catalizador homogéneo, el catalizador puede usarse en una cantidad de 0,01 a 5 partes en peso o de 0,01 a 3 partes en peso con respecto a 100 partes en peso de la suma del ácido ciclohexano-1,4-dicarboxílico o el derivado del mismo y el alcohol, prefiriéndose el intervalo de 0,01 a 3 partes en peso.

Cuando el catalizador es un catalizador heterogéneo, el catalizador puede usarse en una cantidad de 5 a 200 partes en peso o de 5 a 100 partes en peso con respecto a 100 partes en peso de la suma del ácido ciclohexano-1,4-dicarboxílico o el derivado del mismo y el alcohol, prefiriéndose el intervalo de 5 a 200 partes en peso.

- 5 La esterificación directa puede realizarse de 100 a 280 °C, de 130 a 250 °C o de 150 a 230 °C, prefiriéndose el intervalo de 150 a 230 °C.

La esterificación directa puede realizarse durante 3 a 30 horas o 3 a 25 horas, prefiriéndose el intervalo de 3 a 25 horas.

- 10 Mientras tanto, cuando la sustancia a base de ciclohexano-1,4-diéster representada por la Fórmula química 1 se prepara mediante transesterificación, se puede realizar la transesterificación de un derivado del ácido ciclohexano-1,4-dicarboxílico con un alcohol.

- 15 El derivado de ácido ciclohexano-1,4-dicarboxílico puede ser un éster de alquilo de ácido ciclohexano-1,4-dicarboxílico, y el éster metílico de ácido ciclohexano-1,4-dicarboxílico se usa preferentemente para facilitar la separación de un producto de reacción.

- 20 El alcohol se puede usar en una cantidad de 2 a 10 moles, de 2 a 8 moles, de 2 a 6 moles, o de 2 a 5 moles con respecto a 1 mol del derivado del ácido ciclohexano-1,4-dicarboxílico, prefiriéndose el intervalo de 2 a 5 moles.

La transesterificación se puede realizar en presencia de un catalizador, lo que proporciona un efecto de reducción de un tiempo de reacción.

- 25 El catalizador puede ser uno o más seleccionados del grupo que consiste en un ácido de Lewis y un metal alcalino.

Las descripciones del ácido de Lewis son las mismas que la descripción en la esterificación directa.

- 30 El metal alcalino puede ser uno o más seleccionados del grupo que consiste en alcóxido de sodio, alcóxido de potasio, hidróxido de sodio e hidróxido de potasio.

El catalizador puede usarse en una cantidad de 0,01 a 5 partes en peso o de 0,01 a 3 partes en peso con respecto a 100 partes en peso de la suma del derivado del ácido ciclohexano-1,4-dicarboxílico y el alcohol, prefiriéndose el intervalo de 0,01 a 3 partes en peso.

- 35 La transesterificación se puede realizar de 120 a 250 °C, de 135 a 230 °C o de 140 a 220 °C, prefiriéndose el intervalo de 140 a 220 °C.

- 40 La transesterificación se puede realizar durante 0,5 a 10 horas o de 0,5 a 8 horas, prefiriéndose el intervalo de 0,5 a 8 horas.

Con el fin de promover la descarga de agua o un alcohol inferior tal como metanol y similares que se produce mediante la esterificación directa o transesterificación, se pueden añadir adicionalmente uno o más seleccionados del grupo que consiste en benceno, tolueno, xileno y ciclohexano. Además, para el mismo propósito, se puede usar nitrógeno comercialmente disponible o similares en una forma arrastrada.

- 45 La sustancia a base de ciclohexano-1,4-diéster preparada mediante esterificación directa o transesterificación puede purificarse realizando un tratamiento posterior separado. El tratamiento posterior puede ser uno o más seleccionados del grupo que consiste en tratamiento de desactivación (tratamiento de neutralización, tratamiento básico) del catalizador, tratamiento de lavado, tratamiento de destilación (tratamiento de descompresión o deshidratación) y tratamiento de purificación por adsorción.

- 50 A diferencia de los procedimientos de preparación descritos anteriormente, se puede usar un procedimiento de preparación para preparar una sustancia a base de ciclohexano-1,4-diéster hidrogenando una sustancia a base de tereftalato de dialquilo en presencia de un catalizador metálico.

La hidrogenación es una reacción en la que se añade hidrógeno en presencia de un catalizador metálico para eliminar la aromaticidad de un anillo de benceno de un tereftalato y puede ser una especie de reacción de reducción.

- 60 La hidrogenación es una reacción en la que la sustancia a base de tereftalato se hace reaccionar con hidrógeno en presencia de un catalizador metálico para sintetizar una sustancia a base de ciclohexano-1,4-diéster representada por la Fórmula química 1, y las condiciones de hidrogenación pueden incluir todas las condiciones de hidrogenación convencionales capaces de hidrogenar solamente un anillo de benceno sin afectar a un grupo carbonilo sustituido en benceno.

- 65 La hidrogenación puede realizarse incluyendo un disolvente orgánico adicional tal como etanol o similares, pero la

presente invención no se limita a ello. El catalizador metálico puede ser un catalizador de Rh, un catalizador de Pt, un catalizador de Pd o similares, que se usa comúnmente para hidrogenar un anillo de benceno, pero la presente invención no se limita a los mismos siempre que cataliza una reacción de hidrogenación como se describió anteriormente.

2) Composición de éster de alquilo epoxidado

La composición de éster de alquilo epoxidado incluye un compuesto representado por la Fórmula química 2. La composición de éster de alquilo epoxidado puede impartir respeto al medio ambiente a la composición plastificante y puede mejorar la eficiencia de plastificación, la resistencia a la luz y la resistencia al calor.

Cuando la composición de éster de alquilo epoxidado se aplica a la composición plastificante, un valor de yodo y un contenido de oxirano de la misma pueden ser factores importantes. En particular, en el caso de una composición plastificante incluida en un material de envoltura de alimentos en el que el respeto al medio ambiente es esencial, un valor de yodo y un contenido de oxirano pueden ser críticos para las propiedades plastificantes.

El valor de yodo indica un contenido de dobles enlaces presentes en una molécula, y el contenido de dobles enlaces puede ser el contenido de dobles enlaces restantes tras la epoxidación, como la epoxidación de un aceite vegetal o de un éster de alquilo de ácido graso.

Además, el contenido de oxirano puede variar dependiendo del número de grupos epoxi contenidos en un sustituyente representado por R₃.

Es decir, el valor de yodo y el contenido de oxirano pueden ser indicadores del grado en que se ha producido la epoxidación, por lo que pueden estar relacionados entre sí hasta cierto punto y ser teóricamente inversamente proporcionales entre sí.

Sin embargo, dado que los dobles enlaces de un aceite vegetal o un éster de alquilo de ácido graso pueden variar sustancialmente dependiendo de una sustancia, los dos parámetros no forman necesariamente una relación inversa o de compensación exacta, y una sustancia que tiene el valor de yodo más alto puede tener simultáneamente el mayor contenido de oxirano entre dos sustancias. Por lo tanto, puede ser preferible que se aplique a una composición plastificante usada para un material de envoltura de alimentos respetuoso con el medio ambiente una sustancia a base de ésteres de alquilo de ácido graso epoxidado que tenga un valor de yodo y un contenido de oxirano dentro de los intervalos que se describirán a continuación.

La composición de éster de alquilo epoxidado puede tener un valor de yodo inferior a 3,5 I₂ g/100 g (en lo sucesivo, el conjunto "I₂ g/100 g" se omite), 3,2 o menos, o 3,0 o menos, siendo preferible 3,0 o menos. Cuando se satisface la condición descrita anteriormente, una composición plastificante puede lograr un color apropiado para su uso como material de envoltura de alimentos, y también se pueden mejorar propiedades mecánicas tales como resistencia a la tracción, tasa de alargamiento y similares.

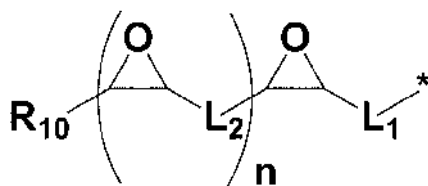
La composición de éster de alquilo epoxidado puede tener un contenido de oxirano (C.O.) igual o superior al 3,5 %, igual o superior al 4,0 %, igual o superior al 4,2 %, o igual o superior al 4,5 %, siendo preferible igual o superior al 4,5 %. Cuando se satisface la condición descrita anteriormente, se mejora la compatibilidad de una composición plastificante con una resina y, por lo tanto, se puede mejorar la migración y la procesabilidad, y también se pueden mejorar las propiedades mecánicas tales como la resistencia a la tracción, la tasa de alargamiento y similares.

El valor de yodo y el contenido de oxirano de la composición de éster de alquilo epoxidado se pueden usar para predecir la calidad de un producto, y se puede utilizar un índice de oxirano (I.O.) como un índice del mismo. Generalmente, un índice de oxirano puede ser 1,0 o más, 1,5 o más, o 2,0 o más, prefiriéndose 2,0 o más.

El "índice de oxirano" se refiere a una relación entre un contenido de oxirano de la composición de éster de alquilo de ácido graso epoxidado y un valor de yodo de la misma, y puede ser una relación entre los dobles enlaces epoxidados tras la epoxidación y los dobles enlaces restantes sin reaccionar.

La composición de éster de alquilo epoxidado puede incluir uno o más ésteres de alquilo de ácido graso epoxidado (eFAAEs), específicamente, uno o más compuestos representados por la Fórmula química 2.

R₃ en la Fórmula química 2 puede estar representado por



donde cada uno de L_1 y L_2 puede ser un grupo alquileo C1 a C10, R_{10} puede ser un grupo alquilo C1 a C19, y n puede variar de 0 a 5, donde la suma del número de átomos de carbono en L_1 , L_2 y R_{10} varía de 8 a 20. Preferentemente, L_1 es un grupo alquileo C5 a C10, L_2 es un grupo alquileo C1 a C3, y R_{10} es un grupo alquilo C1 a C10.

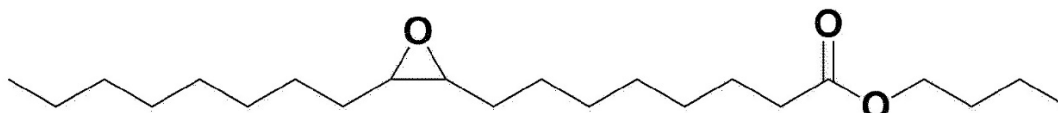
R_4 en la Fórmula química 2 puede ser un grupo alquilo C4 a C10 o un grupo alquilo C4 a C9, prefiriéndose un grupo alquilo C4 a C9. Cuando R_4 es un grupo alquilo que tiene menos de 4 átomos de carbono, la migración y la pérdida de volátiles de una composición plastificante pueden ser considerablemente pobres, y puede haber problemas de contaminación del aire causados por la volatilización durante el procesamiento, la degradación de la resistencia a la tracción de un producto final y similares. Por otra parte, cuando R_4 es un grupo alquilo que tiene más de 10 átomos de carbono, el peso molecular es demasiado alto y, por tanto, puede haber un problema de migración causado por la degradación de la eficiencia de plastificación y la compatibilidad con una resina.

R_4 puede ser uno o más seleccionados del grupo que consiste en un grupo butilo (abreviado como B), un grupo isobutilo (abreviado como iB), un grupo pentilo (abreviado como P), un grupo isopentilo (abreviado como iP), un grupo hexilo (abreviado como Hx), un grupo isohexilo (abreviado como iHx), un grupo heptilo (abreviado como Hp), un grupo isoheptilo (abreviado como iHp), un grupo octilo (abreviado como nO), un grupo isooctilo (abreviado como iO), un grupo 2-etilhexilo (abreviado como EH u O), un grupo nonilo (abreviado como nN), un grupo isononilo (abreviado como iN), un grupo 6-metiloctilo (abreviado como MO), un grupo decilo (abreviado como D), un grupo isodecilo (abreviado como iD) y un grupo 2-propilheptilo (abreviado como PH), siendo preferibles uno o más grupos seleccionados del grupo que consiste en un grupo butilo, un grupo isobutilo, un grupo 2-etilhexilo, un grupo octilo, un grupo isononilo y un grupo 2-propilheptilo.

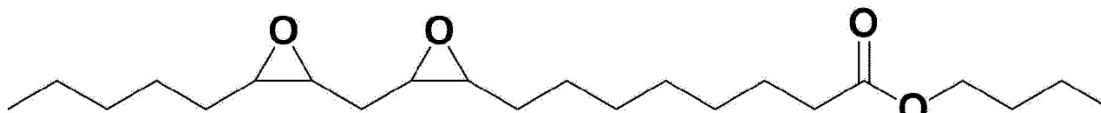
En este caso, ejemplos específicos del grupo isopentilo incluyen un grupo 2-metilbutilo, y ejemplos específicos del grupo isohexilo incluyen un grupo 2-metilpentilo, un grupo 3-metilpentilo, un grupo 4-metilpentilo, un grupo 2,2-dimetilbutilo, un grupo 2,3-dimetilbutilo, un grupo 2-etilbutilo y similares.

La composición de éster de alquilo epoxidado puede incluir uno o más compuestos representados por las siguientes Fórmulas químicas 2-1 a 2-18:

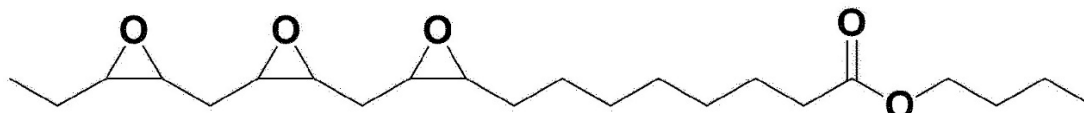
< Fórmula química 2-1 >



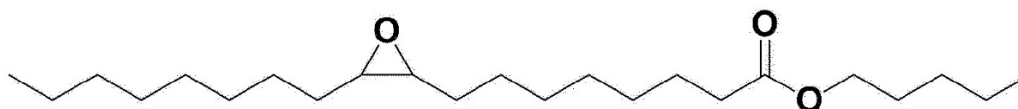
< Fórmula química 2-2 >



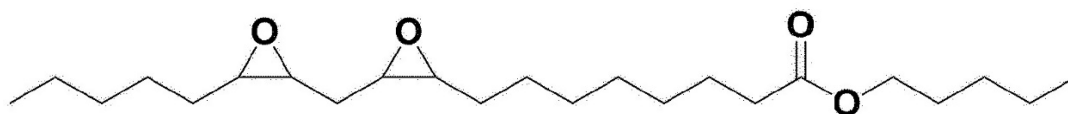
< Fórmula química 2-3 >



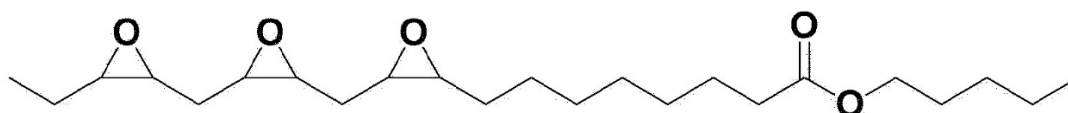
< Fórmula química 2-4 >



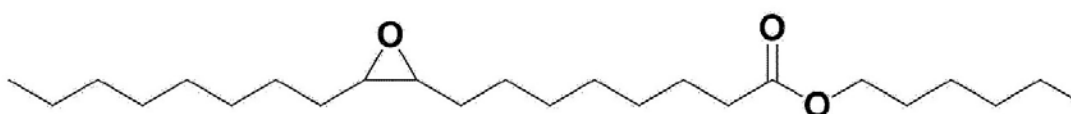
< Fórmula química 2-5>



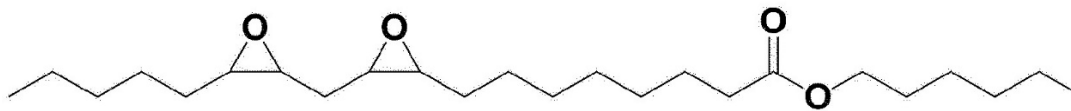
< Fórmula química 2-6>



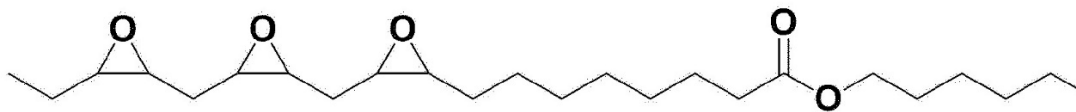
< Fórmula química 2-7>



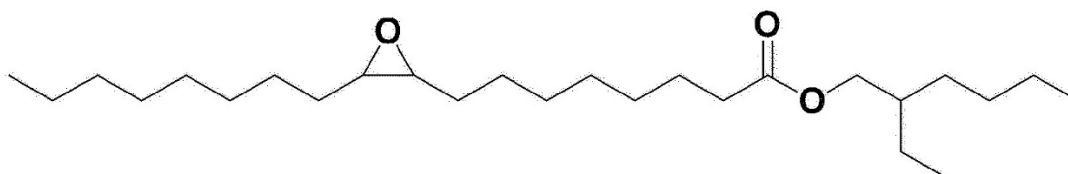
< Fórmula química 2-8>



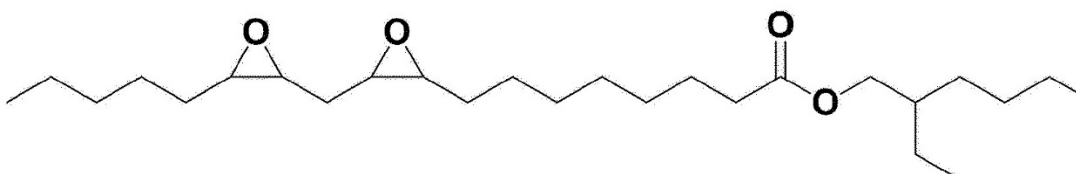
< Fórmula química 2-9>



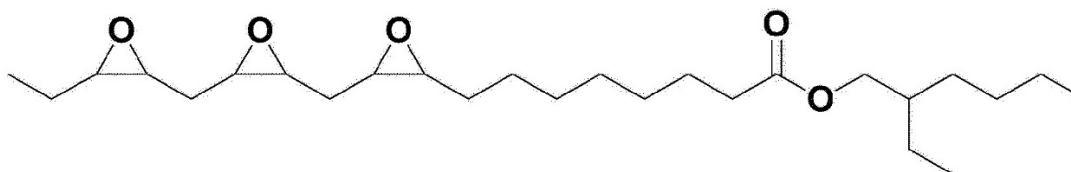
< Fórmula química 2-10>



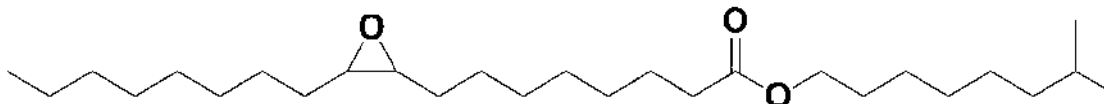
< Fórmula química 2-11>



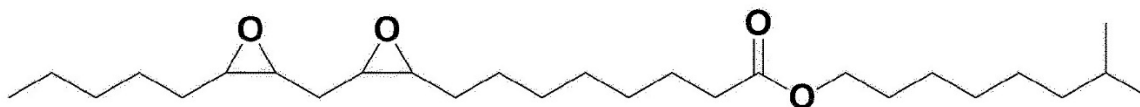
< Fórmula química 2-12>



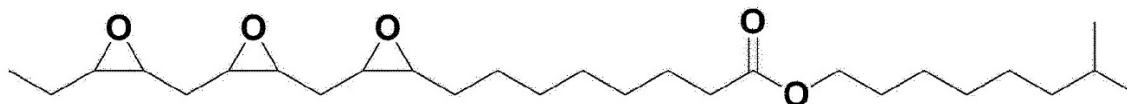
< Fórmula química 2-13>



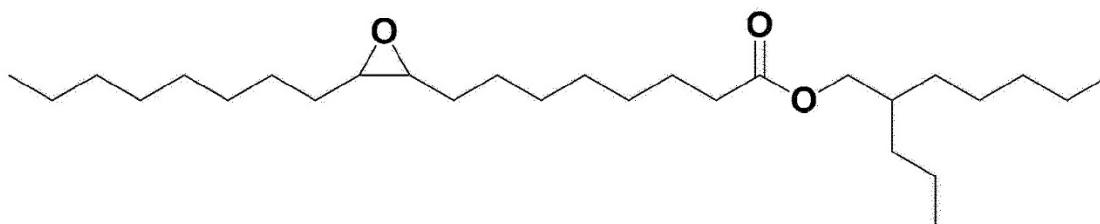
< Fórmula química 2-14>



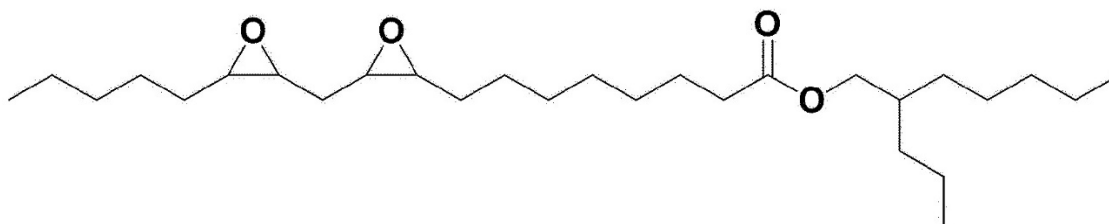
< Fórmula química 2-15>



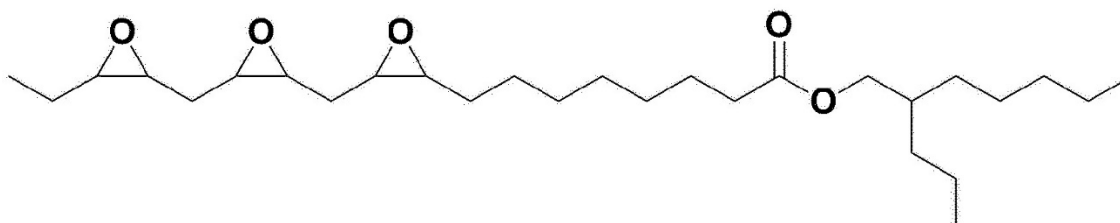
< Fórmula química 2-16>



< Fórmula química 2-17>



< Fórmula química 2-18>

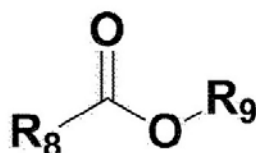


5

La composición de éster de alquilo epoxidado incluye la composición de éster de alquilo epoxidado que incluye uno o más compuestos representados por la Fórmula química 2, y puede incluir además una composición de éster de alquilo de ácido graso saturado que incluye uno o más compuestos representados por la siguiente Fórmula química 4:

10

[Fórmula química 4]



donde en la Fórmula química 4:

15

R₈ es un grupo alquilo C8 a C20; y
R₉ es un grupo alquilo C4 a C10.

En la composición de éster de alquilo de ácido graso saturado que incluye uno o más compuestos representados por la Fórmula química 4, R₈ puede no incluir un grupo epoxi. En un procedimiento de preparación de un éster de alquilo

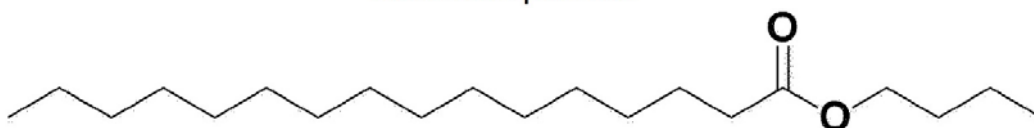
de ácido graso epoxidado usando un aceite epoxidado y un alcohol, puede variarse una fracción de ácido graso del aceite epoxidado, puede haber una fracción de ácido graso que no esté unida a un grupo epoxi, y el compuesto representado por la Fórmula química 4 puede resultar de dicha fracción de ácido graso.

Sin embargo, cuando el contenido de la composición de éster de alquilo de ácido graso saturado es de aproximadamente el 80 % en peso o más con respecto al plastificante secundario total que incluye la composición de éster de alquilo epoxidado, la compatibilidad con una resina de cloruro de vinilo puede degradarse. Por lo tanto, cuando el contenido de la composición es del 70 % en peso o menos, preferentemente del 50 % en peso o menos, y más preferentemente del 30 % en peso o menos, se puede mostrar una excelente compatibilidad con una resina de cloruro de vinilo.

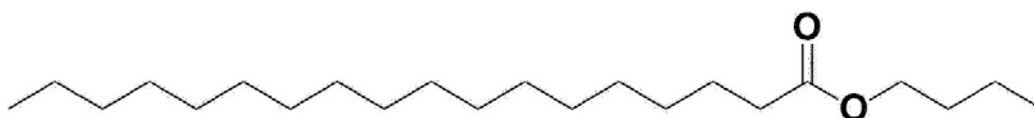
En este caso, el plastificante secundario puede referirse a la composición de éster de alquilo epoxidado que incluye uno o más compuestos representados por la Fórmula química 2 entre los componentes de la composición plastificante según la presente invención.

La composición de éster de alquilo epoxidado puede incluir además uno o más compuestos representados por las siguientes Fórmulas químicas 4-1 a 4-12:

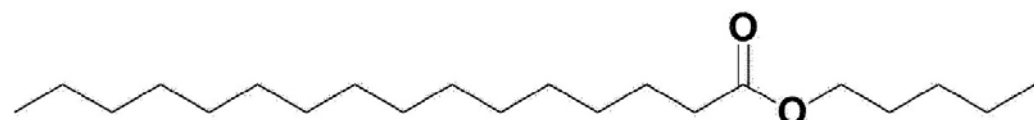
< Fórmula química 4-1 >



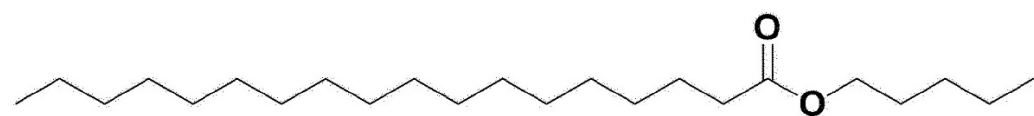
< Fórmula química 4-2 >



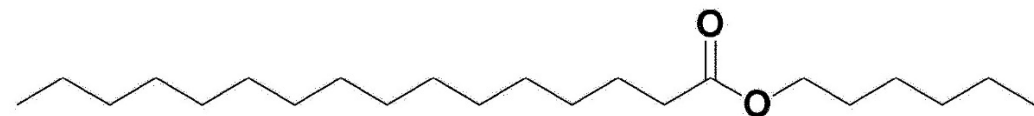
< Fórmula química 4-3 >



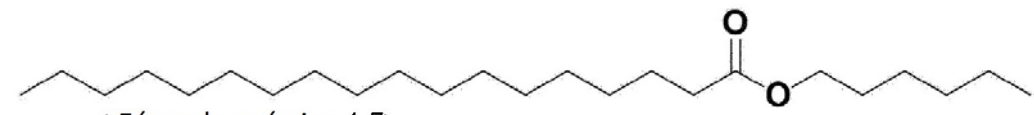
< Fórmula química 4-4 >



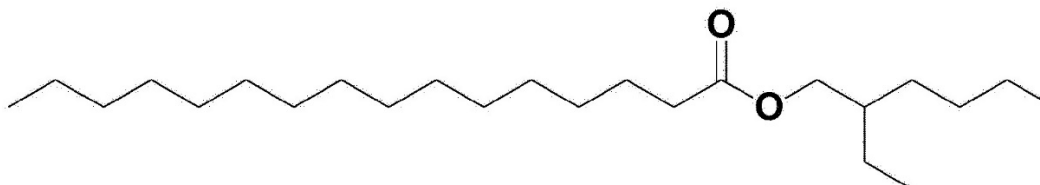
< Fórmula química 4-5 >



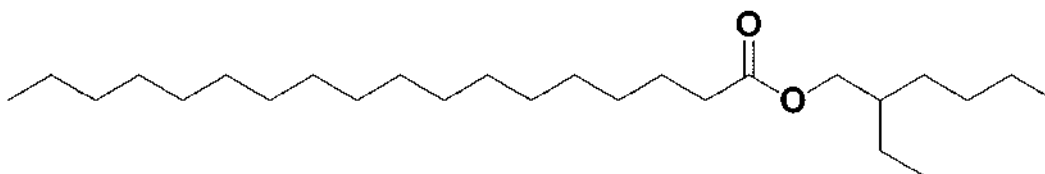
< Fórmula química 4-6 >



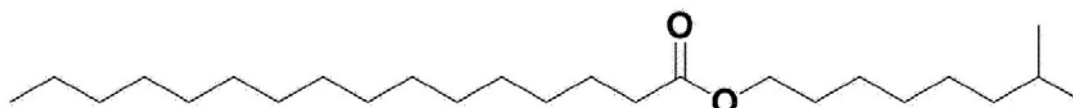
< Fórmula química 4-7 >



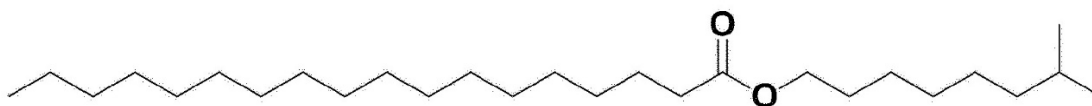
< Fórmula química 4-8>



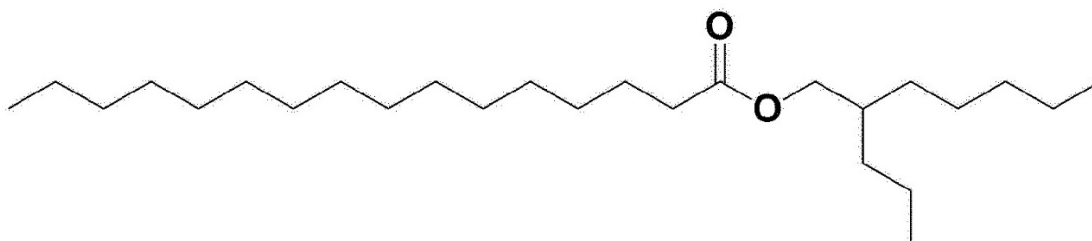
< Fórmula química 4-9>



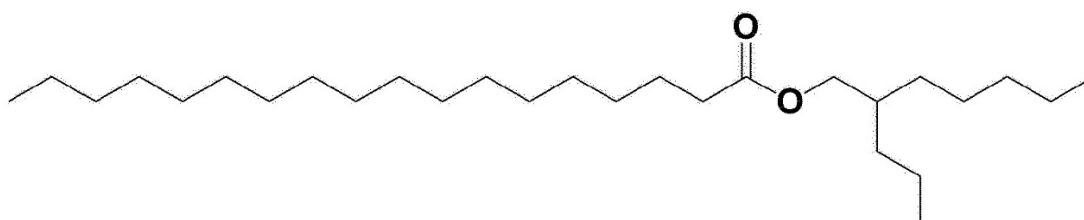
< Fórmula química 4-10>



< Fórmula química 4-11>



< Fórmula química 4-12>



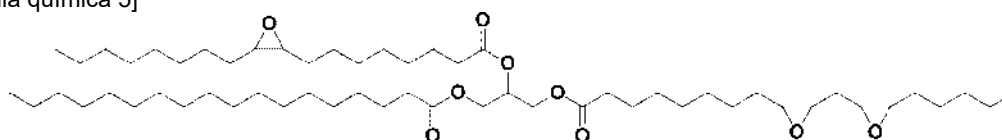
La composición de éster de alquilo epoxidado puede incluirse en una cantidad del 5 al 70 % en peso, del 5 al 60 % en peso o del 10 al 50 % en peso con respecto al peso total de la composición plastificante, prefiriéndose el intervalo del 10 al 50 % en peso. Cuando se satisface la condición descrita anteriormente, se puede mejorar la eficiencia de plastificación, la pérdida de volátiles y la estabilidad térmica.

La composición de éster de alquilo epoxidado se puede preparar mediante esterificación directa o transesterificación de un aceite epoxidado y un alcohol C4 a C10.

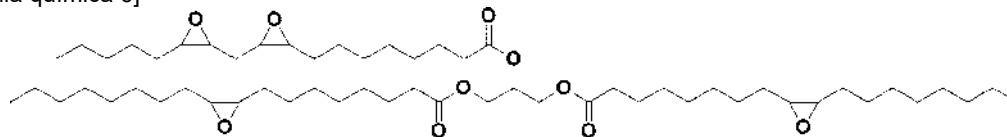
El aceite epoxidado puede ser un compuesto preparado mediante la introducción de una cantidad predeterminada de grupos epoxi a través de la epoxidación de un aceite vegetal, es decir, uno o más seleccionados del grupo que consiste en aceite de soja epoxidado, aceite de ricino epoxidado, aceite de linaza epoxidado, aceite de palma epoxidado, un estearato epoxidado, un oleato epoxidado, aceite de pino epoxidado y un linoleato epoxidado.

El aceite epoxidado puede ser, por ejemplo, uno o más aceites epoxidados representados por las siguientes Fórmulas químicas 5 a 11:

[Fórmula química 5]

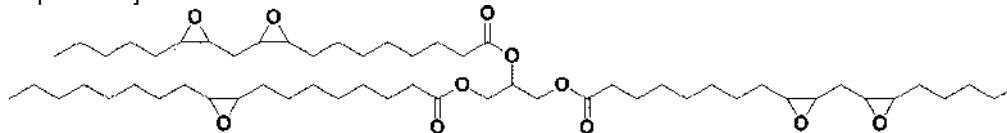


[Fórmula química 6]

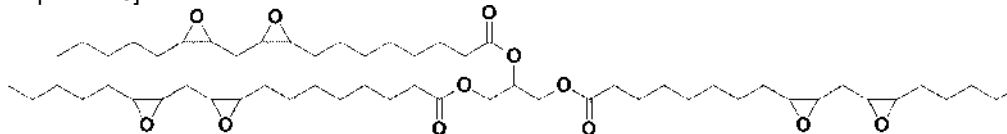


5

[Fórmula química 7]

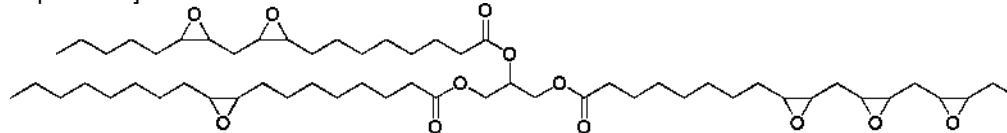


[Fórmula química 8]

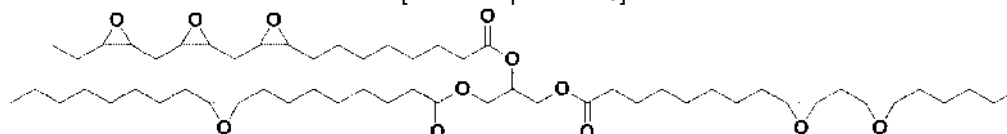


10

[Fórmula química 9]

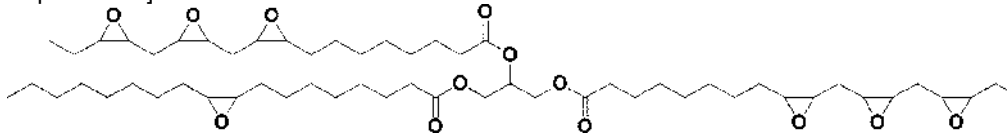


[Fórmula química 10]



15

[Fórmula química 11]



20

Los aceites epoxidados representados por las Fórmulas químicas 5 a 11 incluyen tres grupos éster y uno o más grupos epoxi en una molécula.

25

Cuando los aceites epoxidados representados por las Fórmulas químicas 5 a 11 y el alcohol C4 a C10 se transesterifican, los tres grupos éster se pueden separar en tres compuestos de éster, y los compuestos de éster separados reaccionan con el grupo alquilo del alcohol, formando así una composición de éster de alquilo epoxidado.

La transesterificación puede realizarse a una temperatura de 40 a 230 °C, de 50 a 200 °C, o de 50 a 180 °C durante 10 minutos a 10 horas, de 30 minutos a 8 horas, o de 1 a 6 horas.

30

Dentro de los intervalos de temperatura y tiempo descritos, puede obtenerse eficazmente una sustancia deseada a base de éster de alquilo epoxidado. En este caso, el tiempo de reacción puede calcularse a partir del momento en que se alcanza la temperatura de reacción tras elevar la temperatura de los reactivos.

35

La transesterificación se puede realizar en presencia de un catalizador básico, catalizador ácido o catalizador metálico, lo que proporciona un efecto de reducción del tiempo de reacción.

40

Los ejemplos del catalizador ácido incluyen ácido sulfúrico, ácido metanosulfónico, ácido p-toluenosulfónico, y similares, y ejemplos del catalizador metálico incluyen un catalizador organometálico a base de alcóxido, un catalizador de óxido metálico, un catalizador de sal metálica, y un metal en sí, que incluyen sodio, potasio, o similares.

Un componente metálico del catalizador metálico puede ser, por ejemplo, uno cualquiera o una mezcla de dos o más metales seleccionados del grupo que consiste en sodio, potasio, estaño, titanio y circonio.

Además, se puede llevar a cabo un procedimiento de eliminación, tras la transesterificación, de un alcohol polihídrico producido y de los subproductos de la reacción, así como de un alcohol que no ha reaccionado, mediante separación, lavado y destilación.

En el procedimiento de purificación, específicamente, se puede enfriar y mantener los productos, el alcohol sin reaccionar y similares de 80 a 100 °C durante un tiempo predeterminado después de la transesterificación. En este caso, se produce la separación de capas y esto puede dar como resultado una capa superior que contiene un éster de alquilo epoxidado y un alcohol y una capa inferior que contiene glicerina y otros subproductos. A continuación, para neutralizar un catalizador, se puede añadir una solución acuosa para neutralizar un catalizador para inducir la neutralización y el lavado.

Los procedimientos de neutralización y lavado pueden realizarse después de separar primero una capa inferior que contenga la mayor parte de los subproductos. En los procedimientos de neutralización y lavado, los subproductos incluidos en la capa inferior pueden disolverse en agua y descargarse. Posteriormente, se puede realizar el lavado repetidamente para recuperar y eliminar un alcohol que no ha reaccionado y la humedad.

Sin embargo, puede ser necesario variar los procedimientos de neutralización y lavado según el número de átomos de carbono de un alcohol usado en la transesterificación.

Por ejemplo, en el caso de usar butanol que tiene 4 átomos de carbono, cuando los procedimientos de neutralización y lavado se realizan directamente, se pueden producir aguas residuales y, por lo tanto, puede ser preferible eliminar previamente el butanol mediante destilación. Sin embargo, en este caso, dado que el catalizador permanece activo, el glicerol como subproducto y un éster de alquilo epoxidado como producto pueden reaccionar inversamente para producir una sustancia oleosa epoxidada, como un diglicérido, un triglicérido o similares. Por lo tanto, es necesario diseñar el procedimiento con precaución.

Como otro ejemplo, en el caso de usar alcohol 2-etilhexílico que tiene 8 átomos de carbono, no se producen aguas residuales debido a la baja solubilidad del alcohol 2-etilhexílico en agua. Por lo tanto, tanto los casos en los que se elimina un alcohol después de los procedimientos de neutralización y lavado como en los que se realizan los procedimientos de neutralización y lavado después de eliminar los subproductos de una capa inferior pueden continuar sin problemas críticos.

3) Sustancia a base de citrato

La sustancia a base de citrato está representada por la Fórmula química 3 y puede mejorar la tasa de absorción, la eficiencia de plastificación, la resistencia a la migración y similares de la composición plastificante.

Cuando se usa una sustancia a base de citrato que incluye un grupo acetilo en lugar de un grupo hidroxilo en la Fórmula química 3, pueden degradarse las propiedades físicas (p. ej., la eficiencia de plastificación) de una composición plastificante. Además, pueden requerirse adicionalmente procedimientos, tiempo y costes de instalación para la eliminación del ácido acético residual generado como subproducto durante la preparación de una sustancia a base de citrato, lo que conduce a un aumento de los costes de fabricación.

Por consiguiente, una sustancia a base de citrato que incluye un grupo acetilo en lugar de un grupo hidroxilo en la Fórmula química 3 presenta una eficiencia de plastificación degradada en comparación con la sustancia a base de citrato representada por la Fórmula química 3, y es necesario aumentar una cantidad adicional de la sustancia a base de citrato para superar la eficiencia de plastificación degradada y, por lo tanto, se puede aumentar el precio de un producto. Por lo tanto, considerando diversos aspectos tales como comerciabilidad, viabilidad económica, propiedades físicas y similares, no se prefiere una sustancia a base de citrato que incluya un grupo acetilo.

R₅ a R₇ en la Fórmula química 3 son cada uno independientemente un grupo alquilo C₄ a C₁₀, preferentemente, un grupo alquilo C₄ a C₈ o un grupo alquilo C₅ a C₁₀.

Cuando se satisface la condición descrita anteriormente, la sustancia a base de citrato tiene un peso molecular apropiado y, por lo tanto, se puede mejorar la eficiencia de plastificación y la tasa de absorción de la composición plastificante.

Cuando R₅ a R₇ son cada uno independientemente grupos alquilo que tienen menos de 4 átomos de carbono, la resistencia a la tracción y la pérdida de volátiles de la composición plastificante se degradan, dando como resultado de ese modo la degradación de la calidad de un producto final y un aumento relativo en una cantidad de la composición volatilizada durante el procesamiento, lo que aumenta la posibilidad de efectos adversos sobre la atmósfera. Además, para superar estos problemas, es necesario añadir un exceso de composición plastificante en una cantidad igual a la cantidad volatilizada y, por lo tanto, es económicamente desventajoso.

Cuando R₅ a R₇ son cada uno independientemente grupos alquilo que tienen más de 10 átomos de carbono, el peso molecular de la sustancia a base de citrato aumenta y, por lo tanto, la eficiencia de plastificación y la tasa de absorción

de la composición plastificante se degradan bastante.

Mientras tanto, en la industria del calandrado que requiere, como factores de calidad clave, eficiencia de plastificación, una tasa de absorción y migración, R₅ a R₇ son preferentemente un grupo alquilo C4 a C8, más preferentemente un grupo alquilo C4 a C6. Además, en la industria de compuestos que requiere, como factores clave de calidad, resistencia a la tracción y retención de tracción, una tasa de alargamiento y retención de alargamiento, pérdida de volátiles y similares, R₅ a R₇ son preferentemente un grupo alquilo C5 a C10, más preferentemente un grupo alquilo C8 a C10.

R₅ a R₇ son cada uno independientemente uno o más seleccionados del grupo que consiste en un grupo n-butilo, un grupo isobutilo, un grupo n-pentilo, un grupo isopentilo, un grupo n-hexilo, un grupo isohexilo, un grupo n-heptilo, un grupo isoheptilo, un grupo n-octilo, un grupo isooctilo, un grupo 2-etilhexilo, un grupo n-nonilo, un grupo isononilo, un grupo 2-propilheptilo y un grupo isodecilo, siendo preferidos uno o más seleccionados del grupo que consiste en un grupo n-butilo, un grupo isobutilo, un grupo n-pentilo, un grupo isopentilo, un grupo 2-etilhexilo y un grupo isononilo.

Dos de R₅ a R₇ pueden ser iguales, y el restante puede ser diferente. En este caso, la sustancia a base de citrato representada por la Fórmula química 3 puede ser un grupo citrato que tiene sustituyentes combinados seleccionados de un grupo n-butilo, un grupo isobutilo, un grupo n-pentilo, un grupo isopentilo, un grupo 2-etilhexilo y un grupo isononilo.

Alternativamente, R₅ a R₇ pueden ser iguales. En este caso, la sustancia a base de citrato representada por la Fórmula química 3 puede ser una o más seleccionadas del grupo que consiste en citrato de tri-n-butilo (TnBC), citrato de triisobutilo (TiBC), citrato de tri-n-pentilo (TnPC), citrato de triisopentilo (TIPC), citrato de trihexilo (THxC), citrato de triheptilo (THpC), citrato de triisoheptilo (TIHpC), citrato de tri(2-etilhexilo) (TEHC), citrato de triisononilo (TINC) y citrato de triisodecilo (TIDC).

La sustancia a base de citrato puede incluirse en una cantidad del 5 al 70 % en peso, del 5 al 60 % en peso o del 10 al 50 % en peso con respecto al peso total de la composición plastificante, prefiriéndose el intervalo del 10 al 50 % en peso.

Cuando se satisface la condición descrita anteriormente, se puede mejorar la calidad tal como la eficiencia de plastificación, la tasa de absorción, la resistencia a la migración y similares.

Cuando la sustancia a base de citrato representada por la Fórmula química 3 se prepara directamente, se puede realizar la esterificación directa o la transesterificación de ácido cítrico o un derivado del mismo con un alcohol.

El derivado de ácido cítrico puede ser uno o más seleccionados del grupo que consiste en un anhídrido de ácido cítrico y un éster de alquilo de ácido cítrico. El éster de alquilo puede ser un éster de alquilo C1 a C6.

El alcohol puede ser un alcohol C4 a C10, preferentemente, un alcohol C4 a C8 o un alcohol C5 a C10.

Cuando la sustancia a base de citrato representada por la Fórmula química 3 se prepara mediante esterificación directa o transesterificación, el alcohol puede usarse en una cantidad de 3 a 15 moles, de 3 a 12 moles o de 3 a 10 moles con respecto a 1 mol del ácido cítrico o el derivado del mismo, prefiriéndose el intervalo de 3 a 10 moles.

Descripciones adicionales de esterificación directa y transesterificación son las mismas que las descripciones en el procedimiento de preparación de la sustancia a base de ciclohexano-1,4-diéster representada por la Fórmula química 1.

Mientras tanto, la suma del número de átomos de carbono del grupo alquilo de R₄ y del número promedio de átomos de carbono de los grupos alquilo de R₅ a R₇ está en el intervalo de 10 a 15. Cuando se satisface el intervalo descrito anteriormente, se presenta una excelente eficiencia de plastificación, y también se puede mejorar la pérdida por migración, la pérdida de volátiles, la resistencia a la tracción, la tasa de absorción y la resistencia al calor. Sin embargo, por debajo del intervalo descrito anteriormente, la pérdida por migración, la resistencia a la tracción y la tasa de alargamiento se pueden degradar significativamente. Además, por encima del intervalo descrito anteriormente, la pérdida por migración, la resistencia a la tracción, la tasa de alargamiento y la tasa de absorción se pueden degradar significativamente.

2. Composición de resina

Una composición de resina según otra realización de la presente invención incluye: una resina en una cantidad de 100 partes en peso; y la composición plastificante según una realización de la presente invención en una cantidad de 5 a 150 partes en peso.

La resina puede ser cualquier resina conocida en la técnica. Por ejemplo, puede usarse una mezcla de uno o más elementos seleccionados del grupo que consiste en un polímero de cloruro de vinilo lineal, un polímero de cloruro de

vinilo en pasta, un copolímero de etileno-acetato de vinilo, un polímero de etileno, un polímero de propileno, policetona, poliestireno, poliuretano, caucho natural, caucho sintético y un elastómero termoplástico, pero la presente invención no se limita a los mismos.

- 5 La composición plastificante puede incluirse en una cantidad de 5 a 150 partes en peso, preferentemente de 5 a 130 partes en peso o de 10 a 120 partes en peso con respecto a 100 partes en peso de la resina.

En general, una resina en la que se usa una composición plastificante se puede someter a procesamiento de fusión o procesamiento de plastisol para preparar un producto de resina, y la resina para procesamiento de fusión y la resina para procesamiento de plastisol se pueden producir de manera diferente según un procedimiento de polimerización.

Por ejemplo, cuando se usa en el procesamiento de fusión, un polímero de cloruro de vinilo se prepara mediante polimerización en suspensión o similares y, por lo tanto, se usa como una partícula de resina de fase sólida que tiene un diámetro de partícula promedio grande. En este caso, el polímero de cloruro de vinilo se denomina polímero de cloruro de vinilo lineal. Cuando se usa en el procesamiento de plastisol, se prepara un polímero de cloruro de vinilo a través de polimerización en emulsión o similares y, por lo tanto, se usa como una partícula de resina solfásica fina. En este caso, el polímero de cloruro de vinilo se denomina polímero de cloruro de vinilo en pasta.

En el caso del polímero de cloruro de vinilo lineal, la composición plastificante se incluye preferentemente en una cantidad de 5 a 80 partes en peso con respecto a 100 partes en peso del polímero, y en el caso del polímero de cloruro de vinilo en pasta, la composición plastificante se incluye preferentemente en una cantidad de 40 a 120 partes en peso con respecto a 100 partes en peso del polímero.

La composición de resina puede incluir además una carga. La carga puede incluirse en una cantidad de 0 a 300 partes en peso, preferentemente de 50 a 200 partes en peso, y más preferentemente de 100 a 200 partes en peso con respecto a 100 partes en peso de la resina.

La carga puede ser cualquier carga conocida en la técnica sin limitación particular. Por ejemplo, puede usarse una mezcla de al menos uno o más seleccionados de sílice, carbonato de magnesio, carbonato de calcio, carbón duro, talco, hidróxido de magnesio, dióxido de titanio, óxido de magnesio, hidróxido de calcio, hidróxido de aluminio, silicato de aluminio, silicato de magnesio y sulfato de bario.

Además, la composición de resina puede incluir adicionalmente otros aditivos tales como un estabilizador, y similares, según sea necesario. Los aditivos tales como un estabilizador y similares se pueden incluir, por ejemplo, en una cantidad de 0 a 20 partes en peso, preferentemente de 1 a 15 partes en peso con respecto a 100 partes en peso de la resina.

Ejemplos del estabilizador incluyen un estabilizador a base de calcio-zinc (Ca-Zn) tal como un estearato complejo de calcio y zinc y similares o un estabilizador a base de bario-zinc (Ba-Zn), pero la presente invención no se limita particularmente a estos.

La composición de resina se puede aplicar tanto al procesamiento de fusión como al procesamiento de plastisol como se describió anteriormente, donde el procesamiento de fusión puede ser, por ejemplo, procesamiento de calandrado, procesamiento de extrusión o procesamiento de inyección, y el procesamiento de plastisol puede ser procesamiento de recubrimiento o similares.

En lo sucesivo, la presente invención se describirá en detalle con referencia a realizaciones para que los expertos en la materia puedan llevar a cabo fácilmente la presente invención.

50 **Ejemplo de preparación 1**

Se pusieron 516,5 g de ácido ciclohexano-1,4-dicarboxílico, 1.170 g de 2-etilhexanol y 1,55 g de titanato de tetraisopropilo como catalizador en un recipiente de reacción de cuatro bocas de 3 l equipado con un enfriador, un condensador, un decantador, una bomba de reflujo, un controlador de temperatura, un agitador y similares, y luego se ajustó la temperatura del recipiente de reacción a 230 °C. Después, la esterificación se realizó durante aproximadamente 6 horas mientras se introducía continuamente nitrógeno gaseoso y se terminó cuando un índice de acidez alcanzó 0,1.

Una vez completada la reacción, se realizó una extracción por destilación a presión reducida para eliminar las materias primas sin reaccionar. Después, se realizaron procedimientos de neutralización, deshidratación y filtración para preparar 1.154 g de ciclohexano-1,4-dicarboxilato de di(2-etilhexilo) (1,4-DEHCH) (rendimiento: 97 %).

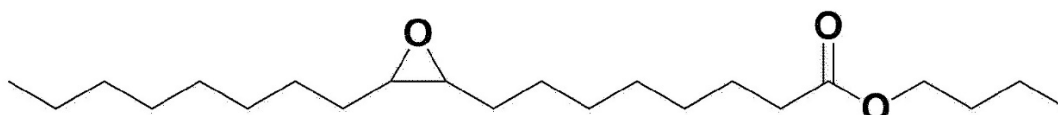
Ejemplo de preparación 2: Preparación de eFABE

Se pusieron 1.000 g de aceite de soja epoxidado (ESO) con un contenido de oxirano del 6,97 % y un valor de yodo de 1,93 (I₂ g/100 g), 500 g de butanol y 5,5 g de titanato de tetra(n-butilo) como catalizador en un recipiente de reacción

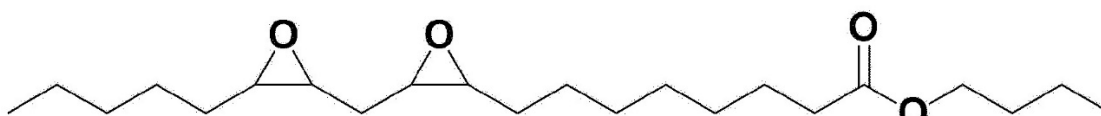
de cuatro bocas de 3 l equipado con un enfriador, un condensador, un decantador, una bomba de reflujo, un controlador de temperatura, un agitador y similares, y se elevó gradualmente la temperatura del recipiente de reacción hasta aproximadamente 180 °C.

- 5 Después de que se confirmara que la materia prima ESO había reaccionado completamente y se había consumido a través de análisis de cromatografía de gases, se terminó la reacción. Posteriormente, se eliminaron la glicerina como subproducto y las materias primas sin reaccionar, y se purificó el producto, obteniéndose finalmente de este modo 1.160 g de una composición de éster de butilo de ácido graso epoxidado (eFABE) con un contenido de oxirano del 5,18 % y un valor de yodo de 1,68 g y que incluye compuestos representados por las siguientes Fórmulas químicas 2-1, 2-2, 2-3, 4-1, y 4-2.

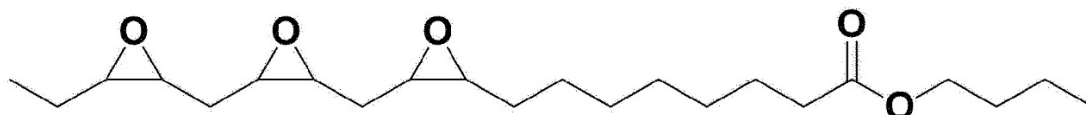
< Fórmula química 2-1 >



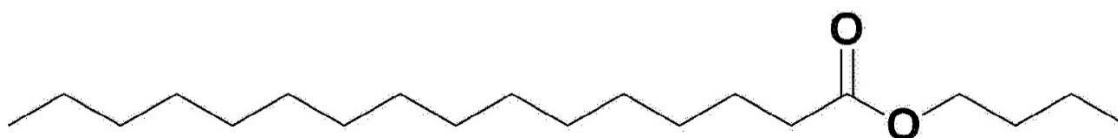
< Fórmula química 2-2 >



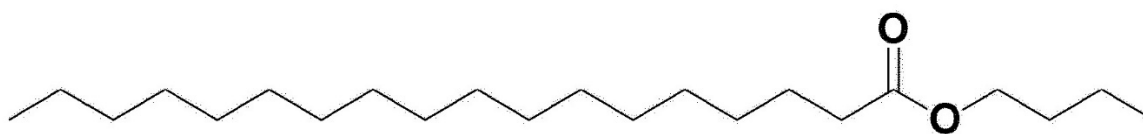
< Fórmula química 2-3 >



< Fórmula química 4-1 >



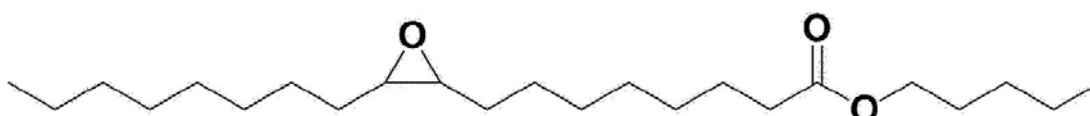
< Fórmula química 4-2 >



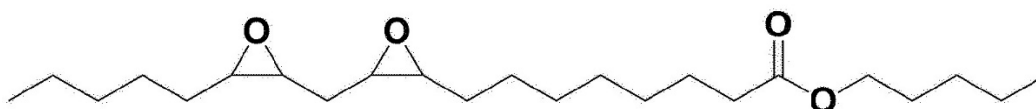
Ejemplo de preparación 3: Preparación de eFAPE

- 20 Se prepararon 1.180 g de una composición de éster pentílico de ácido graso epoxidado (eFAPE) de la misma manera que en el Ejemplo de preparación 2, salvo que se usaron 500 g de 1-pentanol en lugar de butanol. En este caso, el eFAPE tenía un contenido de oxirano del 5,51 % y un valor de yodo de 1,40 e incluía compuestos representados por las siguientes Fórmulas químicas 2-4, 2-5, 2-6, 4-1 y 4-2.

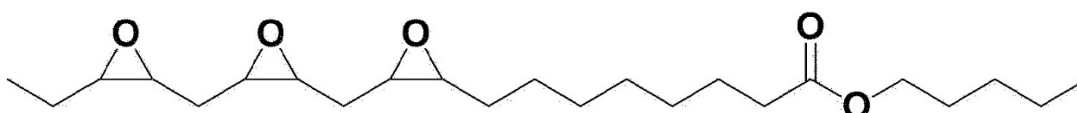
< Fórmula química 2-4 >



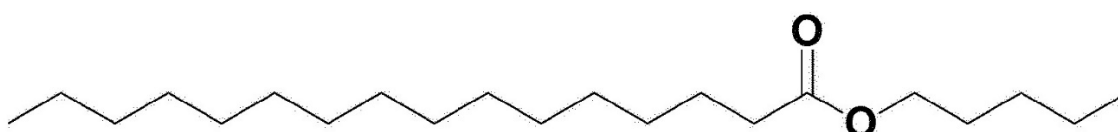
< Fórmula química 2-5>



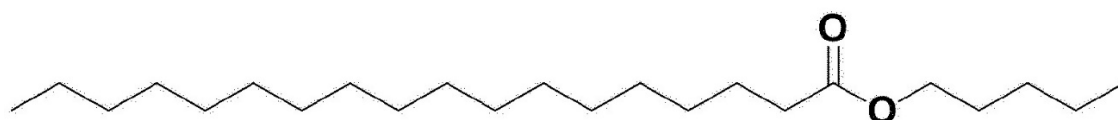
< Fórmula química 2-6>



< Fórmula química 4-3>



< Fórmula química 4-4>



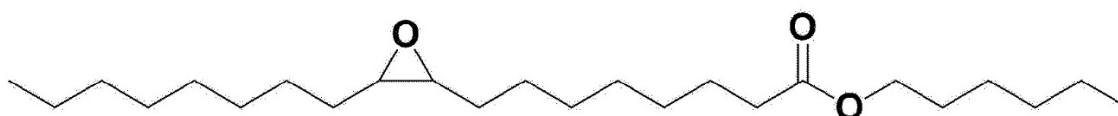
5

Ejemplo de preparación 4: Preparación de eFAHxE

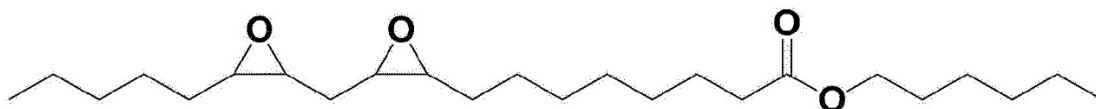
10

Se prepararon 1.180 g de una composición de éster hexílico de ácido graso epoxidado (eFAHxE) de la misma manera que en el Ejemplo de preparación 2, salvo que se usaron 500 g de 1-hexanol en lugar de butanol. En este caso, una composición de éster pentílico de ácido graso epoxidado tenía un contenido de oxirano del 5,51 % y un valor de yodo de 1,40 e incluía compuestos representados por las siguientes Fórmulas químicas 2-7, 2-8, 2-9, 4-5 y 4-6.

< Fórmula química 2-7>

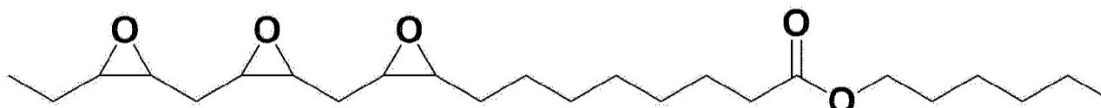


< Fórmula química 2-8>

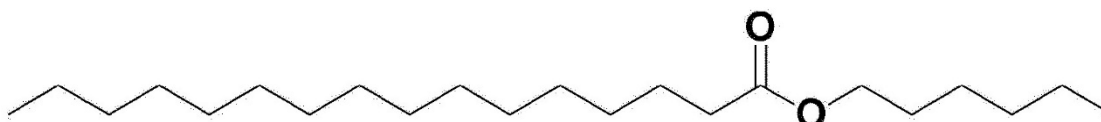


15

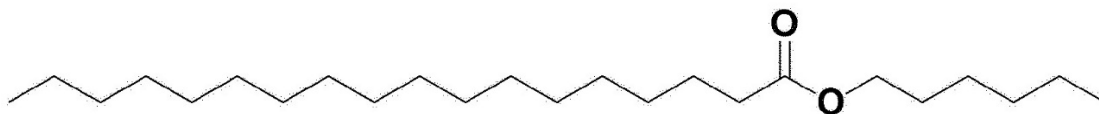
< Fórmula química 2-9>



< Fórmula química 4-5>

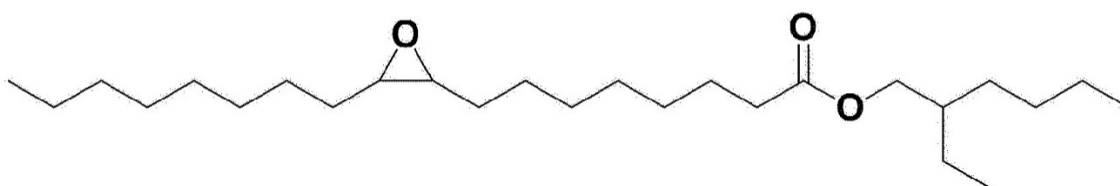


< Fórmula química 4-6>

**Ejemplo de preparación 5: Preparación de eFAEHE**

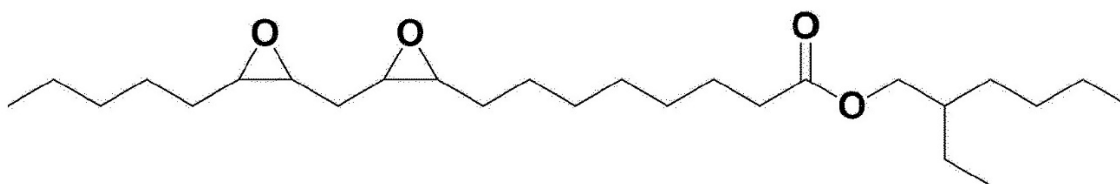
- 5 Se obtuvieron 1.180 g de una composición de éster etilhexílico de ácido graso epoxidado (eFAEHE) con un contenido de oxirano del 5,21 % y un valor de yodo de 1,70 y que incluía los compuestos representados por las siguientes Fórmulas químicas 2-10, 2-11, 2-12, 4-7 y 4-8 de la misma manera que en el Ejemplo de preparación 2, salvo que se usaron 500 g de 2-etilhexanol en lugar de butanol.

< Fórmula química 2-10>

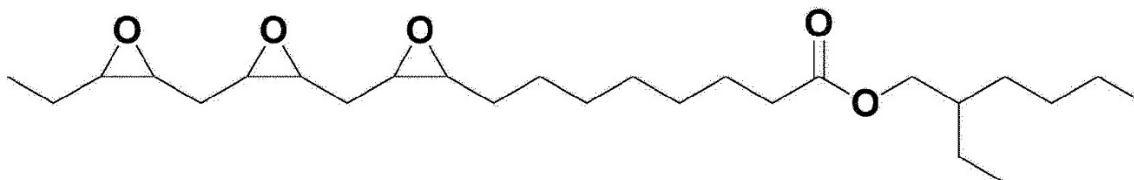


10

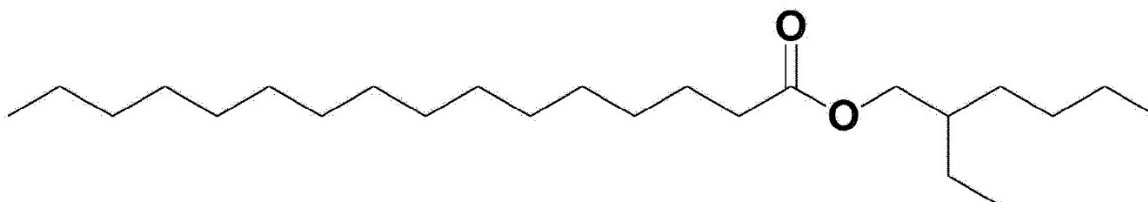
< Fórmula química 2-11>



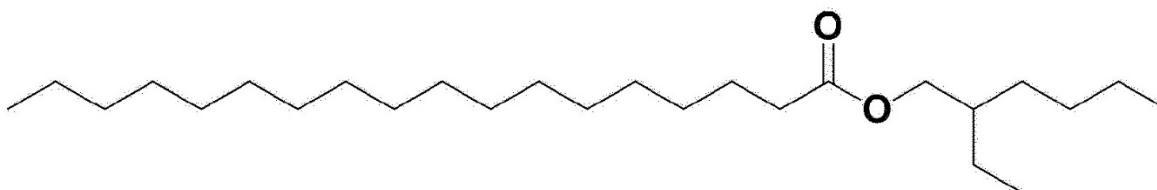
< Fórmula química 2-12>



< Fórmula química 4-7>



< Fórmula química 4-8>



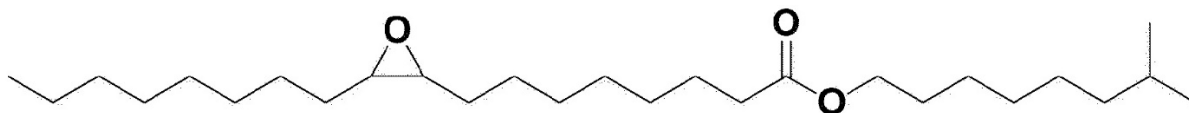
15

Ejemplo de preparación 6: Preparación de eFAINE

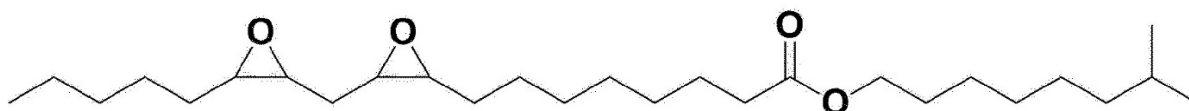
Se obtuvieron 1.250 g de una composición de éster isononílico de ácido graso epoxidado (eFAINE) con un contenido de oxirano del 5,22 % y un valor de yodo de 1,72 y que incluía los compuestos representados por las siguientes Fórmulas químicas 2-13, 2-14, 2-15, 4-9 y 4-10 de la misma manera que en el Ejemplo de preparación 2, salvo que se usaron 600 g de isononanol en lugar de butanol.

5

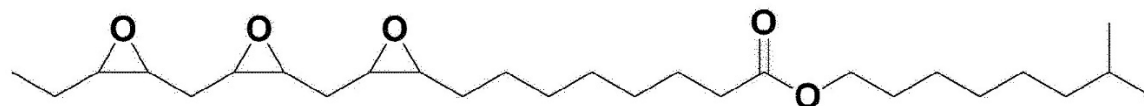
< Fórmula química 2-13>



< Fórmula química 2-14>

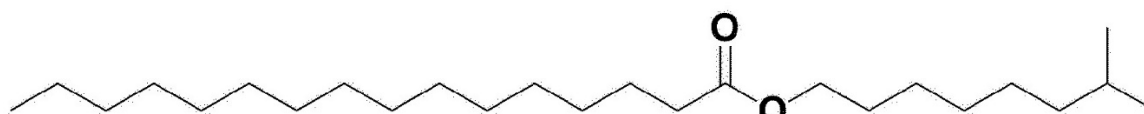


< Fórmula química 2-15>

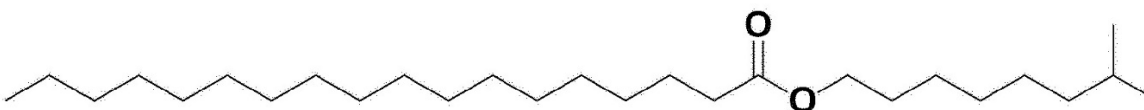


< Fórmula química 4-9>

10



< Fórmula química 4-10>



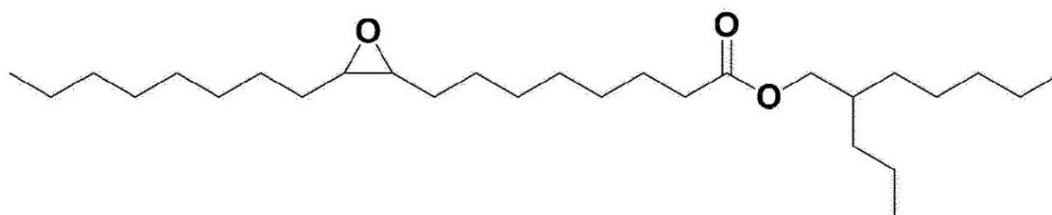
15

Ejemplo de preparación 7: Preparación de eFAPHE

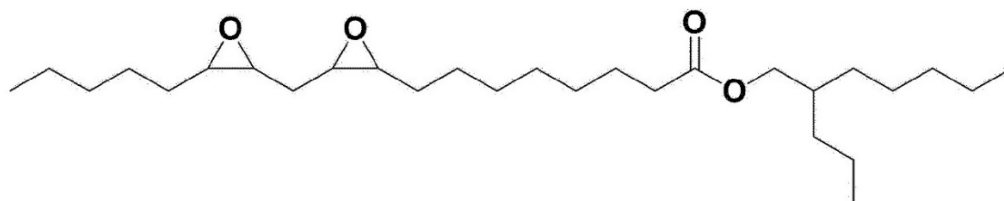
Se obtuvieron 1.280 g de una composición de éster propilheptílico de ácido graso epoxidado (eFAPHE) con un contenido de oxirano del 5,00 % y un valor de yodo de 1,47 y que incluía los compuestos representados por las siguientes Fórmulas químicas 2-16, 2-17, 2-18, 4-11 y 4-12 de la misma manera que en el Ejemplo de preparación 2, salvo que se usaron 600 g de 2-propilheptanol en lugar de butanol.

20

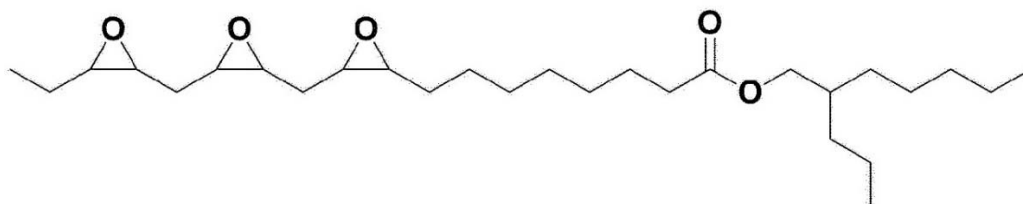
< Fórmula química 2-16>



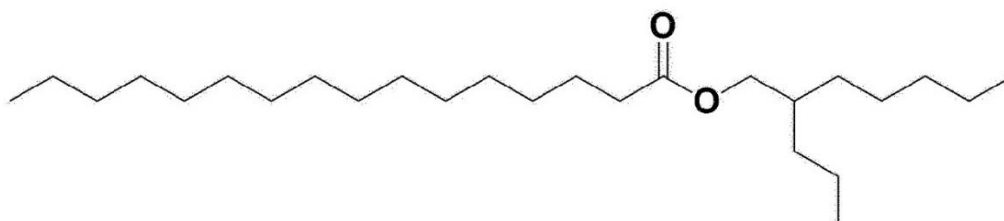
< Fórmula química 2-17>



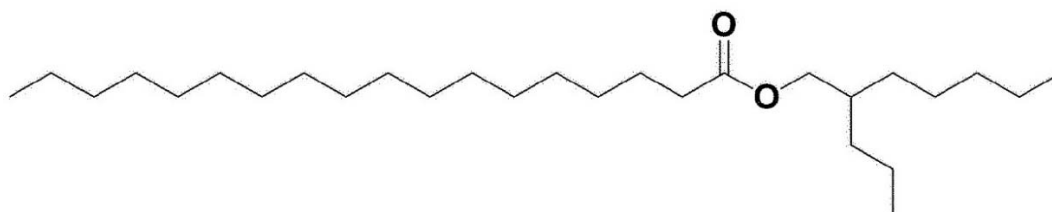
< Fórmula química 2-18>



< Fórmula química 4-11>



< Fórmula química 4-12>



5 Las sustancias según los Ejemplos de preparación se mezclaron en contenidos como se describe en la [Tabla 1] a [Tabla 5] a continuación y se agitaron, preparando así composiciones plastificantes. Las propiedades físicas de las composiciones plastificantes se evaluaron según los siguientes elementos de ensayo.

10 <Elementos de ensayo>

Medición de la dureza (Shore "A" y Shore "D")

De acuerdo con ASTM D2240, la dureza de una muestra de 3 mm de espesor se midió durante 10 segundos.

Medición de pérdida por migración (%)

De acuerdo con KSM-3156, se unieron placas de vidrio a ambos lados de una muestra de 1 mm de espesor, y a continuación se aplicó una carga de 1 kgf/cm² a la misma. La muestra se puso en un horno de convección de aire caliente (80 °C) durante 72 horas, a continuación se sacó del horno y se enfrió a temperatura ambiente. Luego, se retiraron las placas de vidrio unidas a ambos lados de la muestra, se midieron los pesos de la muestra antes de colocarse dentro y después de sacarla del horno, y los pesos resultantes se sustituyeron en la siguiente Ecuación 1 para obtener un valor de pérdida por migración.

25 <Ecuación 1>

$$\text{Pérdida por migración (\%)} = \frac{[(\text{Peso inicial de la muestra antes de ser colocada en el horno}) - (\text{Peso de la muestra después de ser sacada del horno})]}{(\text{Peso inicial de la muestra antes de ser colocada en el horno})} \times 100$$

Medición de la pérdida de volátiles (%)

Una muestra de 1 mm de espesor se expuso a 80 °C durante 72 horas, a continuación, se midió su peso y el peso resultante se sustituyó en la siguiente Ecuación 2 para obtener un valor de pérdida de volátiles.

<Ecuación 2>

$$\text{Pérdida de volátiles (\%)} = \frac{[(\text{Peso inicial de la muestra}) - (\text{Peso de la muestra después de ser expuesta})]}{(\text{Peso inicial de la muestra antes de ser introducida en el horno})} \times 100$$

Medición de la resistencia a la tracción (kgf/cm²)

De acuerdo con ASTM D638, se extrajo una muestra de 1 mm de espesor a una velocidad de avance de 200 mm/min utilizando una máquina de prueba universal (UTM; 4466 fabricada por Instron), y a continuación se determinó un punto de tiempo en el que la muestra se rompió.

Medición de la tasa de alargamiento (%)

De acuerdo con ASTM D638, se extrajo una muestra de 1 mm de espesor a una velocidad de avance de 200 mm/min utilizando una máquina de prueba universal (UTM; 4466 fabricada por Instron), y a continuación se determinó un punto de tiempo en el que la muestra se rompió. Después, se sustituyó una longitud en el punto de tiempo en la siguiente Ecuación 3 para calcular una tasa de alargamiento.

<Ecuación 3>

$$\text{Tasa de alargamiento (\%)} = \frac{[(\text{Longitud en el punto de tiempo cuando la muestra se rompió}) - (\text{Longitud inicial})]}{(\text{Longitud inicial})} \times 100$$

Tasa de absorción

La tasa de absorción se evaluó midiendo el tiempo necesario para estabilizar el par de un mezclador en el que se mezclan una resina y una composición usando un mezclador planetario (Brabender, P600) a 77 °C y 60 rpm.

Resistencia al calor

La resistencia al calor se observó operando una muestra de 0,5 T de espesor a una velocidad de 25 mm/3 min usando un horno Mathis a 220 °C y se evaluó usando 5 escalas (1 (excelente) a 5 (deficiente)).

Ejemplo experimental: Evaluación de las propiedades físicas

Las muestras se prepararon usando composiciones plastificantes de los Ejemplos y de los Ejemplos comparativos descritos en las [Tabla 1] a [Tabla 5] a continuación.

Para la preparación de la muestra, de acuerdo con ASTM D638, se mezclaron 100 partes en peso de cloruro de polivinilo (LS100 fabricado por LG Chem Ltd.), 40 partes en peso de cada una de las composiciones plastificantes preparadas en Ejemplos y Ejemplos comparativos, y 3 partes en peso de un estabilizador (BZ153T fabricado por SONGWON) mientras se agitaba a 98 °C y 700 rpm, y la mezcla resultante se sometió a molienda en rodillos a 160 °C durante 4 minutos y se prensó con una prensa a 180 °C durante 3 minutos (baja presión) y durante 2,5 minutos (alta presión), preparando así muestras de 1 mm de espesor y de 3 mm de espesor.

Las muestras se sometieron a pruebas para evaluar las propiedades físicas descritas anteriormente, y los resultados de las mismas se muestran en las siguientes [Tabla 1] a [Tabla 5]. Los Ejemplos 1 y 10 son Ejemplos de referencia.

[Tabla 1]

Clasificación			Ejemplos				
			1	2	2	4	5
Composición plastificante (% en peso)	Sustancia a base de ciclohexano- 1,4-diéster	1,4-DEHCH					
			70	70	70	70	70
	Composición de éster de alquilo epoxidado	eFAPE	10	-	-	-	-
		eFAEHE	-	10	-	-	-
		eFAINE	-	-	10	-	-

	eFAPHE	-	-	-	10	10
Sustancia a base de citrato	TBC	20	20	20	20	-
	TPC	-	-	-	-	20
Suma del número de átomos de carbono de R ₄ y del número promedio de átomos de carbono de R ₅ , R ₆ y R ₇		9	12	13	14	15

(continuación)

Clasificación		Ejemplos				
		1	2	2	4	5
Dureza	A	87,2	89,2	89,6	89,7	88,0
	D	41,5	43,2	43,0	43,1	42,0
Pérdida por migración		3,66	3,21	3,11	3,20	2,53
Pérdida de volátiles		1,94	1,54	1,35	1,20	1,42
Resistencia a la tracción		208,1	230,1	235,2	238,6	235,0
Tasa de alargamiento		305,6	315,0	313,9	314,8	317,8
Tasa de absorción		205	235	250	256	235
Resistencia al calor		1	1	1	1	1

[Tabla 2]

[Tabla 2]							
Clasificación			Ejemplos				
			6	7	8	9	10
Composición plastificante (% en peso)	Sustancia a base de ciclohexano-1,4-diéster	1,4-DEHCH					
			70	70	70	70	70
	Composición de éster de alquilo epoxidado	eFABE	10	10	-	-	-
		eFAPE	-	-	10	10	-
		pFAHxE	-	-	-	-	10
	Sustancia a base de citrato	THxC	20	-	20	-	-
		TEHC	-	20	-	20	-
		TPHC	-	-	-	-	20
	Suma del número de átomos de carbono de R ₄ y del número promedio de átomos de carbono de R ₅ , R ₆ y R ₇		10	12	11	12	16
Dureza	A	88,3	90,4	88,5	90,5	92,5	
	D	42,2	44,6	42,3	44,6	46,2	
Pérdida por migración			2,74	3,45	2,70	3,42	4,25
Pérdida de volátiles			1,27	1,20	1,20	1,05	1,12
Resistencia a la tracción			234,5	237,8	230,9	235,0	204,6
Tasa de alargamiento			325,0	319,5	324,1	320,5	287,5
Tasa de absorción			254	291	262	298	310
Resistencia al calor			1	1	1	1	1

[Tabla 3]

Clasificación			Ejemplos				
			11	12	13	14	15
Composición plastificante (% en peso)	Sustancia a base de ciclohexano-1,4-diéster	1,4-DEHCH	90	80	60	50	30
	Composición de éster de alquilo epoxidado	eFABE	-	-	-	-	30
		eFAEHE	5	10	20	20	-
	Sustancia a base de citrato	TBC	5	10	20	30	-
		TINC	-	-	-	-	40
	Suma del número de átomos de carbono de R ₄ y del número promedio de átomos de carbono de R ₅ , R ₆ y R ₇		12	12	12	12	13
Dureza		A	90,1	89,9	89,3	88,6	89,4
		D	43,7	44,0	43,3	43,0	43,3
Pérdida por migración			3,46	3,56	3,20	2,53	2,68
Pérdida de volátiles			1,27	1,40	1,34	1,60	1,06
Resistencia a la tracción			230,8	235,1	230,5	235,9	238,6
Tasa de alargamiento			304,7	306,6	306,9	315,0	314,3
Tasa de absorción			285	274	248	217	295
Resistencia al calor			1	1	1	1	1

[Tabla 4]

Clasificación			Ejemplos comparativos				
			1	2	3	4	5
Composición plastificante (% en peso)	Sustancia a base de ciclohexano-1,4-diéster	1,4-DBCH	-	-	-	80	-
		1,4-DEHCH	100	80	80	-	-
		1,4-DIDCH			-	-	80
	Composición de éster de alquilo epoxidado	eFABE	-	20	-	-	-
		eFAEHE	-	-	-	10	10
	Sustancia a base de citrato	TBC			20	10	10
		Suma del número de átomos de carbono de R ₄ y del número promedio de átomos de carbono de R ₅ , R ₆ y R ₇		4	4	14	14
Dureza		A	90,5	89,7	89,4	86,4	92,8
		D	44,8	43,7	4,7	41,6	46,2
Pérdida por migración			4,15	3,85	3,68	6,02	2,76
Pérdida de volátiles			1,68	1,80	1,75	5,48	0,69
Resistencia a la tracción			216,3	218,4	216,0	195,6	228,6
Tasa de alargamiento			295,0	300,5	295,6	270,6	286,7
Tasa de absorción			307	280	234	190	318
Resistencia al calor			3	1	5	1	1

[Tabla 5]

Clasificación			Ejemplos comparativos			
			6	7	8	9
Composición plastificante (% en peso)	Sustancia a base de ciclohexano-1,4-diéster	1,4-DBCH	-	70	-	-
		1,4-DEHCH				60
		1,4-DIDCH	-	-	70	-
	Composición de éster de alquilo epoxidado	eFABE	50	-	-	-
		eFAEHE	-	30	30	20
	Sustancia a base de citrato	TBC	50	-	-	-
		ATBC	-	-	-	20
	Suma del número de átomos de carbono de R ₄ y del número promedio de átomos de carbono de R ₅ , R ₆ y R ₇		8	8	8	-
Dureza		A	84,5	86,1	93,4	90,4
		D	40,1	41,5	46,8	44,6
Pérdida por migración			8,44	6,34	3,40	3,24
Pérdida de volátiles			12,03	5,88	0,67	1,33
Resistencia a la tracción			180,3	187,6	230,4	221,0
Tasa de alargamiento			248,9	265,1	274,8	301,5
Tasa de absorción			157	184	357	270
Resistencia al calor			3	1	1	2

1,4-DBCH: Ciclohexano-1,4-dicarboxilato de dibutilo (LG Chem Ltd.)

5 1,4-DIDCH: Ciclohexano-1,4-dicarboxilato de diisodécilo (LG Chem Ltd.)

TBC: Citrato de tributilo (LG Chem Ltd.)

TPC: Citrato de tripentilo (LG Chem Ltd.)

10 THxC: Citrato de trihexilo (LG Chem Ltd.)

TEHC: Citrato de tris(2-etilhexilo) (LG Chem Ltd.)

15 TINC: Citrato de triisononilo (LG Chem Ltd.)

TPHC: Citrato de tris(2-propilheptilo) (LG Chem Ltd.)

ATBC: Acetil tributil citrato (LG Chem Ltd.)

20 Con referencia a las [Tabla 1] a [Tabla 5], se puede observar que el Ejemplo 1 al Ejemplo 15 son excelentes en cuanto a la eficiencia de plastificación, la pérdida por migración, la pérdida de volátiles, la resistencia a la tracción, la tasa de alargamiento, la tasa de absorción y la resistencia al calor. Además, con referencia a los Ejemplos 1 a 10, se puede observar que los Ejemplos 2 a 9, en los que la suma del número de átomos de carbono de R₄ y del número promedio de átomos de carbono de R₅, R₆, y R₇ varía de 10 a 15, son significativamente excelentes en cuanto a la pérdida por migración, la pérdida de volátiles, la resistencia a la tracción y la tasa de alargamiento en comparación con el Ejemplo 1 y el Ejemplo 10. Adicionalmente, con referencia a los Ejemplos 1 a 4, se puede observar que a medida que aumenta el número de átomos de carbono de R₄ de la composición de éster de alquilo epoxidado, se mejoran la pérdida por migración, la pérdida de volátiles, la resistencia a la tracción y la tasa de alargamiento. Además, con referencia a los Ejemplos 6 a 9, se puede observar que a medida que disminuye el número promedio de átomos de carbono de R₅ a R₇, la eficiencia de plastificación, la pérdida de volátiles, la tasa de alargamiento y la tasa de absorción son excelentes. Sin embargo, los Ejemplos 4 y 5 muestran aspectos diferentes de los Ejemplos 6 a 9, que se atribuyeron a las características del citrato de tributilo. Además, con referencia a los Ejemplos 11 a 14, se puede observar que a medida que disminuye el contenido de la sustancia a base de ciclohexano-1,4-diéster, se mejoran la pérdida por migración, la

pérdida de volátiles, la tasa de alargamiento y la tasa de absorción.

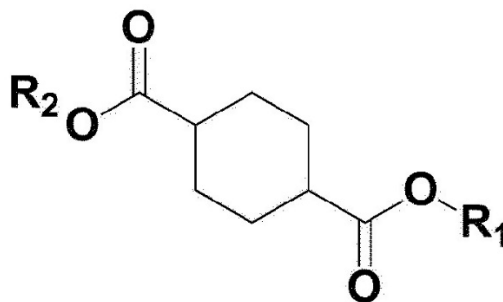
Por otro lado, se puede observar que el Ejemplo comparativo 1 que incluye solamente una sustancia a base de ciclohexano-1,4-diéster presentó una resistencia al calor significativamente baja en comparación con los Ejemplos, el
5 Ejemplo comparativo 2 que no incluía una sustancia a base de citrato presentó una resistencia a la tracción significativamente baja en comparación con los Ejemplos, el Ejemplo comparativo 3 que no incluía una composición de éster de alquilo epoxidado presentó una resistencia al calor significativamente baja en comparación con los Ejemplos, el Ejemplo comparativo 4 que incluía ciclohexano-1,4-dicarboxilato de dibutilo presentó propiedades significativamente degradadas en términos de pérdida por migración y pérdida de volátiles en comparación con los
10 Ejemplos, el Ejemplo comparativo 5 que incluía ciclohexano-1,4-dicarboxilato de diisodecilo presentó propiedades significativamente degradadas en términos de eficiencia de plastificación y una tasa de absorción en comparación con los Ejemplos, el Ejemplo comparativo 6 que no incluía una sustancia a base de ciclohexano-1,4-diéster presentó propiedades significativamente degradadas en términos de pérdida por migración, pérdida de volátiles, resistencia a la tracción, una tasa de alargamiento y resistencia al calor en comparación con los Ejemplos, el Ejemplo comparativo
15 7 que incluía ciclohexano-1,4-dicarboxilato de dibutilo y que no incluía una sustancia a base de citrato presentó propiedades degradadas en términos de pérdida por migración, pérdida de volátiles, resistencia a la tracción y una tasa de alargamiento en comparación con los Ejemplos, el Ejemplo comparativo 8 que incluía ciclohexano-1,4-dicarboxilato de diisodecilo y que no incluía una sustancia a base de citrato presentó una eficiencia de plastificación degradada y una tasa de alargamiento significativamente baja y una tasa de absorción significativamente baja en
20 comparación con los Ejemplos, y el Ejemplo comparativo 9 que incluía acetil tributil citrato presentó una baja resistencia al calor en comparación con los Ejemplos.

REIVINDICACIONES

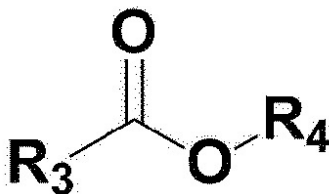
1. Una composición plastificante que comprende:

- 5 una sustancia a base de ciclohexano-1,4-diéster representada por la siguiente Fórmula química 1;
 una composición de éster de alquilo epoxidado que comprende uno o más compuestos representados por la siguiente Fórmula química 2; y
 una sustancia a base de citrato representada por la siguiente Fórmula química 3:

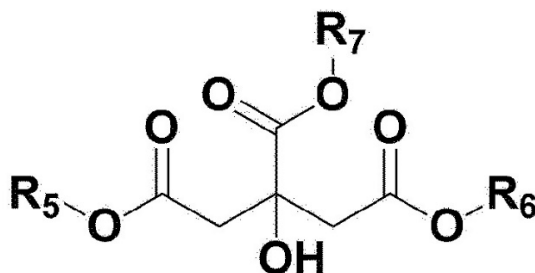
[Fórmula química 1]



[Fórmula química 2]



[Fórmula química 3]



En la Fórmula química 1 a la Fórmula química 3,
 donde: R1 a R2 son cada uno independientemente un grupo alquilo C8,
 R3 es un grupo alquilo C8 a C20 que comprende uno o más grupos epoxi, y
 R4 a R7 son cada uno independientemente un grupo alquilo C4 a C10,
donde la suma del número de átomos de carbono del grupo alquilo de R4 y del número promedio de átomos de
carbono de los grupos alquilo de R5 a R7 varía de 10 a 15.

2. La composición plastificante de la reivindicación 1, donde los R1 y R2 son cada uno independientemente un elemento cualquiera seleccionado del grupo que consiste en un grupo n-octilo, un grupo isooctilo y un grupo 2-etilhexilo.

3. La composición plastificante de la reivindicación 1, donde la composición de éster de alquilo epoxidado tiene un valor de yodo inferior a 3,5 I2 g/100 g.

4. La composición plastificante de la reivindicación 1, donde la composición de éster de alquilo epoxidado tiene un contenido de oxirano (C.O.) igual o superior a 3,5 %.

5. La composición plastificante de la reivindicación 1, donde el R₄ se selecciona del grupo que consiste en un grupo butilo, un grupo isobutilo, un grupo pentilo, un grupo isopentilo, un grupo hexilo, un grupo isohexilo, un grupo 2-etilhexilo, un grupo octilo, un grupo isononilo, un grupo decilo, un grupo isodecilo y un grupo 2-propilheptilo.

6. La composición plastificante de la reivindicación 1, donde los R₅ a R₇ son cada uno independientemente un grupo alquilo C₄ a C₈.

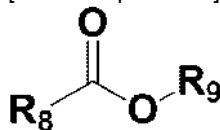
7. La composición plastificante de la reivindicación 1, donde los R₅ a R₇ son cada uno independientemente un grupo alquilo C₅ a C₁₀.

8. La composición plastificante de la reivindicación 1, donde los R₅ a R₇ son cada uno independientemente un elemento cualquiera seleccionado del grupo que consiste en un grupo n-butilo, un grupo isobutilo, un grupo n-pentilo, un grupo isopentilo, un grupo n-hexilo, un grupo isohexilo, un grupo n-heptilo, un grupo isoheptilo, un grupo n-octilo, un grupo isooctilo, un grupo 2-etilhexilo, un grupo n-nonilo, un grupo isononilo, un grupo 2-propilheptilo y un grupo isodecilo.

9. La composición plastificante de la reivindicación 1, que incluye, con respecto a un peso total de la misma, de 10 a 90 % en peso de la sustancia a base de ciclohexano-1,4-diéster, de 5 a 70 % en peso de la composición de éster de alquilo epoxidado, y de 5 a 70 % en peso de la sustancia a base de citrato.

10. La composición plastificante de la reivindicación 1, donde la composición de éster de alquilo epoxidado comprende la composición de éster de alquilo epoxidado que comprende uno o más compuestos representados por la Fórmula química 2, e incluye además una composición de éster de alquilo de ácido graso saturado que incluye uno o más compuestos representados por la siguiente Fórmula química 4:

[Fórmula química 4]



En la Fórmula química 4
donde R₈ es un grupo alquilo C₈ a C₂₀, y
R₉ es un grupo alquilo C₄ a C₁₀.

11. Una composición de resina que comprende:

una resina en 100 partes en peso; y
la composición plastificante de la reivindicación 1 en 5 a razón de 150 partes en peso.

12. La composición de resina de la reivindicación 11, donde la resina es uno o más elementos seleccionados del grupo que consiste en un polímero de cloruro de vinilo lineal, un polímero de cloruro de vinilo en pasta, un copolímero de etileno-acetato de vinilo, un polímero de etileno, un polímero de propileno, policetona, poliestireno, poliuretano, caucho natural, caucho sintético y un elastómero termoplástico.