

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 910 792**

51 Int. Cl.:

C08K 5/09 (2006.01)

C08K 5/00 (2006.01)

C08L 27/06 (2006.01)

C08K 5/10 (2006.01)

C08K 5/101 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **11.12.2017** **PCT/KR2017/014486**

87 Fecha y número de publicación internacional: **21.06.2018** **WO18110922**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **11.12.2017** **E 17881070 (1)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **02.02.2022** **EP 3438179**

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

30 Prioridad:

12.12.2016 KR 20160168320

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

13.05.2022

73 Titular/es:

LG CHEM, LTD. (100.0%)
128 Yeoui-daero, Yeongdeungpo-gu
Seoul 07336, KR

72 Inventor/es:

KIM, HYUN KYU;
CHO, YUN KI;
JEONG, SEOK HO;
LEE, MI YEON y
MOON, JEONG JU

74 Agente/Representante:

LÓPEZ CAMBA, María Emilia

ES 2 910 792 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 plastificante y composición de resina que la incluye

5 [Campo técnico]

La presente invención se refiere a una composición de plastificante y una composición de resina que la incluye.

[Técnica antecedente]

10 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 adípico. 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 de plastificante que pueden reemplazar a los plastificantes a base de ftalato tales como los
15 plastificantes a base de tereftalato, trimelitato y otros polímeros.

Generalmente, un plastificante se usa como un material para diversos productos tales como cables eléctricos, tuberías, materiales para suelos, papel tapiz, láminas, cuero artificial, lonas, cinta adhesiva y materiales de envoltura de alimentos obtenidos en las industrias relacionadas de acuerdo con un procedimiento de procesamiento tal como
20 moldeo por extrusión, moldeo por inyección o calandrado después de añadir adecuadamente resinas tales como cloruro de polivinilo (PVC) y diversos aditivos tales como rellenos, estabilizadores, pigmentos y agentes antivaho para proporcionar diversas propiedades de procesamiento.

En el mercado actual de plastificantes, los plastificantes respetuosos con el medio ambiente se están desarrollando de manera competitiva en el campo relacionado debido a los problemas ambientales de los plastificantes de ftalato, y recientemente, se han desarrollado nuevos productos para superar la inferioridad del tereftalato de diisnonilo (DINTP), que se están usando como plastificantes respetuosos con el medio ambiente, en cualidades tales como la eficiencia de plastificación y la capacidad de migración.

30 Por consiguiente, existe una necesidad de desarrollar un producto que tenga propiedades superiores a las de DINTP o un producto de composición novedoso que lo incluya, y realizar investigaciones continuas sobre la tecnología más adecuada para su uso como plastificante para resinas a base de cloruro de vinilo.

El documento WO 2016/055572 A1 describe una composición de plastificante que comprende cicloalquilésteres de ácidos dicarboxílicos saturados y ésteres tereftálicos.

El documento EP 2 810 932 A1 describe ésteres plastificantes y su uso en cloruro de polivinilo.

El documento US 2014/315021 A1 describe mezclas de plastificantes y su uso.

40 [Descripción]

[Problema técnico]

45 Por lo tanto, durante la investigación sobre plastificantes, los inventores de la presente invención verificaron una composición de plastificante capaz de mejorar las propiedades deficientes causadas por limitaciones estructurales, que es respetuosa con el medio ambiente y puede mejorar propiedades tales como la eficiencia de plastificación, la velocidad de absorción, la capacidad de migración y la pérdida de volátiles cuando se usa en combinación con una composición de resina, y completaron, de este modo, la presente invención.

50 Es decir, la presente invención está dirigida a proporcionar un plastificante capaz de mejorar en propiedades tales como velocidad de absorción, eficiencia de plastificación, capacidad de migración, resistencia a la tracción, tasa de elongación y pérdida de volátiles cuando el plastificante se usa como plastificante para una composición de resina, un procedimiento para prepararlo y una composición de resina que lo incluye.

55 [Solución técnica]

Los problemas anteriores se resuelven conforme al objeto de las reivindicaciones independientes. Las realizaciones preferidas de la invención son el resultado de las sub-reivindicaciones.

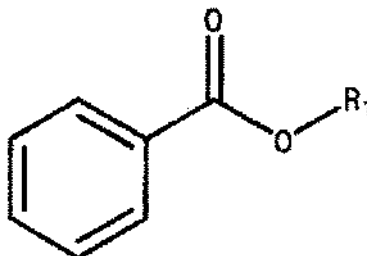
60 Según una realización de la presente invención, se proporciona una composición de plastificante que comprende:

un material a base de tereftalato en el que los grupos alquilo unidos a un grupo diéster tienen un número de carbonos promedio en peso mayor que 7 y menor que 9; y

65 un material a base de monobenzoato que incluye uno o más compuestos representados por la fórmula química 1 a continuación, donde una relación en peso del material a base de tereftalato y el material a base de monobenzoato

es de 99:1 a 1:99:

[Fórmula química 1]



donde R₁ es un grupo butilo, un grupo isobutilo, un grupo pentilo, un grupo hexilo, un grupo heptilo, un grupo 2-etilhexilo o un grupo octilo.

Según otra realización de la presente invención, se proporciona una composición de resina que incluye de 5 a 150 partes en peso de la composición de plastificante descrita anteriormente con respecto a 100 partes en peso de una o más resinas seleccionadas del grupo que consiste en acetato de etilvinilo, polietileno, polipropileno, policetona, cloruro de polivinilo, poliestireno, poliuretano y un elastómero termoplástico.

La composición de resina se puede aplicar en la preparación de uno o más seleccionados del grupo que consiste en cables eléctricos, materiales para suelos, materiales para interiores para automóviles, películas, láminas, papel tapiz y tubos.

[Efectos ventajosos]

Una composición de plastificante según una realización de la presente invención se usa para una composición de resina de modo que se puedan asegurar propiedades respetuosas con el medio ambiente y se puedan mejorar propiedades tales como velocidad de absorción, eficiencia de plastificación, capacidad de migración y pérdida de volátiles.

[Modo de la invención]

En lo sucesivo la presente invención se describirá con más detalle para ayudar a comprender la presente invención.

Los términos y palabras que se utilizan en esta memoria descriptiva y las reivindicaciones no deben interpretarse como limitados a los significados comúnmente usados o significados en diccionarios y deben interpretarse con significados y conceptos que sean consistentes con el alcance tecnológico de la invención basándose en el principio de que los inventores han definido apropiadamente conceptos de términos para describir la invención de la mejor manera.

Los nombres de los compuestos utilizados en esta memoria descriptiva pueden ser nombres genéricos y se nombran según los sustituyentes que se unen de forma característica a cada compuesto. Incluso aunque el nombre del compuesto no corresponda al nombre genérico, puede entenderse que se nombra según el sustituyente representado en la estructura de la fórmula química.

El término "grupo alquilo" utilizado en esta invención 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.

Según una realización de la presente invención, se proporciona una composición de plastificante que incluye un material a base de tereftalato y un material a base de monobenzoato.

El material a base de tereftalato puede tener, por ejemplo, un grupo terminal que se selecciona independientemente de entre grupos alquilo C4 a C10.

El material a base de tereftalato puede ser un único compuesto o una mezcla de dos o más compuestos seleccionados del grupo que consiste en tereftalato de di(2-etilhexilo) (DEHTP), tereftalato de diisononilo (DINTP), tereftalato de diisodecilo (DIDTP), tereftalato de di(2-propilheptilo), tereftalato de diamilo (DATP), tereftalato de dibutilo (DBTP), tereftalato de butilisononilo (BINTP), tereftalato de butil(2-etilhexilo) (BEHTP), tereftalato de amilisononilo (AINTP), tereftalato de isononil(2-propilheptilo) (INPHTP), tereftalato de amil(2-propilheptilo) (APHTP), tereftalato de amil(2-etilhexilo) (AEHTP), tereftalato de (2-etilhexilo)(2-propilheptilo) (EHPHTP) y tereftalato de (2-etilhexilo)isononilo (EHINTP).

Más específicamente, cuando el material a base de tereftalato es un solo compuesto, el material a base de tereftalato

puede ser tereftalato de di(2-etilhexilo) (DEHTP). Además, cuando el material a base de tereftalato es una mezcla, el material a base de tereftalato puede ser una mezcla de tres tipos de compuestos de tereftalato, por ejemplo, una primera mezcla de tereftalato de di(2-etilhexilo), tereftalato de butil(2-etilhexilo) y tereftalato de dibutilo, una segunda mezcla de tereftalato de diisononilo, tereftalato de butilisononilo y tereftalato de dibutilo, una tercera mezcla de tereftalato de di(2-etilhexilo), tereftalato de (2-etilhexil)isononilo y tereftalato de diisononilo, una cuarta mezcla de tereftalato de di(2-propilheptilo), tereftalato de isononil(2-propilheptilo) y tereftalato de diisononilo, una quinta mezcla de tereftalato de di(2-etilhexilo), tereftalato de (2-etilhexil)(2-propilheptilo) y tereftalato de di(2-propilheptilo) o una sexta mezcla de tereftalato de diamilo, tereftalato de amil(isononilo) y tereftalato de diisononilo.

Específicamente, las mezclas primera a sexta pueden tener relaciones de composición específicas, y cada mezcla se puede preparar mezclando tres componentes a del 3,0 al 99,0 % en moles, del 0,5 al 96,5 % en moles y del 0,5 al 96,5 % en moles, respectivamente, en el orden tal como está escrito.

Basándose en el peso, la relación de composición de tres componentes puede ser del 0,5 al 50 % en peso; del 3,0 al 70 % en peso; y del 0,5 al 85 % en peso, respectivamente, y la relación en peso puede controlarse ajustando una cantidad de materias primas añadidas en la reacción. Más preferentemente, se pueden usar tres componentes a del 0,5 % en peso al 50 % en peso, del 10 % en peso al 50 % en peso, y del 35 % en peso al 80 % en peso, respectivamente.

La relación de composición puede ser una relación de composición de mezcla producida por una esterificación, o una relación de composición mezclando un compuesto específico adicionalmente, y la relación de composición de mezcla puede ajustarse adecuadamente para lograr una propiedad deseada.

En particular, el material a base de tereftalato debe tener un número de carbonos promedio en peso mayor que 7 y menor que 9, preferentemente de 7,1 a 8,9, y más preferentemente de 7,14 a 8,7.

El término "número de carbonos promedio en peso" utilizado en esta invención se refiere a un valor obtenido promediando el número de carbonos promedio de dos grupos alquilo unidos a un grupo diéster de cada componente de tereftalato usando la fracción en peso de cada componente de tereftalato en un material a base de tereftalato que incluye uno o más tereftalatos. Por ejemplo, el número de carbonos promedio en peso puede definirse mediante la Ecuación 1 a continuación.

[Ecuación 1]

$$N_c = \sum_{i=1}^n C_i w_i$$

En la Ecuación 1, N_c es un número de carbonos promedio en peso, C_i es el número de carbonos promedio de dos grupos alquilo unidos a un grupo diéster de cada componente de tereftalato, y w_i es la fracción en peso de cada componente de tereftalato.

Específicamente, cuando un material a base de tereftalato incluye del primer a $n^{\text{ésimo}}$ componentes, el número de carbonos promedio en peso puede ser la suma de un valor obtenido al multiplicar un número de carbonos promedio (C_1) de dos grupos alquilo de un primer componente por la fracción en peso (w_1) del primer componente, un valor obtenido al multiplicar un número de carbonos promedio (C_2) de dos grupos alquilo de un segundo componente por la fracción en peso (w_2) del segundo componente, y un valor obtenido al multiplicar un número de carbonos promedio (C_n) de dos grupos alquilo de un $n^{\text{ésimo}}$ componente por la fracción en peso (w_n) del $n^{\text{ésimo}}$ componente.

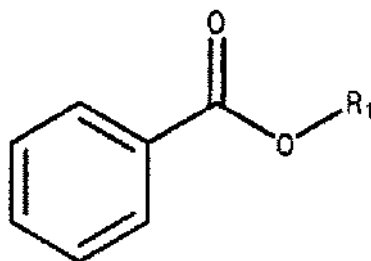
Por ejemplo, en el caso de tereftalato de di(2-etilhexilo), un número de carbonos promedio de dos grupos alquilo es 8, una fracción en peso es 1 porque el tereftalato de di(2-etilhexilo) es el único componente constituyente de un material a base de tereftalato y, por tanto, el número de carbonos promedio en peso del mismo es 8. Además, en el caso de la primera mezcla, se incluyen tres componentes al 5 % en peso, 40 % en peso y 55 % en peso, respectivamente, y, por tanto, el número de carbonos promedio en peso de este es $(0,05 \times 3 \times 4) + (0,4 \times 3 \times 6) + (0,55 \times 3 \times 8) = 7$.

Tal como se describió anteriormente, cuando un número de carbonos promedio en peso se encuentra dentro del intervalo anterior, se puede mejorar la eficiencia de plastificación, una velocidad de absorción, la capacidad de migración y la migración por tensión, lo que puede dar como resultado la prevención o retraso del deterioro en las cualidades que pueden ocurrir debido a la migración en el uso de un producto de resina final. Por lo tanto, la vida útil del producto puede prolongarse, y la posibilidad de contacto con seres humanos también puede reducirse. En particular, cuando un número de carbonos promedio en peso es 9 o más (por ejemplo, un material a base de tereftalato equivalente a o de un nivel más alto que el tereftalato de diisononilo), la eficiencia de plastificación y la capacidad de

migración pueden deteriorarse significativamente, y cuando un número de carbonos promedio en peso es 7 o menos, la pérdida de volátiles y la resistencia a la tracción pueden sufrir significativamente. Por lo tanto, es preferible que el material a base de tereftalato tenga un número de carbonos promedio en peso mayor que 7 y menor que 9.

- 5 Además, según una realización de la presente invención, se proporciona una composición de plastificante que incluye el material a base de tereftalato y un material a base de monobenzoato adicional que incluye uno o más compuestos. El material a base de monobenzoato está representado por la fórmula química 1 a continuación.

[Fórmula química 1]



En la Fórmula química 1, R₁ es un grupo butilo, un grupo isobutilo, un grupo pentilo, un grupo hexilo, un grupo heptilo, un grupo 2-etilhexilo o un grupo octilo.

Específicamente, el compuesto representado por la Fórmula química 1 puede ser un material a base de monobenzoato producido por esterificación de ácido benzoico o un benzoato y un alcohol alquílico respectivo.

Según una realización de la presente invención, la composición de plastificante puede incluir el material a base de tereftalato y el material a base de monobenzoato en una relación en peso de 99:1 a 1:99. Un límite superior del intervalo de relación en peso puede ser 99:1, 95:5, 90:10, 85:15, 80:20, 70:30, 60:40 o 50:50, y un límite inferior del mismo puede ser 1:99, 5:95, 10:90, 15:85, 20:80, 30:70 o 40:60. La relación en peso es, preferentemente, de 95:5 a 20:80, más preferentemente de 95:5 a 30:70, de 95:5 a 40:60, o de 95:5 a 50:50.

Cuando el material a base de tereftalato y el material a base de monobenzoato se mezclan para aplicación a una composición de plastificante como en la presente invención, se puede garantizar el respeto del medio ambiente y también se pueden mejorar propiedades tales como la velocidad de absorción, la eficiencia de plastificación y la capacidad de migración.

Como un procedimiento de preparación de la composición de plastificante en la presente invención, se puede usar un procedimiento de mezcla, y el procedimiento de preparación de mezcla es el siguiente.

Un material a base de tereftalato y un material a base de monobenzoato se pueden preparar y a continuación mezclar en una relación específica tal como una relación en peso de 1:99 a 99:1 para preparar la composición de plastificante. En este caso, cada uno del material a base de tereftalato y el material a base de monobenzoato puede ser un único compuesto o una mezcla.

Cuando el material a base de tereftalato es un único compuesto, el material a base de tereftalato se puede preparar mediante esterificación directa del ácido tereftálico con alcohol 2-etilhexílico.

La esterificación directa se puede realizar introduciendo ácido tereftálico en un alcohol y a continuación añadiéndoles un catalizador para inducir una reacción en una atmósfera de nitrógeno; eliminando un alcohol sin reaccionar y neutralizando un ácido sin reaccionar; y realizando la deshidratación y la filtración a través de destilación a presión reducida.

El alcohol usado en el procedimiento de preparación de mezcla se puede usar en del 150 al 500 % en moles, del 200 al 400 % en moles, del 200 al 350 % en moles, del 250 al 400 % en moles o del 270 al 330 % en moles con respecto al 100 % en moles del ácido tereftálico.

Mientras tanto, el catalizador usado en el procedimiento de preparación de mezcla puede ser, por ejemplo, uno o más seleccionados del grupo que consiste en catalizadores ácidos tales como ácido sulfúrico, ácido clorhídrico, ácido fosfórico, ácido nítrico, ácido p-toluenosulfónico, ácido metanosulfónico, ácido etanosulfónico, ácido propanosulfónico, ácido butanosulfónico, ácidos alquilsulfúricos, sales metálicas tales como lactato de aluminio, fluoruro de litio, cloruro de potasio, cloruro de cesio, cloruro de calcio, cloruro de hierro, fosfato de aluminio, óxidos metálicos tales como heteropoliácidos, zeolitas naturales/sintéticas, resinas de intercambio catiónico y aniónico, y compuestos organometálicos tales como titanatos de tetraalquilo y polímeros de los mismos.

Como un ejemplo específico del catalizador, se puede usar el titanato de tetraalquilo.

La cantidad del catalizador que se usará puede variar según el tipo del mismo. Por ejemplo, un catalizador homogéneo se puede usar en una cantidad del 0,01 al 5 % en peso, del 0,01 al 3 % en peso, del 1 al 5 % en peso o del 2 al 4 % en peso con respecto al 100 % en peso de un peso total de los reactivos, y un catalizador heterogéneo se puede usar en una cantidad del 5 al 200 % en peso, del 5 al 100 % en peso, del 20 al 200 % en peso o del 20 al 150 % en peso con respecto al peso total de los reactivos.

En este caso, la temperatura de reacción puede estar en un intervalo de 180 a 280 °C, de 200 a 250 °C o de 210 a 230 °C.

Cuando el material a base de tereftalato es una mezcla, se puede preparar produciendo compuestos de tereftalato mediante la esterificación directa descrita anteriormente y a continuación mezclando los compuestos; o usando dos o más alcoholes para inducir la reacción de esterificación directa.

De manera alternativa, cuando el material a base de tereftalato es una mezcla, se puede preparar produciendo un compuesto de tereftalato mediante transesterificación de cualquier compuesto de tereftalato seleccionado de entre tereftalato de di(2-etilhexilo) y tereftalato de diisnonilo con cualquier alcohol seleccionado de entre alcohol butílico y alcohol isobutílico.

El término "transesterificación" usado en esta invención se refiere a una reacción entre un alcohol y un éster como se muestra en el esquema de reacción 1, en el que R" del éster se intercambia con R' del alcohol.

[Esquema de reacción 1]



Según una realización ejemplar de la presente invención, la transesterificación puede producir tres tipos de composiciones de éster según tres casos en los que un alcóxido del alcohol ataca a los carbonos de dos grupos éster (RCOOR") presentes en un compuesto a base de éster; un alcóxido del alcohol ataca los carbonos de un grupo éster (RCOOR") presente en un compuesto a base de éster; y no hay reacción entre un alcohol y un grupo éster en un compuesto a base de éster.

Además, en comparación con la esterificación ácido-alcohol, la transesterificación no causa contaminación del agua y puede resolver los problemas causados por el uso de un catalizador ácido porque la reacción se puede realizar sin un catalizador.

Por ejemplo, la transesterificación de tereftalato de di(2-etilhexilo) con alcohol butílico puede producir una mezcla de tereftalato de dibutilo, tereftalato de butil(2-etilhexilo) y tereftalato de di(2-etilhexilo), y los tres tereftalatos se pueden producir respectivamente a del 0,5 % en peso al 50 % en peso, del 3,0 % en peso al 70 % en peso y del 0,5 % en peso al 85 % en peso, preferentemente a del 0,5 % en peso al 50 % en peso, del 10 % en peso al 50 % en peso y del 35 % en peso al 80 % en peso con respecto al peso total de la mezcla. Dentro del intervalo anterior, se puede lograr un material a base de tereftalato (mezcla) que exhibe alta eficiencia de procesamiento, excelente procesabilidad y una excelente velocidad de absorción.

Además, una relación de composición de la mezcla preparada por transesterificación puede controlarse según una cantidad de adición de uno o más alcoholes.

La adición de uno o más alcoholes puede ser de 0,1 a 89,9 partes en peso, particularmente, de 3 a 50 partes en peso, y más particularmente de 5 a 40 partes en peso con respecto a 100 partes en peso de los compuestos de tereftalato.

A medida que aumenta la cantidad de adición de uno o más alcoholes, aumenta una fracción molar de los compuestos de tereftalato involucrados en la transesterificación y, por tanto, puede aumentar un contenido en la mezcla de dos compuestos de tereftalato producidos. Por consiguiente, puede haber una tendencia en la que el contenido de compuestos de tereftalato que permanecen sin reaccionar disminuye.

Según una realización de la presente invención, una relación molar del compuesto de tereftalato y el alcohol, que son reactivos, es, por ejemplo, de 1:0,005 a 5,0, de 1:0,05 a 2,5 o de 1:0,1 a 1,0. Dentro de este intervalo, se puede lograr una composición de plastificante a base de éster que exhibe una alta eficiencia de proceso y un efecto excelente de mejora de la capacidad de procesamiento.

Sin embargo, una relación de composición de la mezcla de tres tipos de compuestos de tereftalato no se limita al

intervalo anterior, y puede modificarse añadiendo además cualquiera de los tres tipos de compuestos de tereftalato. En este caso, una relación de composición realizable de la mezcla es como se describió anteriormente.

Según una realización de la presente invención, la transesterificación se puede realizar a una temperatura de 120 a 190 °C, preferentemente de 135 a 180 °C, y más preferentemente de 141 a 179 °C durante de 10 minutos a 10 horas, preferentemente de 30 minutos a 8 horas, y más preferentemente de 1 a 6 horas. Dentro de los intervalos de temperatura y tiempo anteriores, se puede lograr eficazmente un material a base de tereftalato, que es una mezcla compuesta en una relación de composición deseada. Aquí, el tiempo de reacción se puede calcular desde el momento en que se alcanza la temperatura de reacción después de elevar la temperatura de los reactivos.

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

Los ejemplos del catalizador ácido incluyen ácido sulfúrico, ácido metanosulfónico y ácido p-toluenosulfónico y los ejemplos del catalizador metálico incluyen un catalizador organometálico, un catalizador de óxido metálico, un catalizador de sal metálica y un metal en sí.

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

La esterificación directa y la transesterificación se pueden aplicar en la preparación del material a base de monobenzoato descrito anteriormente. Cuando el material a base de monobenzoato se prepara mediante esterificación directa o transesterificación como tal, se puede aplicar el mismo procedimiento que la preparación descrita anteriormente del material a base de tereftalato.

Según otra realización de la presente invención, se proporciona una composición de resina que incluye 100 partes en peso de una resina; y de 5 a 150 partes en peso de la composición de plastificante descrita anteriormente.

La resina puede ser una o más seleccionadas del grupo que consiste en acetato de etilvinilo, polietileno, polipropileno, policetona, cloruro de polivinilo, poliestireno, poliuretano y un elastómero termoplástico.

La composición de plastificante puede incluirse en un contenido, preferentemente, de 5 a 100 partes en peso, de 5 a 50 partes en peso o de 50 a 150 partes en peso en algunos casos, y más preferiblemente, de 30 a 60 partes en peso con respecto a 100 partes en peso de la resina. En este caso, se puede proporcionar una composición de resina que sea eficaz cuando se aplica como un compuesto, lámina o plastisol.

Por ejemplo, la composición de plastificante puede aplicarse en la preparación de cables eléctricos, materiales para suelo, materiales para el interior para automóviles, películas, láminas, papel tapiz o tubos.

Ejemplos

En lo sucesivo en esta invención, la presente invención se describirá en detalle con referencia a realizaciones. Sin embargo, las realizaciones de la presente invención pueden modificarse de varias formas diferentes, y el alcance de la presente invención no se limita a las realizaciones que se describirán a continuación. Las realizaciones de la presente invención se proporcionan para que esta descripción sea minuciosa y completa, y transmita completamente el concepto de las realizaciones a los expertos en la materia.

Ejemplo de preparación 1: Preparación de tereftalato de di(2-etilhexilo) (DEHTP)

Se añadieron 498,0 g de ácido tereftálico purificado (TPA), 1.170 g de alcohol 2-etilhexílico (2-EH) (una relación molar de TPA:2-EH = 1,0: 3,0) y 1,54 g (0,31 partes en peso con respecto a 100 partes en peso de TPA) de un catalizador a base de titanio (titanato de tetraisopropilo (TIPT)) a un recipiente de reacción de 3 litros con cuatro bocas equipado con un enfriador, un condensador, un decantador, una bomba de reflujo, un controlador de temperatura, un agitador y similares, y a continuación la temperatura del recipiente de reacción se elevó lentamente hasta aproximadamente 170 °C. La generación de agua producida comenzó a aproximadamente 170 °C, y la esterificación se realizó a una temperatura de reacción de aproximadamente 220 °C en una condición de presión atmosférica durante aproximadamente 4,5 horas mientras se introducía continuamente gas nitrógeno y se terminó cuando un valor ácido alcanzó 0,01.

Una vez completada la reacción, se realizó una extracción por destilación a presión reducida durante de 0,5 horas a 4 horas para eliminar las materias primas sin reaccionar. Para reducir el nivel de las materias primas sin reaccionar a un nivel de contenido predeterminado o menos mediante su eliminación, se realizó la extracción por vapor durante de 0,5 a 3 horas a presión reducida usando vapor. La temperatura de una solución de reacción se enfrió a aproximadamente 90 °C para realizar un tratamiento de neutralización usando una solución alcalina. En este caso, el lavado puede realizarse opcionalmente. Seguidamente, la solución de reacción se deshidrató para eliminar el agua. Un material de filtración se introdujo en la solución de reacción deshidratada, se agitó durante un período de tiempo

predeterminado y a continuación se filtró, obteniendo así finalmente 1.326,7 g de DEHTP (rendimiento: 99,0 %).

Ejemplo de preparación 2: Preparación de una mezcla TP de DEHTP/BEHTP/DBTP

- 5 Se añadieron 2.000 g de DEHTP obtenido en el ejemplo de preparación 1 y 340 g (17 partes en peso con respecto a 100 partes en peso de DEHTP) de n-butanol a un recipiente de reacción equipado con agitador, un condensador y un decantador, y a continuación se realizó transesterificación a una temperatura de reacción de 160 °C en una atmósfera de nitrógeno durante 2 horas, obteniendo así una composición de plastificante a base de éster que incluye tereftalato de dibutilo (DBTP), tereftalato de butil(2-etilhexilo) (BEHTP), y tereftalato de di(2-etilhexilo) (DEHTP) al 4,0 % en peso, 35,0 % en peso y 61,0 % en peso, respectivamente.

La composición de plastificante a base de éster se sometió a destilación mixta para eliminar el butanol y el alcohol 2-etilhexílico, preparando así finalmente una primera mezcla.

Ejemplo de preparación 3: Preparación de una mezcla TP de DINTP/INEHTP/DEHTP

- Se preparó una mezcla de la misma manera que en el ejemplo de preparación 1, excepto que se usaron alcohol 2-etilhexílico (2-EH) y alcohol isononílico (INA) como un alcohol en una relación de 7:3 con respecto a la relación molar total. Como producto finalmente preparado, se obtuvo una composición que incluye tereftalato de diisononilo (DINTP), tereftalato de (2-etilhexil)isononilo (INE-HTP) y tereftalato de di(2-etilhexilo) (DEHTP) al 8,5 % en peso, 37,5 % en peso y 54,0 % en peso, respectivamente.

Ejemplo de preparación 4: Preparación de una mezcla TP de DPHTP/EHPHTP/DEHTP

- 25 Se preparó una composición que incluye tereftalato de di(2-propilheptilo) (DPHTP), tereftalato de (2-etilhexil)(2-propilheptilo) (EHPHTP) y tereftalato de di(2-etilhexilo) (DEHTP) al 7,0 % en peso, 35,0 % en peso y 58,0 % en peso, respectivamente, de la misma manera que en el ejemplo de preparación 3, excepto que se usó 2-propilheptanol en lugar de alcohol isononílico (INA).

Ejemplo de preparación 5: Preparación de una mezcla TP de DPHTP/INPHTP/DINTP

- Se preparó una mezcla de la misma manera que en el ejemplo de preparación 1, excepto que se usaron alcohol isononílico (INA) y alcohol 2-propilheptílico como un alcohol en una relación de 7:3 con respecto a la relación molar total. Como producto finalmente preparado, se obtuvo una composición que incluye tereftalato de di(2-propilheptilo) (DPHTP), tereftalato de isononil(2-propilheptilo) (INPHTP) y tereftalato de diisononilo (DINTP) al 4,0 % en peso, 35,0 % en peso y 61,0 % en peso, respectivamente.

Ejemplo de preparación 6: Preparación de tereftalato de diheptilo

- 40 Se obtuvo tereftalato de diheptilo de la misma manera que en el ejemplo de preparación 1 excepto que se usó n-heptanol en lugar de alcohol 2-etilhexílico.

Ejemplo de preparación 7: Preparación de monobenzoato de 2-etilhexilo

- 45 Se añadieron 500 g de ácido benzoico (BA), 1.600 g de alcohol 2-etilhexílico (2-EH) (una relación molar de BA:2-EH = 1: 3) y 1,3 g (0,26 partes en peso con respecto a 100 partes en peso de BA) de un catalizador a base de titanio (titanato de tetraisopropilo (TIPT)) a un recipiente de reacción de 3 litros con cuatro bocas equipado con un enfriador, un condensador, un decantador, una bomba de reflujo, un controlador de temperatura, un agitador y similares, y a continuación la temperatura del recipiente de reacción se elevó lentamente hasta aproximadamente 170 °C. La generación de agua producida comenzó a aproximadamente 170 °C, y la esterificación se realizó a una temperatura de reacción de aproximadamente 220 °C en una condición de presión atmosférica durante aproximadamente 4,5 horas mientras se introducía continuamente gas nitrógeno y se terminó cuando un valor ácido alcanzó 0,01.

- Una vez completada la reacción, se realizó una extracción por destilación a presión reducida durante de 0,5 horas a 4 horas para eliminar las materias primas sin reaccionar. Para reducir el nivel de las materias primas sin reaccionar a un nivel de contenido predeterminado o menos mediante su eliminación, se realizó la extracción por vapor durante de 0,5 a 3 horas a presión reducida usando vapor. La temperatura de una solución de reacción se enfrió a aproximadamente 90 °C para realizar un tratamiento de neutralización usando una solución alcalina. En este caso, el lavado puede realizarse opcionalmente. Seguidamente, la solución de reacción se deshidrató para eliminar el agua. 60 Un material de filtración se introdujo en la solución de reacción deshidratada, se agitó durante un período de tiempo predeterminado y a continuación se filtró, obteniendo así finalmente 689 g de benzoato de 2-etilhexilo (rendimiento: 98%).

Ejemplo de preparación 8: Preparación de monobenzoato de isononilo (no según la invención)

- 65 Se obtuvieron 730 g de benzoato de isononilo (rendimiento: 98 %) de la misma manera que en el ejemplo de

preparación 7 excepto que se usó alcohol isononílico en lugar de alcohol 2-etilhexílico.

Ejemplo de preparación 9: Preparación de monobenzoato de 2-propilheptilo (no según la invención)

- 5 Se obtuvieron 771 g de benzoato de 2-propilheptilo (rendimiento: 98 %) de la misma manera que en el ejemplo de preparación 7 excepto que se usó alcohol 2-propilheptílico en lugar de alcohol 2-etilhexílico.

Los compuestos preparados en los ejemplos de preparación 1 a 9 se usaron para preparar composiciones de plastificante como se enumeran en la tabla 1 a continuación.

10

[Tabla 1]

	Material a base de tereftalato		Benzoato	Relación de mezcla
	Compuesto	Número de carbonos promedio en peso		
Ejemplo 1	DEHTP	8	Ejemplo de preparación 7	9:1
Ejemplo 2	DEHTP	8	Ejemplo de preparación 7	8:2
Ejemplo 3 (no es según la invención)	DEHTP	8	Ejemplo de preparación 9	7:3
Ejemplo 4 (no es según la invención)	DBTP/BEHTP/DEHTP	7,14	Ejemplo de preparación 9	8:2
Ejemplo 5 (no es según la invención)	DINTP/EHINTP/DEHTP	8,18	Ejemplo de preparación 8	6:4

(continuación)

	Material a base de tereftalato		Benzoato	Relación de mezcla
	Compuesto	Número de carbonos promedio en peso		
Ejemplo 6	DEHTP/EHPHTP/DPHTP	8,43	Ejemplo de preparación 7	5:5
Ejemplo comparativo 1	DINTP	8	-	-
Ejemplo comparativo 2	-	-	Ejemplo de preparación 7	
Ejemplo comparativo 3	DINTP	9	Ejemplo de preparación 8	9:1
Ejemplo comparativo 4	DPHTP	10	Ejemplo de preparación 9	7:3
Ejemplo comparativo 5	DHTP	7	Ejemplo de preparación 7	5:5
Ejemplo comparativo 6	DINTP/INPHTP/DPHTP	9,785	Ejemplo de preparación 8	8:2

15

Ejemplo experimental 1: Preparación de la probeta y evaluación del rendimiento

Los plastificantes según los ejemplos 1 a 6 y los ejemplos comparativos 1 a 6 se utilizaron como probetas experimentales. Para la preparación de la probeta, con referencia a la norma ASTM D638, se mezclaron 40 partes en

peso de cada uno de los plastificantes y 3 partes en peso de un estabilizador (LOX 912 NP) con 100 partes en peso de PVC (LS100S) en un mezclador, y la mezcla resultante se sometió, a continuación, a un tren de laminación a 170 °C durante 4 minutos y se prensó durante 2,5 minutos (baja presión) y durante 2 minutos (alta presión) a 180 °C utilizando una prensa, fabricando así láminas 1T y 3T. Cada probeta se sometió a pruebas para las siguientes propiedades.

<Elementos de ensayo>

Dureza

Según la norma ASTM D2240, la dureza Shore (Shore "A" y Shore "D") se midió a 25 °C en condiciones de 3T y 10 s.

Resistencia a la tracción

Según la norma ASTM D638, cada probeta se extrajo a una velocidad de cruceta de 200 mm/min (1T) usando un comprobador, U.T.M (Fabricante; Instron, Modelo n.º; 4466), y a continuación se determinó un punto en el que la probeta se rompió. La resistencia a la tracción se calculó de la siguiente manera:

$$\text{Resistencia a la tracción (kgf/cm}^2\text{)} = \text{valor de carga (kgf)/espesor (cm)} \times \text{anchura (cm)}$$

Medición de la tasa de alargamiento

Según la norma ASTM D638, cada probeta se extrajo a una velocidad de cruceta de 200 mm/min (1T) usando el U.T.M., y a continuación se determinó un punto en el que la probeta se rompió. La tasa de alargamiento se calculó de la siguiente manera:

$$\text{Tasa de alargamiento (\%)} = \text{longitud después del alargamiento/longitud inicial} \times 100$$

Medición de la pérdida por migración

Una probeta que tiene un espesor de 2 mm o más se obtuvo según la norma KSM-3156, se fijaron placas de vidrio a ambos lados de la probeta, y a continuación se le aplicó una carga de 1 kgf/cm². Posteriormente la probeta 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 durante 4 horas. Seguidamente, se retiraron las placas de vidrio unidas a ambos lados de la probeta, se midieron los pesos de la probeta antes y después de colocarla en el horno junto con las placas de vidrio y, por tanto, se calculó una pérdida por migración mediante la siguiente ecuación.

$$\text{Pérdida por migración (\%)} = \{(\text{peso inicial de la probeta a temperatura ambiente} -$$

$$\text{peso de la probeta después de colocarla en el horno}) / \text{peso inicial de la probeta a temperatura ambiente}\} \times 100$$

Medición de la pérdida de volátiles

La probeta preparada se procesó a 80 °C durante 72 horas y a continuación se midió un peso de la probeta.

$$\text{Pérdida de volátiles (\%)} = \frac{\text{Peso inicial de la probeta} - (\text{peso de la probeta después de procesarla a } 80^\circ\text{C durante 72 horas})}{\text{peso inicial de la probeta}} \times 100$$

Medición de la migración por tensión (bucle)

Según la norma ASTM D3291, la probeta preparada se colocó en un baño a temperatura y humedad constantes en una humedad del 50 % a 23 °C durante 168 horas, y a continuación se evaluó un grado de migración del plastificante en una escala de 0 (excelente) a 3 (deficiente).

Medición de la velocidad de absorción

Se colocaron 400 g de PVC (LS100S disponible comercialmente de LG Chem) en un mezclador planetario precalentado a 80 °C y se agitó a una velocidad de 60 rpm. Después de 5 minutos, se colocaron 200 g de un plastificante preparado en el mezclador, y a continuación se observó un cambio en el par de torsión que se produce durante la agitación para determinar el tiempo necesario para mezclar completamente el plastificante con una resina.

[Tabla 2]

	Dureza (Shore A)	Resistencia a la tracción (kgf/cm ²)	Tasa de alargamiento (%)	Pérdida por migración (%)	Pérdida de volátiles (%)	Migración por tensión (grado 0 a 3)
Ejemplo 1	93,8	209,3	291,7	2,20	1,41	0,5
Ejemplo 2	93,6	208,1	288,7	2,31	2,50	0
Ejemplo 3	93,6	211,8	290,4	2,68	2,97	0
Ejemplo 4	91,1	206,2	295,6	2,70	2,65	0
Ejemplo 5	92,7	207,4	286,3	3,35	3,14	0
Ejemplo 6	91,3	206,9	290,2	3,21	3,02	0
Ejemplo comparativo 1	96,2	210,6	290,0	2,98	1,10	2,0
Ejemplo comparativo 2	84,0	176,2	260,8	6,40	14,5	1,0

(continuación)

	Dureza (Shore A)	Resistencia a la tracción (kgf/cm ²)	Tasa de alargamiento (%)	Pérdida por migración (%)	Pérdida de volátiles (%)	Migración por tensión (grado 0 a 3)
Ejemplo comparativo 3	97,0	208,0	288,3	3,37	1,13	2,0
Ejemplo comparativo 4	97,1	207,6	289,1	4,21	0,67	1,0
Ejemplo comparativo 5	88,6	189,7	271,0	5,33	11,2	0,5
Ejemplo comparativo 6	97,3	211,3	277,6	3,58	0,89	1,0

- 5 Con referencia a la tabla 2, se puede confirmar que los plastificantes según los ejemplos 1 a 6 exhibieron una mejora en todas las propiedades en comparación con los plastificantes según los ejemplos comparativos 1 a 6. Es decir, se puede confirmar que, dado que las propiedades fueron generalmente excelentes sin una degradación de ninguna propiedad particular, cuando el plastificante según la presente invención se aplica a un producto de resina, se puede preparar una resina que tiene excelentes propiedades. En particular, se puede confirmar que la migración por tensión se redujo significativamente en comparación con los ejemplos comparativos 1 a 6, y la pérdida por migración y la pérdida de volátiles también mejoraron significativamente.

15 Específicamente, se puede ver que en el caso de los ejemplos comparativos 1 y 2, en los que un material a base de tereftalato y benzoato no se usaron en combinación, la aplicación a un producto es difícil porque una desviación en las propiedades de dos compuestos es significativa. Por ejemplo, se puede confirmar que el ejemplo comparativo 1 exhibió una eficiencia de plastificación significativamente deficiente y un alto grado de migración por tensión, y el ejemplo comparativo 2 exhibió un nivel significativamente bajo de pérdida de volátiles, tasa de alargamiento y resistencia a la tracción y, por tanto, no es apropiado para su uso.

20 Además, se puede confirmar que el ejemplo comparativo 3, en el que se seleccionó un material a base de tereftalato que tiene un número de carbonos promedio en peso de 9 sin ajustarse a 8,9 o menos, exhibió un aumento de aproximadamente un 5 % en la dureza, lo que indica una disminución en la eficiencia de plastificación, y también exhibió una diferencia significativa en la resistencia a la migración contra tensión en comparación con los ejemplos 1 a 6. Además, se puede confirmar que los ejemplos comparativos 4 y 6, en los que se usaron materiales a base de tereftalato con números de carbono promedio en peso de 10 y 9,785, respectivamente, exhibieron una resistencia a la migración contra tensión mejorada en comparación con el ejemplo comparativo 3, pero aún exhibieron una resistencia a la migración deficiente en comparación con los ejemplos 1 a 6, y exhibieron una pérdida por migración más deficiente. Además, se puede confirmar que el ejemplo comparativo 6 exhibió una tasa de alargamiento degradada.

30 Se puede confirmar que el ejemplo comparativo 5, en el que se usó un material a base de tereftalato que tiene un

número de carbonos promedio en peso de 7, exhibió un nivel significativamente bajo de resistencia a la tracción, tasa de alargamiento, pérdida por migración y pérdida de volátiles. En particular, se puede ver que el ejemplo comparativo 5 exhibió una diferencia significativa con respecto al ejemplo 4 en el que se usó un material a base de tereftalato que tiene un número de carbonos promedio en peso de 7,14.

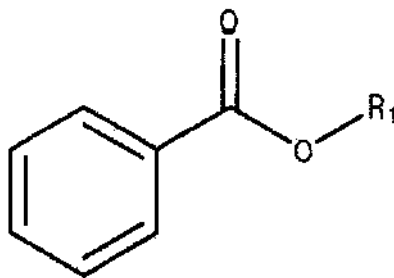
5 A partir de estos resultados, se puede confirmar que el uso de la composición de plastificante según la presente invención da como resultado una resistencia a la migración contra la tensión significativamente mejorada, baja pérdida por migración y baja pérdida de volátiles, y una resistencia a la tracción mejorada y una tasa de alargamiento mejorada.

REIVINDICACIONES

1. Una composición de plastificante que comprende:

un material a base de tereftalato en el que los grupos alquilo unidos a un grupo diéster tienen un número de carbonos promedio en peso mayor que 7 y menor que 9; y
un material a base de monobenzoato que incluye uno o más compuestos representados por la fórmula química 1 a continuación, donde una relación en peso del material a base de tereftalato y el material a base de monobenzoato es de 99:1 a 1:99:

[Fórmula química 1]



donde R₁ es un grupo butilo, un grupo isobutilo, un grupo pentilo, un grupo hexilo, un grupo heptilo, un grupo 2-etilhexilo o un grupo octilo.

2. La composición de plastificante de la reivindicación 1, donde una relación en peso del material a base de isoftalato respecto al material a base de monobenzoato es de 95:5 a 30:70.

3. La composición de plastificante de la reivindicación 1, donde, en el material a base de tereftalato, los grupos alquilo unidos a un grupo diéster tienen un número de carbonos promedio en peso de 7,1 a 8,9.

4. La composición de plastificante de la reivindicación 1, donde, en el material a base de tereftalato, los grupos alquilo unidos a un grupo diéster tienen un número de carbonos promedio en peso de 7,1 a 8,5.

5. Una composición de resina que comprende:

100 partes en peso de una resina; y

de 5 a 150 partes en peso de la composición de plastificante de la reivindicación 1.

6. La composición de resina de la reivindicación 5, donde la resina es una o más seleccionadas del grupo que consiste en acetato de etilvinilo, polietileno, policetona, polipropileno, cloruro de polivinilo, poliestireno, poliuretano y un elastómero termoplástico.

7. Uso de la composición de resina de la reivindicación 6 en la preparación de uno o más seleccionados del grupo que consiste en cables eléctricos, materiales para suelos, materiales para interiores para automóviles, películas, láminas, papel tapiz y tubos.