



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 314 885**

51 Int. Cl.:

C08K 5/101 (2006.01)

C08K 5/1515 (2006.01)

C08K 5/00 (2006.01)

C09D 127/06 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **06709027 .4**

96 Fecha de presentación : **03.01.2006**

97 Número de publicación de la solicitud: **1838771**

97 Fecha de publicación de la solicitud: **03.10.2007**

54 Título: **Ácidos grasos esterificados para la plastificación del PVC.**

30 Prioridad: **17.01.2005 FR 05 00566**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
16.03.2009

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
16.03.2009

73 Titular/es: **GERFLOR**
50, cours de la République
69100 Villeurbanne, FR

72 Inventor/es: **Hinault, Robert;**
Hoang, Lè Chién y
Barbier, Jacques

74 Agente: **Urizar Barandiarán, Miguel Ángel**

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

Ácidos grasos esterificados para la plastificación del PVC.

5 Dominio técnico

La presente invención hace referencia a derivados de recursos renovables en los que se han apreciado propiedades de plastificante del policloruro de vinilo (PVC).

10 Se trata, de forma más concreta, de ácidos grasos esterificados que se obtienen a partir de tall-oil y se someten a una reacción de Diels-Alder o que se obtienen a partir de girasol oleico y se someten a una reacción de epoxidación.

Estas moléculas se utilizan, por tanto, para la plastificación del PVC, especialmente en la fabricación de revestimientos de suelos.

15 Estado de la técnica anterior

El policloruro de vinilo o PVC es un polímero de gran difusión que encuentra numerosas aplicaciones bajo una forma rígida (perfiles, placas, cuerpos huecos...), aunque también bajo una forma plastificada en el sector de las láminas, películas, tejidos revestidos, revestimientos de suelos y mástics.

Las principal misión y el principal interés de los plastificantes se centra en disminuir la dureza (cuantificada en valores shore A o D), el módulo de Young del polímero y su temperatura de transición vítrea (Tg). Además, un plastificante adaptado permite aumentar el alargamiento de rotura y la resistencia al choque a baja temperatura.

25 Las capas de PVC plastificado se obtienen principalmente mediante técnicas de recubrimiento o de calandrado cuando se trata de revestimientos de suelos, aunque pueden utilizarse también otras tecnologías, por ejemplo la extrusión o el prensado.

30 En la técnica de recubrimiento se dispersa el PVC en el plastificante líquido, aplicándose después esta dispersión, denominada plastisol, sobre un soporte y gelificándose en un horno (de aire caliente o IR) a temperaturas comprendidas entre los 160 y los 190°C durante 3 a 4 minutos. La viscosidad del plastisol se puede ajustar en función del soporte que se haya de recubrir. Para la obtención de capas expandidas se añade un agente de expansión que libera un gas durante la fase de gelificación.

35 En la técnica de calandrado se mezclan los distintos ingredientes de la formulación bajo forma de “dry-blend” (mezcla seca o pulverulenta), pues el plastificante se ve absorbido por los granos porosos de PVC. Esta mezcla se gelifica a continuación en un mezclador interno o en una prensa de extrusión de dos husillos. La materia gelificada se conforma, a continuación, mediante calandrado, dándole la forma de láminas de anchuras y espesores controlados.

40 La lista de plastificantes del PVC conocidos hoy en día es muy amplia. Los más utilizados actualmente son los ésteres obtenidos de la química del petróleo, por ejemplo los adipatos, los sebasatos, los fosfatos, los citratos o los butiratos, y más especialmente, los ftalatos, tales como el dietil-hexil-ftalato (DEHP o DOP).

45 Desde un punto de vista medioambiental resulta evidentemente deseable el encontrar alternativas a estas soluciones consideradas como contaminantes. Por otro lado, se ha demostrado la toxicidad de los ftalatos sobre la salud humana y su utilización corre el riesgo de verse cada vez más limitada.

50 Es por todo ello por lo que se ha pensado en utilizar aceites vegetales “modificados”, especialmente epoxidizados, como plastificante del PVC. Se comercializa, por ejemplo, el aceite de soja epoxidizado. En la práctica, sin embargo, no se puede utilizar la mayoría de estos aceites más que en combinación con un plastificante clásico, dado que tan solo se pueden integrar en el polímero en porcentajes muy pequeños (<10 por ciento de resina). Es por ello por lo que se los considera como plastificantes secundarios. De hecho se utilizan sobre todo por su acción estabilizante respecto del PVC, gracias a sus funciones epoxi.

55 A título de ejemplo mencionaremos el documento FR-A-2 623 514 en el que se describen composiciones estabilizadas, utilizables en la fabricación de láminas a base de PVC, que incorporan de 3 a 10 partes de ésteres insaturados epoxidizados de ácidos grasos, aunque también de 10 a 70 partes de un plastificante orgánico como mínimo, por ejemplo el DOP.

60 Se ha demostrado, no obstante, que algunas plantas constituían fuentes mejor adaptadas para la obtención de ácidos grasos destinados a la plastificación del PVC y que algunas reacciones químicas realizadas sobre estos ácidos grasos, especialmente la epoxidación, permiten mejorar sus propiedades.

65 En el documento US 2002/013396 se describen, por ejemplo, composiciones para plastificar el PVC que comprenden ácidos grasos significativamente insaturados (índice de yodo > 100) obtenidos de aceites vegetales, esterificados con ayuda de alcohol y ampliamente epoxidizados. Como fuentes adaptadas se citan especialmente el girasol y el tall-oil.

Existe, no obstante, una necesidad evidente de encontrar o identificar nuevas sustancias utilizables para la plastificación del PVC que presenten cualidades superiores a las de las soluciones descritas anteriores, en especial una mejor compatibilidad con el PVC, para evitar los problemas de exudación en el tiempo, que hacen difícil la utilización de los objetos fabricados (por ejemplo los revestimientos de suelos).

Exposición de la invención

En el marco de la invención ha demostrado el solicitante y depositante de la invención que existe la posibilidad de obtener derivados procedentes de recursos naturales renovables muy específicos, especialmente adaptados a la función de plastificante del PVC.

Se trata, más concretamente, de ácidos grasos contenidos en recursos renovables y modificados mediante esterificación.

La invención hace referencia, por tanto, a la utilización de ácidos grasos esterificados, identificados como especialmente interesantes en el marco de la presente invención, como plastificantes del PVC.

Un plastificante se considera como especialmente interesante cuando confiere propiedades físicas y mecánicas (tiempo de gelificación, temperatura de fusión, dureza, resistencia a la rotura...) que sean como mínimo comparables a las de un plastificante de referencia, en el presente caso el DEHP, así como unas características estéticas aceptables (aspecto y tacto).

Los ácidos grasos de componen, por definición, de una cadena hidrocarbonada lineal con un número par de carbono, terminado con un grupo carboxilo, saturado o no saturado de hidrógeno.

Dentro del ámbito de la invención se obtienen dichos ácidos grasos de una fuente natural, renovable. De hecho se presentan preferentemente bajo la forma de una mezcla de ácidos grasos esterificados.

Si no fuera posible determinar la composición exacta de tales mezclas, el análisis de determinados parámetros, definidos y medidos según normas bien establecidas, permitirá definir más adelante las mezclas obtenidas:

- el índice de ácido: (NTF 60-204)
- el índice de saponificación: (NF ISO 3657)
- el índice de hidroxilo: (AOCS-TX1a-66)
- el índice de yodo: (NF ISO 3961)
- el índice de peróxido: (NFT 60-220)
- el índice de oxirano: (AOCS-Cd9-57)
- la viscosidad cinemática: (ISO 3104)

En el marco de la invención el solicitante ha identificado dos fuentes renovables privilegiadas:

- el tall-oil, una resina líquida obtenida como subproducto en la fabricación de pastas químicas a partir de madera de pino; y
- el aceite de girasol oleico producido por una variedad de girasol rica en ácido oleico.

Los ácidos grasos que se encuentran comúnmente en estas fuentes son:

- el ácido palmítico ($C_{16}H_{32}O_2$);
- el ácido palmitoleico ($C_{16}H_{30}O_2$);
- el ácido esteárico ($C_{18}H_{36}O_2$);
- el ácido oleico ($C_{18}H_{34}O_2$);
- el ácido linoleico ($C_{18}H_{32}O_2$);
- el ácido linolénico ($C_{18}H_{30}O_2$);
- el ácido araquídico ($C_{20}H_{40}O_2$);

ES 2 314 885 T3

- el ácido eicosénico ($C_{20}H_{38}O_2$);
- el ácido bebenico ($C_{22}H_{44}O_2$);
- el ácido erúxico ($C_{22}H_{42}O_2$).

Según la invención, los ácidos grasos utilizados como plastificantes del PVC poseen por tanto longitudes de cadenas comprendidas entre 16 y 22 átomos de carbono.

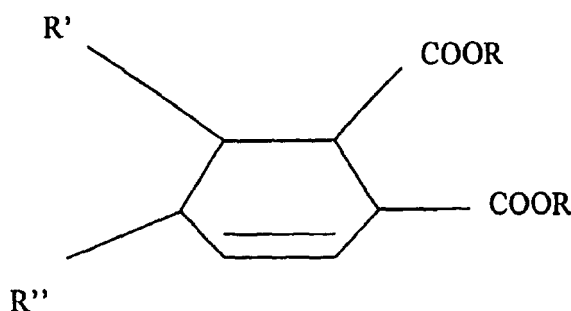
Con el fin de aumentar la polaridad y acumulación de los ácidos grasos naturales con vistas a su buena interacción con el PVC, ha sometido el solicitante dichos ácidos grasos a una esterificación consistente en hacer reaccionar la función carboxílica con un alcohol.

A priori se puede utilizar cualquier alcohol que contenga como mínimo dos átomos de C. En el marco de la invención, sin embargo, se utiliza de forma preferente el etanol, teniendo en cuenta que este alcohol, disponible en amplias cantidades, es igualmente de origen natural. Se obtienen de este modo ésteres etílicos.

Según un primer aspecto de la invención se obtienen los ácidos grasos utilizados del tall-oil y se someten a una reacción de Diels-Alder.

La reacción de Diels-Alder consiste en hacer reaccionar un alqueno y un dieno aunados para formar un derivado de ciclohexeno. Esta reacción puede tener lugar, por ejemplo, con un ácido graso monoinsaturado del tipo C18:1 y un ácido graso diinsaturado del tipo C18:2, presentes en el tall-oil.

Tras la esterificación según la invención, presentan los productos de esta reacción la fórmula siguiente:



con

R = radical alcohólico;

R' y R'' = radical C_{14} a C_{22} .

La mezcla de ácidos grasos esterificados se obtiene preferentemente tras la esterificación de un producto resultante del tall-oil y después de haber sufrido una reacción de Diels-Alder, que se comercializa bajo el nombre de aG21 (Ácido grado 21, sociedad DRT). La mezcla consta, por tanto, de ésteres etílicos de diácido cíclico de tall-oil (EEAG21).

Un ejemplo de mezcla, especialmente considerada según la invención, presenta las siguientes características:

- | | |
|--|------------------|
| - densidad a 20°C (g/l): | alrededor de 950 |
| - viscosidad cinemática a 40°C (mm ² /s): | entre 5 y 20 |
| - índice de ácido: (mg de KOH/g): | ≤ 11 |
| - índice de saponificación: (mg de KOH/g): | entre 250 y 265 |
| - índice de yodo: (g de I ₂ /100 g): | ≤ 70 |

Una segunda composición según la invención, que da también unos resultados excelentes, comprende ácidos grasos esterificados aislados a partir del aceite de girasol oleico y que se somete a una epoxidación.

En la práctica se realiza la epoxidación después de la esterificación.

Los ésteres etílicos epoxidizados de girasol oleico (EETOE) dan especialmente unos resultados totalmente ventajosos cuando se utilizan para plastificar el PVC.

ES 2 314 885 T3

Una mezcla muy ventajosa según la invención presenta las siguientes características:

	- índice de ácido: (mg de KOH/g):	≤ 2
5	- índice de saponificación: (mg de KOH/g):	entre 175 y 185
	- índice de yodo: (g de I_2 /100 g):	≤ 10 , preferentemente entre 1 y 3
	- índice de peróxido (meq de O_2 /kg):	≤ 50
10	- índice de oxirano (%):	$\geq 4,5$
	- índice de hidróxilo (mg de KOH/g):	≤ 20
15	- viscosidad cinemática (mm^2/s a $40^\circ C$):	entre 5 y 20

La invención se extiende igualmente a cualquier composición que comprenda una resina de PVC y un plastificante tal y como se definen en la presente invención.

20 Una composición de este tipo se puede presentar bajo forma líquida (plastisol) o bajo forma de “dry-blend”, cuando se haya previsto el calandrado o la extrusión.

Una composición de este tipo comprende, además, de manera ventajosa un estabilizante térmico, cuya naturaleza y modalidades de utilización resultan perfectamente conocidas para los especialistas en la materia.

25 Estos plastificantes del PVC presentan nuevas propiedades en el marco de esta utilización. La invención se extiende también, por tanto, al PVC plastificado con ayuda de estos nuevos plastificantes, así como a los revestimientos, especialmente de suelos, que comprenden como mínimo una capa de PVC plastificado mediante estos plastificantes. Los accesorios del tipo de perfiles, zócalos, cordones de soldadura o barras de umbrales, que resultan necesarios para la colocación de los revestimientos de suelos caen igualmente dentro del ámbito de aplicación de la invención. Estos últimos se obtienen generalmente por medio de extrusión con la forma de perfiles.

Ejemplo de realización

35 La invención y las ventajas que se desprenden de la misma se apreciarán mejor a través de los ejemplos de realización que figuran a continuación. Dichos ejemplos no han de considerarse en ningún caso, sin embargo, como limitativos.

1) Protocolo de preparación del EETOE

40 Los ésteres etílicos epoxidados han sido sintetizados en dos etapas:

- etanolisis de aceite de girasol oleico;
- 45 - epoxidación de ésteres etílicos mediante agua oxigenada en presencia de un ácido carboxílico con una cadena corta (ácido fórmico, ácido acético).

La mezcla obtenida como resultado de estas dos reacciones se define con ayuda de los siguientes parámetros:

50	- índice de ácido (mg de KOH/g)	≤ 2
	- índice de saponificación (mg de KOH/g)	175 - 180
	- índice de yodo, g de I_2 /100 g	1 - 2
55	- índice de peróxido meq de O_2 /kg	≤ 20
	- índice de oxirano (%)	$> 4,5$
60	- índice de hidróxilo, mg de KOH/g	≤ 20
	- sustancias volátiles	$< 0,25\%$
65	- viscosidad cinemática a $40^\circ C$, mm^2/s	9,6

ES 2 314 885 T3

2) Protocolo de preparación del EEAG21

El AG21 es una mezcla de ácido graso obtenido del tall-oil y que presenta las siguientes características:

- índice de ácido mg de KOH/g:	262
- ácidos grasos de 18 átomos de C:	20 a 60%
- diácidos de 21 átomos de C:	36 a 70%.

Los ésteres etílicos del AG21 se han obtenido por esterificación con etanol, en presencia de un catalizador ácido y con la temperatura de ebullición del etanol (de reflujo). Tras la esterificación se han lavado y secado los ésteres.

La mezcla así obtenida se define con ayuda de los siguientes parámetros.

- sustancias volátiles	< 0,3%
- densidad a 20°C, g/l	950
- viscosidad cinemática a 40°C, mm ² /s	18,7
- índice de ácido mg de KOH/g	0,8
- índice de saponificación, mg de KOH/g	264,4
- índice de yodo, g de I ₂ /100 g	65,8

3) Propiedades de los plastificantes EETOE y EEAG21

El poder de gelificación, las propiedades mecánicas así como la compatibilidad con el PVC del EETOE y del EEAG21 han sido comparadas con las de los 4 plastificantes conocidos (diisononilftalato o DINP; sebasato de 2 etilhexanol; maleato de etilhexanol; diisononilciclohexano o DINCH), así como las del aceite de girasol oleico simplemente epoxidado.

La fórmula testada comprende 100 partes de una resina PVC con un valor K 70,35 partes del plastificante a evaluar, 1 parte de un estabilizante térmico a base de estaño. Las experiencias se han realizado con un aparato Plasticorder PLC21 00 de Brabender.

Los resultados se pueden ver en la Tabla 1 que figura a continuación:

(Tabla pasa a página siguiente)

Plastificante	Índice de yodo g de I ₂ /100g	Tiempo de fusión min.	Nm máximo	Energía Máx. kJm	Tf °C	Mod 5% Mpa	Mod 10% Mpa	Dureza Shore D	CR N/mm ²	Alarg. rotura %	ASPECTO PELÍCULA	Tacto
DNP		02:30	56.3	18.2	133	263	194	39	19.5	177	T	G
Aceite de girasol oleico epoxidado	1	03:30	45	24.2	124	333	227	40	15.6	102	NT	E
Ésteres etílicos de girasol oleico epoxidados	1.4	01:10	51.1	15.1	126	102	94	26	16.4	212	T	NG
Sebasato de 2 etil-hexanol		3:38	40.5	31.9	120	212	158	31	14.6	149	T	G
Maleato de 2 etil-hexanol		1:42	47.5	16.6	127	166	135	32	18.6	210	T	G
DINCH		3:36	43.1	23.6	124	281	203	39	16.6	133	T	G
Ésteres etílicos de diácido cíclico de Tall-Oil		2:22	44.4	25.6	130						T	NG
Superficie natural TLCF						325	250	40	27	217		
Losa BG 65						400	290	33	27	203		
T significa transparente, NT no transparente, E exudación, G graso y NG no graso.												

ES 2 314 885 T3

El tiempo de fusión, el valor Nm máximo, la energía de fusión y la temperatura de fusión se obtienen con un viscosímetro Brabender (norma interna).

Las propiedades mecánicas (módulo con un 5 y un 10% de alargamiento, carga de rotura y alargamiento de rotura) se evalúan según la norma ISO 527.

La dureza Shore se evalúa según la norma ISO 868

4) Utilización de los plastificantes EETOE y EEAG21 en revestimiento

4-1. Revestimiento compacto con una formulación de viscosidad baja (Tabla 2)

Composición	1	2	3
Solvin 372 NF (resina de PVC)	100	100	100
DEHP	40	-	-
EETOE	-	40	-
EEAG21	-	-	40
Mark TK262GV (estabilizador térmico)	1	1	1

Viscosidad ROTO RV20: Pa.s	Gradiente velocidad s-1	1h DEHP	7j DEHP	1h EETOE	7j EETOE	1h EEAG21	7j EEAG21
	1	18.7	32.9	4.3	13.8	5.8	15.9
	1.4	17.6	28.5	3.9	11.8	5.3	14.5
	2	15.8	26.8	3.5	9.7	5.2	12.8
	4	14.9	23.7	3	7.6	4.8	11
	8	14.3	22.7	2.6	6.3	4.7	9.6
	12	14.5	22.8	2.5	5.7	4.8	9
	16	14.8	22.8	2.4	5.3	5	8.9
	24	16	24.4	2.3	4.9	5.2	8.8
	32	16.9	25.4	2.2	4.6	5.5	8.9
	36	17.2	26.2	2.2	4.5	5.6	8.7
	64			2.2	4.2	6.8	10.2
	100			2.2	4.2	8	11
	200			2.4	4.5		
	400			2.6			
Gelificación 1.30 mn a 200°C							
Índice de amarillo (delta)		4.7		6.9		5.8	
Brillo %		66.9		72.4		73.6	
Transparencia %		85.3		90.2		91.4	
Alargamiento de rotura %		190		347		320	
CR MPa		18		24		24	

La tabla 3 que figura a continuación muestra que se obtiene:

- una viscosidad menor a 1 hora, como a 7 días;
- un brillo y una transparencia ligeramente mejores;
- un índice de amarillo algo superior;
- propiedades mejoradas de resistencia.

ES 2 314 885 T3

4-2 Capa compacta (Tabla 4 inferior), con recubrimiento de una película de 0,5 mm de espesor (a 200°C)

Composición	1	2	3
Solvin 373 MH (resina de PVC)	100	100	100
DEHP	66	-	-
EETOE	-	66	-
EEAG21	-	-	66
Mark TK262GV (estabilizador térmico)	1	1	1

BRILLO	Tiempo en seco	DEHP	EETOE	EEAG21
	45	20.5	19.6	20.3
	90	71.5	85.6	78.9
	120	91.7	84.8	89.9
TRANSPARENCIA	45	87.5	86.5	84.1
	90	91	90.8	90.2
	120	92.7	90.4	90.2
INDICE DE AMARILLO	45	1.8	4.	4.3
	90	3	7.3	5.5
	120	4.2	8.9	8
ESFUERZO MPA	45	15.8	14.2	16.4
	120	16.6	17.7	20.9
ALARGAMIENTO DE ROTURA %	45	317	399	347
	120	300	426	407
DUREZA SHORE A	270	67.5	60.5	70.3

Las propiedades de las películas obtenidas, que se muestran en la siguiente tabla 5, son comparables a las de la tabla 3.

4.3 Fórmula de la espuma (tabla 6 que figura más abajo)

Fórmula	1	2	3
S367 NK (PVC)	100	100	100
DEHP	70	-	-
EETOE	-	70	-
EEAG21	-	-	70
Kronos 220 (óxido de titanio)	3	3	3
Durcal 15 (CaCO ₂)	25	25	25
MB (agente de expansión)	6	6	6
MB			
Genitron ACSP4	3	3	3
Baerostab KK42 (acelerador de descomposición)	2	2	2
DEHP (revestimiento)	1	1	1

ES 2 314 885 T3

Reología RV 20	Gradiente de velocidad en seg^{-1}	DEHP	EETOE	EE- AG21
	1	13.6	2.6	10.7
	1.4	11.8	2.2	8.4
	2	10.1	1.9	6.7
	4	7.7	1.5	4.7
	8	6.4	1.2	3.6
	12	5.8	1.1	3.1
	16	5.3	1.1	2.9
	24	5	1	2.6
	32	4.7	0.9	2.4
	36	4.7	0.9	2.3
	64	4.4	0.8	2.2
	100	4.3	0.8	2.1
	200	3.9	0.7	1.9
	400	2.9	0.7	1.8
Severs	500	3.7		
	600	3.5		
	1000	3.2		
	2000	2.8		1.4
	3000	2.7	0.7	1.4
	4000	2.5	0.7	1.3
Densidad del plastisol (g/cm^3)		1.29	1.26	1.28
Recubrimiento 1mm/200°C				
90 seg				
Peso (g)		1.14	1.08	1.13
Espesor final (mm)		3.73	3.32	4.13
Densidad (g/cm^3)		0.31	0.33	0.27
Índice de amarillo (D65)		15.9	28.1	22.1
Calidad celular		1	1	3
Aspecto de la superficie		1	1	2
120 seg (200°C)				
Peso (g)		1.12	1.06	1.11
Espesor (mm)		4.5	4.33	4.63
Densidad (g/cm^3)		0.25	0.24	0.24
Índice de amarillo (D65)		11.5	23.8	21.1
Calidad celular		1	2	3
Aspecto de superficie		1	1	3

La tabla 7 (arriba) muestra cualidades equivalentes obtenidas a partir de fórmulas de espuma.

El conjunto de estos resultados demuestra que es posible preparar, con EETOE o EEAG21 como plastificantes, capas de revestimiento compactas o celulares, con una ventaja a nivel reológico y un inconveniente (menor) respecto del índice de amarillo, si se comparan con el DEHP.

5) Utilización de suspensión de PVC en calandrado

Se han comprobado dos resinas: Solvin 264GB (KW 64) y Solvin 271 PC (KW 71).

ES 2 314 885 T3

En la tabla 8 (que figura más abajo) puede verse la absorción de plastificantes medida con una $T = 75^{\circ}\text{C}$:

Resultados en %	264 GB		271 PC	
	TEMPS	%	TEMPS	%
DEHP	0	23.8	0	33.3
	5	28	5	36.7
	10	51.7	10	53.1
	15	75.1	15	75.1
	30	128.1	30	106.9
	60	137.1	60	113.1
EETOE	0	21.2	0	29.8
	5	101.3	5	91.7
	10	105	10	92.7
	15	106.3	15	93.7
	30	107.7	30	94.9
	60	108.4	60	95.3
EEAG21	0	22.33	0	31.2
	5	24.4	5	32.9
	10	33.6	10	40.4
	15	52.3	15	53.9
	30	78	30	77.1
	60	81	60	79.4

Las medidas muestran que la absorción de los plastificantes EETEO y EEAG21 se compara con la del DEHP, para dos resinas de peso molecular distinto, de la forma siguiente:

- para el EETOE es la velocidad de absorción más elevada que la del DEHP
- para el EEAG21 el resultado es el inverso.

En todos los casos son compatibles estas velocidades con los procedimientos de fabricación de “dry-blend”.

Se ha evaluado, por lo demás, la estabilidad térmica utilizando un mezclador Collin a 160°C . Los resultados se pueden ver en la siguiente tabla 9:

Muestras	1	2	3	4	5	6	7
Solvin 271PC (PVC)	100	100	100	100	100	100	100
EETOE	-	25	40	55	-	-	-
EEAG21	-	-	-	-	25	40	55
DEHP	45	-	-	-	-	-	-
Mezcla maestra	5	5	5	5	5	5	5
Medida YI	4.8	9.8	6.6	5.7	9.8	8.4	8.2
Estabilidad térmica min/seg	17'15"	>30'	>30'	>30'	16'45	16'45	17'45
Dureza Shore A	87	>90	83	74	>90	>90	81
Dureza Shore D	33	48	28	<20	57	37	25

Se constata de nuevo una estabilidad térmica que es, como mínimo, igual, con una dureza potencialmente reducida.

Referencias citadas en la descripción

La presente lista de referencias citadas por el solicitante únicamente pretende servir de ayuda al lector y no forma parte del documento de patente europea. A pesar de haberse actuado con el máximo cuidado a la hora de confeccionarla, no se puede excluir la presencia de errores u omisiones, declinando la OEP cualquier responsabilidad al respecto.

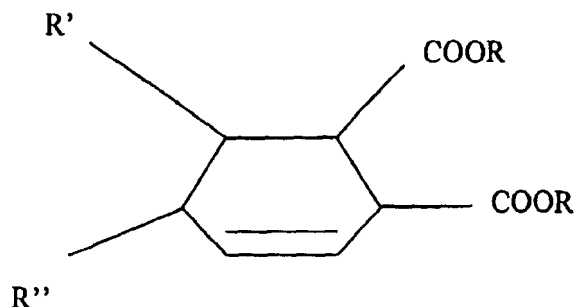
Documentos de patentes que se citan en la descripción

- FR 2623514 A [0012]
- US 2002013396 A [0014]

REIVINDICACIONES

1. Utilización de ácido graso esterificado como plastificante del PVC, que se **caracteriza** porque:

- los ácidos grasos, aislados a partir del tall-oil, se han sometido a una reacción de Diels-Alder y presentan la siguiente formulación general:



con

R = radical alcohólico;

R' y R'' = radical C₁₄ a C₂₂,

o bien

- los ácidos grasos se aíslan a partir de aceite de girasol oleico y se epoxidizan.

2. Utilización según la reivindicación 1, que se **caracteriza** porque se trata de una mezcla de ácidos grasos esterificados.

3. Utilización según la reivindicación 1 ó 2, que se **caracteriza** porque los ácidos grasos poseen una cadena carbonada que comprende de 16 a 22 átomos de carbono.

4. Utilización según una de las reivindicaciones anteriores, que se **caracteriza** porque los ácidos grasos esterificados son ésteres etílicos.

5. Utilización según la reivindicación 5, que se **caracteriza** porque la mezcla de ácidos grasos esterificados está compuesta de ésteres etílicos de diácido cíclico de tall-oil (EEAG21).

6. Utilización según la reivindicación 5, que se **caracteriza** porque la mezcla presenta las siguientes características:

- densidad a 20°C (g/l): alrededor de 950
- viscosidad cinemática a 40°C (mm²/s): entre 5 y 20
- índice de ácido: (mg de KOH/g): ≤ 11
- índice de saponificación: (mg de KOH/g): entre 250 y 265
- índice de yodo: (g de I₂/100 g): ≤ 70.

7. Utilización según la reivindicación 4, que se **caracteriza** porque la mezcla de ácidos grasos esterificados está compuesta de ésteres etílicos epoxidizados de girasol oleico (EETOE).

8. Utilización según la reivindicación 7, que se **caracteriza** porque la mezcla de EETOE presenta las siguientes características:

- índice de ácido: (mg de KOH/g): ≤ 2
- índice de saponificación: (mg de KOH/g): entre 175 y 185

ES 2 314 885 T3

- índice de yodo: (g de I₂/100 g): ≤ 10 , preferentemente entre 1 y 3
- índice de peróxido (meq de O₂/kg): ≤ 50
- índice de oxirano (%): $\geq 4,5$
- índice de hidróxilo (mg de KOH/g): ≤ 20
- viscosidad cinemática (mm²/s a 40°C): entre 5 y 20.

9. Composición que comprende una resina de PVC y un plastificante del tipo definido en una de las reivindicaciones 1 hasta 8.

10. Composición según la reivindicación 9, que se **caracteriza** porque comprende, además, un estabilizante térmico.

11. PVC plastificado por medio de un plastificante como los que se definen en alguna de las reivindicaciones 1 hasta 8.

12. Revestimiento que comprende al menos una capa de PVC plastificado por medio de un plastificante del tipo definido en alguna de las reivindicaciones 1 hasta 8.

13. Revestimiento según la reivindicación 12, que se **caracteriza** porque se trata de un revestimiento de suelos.

14. Accesorio de acabado para la colocación de un revestimiento de suelo de PVC, plastificado por medio de un plastificante del tipo definido en alguna de las reivindicaciones 1 hasta 8 y obtenido por medio de extrusión en forma de perfiles.