

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 973 381**

51 Int. Cl.:

C08K 5/10 (2006.01)
C08K 5/00 (2006.01)
C08K 5/101 (2006.01)
C08K 5/12 (2006.01)
C08J 3/18 (2006.01)
C07C 67/62 (2006.01)
C07C 69/75 (2006.01)
C08K 5/11 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **17.04.2017** **PCT/KR2017/004117**
87 Fecha y número de publicación internacional: **26.10.2017** **WO17183876**
96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **17.04.2017** **E 17786144 (0)**
97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **27.12.2023** **EP 3293225**

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

30 Prioridad:

22.04.2016 KR 20160049081
13.04.2017 KR 20170047831

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
19.06.2024

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

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

74 Agente/Representante:

LÓPEZ CAMBA, María Emilia

Observaciones:

Véase nota informativa (Remarks, Remarques o Bemerkungen) en el folleto original publicado por la Oficina Europea de Patentes

ES 2 973 381 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 comprende la misma

5 ANTECEDENTES

1. Campo de la invención

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

10

2. Discusión de la técnica relacionada

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 plastificantes que pueden reemplazar a los plastificantes a base de ftalato tales como los plastificantes a base de tereftalato, adipato y otros polímeros.

15

Si bien, existe una demanda creciente de productos respetuosos con el medio ambiente relacionados con materiales para pisos, papel tapiz, láminas blandas y duras, etc. obtenidos en la industria del plastisol, la industria del calandrado, la industria de compuestos de extrusión/inyección, etc., y con el fin de reforzar características de calidad, la capacidad de procesamiento y la productividad de cada producto final para dichos productos respetuosos con el medio ambiente, deben usarse plastificantes adecuados teniendo en cuenta la decoloración, la migración, las propiedades mecánicas, etc.

20

Dependiendo de las propiedades requeridas por la industria en diversas áreas de uso, tales como resistencia a la tracción, tasa de alargamiento, solidez a la luz, propiedad de migración, capacidad de gelificación o velocidad de absorción, una resina de PVC se mezcla con un material complementario tal como un plastificante, una carga, un estabilizador, un depresor de la viscosidad, un dispersante, un agente antiespumante o un agente espumante.

25

Como ejemplo, entre las composiciones plastificantes aplicables al PVC, cuando se aplica tereftalato de di(2-etilhexilo), que es relativamente barato y se utiliza más ampliamente, un plastificante presenta una alta dureza o viscosidad de sol, una velocidad de absorción relativamente baja, y mala migración y migración por estrés.

30

Para mejorar las propiedades físicas, se puede considerar un material hidrogenado de tereftalato de di(2-etilhexilo). Sin embargo, aunque el material hidrogenado puede mejorar la eficacia de la plastificación, se presenta una mala migración o estabilidad térmica, y se acompaña de un aumento en el coste de producción causado por la hidrogenación, por lo que es difícil asegurar la viabilidad económica.

35

Para superar tal problema, existe una demanda constante de desarrollar un nuevo producto de composición que incluya una composición mixta que tenga propiedades superiores a las del tereftalato de di(2-etilhexilo) hidrogenado, tal como 1,4-ciclohexanoato de di(2-etilhexilo), o un nuevo derivado del mismo, y la investigación sobre el desarrollo de productos y sus usos como plastificantes respetuosos con el medio ambiente para resinas a base de cloruro de vinilo está progresando.

40

El documento KR 20160134573 A describe composiciones de PVC que tienen una migración de plastificante reducida y que comprenden (2-etilhexil) ciclohexano-1,4-dicarboxilato de butilo y un compuesto de citrato tal como citrato de tributilo en, por ejemplo, una relación en peso de 9:1.

45

El documento WO 2016/064125 A1 describe una composición de cloruro de polivinilo que tiene una migración reducida de plastificante y que comprende ciclohexano-1,4-dicarboxilato de di(2-etilhexilo) y un material a base de citrato tal como citrato de tributilo o citrato de trioctilo en una amplia relación en peso.

50

El documento EP 2 810 982 A1 describe composiciones que comprenden PVC, un ciclohexano-1,4-dicarboxilato tal como diisodecil-1,4-ciclohexanoato, un plastificante de fusión rápida tal como citrato de tributilacetilo, y opcionalmente un aceite de soja epoxidado, en amplias relaciones en peso.

55

El documento WO 2013/004265 A1 describe que los plastificantes a base de citrato reducen la generación de compuestos orgánicos volátiles de plastificantes no a base de ftalato que incluyen, por ejemplo, ciclohexanoatos.

60

RESUMEN DE LA INVENCION

La presente invención proporciona un plastificante usado en una composición de resina, que puede mejorar propiedades físicas tales como eficiencia de plastificación, migración, capacidad de gelificación, etc., requeridas en formulaciones para una lámina de calandrado, plastisol, compuestos de extrusión/inyección, etc., un procedimiento para preparar el mismo, y una composición de resina que incluye el mismo.

65

Específicamente, basándose en las ideas de que la migración se puede mejorar cuando un plastificante a base de citrato se mezcla en una cierta cantidad para resolver los problemas de migración y pérdida de volátiles, y la viabilidad económica del tereftalato de di(2-etilhexilo) hidrogenado, y cuando se mezcla un solo material hidrogenado, el uso de un grupo alquilo que tiene 9 o 10 átomos de carbono proporciona una excelente resistencia a la tracción, tasa de alargamiento, pérdida de volátiles, migración, tasa de absorción de plastificantes y migración de tensiones, la presente invención se refiere a proporcionar una composición plastificante, que incluye un tipo de material a base de diéster de 1,4-ciclohexano y un material a base de citrato.

La presente invención proporciona una composición plastificante que comprende: un tipo de material a base de ciclohexano 1,4-diéster; y un material a base de citrato, en el que una relación en peso del material a base de ciclohexano 1,4-diéster y el material a base de citrato es de 99:1 a 1:99, en el que el material a base de ciclohexano 1,4-diéster es seleccionado del grupo que consiste en diisononil ciclohexano-1,4-diéster (1,4-DINCH), diisodecil ciclohexano-1,4-diéster (1,4-DIDCH) y di(2-propilheptil)ciclohexano-1,4-diéster (1,4-DPHCH), en el que el material a base de citrato incluye uno cualquiera seleccionado del grupo que consiste en 3-(2-etilhexil)2-hidroxipropano-1,2,3-tricarboxilato de 1,2-dibutilo, 1,3-dibutil 2-(2-etilhexil) 2-hidroxipropano-1,2,3-tricarboxilato, 1-butil 2,3-di(2-etilhexil) 2-hidroxipropano-1,2,3-tricarboxilato, 2-butil 1,3-di(2-etilhexil) 2-hidroxipropano-1,2,3-tricarboxilato, 1,2-dipentil 3-heptil 2-hidroxipropano-1,2,3-tricarboxilato, 1,3-dipentil 2-heptil 2-hidroxipropano-1,2,3-tricarboxilato, 1-pentil 2,3-diheptil 2-hidroxipropano-1,2,3-tricarboxilato, 2-butil 1,3-diheptil 2-hidroxipropano-1,2,3-tricarboxilato, tributil citrato, tripentil citrato, trihexil citrato, triheptil citrato, tri(2-etilhexil) citrato, trionil citrato y tri(2-propilheptil) citrato.

La composición plastificante puede incluir además un material epoxidado.

El material epoxidado se puede incluir además en 1 a 100 partes en peso basado en 100 partes en peso de la suma del material a base de ciclohexano 1,4-diéster y el material a base de citrato.

Se proporciona un procedimiento de preparación de una composición plastificante, donde el procedimiento comprende: preparar un material basado en ciclohexano 1,4-diéster hidrogenando un material basado en tereftalato en presencia de un catalizador metálico; y mezclar el material basado en ciclohexano 1,4-diéster y un material basado en citrato en una relación de peso de 99:1 a 1:99 para obtener una composición plastificante, y el material basado en tereftalato es una mezcla.

En otro aspecto más, según una realización ejemplar de la presente invención, una composición de resina que incluye 100 partes en peso de una resina; y se proporcionan de 5 a 150 partes en peso de la composición plastificante de la invención.

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

Otras realizaciones se describen en las reivindicaciones dependientes.

BREVE DESCRIPCIÓN DE LOS DIBUJOS

Lo anterior y otros objetos, características y ventajas de la presente invención resultarán más evidentes para los expertos en la materia al describir en detalle realizaciones ejemplares de la misma con referencia a los dibujos adjuntos, en los que:

La Figura 1 es una imagen que indica la mejora en la resistencia térmica de acuerdo con la adición de un material epoxidado.

DESCRIPCIÓN DETALLADA DE REALIZACIONES EJEMPLARES

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

Cabe señalar que los términos y palabras utilizados en esta invención y en las reivindicaciones no deben interpretarse como limitados a un significado convencional o literal, sino que deben interpretarse con significados y conceptos que sean consistentes con el alcance tecnológico de la invención basada en el principio que los inventores hayan definido adecuadamente los conceptos de los términos para describir la invención de la mejor manera.

El término "butilo" usado en esta invención se refiere a un grupo alquilo que tiene 4 átomos de carbono e incluye cadenas tanto lineales como ramificadas. Por ejemplo, el butilo puede ser n-butilo, isobutilo o t-butilo y, preferentemente, n-butilo o isobutilo.

Los términos "octilo" y "2-etilhexilo" utilizados en el presente documento se refieren a un grupo alquilo que tiene 8 átomos de carbono, y como octilo es una abreviatura de 2-etilhexilo, se pueden mezclar. Por lo tanto, en algunos casos, estos términos pueden significar octilo, que es un grupo alquilo lineal, pero también pueden interpretarse como

2-etilhexilo, que es un grupo alquilo ramificado.

Composición plastificante

- 5 Según la presente invención, se proporciona una composición plastificante que incluye un tipo de material a base de ciclohexano 1,4-diéster. Específicamente, el material a base de ciclohexano 1,4-diéster se puede incluir en una cantidad de 1 a 99 % en peso, 20 a 99 % en peso, 40 a 99 % en peso, 50 a 95 % en peso o 60 a 90 % en peso basado en un peso total de la composición.
- 10 El material a base de ciclohexano 1,4-diéster se selecciona del grupo que consiste en diisononil ciclohexano-1,4- diéster (1,4-DINCH), diisodecil ciclohexano-1,4-diéster (1,4-DIDCH) y di(2-propilheptil) ciclohexano-1,4-diéster (1,4-DPHCH).
- 15 Como tal, cuando el grupo alquilo que se une al diéster tiene 9 o más átomos de carbono, y preferentemente 9 o 10 átomos de carbono, la migración y la pérdida de volátiles pueden mejorarse, y esto es ventajoso en términos de propiedades mecánicas.
- 20 La composición plastificante incluye un material a base de citrato, donde el material a base de citrato incluye cualquiera seleccionado del grupo que consiste en 1,2-dibutil 3-(2-etilhexil) 2-hidroxipropano-1,2,3-tricarboxilato, 1,3-dibutil 2-(2-etilhexil) 2-hidroxipropano-1,2,3-tricarboxilato, 1-butil 2,3-di(2-etilhexil) 2-hidroxipropano-1,2,3-tricarboxilato, 2-butil 1,3-di(2-etilhexil) 2-hidroxipropano-1,2,3-tricarboxilato, 1,2-dipentil 3-heptil 2-hidroxipropano-1,2,3- tricarboxilato, 1,3-dipentil 2-heptil 2-hidroxipropano-1,2,3-tricarboxilato, 1-pentil 2,3-diheptil 2-hidroxipropano- 1,2,3-tricarboxilato, 2-butil 1,3-diheptil 2-hidroxipropano-1,2,3-tricarboxilato, tributil citrato, tripentil citrato, trihexil citrato, triheptil citrato, tri(2-etilhexil) citrato, trionil citrato y tri(2-propilheptil) citrato.
- 25 El grupo butilo o grupo nonilo puede incluir isómeros estructurales de este y, por ejemplo, el grupo butilo puede incluir un grupo isobutilo, el grupo 2-etilhexilo puede incluir un grupo octilo, el grupo nonilo puede incluir un grupo isononilo y el grupo 2-propilheptilo puede incluir un grupo isodecilo.
- 30 Cuando un grupo acetilo está presente en el material a base de citrato, las propiedades físicas del plastificante, particularmente, la procesabilidad y la gelabilidad, causadas por una disminución en la eficiencia de plastificación, pueden degradarse.
- 35 Dicho de otro modo, cuando el material a base de citrato es un compuesto de citrato de acetilo en el que el hidrógeno de los grupos hidroxilo restantes, distintos de tres grupos éster, se sustituye con un grupo acetilo, debido a problemas de eficiencia de plastificación reducida, adición de una mayor cantidad de un plastificante para superar la eficiencia de plastificación reducida y un mayor precio de un producto de este modo, diversos aspectos tales como comerciabilidad, viabilidad económica y propiedades físicas pueden deteriorarse.
- 40 Aquí, en la composición plastificante, el límite superior de la relación en peso del material a base de ciclohexano 1,4-diéster con respecto al material a base de citrato puede ser 99:1, 95:5, 90:10, 85:15, 80:20, 70:30 o 60:40, y el 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 90:10 a 20:80, y más preferentemente de 90:10 a 30:70.
- 45 La composición plastificante puede incluir el material a base de ciclohexano 1,4-diéster y el material a base de citrato, e incluir además un material epoxidado.
- 50 La composición plastificante que incluye el material a base de ciclohexano 1,4-diéster y el material a base de citrato puede no exhibir una resistencia térmica relativamente menor entre varias propiedades físicas, y dicha resistencia térmica puede compensarse mediante la adición del material epoxidado.
- 55 Una cantidad del material epoxidado añadido para compensar la resistencia térmica puede ser de 1 a 100 partes en peso, y preferentemente, de 5 a 80 partes en peso, en base a 100 partes en peso de la suma del material a base de ciclohexano 1,4-diéster y el material a base de citrato. Cuando el material epoxidado se añade en el intervalo anterior, se puede compensar la resistencia térmica. Pero cuando se añade demasiado material epoxidado y supera las 100 partes en peso, se incluye relativamente menos material basado en ciclohexano 1,4-diéster y material basado en citrato. Y, por lo tanto, existe el riesgo de que las propiedades físicas fundamentales del plastificante se degraden. Por esta razón, es necesario controlar la cantidad del material epoxidado.
- 60 El material epoxidado puede ser, por ejemplo, aceite de soja epoxidado, aceite de ricino epoxidado, aceite de linaza epoxidado, aceite de palma epoxidado, un estearato epoxidado, un oleato epoxidado, un tallato epoxidado, un linoleato epoxidado o una mezcla de los mismos. El material epoxidado es preferentemente aceite de soja epoxidado (ESO - epoxidized soybean oil), aceite de linaza epoxidado (ELO - epoxidized linseed oil) o un derivado de éster epoxidado de los mismos, pero la presente invención no se limita a los mismos.
- 65

Procedimiento de preparación de la composición plastificante

Un procedimiento para preparar una composición plastificante incluye: preparar un material basado en ciclohexano 1,4-diéster hidrogenando un material basado en tereftalato en presencia de un catalizador metálico; y mezclar el material basado en ciclohexano 1,4-diéster y un material basado en citrato en una relación de peso de 99:1 a 1:99 para obtener una composición plastificante.

El material a base de tereftalato se puede preparar mediante esterificación directa de uno o más alcoholes seleccionados del grupo que consiste en alcohol 2-etilhexílico, alcohol isononílico, alcohol 2-propilheptílico, alcohol butílico y alcohol isobutílico y ácido tereftálico.

La esterificación directa se puede realizar añadiendo ácido tereftálico a un alcohol y a continuación haciendo reaccionar la mezcla resultante en presencia de un catalizador 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 al vacío.

El alcohol puede incluirse en 150 a 500 % en moles, 200 a 400 % en moles, 200 a 350 % en moles, 250 a 400 % en moles o 270 a 330 % en moles basado en 100 % en moles de ácido tereftálico.

Mientras tanto, el catalizador puede ser, por ejemplo, uno o más seleccionados entre catalizadores ácidos tales como ácido sulfúrico, ácido clorhídrico, ácido fosfórico, ácido nítrico, ácido para-toluenosulfónico, ácido metanosulfónico, ácido etanosulfónico, ácido propanosulfónico, ácido butanosulfónico, alquilsulfato, etc., sales metálicas como sulfato de aluminio, fluoruro de litio, cloruro de potasio, cloruro de cesio, cloruro de calcio, cloruro de hierro, fosfato de aluminio, etc., óxidos metálicos como heteropolíácido, etc., zeolitas naturales/sintéticas, intercambio catiónico y aniónico. resinas y metales orgánicos tales como titanato de tetraalquilo y polímeros de los mismos, etc. Como ejemplo específico, el catalizador puede ser titanato de tetraalquilo.

La cantidad de catalizador usado puede depender de su tipo y, por ejemplo, una cantidad de catalizador homogéneo puede estar en el intervalo de 0,01 a 5 % en peso, 0,01 a 3 % en peso, 1 a 5 % en peso o 2 a 4 % en peso. % basado en el 100 % en peso total de los reactivos, y una cantidad de un catalizador heterogéneo puede estar en el intervalo de 5 a 200 % en peso, 5 a 100 % en peso, 20 a 200 % en peso o 20 a 150 % en peso basado en un peso total de los reactivos.

La esterificación directa se puede realizar de 80 a 270 °C, preferentemente de 150 a 250 °C durante 10 minutos a 10 horas, preferentemente de 30 minutos a 8 horas y más preferentemente de 1 a 6 horas. En consideración al punto de ebullición de un alcohol, se puede obtener eficazmente un material basado en tereftalato en los intervalos de temperaturas, catalizadores y tiempo adecuados.

La hidrogenación puede ser un procedimiento para convertir un material a base de tereftalato en un material a base de ciclohexano 1,4-diéster mediante hidrogenación del material a base de tereftalato en presencia de un catalizador metálico.

La hidrogenación puede ser una reacción para eliminar la aromaticidad de los anillos de benceno de los materiales a base de tereftalato mediante la adición de hidrógeno en presencia de un catalizador metálico, que puede ser un tipo de reducción.

La hidrogenación es para sintetizar un material a base de ciclohexano 1,4-diéster haciendo reaccionar el material a base de tereftalato e hidrógeno en presencia de un catalizador metálico, y las condiciones para esta reacción pueden incluir todas las condiciones de reacción convencionales para la hidrogenación de solo anillos de benceno sin afectar a los grupos carbonilo sustituidos en el benceno.

La hidrogenación puede realizarse con un disolvente orgánico adicional tal como etanol o similares. El catalizador metálico puede ser un catalizador de Rh/C, un catalizador de Pt, un catalizador de Pd o similares, que generalmente se usa para hidrogenar un anillo de benceno, y se usa cualquiera que pueda usarse en la hidrogenación sin limitación.

Por ejemplo, en la hidrogenación, una presión para añadir hidrógeno puede ser de aproximadamente 3 a 15 MPa, y la reacción se puede llevar a cabo durante aproximadamente 2 a 10 horas a aproximadamente 80 a 200 °C.

La mezcla se puede realizar para preparar la composición plastificante mezclando un material a base de ciclohexano 1,4-diéster convertido a partir del material a base de tereftalato mediante hidrogenación y un material a base de citrato en una relación de peso de 1:99 a 99:1, y el material a base de ciclohexano 1,4-diéster puede ser un compuesto único.

El material basado en citrato se puede preparar a través de esterificación directa entre ácido cítrico y uno o más alcoholes alquílicos o transesterificación entre citrato de triálquilo y un alcohol alquílico. La esterificación directa se puede aplicar de la misma m'ra que se aplica al material a base de ciclohexano 1,4-diéster descrito anteriormente, y la transesterificación se puede realizar como se describe a continuación.

El término "transesterificación" utilizado 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.

5 [Esquema de Reacción 1]



10 La transesterificación puede producir tres tipos de composiciones de éster según tres casos en los que un alcóxido del alcohol ataca 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.

15 Además, en comparación con una esterificación ácido-alcohol, la transesterificación no causa contaminación del agua y puede resolver los problemas causados por el uso de un catalizador ácido debido a que se realiza sin un catalizador.

20 Por ejemplo, a través de la transesterificación entre citrato de tri(2-etilhexilo) y alcohol butílico, se puede generar una mezcla de citrato de tri(2-etilhexilo), citrato de di (2-etilhexil) butilo, citrato de dibutil (2-etilhexilo) y citrato de tributilo. La mezcla incluye del 3,0 al 70 % en peso de citrato de tri(2-etilhexilo), del 0,5 al 50 % en peso de dos tipos de citratos que tienen un alquilo híbrido y del 0,5 al 85 % en peso de citrato de tributilo en función del peso total de la mezcla. Específicamente, la mezcla incluye del 10 al 50 % en peso de citrato de tri(2-etilhexilo), del 0,5 al 50 % en peso de dos tipos de citratos que tienen un alquilo híbrido y del 35 al 85 % en peso de citrato de tributilo en función del peso total de la mezcla. Por lo tanto, en los intervalos anteriores, se puede obtener un material (mezcla) a base de citrato que tiene una alta eficiencia del procedimiento y una excelente procesabilidad y una excelente tasa de absorción.

25 Además, una relación de composición de la mezcla preparada por transesterificación puede controlarse según la cantidad de alcohol añadido.

30 La cantidad de alcohol añadido puede ser de 0,1 a 89,9 partes en peso, específicamente, de 3 a 50 partes en peso, y más específicamente de 5 a 40 partes en peso con respecto a 100 partes en peso del material basado en citrato.

35 A medida que se agrega una mayor cantidad del alcohol, una fracción molar del citrato que participa en la transesterificación es mayor y, por lo tanto, en el producto, se puede aumentar la cantidad de un citrato generado por el ataque de solo uno o dos grupos éster y la cantidad de un citrato generado por el ataque de tres grupos éster.

Por consiguiente, puede tender a reducir la cantidad de un citrato sin reaccionar.

40 Una relación molar de los reactivos, que son un citrato y un alcohol, puede ser 1:0,005 a 5,0, 1:0,05 a 2,5, o 1:0,1 a 1,0, y dentro del intervalo, se obtiene una composición plastificante basada en éster que exhibe una alta eficiencia de procedimiento y un excelente efecto de mejora de la procesabilidad.

45 Sin embargo, la proporción de composición de la mezcla de los tres tipos de citratos no se limita al intervalo anterior, y se puede añadir cualquiera de los tres tipos de citratos para cambiar la proporción de composición. Una relación de composición mixta disponible es la siguiente.

La composición a base de éster preparada mediante la transesterificación puede incluir todo un compuesto de éster de ataque único, un compuesto de éster de ataque dual y un compuesto de éster residual de reacción, y una relación de composición de la composición a base de éster puede controlarse de acuerdo con la cantidad de la alcohol añadido.

50 La transesterificación se puede realizar de 120 a 190 °C, preferiblemente de 135 a 180 °C, y más preferiblemente de 141 a 179 °C durante 10 minutos a 10 horas, preferiblemente de 30 minutos a 8 horas, y más preferiblemente de 1 a 6 horas. Dentro de los intervalos de temperatura y tiempo anteriores, se puede obtener eficazmente una mezcla de materiales a base de tereftalato en una relación de composición deseada. Aquí, el tiempo de reacción se puede calcular a partir del momento en que se alcanza la temperatura de reacción después de calentar los reactivos.

55 La transesterificación se puede realizar sin un catalizador y, en algunos casos, se puede realizar bajo un catalizador ácido o un catalizador metálico, lo que proporciona el efecto de reducir el tiempo de reacción.

60 El catalizador ácido puede ser, por ejemplo, ácido sulfúrico, ácido metanosulfónico o ácido p-toluensulfónico, y el catalizador metálico puede ser, por ejemplo, un catalizador metálico orgánico, un catalizador de óxido metálico, un catalizador de sal metálica o un metal mismo.

El componente metálico puede ser, por ejemplo, cualquiera seleccionado del grupo que consiste en estaño, titanio y circonio, o una mezcla de dos o más de los mismos.

Además, el procedimiento continuación puede incluir además eliminar un alcohol sin reaccionar y un subproducto de la reacción tal como un compuesto a base de éster mediante destilación después de la transesterificación.

La destilación puede ser, por ejemplo, una destilación en dos etapas para separar el alcohol y el subproducto de reacción usando una diferencia en el punto de ebullición.

En otro ejemplo, la destilación puede ser una destilación mixta. En este caso, se puede asegurar de manera relativa y estable una relación de composición deseada de la composición plastificante basada en éster. La destilación mixta se refiere a destilación simultánea de butanol y un subproducto de reacción.

Dado que las cantidades, tipos y proporciones de mezcla del material a base de ciclohexano 1,4-diéster y el material a base de citrato, que se mezclan durante la combinación, se han descrito anteriormente, se omitirán sus descripciones.

Después de la mezcla, se puede incluir adicionalmente la adición de un material epoxidado. Dado que las cantidades y tipos del material epoxidado añadido adicional se han descrito anteriormente, se omitirán las descripciones de los mismos.

Según otra realización ejemplar de la presente invención, se proporciona una composición de resina que incluye la composición de plastificante y una resina antes descritas.

La resina puede ser cualquier resina conocida en la técnica. Por ejemplo, la resina puede ser una mezcla de uno o más seleccionados del grupo que consiste en etilvinilacetato, polietileno, polecetona, polipropileno, cloruro de polivinilo, poliestireno, poliuretano, un elastómero termoplástico y ácido poliláctico.

La composición plastificante se incluye en 5 a 150 partes en peso basadas en 100 partes en peso de la resina.

Sin embargo, dependiendo de un procedimiento de procesamiento de la composición de resina, puede cambiarse una cantidad del plastificante, y en el caso de una resina sometida a procesamiento en estado fundido tal como extrusión, inyección o calandrado, el plastificante puede incluirse de 5 a 100 partes en peso, de 5 a 60 partes en peso, o de 5 a 50 partes en peso basadas en 100 partes en peso de la resina.

Además, en el caso de una resina sometida a procesamiento de plastisol tal como recubrimiento por extensión, recubrimiento por pulverización o recubrimiento por inmersión, el plastificante puede incluirse de 30 a 150 partes en peso, de 40 a 130 partes en peso o de 60 a 120 partes en peso.

La composición de resina además puede incluir una carga. La carga se puede incluir 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 sobre la base de 100 partes en peso de la resina.

La carga puede ser cualquier carga conocida en la técnica sin limitación particular. Por ejemplo, la carga puede ser una mezcla de 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, etc., según sea necesario. Cada uno de los aditivos tales como un estabilizador, etc. puede incluirse, por ejemplo, en 0 a 20 partes en peso, y preferiblemente en 1 a 15 partes en peso basado en 100 partes en peso de la resina.

El estabilizador puede ser un estabilizador a base de calcio-zinc (Ca-Zn) tal como una sal de estearato compuesto de calcio-zinc o similares.

La composición de resina se puede aplicar a todas las resinas utilizadas en el procesamiento de fusión y el procesamiento de plastisol y, por ejemplo, se puede aplicar a un campo compuesto tal como extrusión o inyección, el campo de calandrado y el campo de plastisol, y los productos preparados mediante dicho procesamiento pueden ser, por ejemplo, todos los tipos de cables, materiales para suelos, materiales para interiores de automóviles, películas, láminas, papel tapiz, juguetes, etc.

Ejemplos

En lo sucesivo, para explicar la presente invención en detalle, la presente invención se describirá en detalle con referencia a ejemplos. Sin embargo, los ejemplos según la presente invención pueden modificarse de una variedad de diferentes formas, y el alcance de la presente invención no debe interpretarse como limitado a los ejemplos

descritos a continuación. Las realizaciones ejemplares de la presente invención se proporcionan para que los expertos en la materia comprendan más completamente la presente invención.

Ejemplo de Preparación 1: Preparación de diisonil ciclohexano-1,4-diéster

1) Esterificación

498,0 g de ácido tereftálico purificado (PTA), 1300 g de isononanol (INA) (relación molar de PTA:INA - 1,0:3,0) y 1,54 g de un catalizador a base de titanio (titanato de tetraisopropilo (TIPT); 0,31 partes por peso basado en 100 partes en peso de PTA) como catalizador se introdujeron en un recipiente de reacción de 4 bocas de 3 litros equipado con un enfriador, un condensador, un decantador, una bomba de reflujo, un controlador de temperatura, un agitador, etc., y gradualmente calentado a aproximadamente 170 °C. Se comenzó a generar agua a aproximadamente 170 °C y la esterificación se realizó durante aproximadamente 4,5 horas con adición continua de gas nitrógeno a una temperatura de reacción de aproximadamente 220 °C bajo presión atmosférica y a continuación se terminó cuando el índice de acidez alcanzó 0,01.

Después de la reacción, para eliminar las materias primas sin reaccionar, se realizó extracción por destilación durante 0,5 a 4 horas a presión reducida. Para eliminar las materias primas sin reaccionar hasta un nivel de cantidad predeterminado o menos, se realizó extracción con vapor de agua durante 0,5 a 3 horas a presión reducida, y se realizó la neutralización usando una solución alcalina después de que la solución de reacción se enfrió a aproximadamente 90 °C. Además, se puede realizar un lavado y a continuación se deshidrató la solución de reacción para eliminar la humedad. Se introdujo un material filtrante en la solución de reacción deshidratada, después de agitar durante un tiempo predeterminado y filtrar, se obtuvieron 1.243 g de tereftalato de diisonilo (rendimiento: 99,0 %).

2) Hidrogenación

Se introdujeron 1000 g de una composición generada por la esterificación y 20 g de un catalizador de rutenio (N.E CHEMCAT) como materias primas en un recipiente de reacción de alta presión de 1,5 litros, la hidrogenación se realizó añadiendo hidrógeno bajo una presión de 8 MPa a 150 °C durante 3 horas y a continuación se completó la reacción. Después de la reacción, el catalizador se filtró y se sometió a un procedimiento de purificación convencional, preparando así una composición mixta hidrogenada con un rendimiento del 99 %.

Ejemplo de Preparación 2: Preparación de di(2-propilheptil) ciclohexano-1,4-diéster

Se obtuvo una composición mixta hidrogenada mediante esterificación e hidrogenación de la misma manera que se describe en el Ejemplo de Preparación 1 usando alcohol 2-propilheptílico, en lugar del alcohol isononílico usado en la esterificación del Ejemplo de Preparación 1.

Ejemplo de Preparación 3: Preparación de TBC

Como materias primas de reacción, se utilizaron 384 g de ácido cítrico y 580 g de butanol para obtener finalmente 706 g de citrato de tributilo (rendimiento: 98 %).

Ejemplo de Preparación 4: Preparación de TOC

Como materias primas de reacción se utilizaron 384 g de ácido cítrico y 1014 g de 2-etilhexanol para obtener finalmente 1029 g de citrato de tri-2-etilhexilo (rendimiento: 98 %).

Ejemplo de Preparación 5: Preparación de TiNC

Como materias primas de reacción, se utilizaron 384 g de ácido cítrico y 1123 g de isononanol para obtener finalmente 1111 g de citrato de triisononilo (rendimiento: 98 %).

Ejemplo de Preparación 6: Preparación de TPHC

Como materias primas de reacción se utilizaron 384 g de ácido cítrico y 1235 g de 2-propilheptanol para obtener finalmente 1200 g de citrato de tri(2-propilheptil) (rendimiento: 98 %).

Ejemplos 1 a 8 y Ejemplos Comparativos 1 a 10

Las composiciones de los Ejemplos y Ejemplos Comparativos se muestran en la Tabla 1 a continuación.

[Tabla 1]

Clasificación	Composición mixta hidrogenada	Material a base de citrato	Relación de mezcla
Ejemplo 1	1,4-DINCH	TBC	7:3
Ejemplo 2	1,4-DINCH	TBC	3:7
Ejemplo 3	1,4-DINCH	TOC	8:2
Ejemplo 4	1,4-DINCH	TOC	2:8
Ejemplo 5	1,4-DPHCH	TINC	6:4
Ejemplo 6	1,4-DPHCH	TPHC	6:4
Ejemplo 7	1,4-DPHCH	TBC	5:5
Ejemplo 8	1,4-DPHCH	TOC	5:5
Ejemplo comparativo 1	1,4-DEHCH	TOC	5:5
Ejemplo comparativo 2	1,4-DHpCH	TBC	5:5
Ejemplo comparativo 3	1,4-DBCH	TOC	5:5
Ejemplo comparativo 4	1,4-DBenCH	TOC	5:5
Ejemplo comparativo 5	1,4-DCyHCH	TBC	5:5
Ejemplo comparativo 6	1,2-DEHCH	TOC	5:5
Ejemplo comparativo 7	1,2-DINCH	TBC	5:5
Ejemplo comparativo 8	1,2-DPHCH	TBC	5:5
Ejemplo comparativo 9	1,4-DPHCH	-	-
Ejemplo comparativo 10	-	TOC	-

5 Ejemplos 9 a 11

Para confirmar la mejora en la resistencia térmica utilizando un material epoxidado, las composiciones de los Ejemplos 9 a 11 se muestran en la Tabla 2 a continuación.

10

[Tabla 2]

Clasificación	Composición plastificante	Material epoxidado	Relación de mezcla
Ejemplo 9	Ejemplo 1	ESO	7:3
Ejemplo 10	Ejemplo 1	ESO	5:5
Ejemplo 11	Ejemplo 1	ESO	4:6

Ejemplo experimental 1: Evaluación de las propiedades físicas

15

Se prepararon especímenes para un experimento usando las composiciones plastificantes de los Ejemplos y Ejemplos Comparativos descritos en las Tablas 1 y 2.

20

Cada espécimen se preparó, de acuerdo con ASTM D638, mezclando 40 partes en peso de cada una de las composiciones plastificantes de los Ejemplos 1 a 11 y los Ejemplos Comparativos 1 a 5, y 3 partes en peso de un estabilizador (BZ-153T) con 100 partes en peso de PVC (LS100S) usando un supermezclador de 3L a 98 °C y 700 rpm, formando una lámina de 5 mm mediante molienda en rodillos a 160 °C durante 4 minutos, realizando prensado a 180 °C a baja presión durante 2,5 minutos y a alta presión durante 2 minutos, y a continuación formando láminas de 1T y 3T. Las propiedades físicas de cada espécimen se evaluaron mediante los elementos de prueba que se enumeran a continuación, y los resultados se resumen en las Tablas 3 y 4 a continuación.

25

<Elementos de prueba>

Medición de la dureza

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

Medición de la resistencia a la tracción

- 10 De acuerdo con ASTM D638, cada espécimen se extrajo a una velocidad de cruceta de 200 mm/min (1T) usando un instrumento de prueba de tracción (U.T.M, fabricante; Instron, modelo No.: 4466), y se detectó una posición en la que se rompió el espécimen. Una resistencia a la tracción se calculó de la siguiente manera:

$$\text{Resistencia a la tracción (kgf/mm}^2\text{)} = \text{Valor de carga (kgf)} / \text{Espesor (mm)} \times \text{Ancho (mm)}$$

15 Medición de la tasa de alargamiento

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

20
$$\text{Tasa de alargamiento (\%)} = \text{Longitud después del alargamiento} / \text{Longitud inicial} \times 100$$

Medición de la pérdida por migración

- 25 Se obtuvo un espécimen experimental que tenía un espesor de 2 mm o más según la norma KSM-3156, y tras la unión de placas de vidrio a ambos lados del espécimen, se aplicó un peso de 1 kgf/cm² al espécimen. El espécimen se colocó en un horno de convección forzada (80 °C) durante 72 horas y se enfrió a temperatura ambiente durante 4 horas. A continuación, después de retirar los PS adheridos a ambos lados del espécimen, se midió el peso antes y después de colocar el espécimen en el horno y, por lo tanto, se calculó la pérdida por migración mediante la siguiente ecuación:
- 30

$$\text{Pérdida por migración (\%)} = \{[(\text{peso inicial del espécimen a temperatura ambiente} - \text{peso del espécimen después de colocarlo en el horno}) / \text{peso inicial del espécimen a temperatura ambiente}] \times 100$$

Medición de la pérdida de volátiles

- 35 El espécimen preparado se procesó a 80 °C durante 72 horas y se midió el peso del espécimen de la siguiente manera:

$$\text{Pérdida volátil (\% en peso)} = \{[(\text{peso del espécimen inicial}) - (\text{peso del espécimen después del procesamiento})] / (\text{peso del espécimen inicial})\} \times 100$$

40 Prueba de esfuerzo

Se realizó una prueba de esfuerzo dejando el espécimen a temperatura ambiente durante un tiempo predeterminado mientras se doblaba, y se observó y cuantificó un grado de migración (grado de fuga). Un valor más cercano a 0 indica una propiedad superior y un valor más cercano a 3 indica una propiedad deficiente

45 Prueba de estabilidad térmica

- Un espécimen de 0,5T preparado a través de un molino de rodillos se movió a una velocidad de 10 mm/25 segundos en un horno Mathis a 220 °C para probar la estabilidad térmica de el espécimen de acuerdo con el contacto a alta temperatura.
- 50

[Tabla 3]

Clasificación	Dureza (Shore "A")	Resistencia a la tracción (kg/cm ²)	Tasa de alargamiento (%)	Pérdida por migración (%)	Pérdida de compuestos volátiles (%)	Prueba de esfuerzo
Ejemplo 1	82,5	192,1	337,5	2,58	2,22	0,5
Ejemplo 2	77,5	174,6	304,6	3,56	3,40	0
Ejemplo 3	84,0	198,5	320,1	2,56	1,88	0
Ejemplo 4	85,5	208,7	314,2	1,21	1,20	0,5
Ejemplo 5	85,5	220,5	320,4	1,68	1,31	0,5
Ejemplo 6	86,0	224,7	318,5	1,56	1,11	0,5
Ejemplo 7	80,0	198,6	325,6	2,54	2,43	0
Ejemplo 8	85,0	211,1	308,4	2,86	1,77	0,5
Ejemplo comparativo 1	84,0	185,3	287,4	3,57	2,48	2,0
Ejemplo comparativo 2	78,5	168,4	267,1	4,88	4,50	1,5
Ejemplo comparativo 3	82,0	170,5	271,3	5,66	6,58	2,0
Ejemplo comparativo 4	87,0	200,7	295,4	3,56	1,50	3,0
Ejemplo comparativo 5	83,5	178,5	288,0	3,60	3,20	1,5
Ejemplo comparativo 6	83,0	187,0	290,3	4,11	3,87	0,5
Ejemplo comparativo 7	81,0	174,5	268,4	5,24	5,79	0,5
Ejemplo comparativo 8	83,5	180,2	288,0	5,60	5,81	1,0
Ejemplo comparativo 9	85,0	165,5	274,3	3,60	3,47	2,0
Ejemplo comparativo 10	87,5	172,3	290,2	3,10	2,58	2,5

[Tabla 4]

5

División	Dureza (Shore "A")	Resistencia a la tracción (kg/cm ²)	Tasa de alargamiento (%)	Pérdida por migración (%)	Pérdida de compuestos volátiles (%)	Prueba de esfuerzo
Ejemplo 9	82,5	214,5	348,0	2,20	1,76	0
Ejemplo 10	83,0	228,4	345,8	1,62	1,22	0
Ejemplo 11	84,5	208,7	314,2	1,22	1,01	1,5

Con referencia a la Tabla 3, en los Ejemplos Comparativos 1 a 5 en los que un material basado en ciclohexano 1,4-diéster tenía menos de 9 átomos de carbono, en comparación con los ejemplos en los que se añadió el mismo material

basado en citrato, se puede confirmar que estos ejemplos comparativos mostraron propiedades físicas muy deficientes, tales como pérdida por migración y pérdida de volátiles, así como propiedades mecánicas, tales como resistencia a la tracción y tasa de alargamiento. Además, se puede confirmar que, dado que las composiciones en estos ejemplos comparativos generalmente tienen una baja resistencia a la tensión, el plastificante en la resina se difunde fácilmente.

Además, cuando se utilizó un material en el que un grupo diéster está unido en las posiciones 1,2, en lugar de un grupo diéster unido en las posiciones 1,4, puede ser más obvio que las propiedades físicas tales como la resistencia a la tracción, la tasa de alargamiento, la pérdida por migración y la pérdida de volátiles fueron más pobres que los efectos debidos al número de carbonos.

Por consiguiente, en todos los aspectos de las propiedades mecánicas (la resistencia a la tracción y la velocidad de alargamiento), y las propiedades físicas relacionadas con el peso total del plastificante (la pérdida de migración y la pérdida de volátiles), para preparar una resina que tenga propiedades físicas satisfactorias, se confirmó que el material a base de ciclohexano 1,4-diéster se mezcla preferiblemente con un material a base de citrato usando un grupo alquilo que tiene 9 o más átomos de carbono.

Además, con referencia a la Tabla 4, se puede confirmar que los Ejemplos 9 a 11 se preparan agregando aceite de soja epoxidado al Ejemplo 1 en proporciones de 7:3, 5: 5 y 4:6, respectivamente, y a medida que se agrega un material epoxidado, la pérdida de volátiles y la pérdida de migración se vuelven excelentes, y las propiedades mecánicas tales como la resistencia a la tracción, la tasa de alargamiento, etc. se pueden asegurar a niveles altos.

Sin embargo, cuando se usa una cantidad muy grande del material epoxidado, como se muestra en el Ejemplo 11, las propiedades mecánicas tales como la tasa de alargamiento o la resistencia a la tracción pueden reducirse drásticamente, y la resistencia a la tensión puede degradarse, por lo tanto, es preferible que el material epoxidado se incluya en 100 partes en peso o menos basado en 100 partes en peso de la mezcla del material basado en ciclohexano 1,4-diéster y el material basado en citrato.

Además, con referencia a la Figura 1, si bien se puede confirmar que, en los Ejemplos 1 y 5 en los que no se agrega el material epoxidado, el espécimen se quemó y apareció casi negra, en el Ejemplo 9, casi no se detectó decoloración visualmente y, por lo tanto, la estabilidad térmica puede mejorarse mediante la adición del material epoxidado.

Es decir, se puede concluir que todas las propiedades físicas mejoran cuando el material epoxidado se mezcla a 10 partes en peso o más para servir como un "plastificante", no como un estabilizador subsidiario.

Una composición plastificante según una realización ejemplar de la presente invención, cuando se usa en una composición de resina, puede proporcionar excelentes propiedades físicas tales como resistencia a la migración, resistencia a la volatilidad, etc., así como una excelente eficiencia de plastificación, resistencia a la tracción y una excelente tasa de alargamiento. .

REIVINDICACIONES

1. Una composición plastificante, que comprende:

un tipo de material a base de ciclohexano 1,4-diéster; y
un material a base de citrato,
donde una relación en peso del material a base de ciclohexano 1,4-diéster y del material es de 99:1 a 1:99,
donde el material a base de ciclohexano 1,4-diéster se selecciona del grupo que consiste en diisononil ciclohexano-
1,4-diéster (1,4-DINCH), diisodecil ciclohexano-1,4-diéster (1,4-DIDCH) y di(2-propilheptil) ciclohexano-1,4-diéster
(1,4-DPHCH),
en el que el material a base de citrato incluye uno cualquiera seleccionado del grupo que consiste en 1,2-dibutil 3-
(2- etilhexil) 2-hidroxiopropano-1,2,3-tricarboxilato, 1,3-dibutil 2-(2-etilhexil) 2-hidroxiopropano-1,2,3-tricarboxilato, 1-
butil 2,3-di(2-etilhexil) 2-hidroxiopropano-1,2,3-tricarboxilato, 2-butil 1,3-di(2-etilhexil) 2-hidroxiopropano-1,2,3-
tricarboxilato, 1,2-dipentil 3-heptil 2-hidroxiopropano-1,2,3-tricarboxilato, 1,3-dipentil 2- heptil 2-hidroxiopropano-
1,2,3-tricarboxilato, 1-pentil 2,3-diheptil 2-hidroxiopropano-1,2,3-tricarboxilato, 2- butil 1,3-diheptil 2-hidroxiopropano-
1,2,3-tricarboxilato, tributil citrato, tripentil citrato, trihexil citrato, triheptil citrato, tri(2-etilhexil) citrato, trionil citrato
y tri(2-propilheptil) citrato.

2. La composición plastificante según la reivindicación 1, donde la relación en peso del material a base de
ciclohexano 1,4-diéster y el material a base de citrato es de 95:5 a 50:50.

3. La composición plastificante según la reivindicación 2, donde la relación en peso del material a base de
ciclohexano 1,4-diéster y el material a base de citrato es de 95:5 a 60:40.

4. La composición plastificante según la reivindicación 1, que comprende además un material epoxidado,

La composición plastificante según la reivindicación 4, en la que el éster epoxidado está además
comprendido en un contenido de 1 a 100 partes en peso basado en 100 partes en peso de la suma de pesos del
material a base de ciclohexano 1,4-diéster y el material a base de citrato.

La composición plastificante según la reivindicación 4, donde el material epoxidado comprende 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, estearato epoxidado, oleato epoxidado, tallato epoxidado y linoleato
epoxidado.

7. Una composición de resina, que comprende:

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

La composición de resina según la reivindicación 7, donde la resina es una o más seleccionadas del
grupo que consiste en etilenvinilacetato, polietileno, polipropileno, policetona, cloruro de polivinilo, poliestireno,
poliuretano y un elastómero termoplástico.

Ejem. 1 Ejem. 5 Ejem. 9

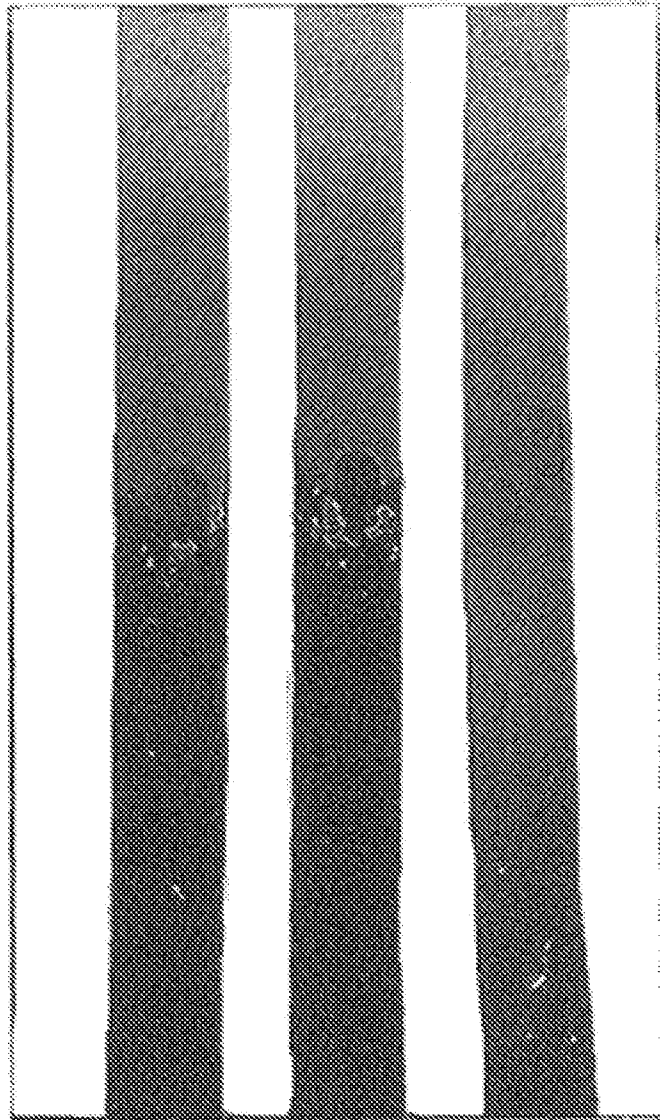


FIG. 1