

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 994 430**

51 Int. Cl.:

**C08K 5/11** (2006.01)

**C08K 5/00** (2006.01)

**C08L 101/00** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **29.07.2020 PCT/KR2020/010004**

87 Fecha y número de publicación internacional: **04.02.2021 WO21020878**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **29.07.2020 E 20846218 (4)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **30.10.2024 EP 4006091**

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

30 Prioridad:

**30.07.2019 KR 20190092609**

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

**23.01.2025**

73 Titular/es:

**LG CHEM, LTD. (100.00%)  
128, Yeoui-daero,  
Yeongdeungpo-gu, Seoul 07336, KR**

72 Inventor/es:

**KIM, HYUN KYU;  
JEONG, SEOK HO;  
MOON, JEONG JU;  
CHOI, WOO HYUK;  
CHO, YUN KI y  
KIM, JOO HO**

74 Agente/Representante:

**ELZABURU, S.L.P**

Observaciones:

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

ES 2 994 430 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 basada en citrato y composición de resina que comprende la misma

**Campo técnico**

5 La presente invención se refiere a una composición plastificante basada en citrato que incluye citratos en los que los números de carbonos de los radicales alquilo de los componentes en la composición son iguales, y a una composición de resina que incluye los mismos.

**Antecedentes de la técnica**

10 Generalmente, los plastificantes se obtienen mediante la reacción de alcoholes con ácidos policarboxílicos tales como ácido ftálico y ácido adípico para formar los ésteres correspondientes. Además, considerando las regulaciones internas y externas sobre plastificantes basados en ftalato perjudiciales para el cuerpo humano, se está continuando con los estudios sobre composiciones plastificantes que pueden reemplazar a plastificantes basados en ftalato tales como plastificantes basados en tereftalato, basados en adipato y otros basados en polímeros.

15 Mientras tanto, independientemente del tipo de industria, incluyendo la industria de tipo plastisol de materiales para suelos, papel de empapelar, láminas blandas y duras, etc., industria de tipo de calandrado, industria de tipo compuestos de extrusión/inyección, la demanda de productos que no dañan el medio ambiente está aumentando. Con el fin de reforzar las propiedades de calidad, procesabilidad y productividad de los productos acabados, se requiere un plastificante apropiado que tenga en cuenta la decoloración, migración, propiedades mecánicas, etc.

20 Según las propiedades requeridas por los tipos de industria en diversas áreas de uso, tales como resistencia a la tracción, tasa de alargamiento, resistencia a la luz, migración, propiedades de gelificación y velocidad de absorción, se mezclan materiales complementarios tales como un plastificante, una carga, un estabilizante, un agente de disminución de la viscosidad, un dispersante, un agente antiespumante y un agente espumante con una resina de PVC.

25 Por ejemplo, en caso de aplicar tereftalato de di(2-etilhexilo) (DEHTP), que es relativamente barato y se usa ampliamente entre las composiciones plastificantes que se pueden aplicar al PVC, la dureza o la viscosidad del sol es alta, la velocidad de absorción de un plastificante es relativamente lenta y la migración y la migración de tensiones no son buenas.

30 Como mejoras en las limitaciones anteriores, se puede considerar la aplicación de un producto de transesterificación con butanol como un plastificante, como una composición que incluye DEHTP. En este caso, se mejora la eficiencia de plastificación pero la pérdida de compuestos volátiles o la estabilidad térmica es inferior y las propiedades mecánicas se degradan un poco, y se requiere la mejora de las propiedades físicas. Por consiguiente, generalmente, no hay solución en el momento actual salvo el empleo de un método que compensa los defectos por medio de la mezcla con un segundo plastificante.

35 Sin embargo, en caso de aplicar el segundo plastificante, existen inconvenientes de generar defectos inesperados como sigue: el cambio de las propiedades físicas es difícil de predecir, la aplicación puede convertirse en un factor de aumento del coste unitario del producto, la mejora de las propiedades físicas no se muestra claramente excepto para casos específicos, y pueden surgir problemas relacionados con la compatibilidad con una resina.

40 Además, si se aplica un material como el trimelitato de tri(2-etilhexilo) o trimelitato de triisononilo como un producto basado en trimelitato con el fin de mejorar las propiedades de migración y pérdida inferiores de los productos de DEHTP, pueden mejorarse las propiedades de migración o pérdida, pero puede degradarse la eficiencia de plastificación, y se requiere inyectar una gran cantidad del material para proporcionar una resina con un efecto de plastificación adecuado, y considerando relativamente el elevado precio unitario de los productos, la comercialización de los mismos es imposible.

Por consiguiente, se requiere el desarrollo de productos para resolver los problemas ambientales de los productos basados en ftalato convencionales o productos para mejorar las propiedades físicas inferiores de los productos que no dañan el medio ambiente para mejorar los problemas ambientales de los productos basados en ftalato.

45 El documento KR 2018 0039305 describe ésteres mixtos de ácido cítrico con alcoholes C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub> utilizados como plastificantes para el PVC. No se describe un éster mixto usando diferentes alcoholes C<sub>6</sub>.

El documento KR 2009 0087733 A describe ésteres mixtos de ácido cítrico con alcoholes C<sub>4</sub>-C<sub>10</sub> utilizados como plastificantes para el PVC. No se describe un éster mixto usando diferentes alcoholes C<sub>6</sub>.

50 El documento DE 10 2008 002168 A1 describe ésteres de ácido cítrico con alcoholes C<sub>5</sub>-C<sub>8</sub> que describen un grado de ramificación del alcohol C<sub>8</sub> que es 0,9-2,2.

El documento EP 3 255 086 A1 describe plastificantes de PVC hechos de ésteres C<sub>2</sub>-C<sub>8</sub> de ácido cítrico, centrándose en alcoholes C<sub>4</sub> y C<sub>8</sub>.

El documento EP 1 256 566 A2 describe el uso de ésteres mixtos de ácido cítrico basados en butilo.

El documento US 4 883 905 A describe el citrato de tri-n-hexilo que puede usarse como plastificante para PVC.

El documento EP 3 130 631 A1 describe una composición de PVC con un plastificante a base de citrato mixto de alquilo C<sub>4</sub>-C<sub>8</sub>.

- 5 El documento EP 3 476 890 A1 describe el uso de un plastificante adicional basado en un citrato de alquilo C<sub>5</sub> a C<sub>9</sub>.

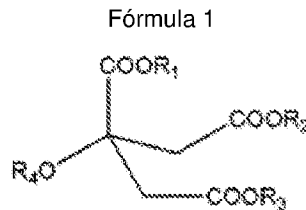
**Descripción de la invención**

Problema técnico

- 10 Un objeto de la presente invención es proporcionar una composición plastificante que incluye citratos en los que se combinan radicales isómeros que tienen el mismo número de carbonos en los radicales alquilo de los componentes, y una composición plastificante que mantiene propiedades mecánicas y resistencia a la tensión a niveles iguales o mejores que el plastificante convencional y al mismo tiempo, que mejora notablemente la resistencia a la luz mientras que tiene un equilibrio adecuado entre propiedades de migración y propiedades de pérdida con eficiencia plastificante.

Solución técnica

- 15 Para resolver las tareas, según una realización de la presente invención, se proporciona una composición plastificante basada en citrato según la reivindicación 1 que incluye una composición basada en citrato que incluye uno o más citratos de la Fórmula 1 a continuación, en donde un grupo alquilo del citrato deriva de una mezcla de isómeros de alcohol hexílico que tiene un grado de ramificación de 2,0 o menos.



- 20 En la Fórmula 1, R<sub>1</sub> a R<sub>3</sub> son cada uno independientemente un grupo n-hexilo, un grupo hexilo ramificado o un grupo ciclopentilmetilo, y R<sub>4</sub> es hidrógeno o un grupo acetilo.

Con el fin de resolver las tareas, 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 plastificante.

- 25 La resina puede ser una o más seleccionadas del grupo que consiste en un polímero de cloruro de vinilo lineal, un polímero de cloruro de vinilo en pasta, un copolímero de etileno y acetato de vinilo, un polímero de etileno, un polímero de propileno, policetona, poliestireno, poliuretano, caucho natural y caucho sintético.

Se describen realizaciones adicionales en las reivindicaciones dependientes.

Efectos ventajosos

- 30 La composición plastificante según una realización de la presente invención, si se usa en una composición de resina, puede mantener y mejorar las propiedades mecánicas y la resistencia a la tensión a niveles iguales o mejores en comparación con el plastificante convencional, y al mismo tiempo, se puede lograr una mejora notable de la resistencia a la luz a la vez que tiene un equilibrio adecuado entre las propiedades de migración y las propiedades de pérdida con eficiencia de plastificación.

Modo de llevar a cabo la invención

- 35 Se entenderá que los términos o palabras usados en la presente descripción y reivindicaciones no deben interpretarse como que tienen un significado que se define de forma común o en diccionarios, sin embargo, deben interpretarse de manera consistente con el alcance técnico de la presente invención basándose en el principio de que los autores de la invención pueden definir apropiadamente el concepto de los términos para explicar la invención en su mejor método.

Definición de términos

- 40 El término "composición" como se usa en la presente descripción incluye una mezcla de materiales que incluyen la composición correspondiente, así como un producto de reacción y un producto de descomposición formado a partir de los materiales de la composición correspondiente.

La expresión "polímero de cloruro de vinilo lineal" como se usa en la presente descripción puede ser un tipo de polímeros de cloruro de vinilo y ser polimerizado por polimerización en suspensión, polimerización en masa, etc., y

puede referirse a un polímero que tiene una forma de partículas porosas en el que están dispersos un gran número de poros, que tienen un tamaño de decenas a cientos de micrómetros, no cohesión y excelente fluidez.

5 La expresión "polímero de cloruro de vinilo en pasta", como se usa en la presente descripción, puede ser un tipo de polímeros de cloruro de vinilo y ser polimerizados por polimerización en microsuspensión, polimerización por microsiembra, polimerización en emulsión, etc., y puede referirse a un polímero que tiene partículas diminutas sin poros y un tamaño de decenas a miles de nanómetros, cohesión y fluidez inferior.

10 Los términos "que comprende" y "que tiene" y los derivados de los mismos en la presente invención, aunque estos términos se describan o no particularmente, no pretenden excluir la presencia de componentes, etapas o procedimientos adicionales opcionales. Con el fin de evitar cualquier incertidumbre, todas las composiciones reivindicadas usando el término "que comprende" pueden incluir aditivos, auxiliares o compuestos adicionales opcionales, incluyendo un polímero o cualquier otro material, a menos que se describa lo contrario. Por el contrario, la expresión "que consiste esencialmente en ~" excluye los innecesarios para la operación y excluye otros componentes, etapas o procedimientos opcionales del alcance de la descripción continua opcional. La expresión "que consiste en ~" excluye componentes, etapas o procedimientos opcionales, que no se describen o ilustran particularmente.

15 Métodos de medición

En la presente descripción, el análisis del contenido de los componentes en una composición se realiza mediante medición por cromatografía de gases usando un equipo de cromatografía de gases de Agilent Co. (nombre del producto: Agilent 7890 GC, columna: HP-5, gas portador: helio (caudal de 2,4 ml/min), detector: F.I.D., volumen de inyección: 1 µl, valor inicial: 70°C/4,2 min, valor final: 280°C/7,8 min, velocidad del programa: 15°C/min).

20 En la presente descripción, "dureza" significa dureza Shore (Shore "A" y/o Shore "D") a 25°C y se mide en condiciones de 3T 10s usando la norma ASTM D2240. La dureza puede ser un índice para evaluar la eficiencia de plastificación, y cuanto menor sea el valor, mejor será la eficiencia de plastificación.

25 En la presente descripción, la "resistencia a la tracción" se obtiene según un método ASTM D638 estirando una probeta a una velocidad de cruceta de 200 mm/min (1T) usando un aparato de ensayo de U.T.M (fabricante: Instron, nombre del modelo: 4466), midiendo un punto donde la probeta se corta y calculando según la siguiente fórmula matemática 1:

Fórmula matemática 1

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

30 En la presente descripción, la "tasa de alargamiento" se obtiene según un método ASTM D638 estirando una probeta a una velocidad de cruceta de 200 mm/min (1T) usando el U.T.M., midiendo un punto donde la probeta se corta, y calculando según la siguiente fórmula matemática 2:

Fórmula matemática 2

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

35 En la presente descripción, la "pérdida por migración" se obtiene según la norma KSM-3156, mediante la cual se obtiene una probeta con un espesor de 2 mm o más, se unen placas de vidrio a ambos lados de la muestra y se aplica una carga de 1 kgf/cm<sup>2</sup>. La probeta se mantiene en un horno de circulación de aire caliente (80 °C) durante 72 horas, después se saca del mismo y se enfría a temperatura ambiente durante 4 horas. A continuación, se retiran las placas de vidrio unidas a ambos lados de la probeta, se miden los pesos antes y después de mantener una placa de vidrio y una placa de probeta en el horno, y se calcula la pérdida por migración según la fórmula matemática 3 a continuación.

Fórmula matemática 3

40 
$$\text{Pérdida por migración (\%)} = \frac{\{[\text{peso de la probeta inicial}] - (\text{peso de la probeta después de mantener en el horno})\}}{(\text{peso de la probeta inicial})} \times 100$$

En la presente descripción, la "pérdida de compuestos volátiles" se obtiene procesando una probeta a 80°C durante 72 horas y luego, midiendo el peso de la probeta.

Fórmula matemática 4

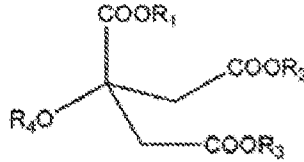
45 
$$\text{Pérdida de compuestos volátiles (\% en peso)} = \frac{\{[\text{peso de la probeta inicial}] - (\text{peso de la probeta después de procesamiento})\}}{(\text{peso de la probeta inicial})} \times 100$$

En el caso de las diversas condiciones de medición, los detalles de las condiciones de la temperatura, la velocidad de revoluciones, el tiempo, etc., pueden cambiarse algo según las situaciones, y si las condiciones son diferentes, es necesario que se indique por separado un método de medición y sus condiciones.

50 En lo sucesivo, la presente invención se explicará con más detalle para ayudar a la comprensión de la presente invención.

Según una realización de la presente invención, una composición plastificante incluye una composición basada en citrato que incluye uno o más citratos de la Fórmula 1 siguiente, en donde el grupo alquilo del citrato deriva de una mezcla de isómeros de alcohol hexílico que tiene un grado de ramificación de 2,0 o menos.

Fórmula 1



5 En la Fórmula 1, R<sub>1</sub> a R<sub>3</sub> son cada uno independientemente un grupo n-hexilo, un grupo hexilo ramificado o un grupo ciclopentilmetilo, y R<sub>4</sub> es hidrógeno o un grupo acetilo.

10 Según la presente invención, la mezcla de isómeros del alcohol hexílico de la composición plastificante incluye dos o más seleccionados del grupo que consiste en 1-hexanol, 1-metilpentanol, 2-metilpentanol, 3-metilpentanol, 4-metilpentanol, 1,1-dimetilbutanol, 1,2-dimetilbutanol, 1,3-dimetilbutanol, 2,2-dimetilbutanol, 2,3-dimetilbutanol, 3,3-dimetilbutanol, 1-etilbutanol, 2-etilbutanol, 3-etilbutanol y ciclopentilmetanol.

15 Según el alcohol incluido en dicho isómero de alcohol hexílico, se pueden determinar los grupos alquilo de R<sub>1</sub> a R<sub>3</sub> de la Fórmula 1, y en una composición final, se pueden incluir diversas composiciones en las que tres, dos o uno de los grupos alquilo isómeros del alcohol hexílico están ligados a tres grupos alquilo, y la relación de componentes en la composición final se puede determinar mediante la relación de componentes de los alcoholes que han reaccionado.

20 Como se ha descrito anteriormente, en caso de usar un alcohol que tiene 6 átomos de carbono en la aplicación del plastificante basado en citrato, en comparación con un caso que usa menos de 6 átomos de carbono, se puede asegurar una velocidad de absorción de un grado adecuado, se puede lograr una mejora de la procesabilidad, y se pueden mejorar notablemente la resistencia a la tracción, tasa de alargamiento y pérdida de compuestos volátiles, y en comparación con un caso que usa más de 6 átomos de carbono, la eficiencia de plastificación puede ser excelente, y se pueden esperar una gran resistencia a la migración y resistencia a la tracción.

25 La mezcla de isómeros de alcohol hexílico de la composición plastificante según la presente invención tiene un grado de ramificación de 2,0 o menos, preferiblemente, 1,5 o menos. Particularmente, el grado de ramificación puede ser de 1,5 o menos, 1,3 o menos, más preferiblemente, 1,1 o menos. Además, el grado de ramificación puede ser de 0,1 o más, 0,2 o más, 0,3 o más, lo más preferiblemente, 0,7 o más. El grado de ramificación de la mezcla de isómeros de alcohol hexílico puede mantenerse aunque se transforme en una composición plastificante basada en citrato. Si el grado de ramificación es mayor que 2,0, se puede romper el equilibrio entre las propiedades físicas, se pueden generar defectos por no llegar a uno o más estándares de evaluación de un producto, pero en un intervalo preferido de 1,5 o menos, la mejora de la pérdida por migración y la pérdida de compuestos volátiles, así como las propiedades mecánicas, se pueden optimizar aún más, y el equilibrio entre las propiedades físicas puede ser excelente.

35 Aquí, el grado de ramificación puede significar cuántos carbonos ramificados de los grupos alquilo combinados con un material incluido en una composición son, y puede determinarse según la relación en peso de un material correspondiente. Por ejemplo, si se supone que una mezcla de alcoholes incluye 60% en peso de alcohol n-hexílico, 30% en peso de alcohol metilpentílico y 10% en peso de alcohol etilbutílico, el número de carbonos ramificados de cada alcohol es 0, 1 y 2, respectivamente, y el grado de ramificación puede calcularse mediante  $[(60 \times 0) + (30 \times 1) + (10 \times 2)] / 100$  para dar 0,5. Aquí, el número de carbonos ramificados del ciclopentilmetanol se considera 0.

40 La composición plastificante según una realización de la presente invención puede incluir 1-hexanol, 2-metilpentanol y 3-metilpentanol en la mezcla de isómeros de alcohol hexílico. Al incluir 2-metilpentanol y 3-metilpentanol juntos, se puede mantener el equilibrio entre las propiedades físicas y se pueden obtener excelentes efectos en vista de la pérdida de compuestos volátiles.

45 Un alcohol hexílico ramificado que incluye 2-metilpentanol y 3-metilpentanol puede estar incluido en 40 partes en peso o más, 50 partes en peso o más, 60 partes en peso o más, preferiblemente, 65 partes en peso o más, 70 partes en peso o más con respecto a 100 partes en peso de la mezcla de isómeros. Como máximo, todos pueden ser ramificados, y pueden estar incluidos en 99 partes en peso o menos, 98 partes en peso o menos, preferiblemente, 95 partes en peso o menos, o 90 partes en peso o menos. Si el alcohol hexílico ramificado está incluido en el intervalo, se puede esperar la mejora de las propiedades mecánicas.

50 Además, el alcohol lineal de 1-hexanol puede estar incluido en 50 partes en peso o menos, 40 partes en peso o menos, preferiblemente, 30 partes en peso o menos con respecto a 100 partes en peso de la mezcla de isómeros. El 1-hexanol puede no estar presente en los componentes, pero puede estar incluido en al menos 2 partes en peso o más, y en este caso, pueden obtenerse ventajas de mantener el equilibrio entre las propiedades físicas y mejorar las propiedades mecánicas. Se sabe que los alcoholes lineales muestran efectos teóricamente excelentes, pero en la presente invención, se obtuvieron resultados diferentes de los resultados teóricos, y se confirmó que se obtenía incluso un mejor equilibrio

entre las propiedades físicas en un caso de aplicación de una mezcla de isómeros que incluía un alcohol ramificado.

La composición plastificante según una realización de la presente invención puede incluir 1-hexanol, 2-metilpentanol, 3-metilpentanol y ciclopentilmetanol en la mezcla de isómeros de alcohol hexílico. Preferiblemente, incluyendo además ciclopentilmetanol, la pérdida de compuestos volátiles puede mejorarse aún más manteniendo al mismo tiempo el equilibrio entre las propiedades físicas.

En este caso, el ciclopentilmetanol puede ser 20 partes en peso o menos, preferiblemente, 15 partes en peso o menos, más preferiblemente, 10 partes en peso o menos, o puede no estar presente con respecto a 100 partes en peso de la mezcla de isómeros, o como mínimo, 2 partes en peso para obtener efectos de este modo.

Particularmente, por medio de qué grado de la relación de los grupos alquilo ramificados entre los radicales alquilo totales está presente en una composición final, y además, por medio de en qué relación está presente un radical alquilo ramificado específico entre los grupos alquilo ramificados, puede controlarse el equilibrio entre la eficiencia de plastificación y las propiedades físicas de propiedades de migración/pérdida, propiedades mecánicas tales como resistencia a la tracción y tasa de alargamiento y la resistencia a la tensión se puede mantener a niveles iguales o mejores, y se puede lograr una mejora notable de la resistencia a la luz debido a la interacción de cuatro tipos de triésteres de ciclohexano incluidos en una composición, y estos se pueden lograr mediante los componentes y la relación de componentes de los isómeros de alcohol hexílico descritos anteriormente.

Por medio de esto, se pueden lograr productos con propiedades de pérdida mejoradas adicionales a la vez que se eliminan problemas ambientales de los productos basados en ftalato convencionales, las propiedades de migración y pérdida de los productos basados en tereftalato convencionales se pueden mejorar notablemente, y se pueden lograr productos con resistencia a la luz significativamente mejorada en comparación con los productos convencionales disponibles comercialmente.

Según la presente invención, como un citrato incluido en la composición plastificante basada en citrato, R<sub>4</sub> de la fórmula 1 es hidrógeno o un grupo acetilo. Si R<sub>4</sub> es hidrógeno, generalmente, se pueden lograr excelentes efectos con respecto a la eficiencia de plastificación, resistencia a la migración y resistencia a la luz, y la velocidad de absorción se puede mantener bien a un nivel apropiado y evaluar como excelente. Sin embargo, en vista de las propiedades térmicas, se muestran resultados relativamente inferiores en contraste con la mejora de otras propiedades físicas, pero esto puede complementarse mediante el control de las condiciones de procesamiento para prevenir la decoloración térmica durante el procesamiento.

Como otro complemento, puede considerarse la aplicación de un citrato en el que se combina un grupo acetilo como R<sub>4</sub>. En este caso, las propiedades térmicas del citrato pueden mejorarse y la resistencia térmica puede reforzarse, y por consiguiente, pueden mejorarse las propiedades de decoloración y carbonización, y pueden lograrse ventajas de estar relativamente libre de influencia térmica durante el procesamiento o en productos completos. Además, mediante la mejora de las propiedades térmicas, la pérdida de compuestos volátiles, la resistencia a la tracción después de la exposición a alta temperatura y la relación de retención de la tasa de alargamiento (tasa residual) pueden ser excelentes.

Sin embargo, en caso de unir un grupo acetilo al citrato, debido al aumento del peso molecular y los efectos de impedimento estérico según el cambio estructural, puede surgir un ligero deterioro de la eficiencia de plastificación, propiedades mecánicas, resistencia a la migración y velocidad de absorción.

Por consiguiente, según los materiales combinados en la prescripción de lámina, la prescripción de compuesto, etc., puede seleccionarse adecuadamente el uso aplicado, el método aplicado para el procesamiento en estado fundido, ya sea que se controlen las condiciones de procesamiento o se aplique el cambio estructural de R<sub>4</sub>, y hay ventajas en la aplicación en intervalos muy diversos.

Según una realización de la presente invención, en caso de que la velocidad de absorción de tereftalato de di(2-etilhexilo) sea de 6 minutos y 55 segundos a 7 minutos y 5 segundos, la composición plastificante puede tener una velocidad de absorción de 4 minutos y 30 segundos a 6 minutos y 50 segundos, y la velocidad de absorción puede ser la medición del tiempo consumido para mezclar una resina y un compuesto de éster usando un mezclador planetario (Brabender, P600) a 77°C en condiciones de 60 rpm hasta que el par de torsión del mezclador pasa a un estado estabilizado.

La velocidad de absorción en el intervalo descrito anteriormente es el tiempo para que un plastificante sea absorbido en una resina, y si la velocidad de absorción es demasiado corta, el plastificante puede ser emitido durante el procesamiento para actuar como un factor agravante del rendimiento de migración, y un material migrado puede volatilizarse durante el procesamiento y posiblemente puede deteriorar la eficiencia de plastificación y afectar adversamente al entorno atmosférico, de manera no deseable. Si la velocidad de absorción es demasiado larga, el tiempo de procesamiento puede aumentar en los productos usados ampliamente de manera convencional, por ejemplo, tereftalato de di(2-etilhexilo), y pueden surgir defectos de deterioro de la productividad.

Como un método para preparar la composición plastificante según una realización de la presente invención, se puede aplicar cualquier método para preparar la composición plastificante descrita anteriormente, bien conocido en la técnica, sin limitación específica.

Por ejemplo, la composición se puede preparar mediante reacción de esterificación directa de ácido cítrico o un anhídrido del mismo con la mezcla de isómeros de alcohol hexílico, o mediante una reacción de transesterificación de citrato de trihexilo con la mezcla de isómeros de alcohol hexílico.

5 La composición plastificante según una realización de la presente invención es un material preparado realizando adecuadamente la reacción de esterificación, y el método de preparación no está limitado específicamente solo si las condiciones descritas anteriormente son aceptables, en particular, si se controla la relación de un alcohol ramificado en la mezcla de isómeros del alcohol, y se incluye un componente específico.

10 Por ejemplo, la reacción de esterificación directa se puede realizar como sigue: una etapa de inyección de ácido cítrico o un derivado del mismo y una mezcla de alcoholes de dos o más tipos, adición de un catalizador y reacción en una atmósfera de nitrógeno; una etapa de eliminación de una materia prima sin reaccionar; una etapa de neutralización (o desactivación) de la materia prima sin reaccionar y el catalizador; y una etapa de eliminación (por ejemplo, destilación a presión reducida) de impurezas y filtración. Aquí, en caso de combinar un material basado en citrato con un grupo acetilo, se puede incluir además una etapa de llevar a cabo la reacción de acilación después de eliminar la materia prima sin reaccionar.

15 Los componentes de la mezcla de isómeros del alcohol hexílico y la relación en peso de los componentes son los mismos que se han descrito anteriormente. La mezcla de isómeros de alcohol se puede usar en un intervalo de 200 a 900% en moles, 200 a 700% en moles, 200 a 600% en moles, 250 a 500% en moles, o 270 a 400% en moles basado en 100% en moles de un ácido, y controlando la cantidad del alcohol, se puede controlar la relación de componentes en una composición final.

20 El catalizador puede ser, por ejemplo, uno o más seleccionados de un catalizador ácido tal como ácido sulfúrico, ácido clorhídrico, ácido fosfórico, ácido nítrico, ácido paratoluenosulfónico, ácido metanosulfónico, ácido etanosulfónico, ácido propanosulfónico, ácido butanosulfónico y alquilsulfato, una sal metálica tal como lactato de aluminio, fluoruro de litio, cloruro potásico, cloruro de cesio, cloruro cálcico, cloruro de hierro y fosfato de aluminio, un óxido metálico tal como heteropoliaácidos, zeolitas naturales/sintéticas, resinas de intercambio catiónico y aniónico, y un compuesto organometálico tal como titanato de tetraalquilo y los polímeros de los mismos. En una realización particular, el catalizador puede usar titanato de tetraalquilo. Preferiblemente, como un catalizador ácido que tiene baja temperatura de activación, puede ser adecuado el ácido paratoluenosulfónico, ácido metanosulfónico, etc.

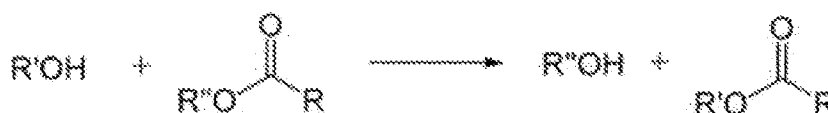
30 La cantidad usada del catalizador puede ser diferente según el tipo del mismo, y por ejemplo, se puede usar un catalizador homogéneo en una cantidad de 0,01 a 5% en peso, de 0,01 a 3% en peso, de 1 a 5% en peso o de 2 a 4% en peso basado en 100% en peso total de reaccionantes, y se puede usar un catalizador heterogéneo en una cantidad de 5 a 200% en peso, de 5 a 100% en peso, de 20 a 200% en peso, o de 20 a 150% en peso basado en la cantidad total de reaccionantes.

En este caso, la temperatura de reacción puede estar dentro de un intervalo de 100 a 280°C, de 100 a 250°C o de 120 a 230°C.

35 En otra realización, la reacción de transesterificación puede ser la reacción de un citrato, y un alcohol que tiene un radical alquilo diferente del radical alquilo del citrato (un alcohol lineal en el caso de un citrato combinado con un grupo alquilo ramificado, y un alcohol ramificado en el caso de un citrato combinado con un grupo alquilo lineal). Aquí, los grupos alquilo del citrato y del alcohol pueden intercambiarse.

40 "Transesterificación" usado en la presente invención significa la reacción de un alcohol y un éster como se muestra en la Reacción 1 más adelante para intercambiar R" del éster con R' del alcohol como se muestra en la Reacción 1 más adelante.

Reacción 1



45 Generalmente, si se lleva a cabo la transesterificación y si hay dos tipos de grupos alquilo, se pueden producir cuatro tipos de composiciones de éster según cuatro casos: un caso donde el alcóxido del alcohol ataca el carbono de tres grupos éster (RCOOR") que están presentes en el compuesto de éster; un caso en donde el alcóxido del alcohol ataca el carbono de dos grupos éster (RCOOR") que están presentes en el compuesto éster; un caso donde el alcóxido del alcohol ataca el carbono de un grupo éster (RCOOR") que está presente en el compuesto éster; y un caso sin reaccionar en donde no se realiza reacción.

50 Sin embargo, en el citrato incluido en la composición plastificante según la presente invención, si se intercambian dos grupos éster o se intercambia un grupo éster según la posición de unión de un grupo éster, se pueden formar tres tipos por cada uno. Por consiguiente, los 8 tipos máximos de compuestos se pueden mezclar en una composición

final. Sin embargo, en la mezcla de isómeros de alcohol hexílico según la presente invención, están presentes dos tipos de grupos alquilo, y los tipos pueden ser más diversos.

5 La relación de la composición de la mezcla preparada mediante la transesterificación puede controlarse según la cantidad de adición del alcohol. La cantidad añadida del alcohol puede ser de 0,1 a 200 partes en peso, particularmente, de 1 a 150 partes en peso, más particularmente, de 5 a 100 partes en peso basado en 100 partes en peso del citrato de triálquilo. Como referencia, la determinación de la relación de componentes en una composición final puede ser la cantidad añadida del alcohol como en la reacción de esterificación directa.

10 Según una realización de la presente invención, la transesterificación se puede realizar a una temperatura de reacción de 120°C a 190°C, preferiblemente, de 135°C a 180°C, más preferiblemente, de 141°C a 179°C durante 10 minutos a 10 horas, preferiblemente, de 30 minutos a 8 horas, más preferiblemente, de 1 a 6 horas. Dentro de los intervalos de temperatura y tiempo, la relación de la composición de una composición plastificante final puede controlarse de manera eficaz. En este caso, el tiempo de reacción se puede calcular a partir de un punto cuando se alcanza la temperatura de reacción después de elevar la temperatura de los reaccionantes.

15 La transesterificación se puede realizar bajo un catalizador ácido o un catalizador metálico, y en este caso, se pueden lograr los efectos de disminuir el tiempo de reacción.

El catalizador ácido puede incluir, por ejemplo, ácido sulfúrico, ácido metanosulfónico o ácido p-toluenosulfónico, y el catalizador metálico puede incluir, por ejemplo, un catalizador organometálico, un catalizador de óxido metálico, un catalizador de sal metálica o el propio metal.

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

25 Además, se puede incluir adicionalmente una etapa de eliminación del alcohol sin reaccionar y los subproductos de reacción por destilación después de la transesterificación. La destilación puede ser, por ejemplo, una destilación de dos etapas mediante la cual el alcohol y los subproductos se separan individualmente usando la diferencia de los puntos de ebullición. En otra realización, la destilación puede ser destilación mixta. En este caso, se pueden lograr efectos de asegurar de manera relativamente estable una composición plastificante basada en éster en una relación de la composición deseada. La destilación de la mezcla significa la destilación del alcohol sin reaccionar y los subproductos simultáneamente.

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

30 La resina puede usar resinas bien conocidas en la técnica. Por ejemplo, se puede usar una mezcla de uno o más seleccionados del grupo que consiste en un polímero de cloruro de vinilo lineal, un polímero de cloruro de vinilo en pasta, un copolímero de etileno y acetato de vinilo, un polímero de etileno, un polímero de propileno, policetona, poliestireno, poliuretano, caucho natural, caucho sintético y elastómero termoplástico, sin limitación.

35 La composición plastificante se incluye en 5 a 150 partes en peso, preferiblemente, 5 a 130 partes en peso, o 10 a 120 partes en peso basado en 100 partes en peso de la resina.

Generalmente, la resina que usa la composición plastificante se puede preparar en un producto de resina por medio de un procesamiento en estado fundido o un procesamiento de plastisol, y una resina por el procesamiento en estado fundido y una resina del procesamiento de plastisol se pueden producir de manera diferente según cada método de polimerización.

40 Por ejemplo, en caso de usar un polímero de cloruro de vinilo en un procesamiento en estado fundido, se preparan, y se usan, partículas de resina en fase sólida que tienen un diámetro de partículas promedio grande mediante polimerización en suspensión, o similares, y el polímero de cloruro de vinilo se denomina un polímero de cloruro de vinilo lineal. En caso de usar un polímero de cloruro de vinilo en un procesamiento de plastisol, se prepara, y se usa, una resina en estado sol como partículas de resina diminutas por polimerización en emulsión, o similar, y este polímero de cloruro de vinilo se denomina una resina de cloruro de vinilo en pasta.

45 En el caso del polímero de cloruro de vinilo lineal, se puede incluir un plastificante en un intervalo de 5 a 80 partes en peso con respecto a 100 partes en peso del polímero, y en el caso del polímero de cloruro de vinilo en pasta, el plastificante se puede incluir en un intervalo de 40 a 120 partes en peso con respecto a 100 partes en peso del polímero.

50 La composición de resina puede incluir además una carga. La carga puede ser de 0 a 300 partes en peso, preferiblemente, de 50 a 200 partes en peso, más preferiblemente, de 100 a 200 partes en peso basado en 100 partes en peso de la resina.

La carga puede usar cargas bien conocidas en la técnica y no está específicamente limitada. Por ejemplo, la carga puede ser una mezcla de uno o más tipos seleccionados de sílice, carbonato de magnesio, carbonato de calcio, antracita, 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 además otros aditivos tales como un estabilizante según sea necesario. Cada uno de los otros aditivos tales como el estabilizante puede ser, por ejemplo, de 0 a 20 partes en peso, preferiblemente, de 1 a 15 partes en peso basado en 100 partes en peso de la resina.

- 5 El estabilizante puede usar, por ejemplo, un estabilizante basado en calcio-zinc (basado en Ca-Zn) tal como un estearato compuesto de calcio-zinc o un estabilizante basado en bario-zinc (basado en Ba-Zn), pero no está específicamente limitado.

10 La composición de resina se puede aplicar tanto a un procesamiento en estado fundido como a un procesamiento de plastisol como se ha descrito anteriormente, y se puede aplicar un procesamiento de calandrado, un procesamiento de extrusión o un procesamiento de inyección al procesamiento en estado fundido, y se puede aplicar un procesamiento de recubrimiento o similar al procesamiento de plastisol.

**Ejemplos**

15 A continuación, se explicarán realizaciones en detalle para explicar particularmente la presente invención. La presente invención puede, sin embargo, realizarse de diferentes formas y no debe interpretarse como limitada a las realizaciones expuestas en el presente documento. Más bien, estas realizaciones se proporcionan de modo que esta descripción sea minuciosa y completa, y transmita completamente el alcance del concepto inventivo a los expertos en la técnica.

**Ejemplo 1**

20 En un reactor equipado con un agitador, un refrigerante y un decantador, se inyectaron 396,4 g de ácido cítrico, 797,2 g de una mezcla de isómeros de alcohol hexílico y 2 g de titanato de tetrabutilo (TnBT), y en una atmósfera de nitrógeno, se llevó a cabo la reacción de esterificación. Después de finalizar la reacción, un catalizador y el producto así obtenido se neutralizaron con una solución acuosa alcalina, y se separaron el alcohol sin reaccionar y el agua para obtener finalmente una composición plastificante.

Aquí, se muestra la composición de alcoholes de la mezcla de isómeros de alcohol hexílico en la Tabla 1 a continuación.

**Ejemplos 2 a 12**

25 Se obtuvieron composiciones plastificantes por el mismo método que en el Ejemplo 1, excepto que se cambió la composición de alcoholes de la mezcla de isómeros de alcohol hexílico como en la Tabla 1 a continuación.

Tabla 1

	1-hexanol	2-metilpentanol	3-metilpentanol	2-etilbutanol	Ciclopentil-metanol
Ejemplo 1	30	15	50	-	5
Ejemplo 2	30	30	30	-	10
Ejemplo 3	10	40	40	-	10
Ejemplo 4	20	30	40	-	10
Ejemplo 5	5	30	50	-	15
Ejemplo 6	2	50	40	-	8
Ejemplo 7	8	60	30	-	2
Ejemplo 8	10	40	50	-	-
Ejemplo 9	30	30	40	-	-
Ejemplo 10	-	40	50	-	10
Ejemplo 11	10	-	80	-	10
Ejemplo 12	30	-	-	70	-

\* Las cantidades de los alcoholes son todas partes en peso.

30 \* Las cantidades de los componentes en la mezcla de isómeros de alcohol hexílico se analizaron mediante medición por cromatografía de gases usando un equipo de cromatografía de gases de Agilent Co. (nombre del producto: Agilent 7890 GC, columna: HP-5, gas portador: helio (caudal de 2,4 ml/min), detector: F.I.D., volumen de inyección: 1 µl, valor inicial: 70°C/4,2 min, valor final: 280°C/7,8 min, velocidad del programa: 15°C/min).

**Ejemplo comparativo 1**

Se usó ftalato de diisononilo (DINP), un producto de LG Chem, como una composición plastificante.

## ES 2 994 430 T3

### Ejemplo comparativo 2

Se usó tereftalato de di(2-etilhexilo) (DEHTP, LGflex GL300), un producto de LG Chem, como una composición plastificante.

### Ejemplo comparativo 3

- 5 Se obtuvo una composición plastificante por el mismo método que en el Ejemplo 1, excepto que se usó n-butanol en lugar de la mezcla de isómeros de alcohol hexílico en el Ejemplo 1.

### Ejemplo comparativo 4

Se obtuvo una composición plastificante por el mismo método que en el Ejemplo 1, excepto que se usó n-pentanol en lugar de la mezcla de isómeros de alcohol hexílico en el Ejemplo 1.

- 10 Ejemplo comparativo 5

Se obtuvo una composición plastificante por el mismo método que en el Ejemplo 1, excepto que se usó 2-metilbutanol en lugar de la mezcla de isómeros de alcohol hexílico en el Ejemplo 1.

### Ejemplo comparativo 6

- 15 Se obtuvo una composición plastificante por el mismo método que en el Ejemplo 1, excepto que se usó n-heptanol en lugar de la mezcla de isómeros de alcohol hexílico en el Ejemplo 1.

### Ejemplo comparativo 7

Se obtuvo una composición plastificante por el mismo método que en el Ejemplo 1, excepto que se usó isoheptanol (2-metilhexanol) en lugar de la mezcla de isómeros de alcohol hexílico en el Ejemplo 1.

### Ejemplo comparativo 8

- 20 Se obtuvo una composición plastificante por el mismo método que en el Ejemplo 1, excepto que se usó 2-etilhexanol en lugar de la mezcla de isómeros de alcohol hexílico en el Ejemplo 1.

### Ejemplo comparativo 9

Se obtuvo una composición plastificante por el mismo método que en el Ejemplo 1, excepto que se usó isononanol en lugar de la mezcla de isómeros de alcohol hexílico en el Ejemplo 1.

- 25 Ejemplo experimental 1: Evaluación del rendimiento de lámina

Usando los plastificantes de los Ejemplos y los Ejemplos comparativos, se fabricaron probetas según la norma ASTM D638 y la prescripción y condiciones de fabricación siguientes.

- (1) Formulación: 100 partes en peso de un polímero de cloruro de vinilo lineal (LS100S), 40 partes en peso de un plastificante y 3 partes en peso de un estabilizante (BZ-153T)
- 30 (2) Mezclado: mezclado a 98°C en 700 rpm
- (3) Fabricación de la probeta: Las láminas 1T y 3T se fabricaron procesando a 160°C durante 4 minutos mediante un laminador de cilindros, y a 180°C durante 2,5 minutos (baja presión) y 2 minutos (alta presión) mediante una prensa
- (4) Ítems de ensayo

- 35 1) Dureza: La dureza Shore (Shore "A" y "D") a 25°C se midió usando una probeta 3T durante 10 segundos usando la norma ASTM D2240. La eficacia de plastificación se evaluó excelente si el valor era pequeño.

- 40 2) Resistencia a la tracción: Mediante un método de la norma ASTM D638, una probeta se estiró a una velocidad de cruceta de 200 mm/min usando un aparato de ensayo de U.T.M. (fabricante: Instron, nombre del modelo: 4466), y se midió un punto en donde la probeta 1T se cortó. La resistencia a la tracción se calculó como sigue.

Resistencia a la tracción (kgf/cm<sup>2</sup>) = valor de carga (kgf)/espesor (cm) x anchura (cm)

3) Medición de la tasa de alargamiento: Mediante un método de la norma ASTM D638, una probeta se estiró a una velocidad de cruceta de 200 mm/min usando un aparato de ensayo de U.T.M., y se midió un punto en donde la probeta 1T se cortó. La tasa de alargamiento se calculó como sigue.

- 45 Tasa de alargamiento (%) = longitud después de alargamiento/longitud inicial x 100

5 4) Medición de pérdida por migración: Según la norma KSM-3156, se obtuvo una probeta con un espesor de 2 mm o más, se unieron placas de vidrio a ambos lados de la probeta y se aplicó una carga de 1 kgf/cm<sup>2</sup>. La probeta se mantuvo en un horno de circulación de aire caliente (80°C) durante 72 horas y después se extrajo y se enfrió a temperatura ambiente durante 4 horas. A continuación, se midieron los pesos de la probeta de la que se retiraron las placas de vidrio unidas a ambos lados de la misma, antes y después de mantener en el horno, y se calculó la pérdida por migración de la siguiente manera.

$$\text{Pérdida por migración (\%)} = \left\{ \frac{\text{peso de la probeta inicial a temperatura ambiente} - \text{peso de la probeta después de permanecer en el horno}}{\text{peso de la probeta inicial a temperatura ambiente}} \right\} \times 100$$

10 El valor derivado de la ecuación anterior se indexó y se mostró basándose en el valor de pérdida por migración de DEHTP del ejemplo comparativo 2, y cuanto menor, mejor.

5) Medición de pérdida de compuestos volátiles: La probeta fabricada se procesó a 80°C durante 72 horas y se midió el peso de la probeta.

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

15 6) Ensayo de tensión (resistencia a la tensión): Una muestra con un espesor de 2 mm en un estado doblado se mantuvo a 23°C durante 168 horas, y se observó el grado de migración (grado de exudación). Los resultados se registraron como valores numéricos, y se mostraron excelentes propiedades si la cantidad estaba más cerca de 0.

7) Medición de la velocidad de absorción

20 La velocidad de absorción se evaluó midiendo el tiempo consumido para mezclar una resina y un compuesto éster hasta estabilizar el par de torsión de un mezclador usando un mezclador planetario (Brabender, P600) en condiciones de 77°C y 60 rpm.

8) Medición de la resistencia a la luz:

25 Mediante un método de la norma ASTM 4329-13, la probeta se puso en QUV (QUV/se, Q-LAB) y se expuso a UV (340 nm) durante un cierto tiempo, y se calculó el cambio de color usando un reflectómetro (Tintometer, LoviBond).

(5) Resultados de la evaluación

Los resultados de la evaluación de los ítems de ensayo se enumeran en la Tabla 2 y la Tabla 3 a continuación.

Tabla 2

	Dureza (Shore A)	Dureza (Shore D)	Resistencia a la tracción (kgf/cm <sup>2</sup> )	Tasa de alargamiento (%)
Ejemplo 1	88,2	42,1	220,9	334,0
Ejemplo 2	88,1	42,0	223,2	331,8
Ejemplo 3	88,1	42,0	224,6	335,4
Ejemplo 4	88,0	42,1	225,0	332,8
Ejemplo 5	87,8	42,0	224,3	337,5
Ejemplo 6	88,2	42,2	221,3	329,8
Ejemplo 7	88,0	42,1	225,3	335,2
Ejemplo 8	88,2	42,3	227,1	332,5
Ejemplo 9	88,0	42,0	228,4	336,1
Ejemplo 10	88,1	42,0	227,3	332,6
Ejemplo 11	87,9	41,8	225,7	332,6
Ejemplo 12	88,0	42,2	218,9	337,8
Ejemplo comparativo 1	91,3	47,1	229,0	319,0
Ejemplo comparativo 2	92,4	47,9	246,3	344,4
Ejemplo comparativo 3	84,6	39,0	205,5	286,4
Ejemplo comparativo 4	86,6	40,7	205,1	298,1

## ES 2 994 430 T3

	Dureza (Shore A)	Dureza (Shore D)	Resistencia a la tracción (kgf/cm <sup>2</sup> )	Tasa de alargamiento (%)
Ejemplo comparativo 5	88,0	42,1	206,0	289,7
Ejemplo comparativo 6	92,3	45,1	227,3	345,6
Ejemplo comparativo 7	92,5	45,4	228,2	341,2
Ejemplo comparativo 8	94,1	48,7	229,5	354,1
Ejemplo comparativo 9	97,2	53,4	237,4	365,0

Tabla 3

	Pérdida por migración (%)	Pérdida de productos volátiles (%)	Migración por tensión	Velocidad de absorción	Resistencia a la luz
Ejemplo 1	0,74	0,58	0	5 min 10 s	0,61
Ejemplo 2	0,66	0,70	0	5 min 05 s	0,52
Ejemplo 3	0,90	0,62	0	5 min 05 s	0,62
Ejemplo 4	0,85	0,66	0	5 min 10 s	0,55
Ejemplo 5	0,74	0,65	0	5 min 00 s	0,60
Ejemplo 6	0,87	0,65	0	5 min 15 s	0,74
Ejemplo 7	0,84	0,68	0	5 min 15 s	0,80
Ejemplo 8	0,90	0,70	0	5 min 20 s	0,92
Ejemplo 9	0,74	0,58	0	4 min 55 s	0,68
Ejemplo 10	0,80	0,61	0	5 min 00 s	0,74
Ejemplo 11	0,68	0,72	0	4 min 50 s	0,88
Ejemplo 12	0,95	0,69	0	5 min 12 s	0,80
Ejemplo comparativo 1	2,44	0,72	0,5	5 min 55 s	1,01
Ejemplo comparativo 2	5,64	0,79	3,0	6 min 58 s	2,84
Ejemplo comparativo 3	0,45	4,51	0	2 min 30 s	0,86
Ejemplo comparativo 4	0,84	2,03	0	3 min 54 s	0,77
Ejemplo comparativo 5	1,20	2,65	0	5 min 28 s	0,99
Ejemplo comparativo 6	2,30	0,57	1,5	6 min 56 s	0,98
Ejemplo comparativo 7	2,54	0,75	2,0	8 min 20 s	1,02
Ejemplo comparativo 8	2,89	0,54	2,5	8 min 16 s	1,00
Ejemplo comparativo 9	3,45	0,56	3,0	9 min 45 s	1,11

5 Con referencia a los resultados de las Tablas 2 y 3, se pudo confirmar que los casos donde se aplicaron los plastificantes de los Ejemplos 1 a 12, principalmente mostraron mejores propiedades físicas y excelente equilibrio entre propiedades físicas, particularmente, excelentes efectos de resistencia a la tracción, pérdida de compuestos volátiles, pérdida por migración y resistencia a la luz que los casos donde se aplicaron los plastificantes de los Ejemplos comparativos 1 a 9. Además, la velocidad de absorción no era demasiado rápida en el espacio de aproximadamente 5 minutos, y no había problemas en la descarga. Con respecto a la velocidad de absorción que no excede los 7 minutos, se pudo confirmar que la procesabilidad también era excelente.

10 Particularmente, en contraste con los Ejemplos comparativos 1 y 2 en donde se aplicaron productos comerciales del

plastificante convencional, se confirmó una gran mejora en vista de la pérdida por migración y pérdida de compuestos volátiles, la velocidad de absorción también mejoró, y también se podía esperar la mejora de la procesabilidad. Particularmente, en contraste con el Ejemplo comparativo 2, que es el producto que no daña el medio ambiente convencional, se pudo confirmar que la resistencia a la tensión y la resistencia a la luz también fueron excelentes.

5 Además, en caso de aplicar un alcohol que tiene un número de carbonos de 4 como en el Ejemplo comparativo 3, la velocidad de absorción era 2 minutos y muy rápida, pero el plastificante se absorbía durante la mezcla en un tiempo corto, y luego se observó el fenómeno de descarga de nuevo, y por lo tanto, se podía esperar una procesabilidad muy inferior. Las propiedades mecánicas y la pérdida de compuestos volátiles se confirmaron a niveles que no satisfacían las condiciones de requisito básicas del consumidor. En los Ejemplos comparativos 4 y 5, se aplicó un alcohol con un  
10 número de carbonos de 5, y como en el caso del número de carbonos de 4, se confirmó que la resistencia a la tracción y la tasa de alargamiento como propiedades mecánicas eran muy pobres, y la pérdida de productos volátiles también era significativamente pobre.

Además, en los Ejemplos comparativos 6 y 7 en los que se aplicó un número de carbonos de 7, se confirmó que la eficacia de plastificación era extremadamente pobre, la migración era inferior, la resistencia a la tensión era inferior y al mismo tiempo la velocidad de absorción era notablemente lenta. Estos fenómenos se confirmaron además inferiores  
15 en el Ejemplo comparativo 8 en el que se aplicó un número de carbonos de 8 y el Ejemplo comparativo 9 en el que se aplicó un número de carbonos de 9.

Mediante esto, se pudo encontrar que si se aplican los plastificantes de los Ejemplos, el equilibrio de todas las propiedades físicas es apropiado, y se puede proporcionar un plastificante a un nivel que cumple el estándar de satisfacción del producto sin degradar ninguna de las propiedades físicas. Sin embargo, en caso de aplicar un  
20 plastificante no incluido en la presente invención, aunque algunas propiedades físicas podrían evaluarse excelentes, están presentes dos o más propiedades físicas extremadamente pobres, no cumpliendo de ese modo el estándar de satisfacción del producto.

**REIVINDICACIONES**

1. Una composición plastificante basada en citrato que comprende una composición basada en citrato que comprende uno o más citratos de la siguiente Fórmula 1, en donde:

5 un grupo alquilo del citrato deriva de una mezcla de isómeros de alcohol hexílico que tiene un grado de ramificación, medido como se describe en la memoria descriptiva, de 2,0 o menos, y

la mezcla de isómeros del alcohol hexílico comprende dos o más seleccionados del grupo que consiste en 1-hexanol, 1-metilpentanol, 2-metilpentanol, 3-metilpentanol, 4-metilpentanol, 1,1-dimetilbutanol, 1,2-dimetilbutanol, 1,3-dimetilbutanol, 2,2-dimetilbutanol, 2,3-dimetilbutanol, 3,3-dimetilbutanol, 1-etilbutanol, 2-etilbutanol, 3-etilbutanol y ciclopentilmetanol:

10

Fórmula 1



en la Fórmula 1,

15 R<sub>1</sub> a R<sub>3</sub> son cada uno independientemente un grupo n-hexilo, un grupo hexilo ramificado o un grupo ciclopentilmetilo, y

R<sub>4</sub> es hidrógeno o un grupo acetilo.

2. La composición plastificante de la reivindicación 1, en donde la mezcla de isómeros de alcohol hexílico tiene el grado de ramificación de 1,5 o menos.

20 3. La composición plastificante de la reivindicación 1, en donde la mezcla de isómeros de alcohol hexílico comprende 1-hexanol, 2-metilpentanol y 3-metilpentanol.

4. La composición plastificante de la reivindicación 1, en donde la mezcla de isómeros de alcohol hexílico comprende 40 partes en peso o más de un alcohol ramificado con respecto a 100 partes en peso de la mezcla de isómeros.

5. La composición plastificante de la reivindicación 1, en donde la mezcla de isómeros de alcohol hexílico comprende de 50 a 95 partes en peso de un alcohol ramificado con respecto a 100 partes en peso de la mezcla de isómeros.

25 6. La composición plastificante de la reivindicación 1, en donde la mezcla de isómeros de alcohol hexílico comprende 40 partes en peso o menos del 1-hexanol con respecto a 100 partes en peso de la mezcla de isómeros.

7. La composición plastificante de la reivindicación 1, en donde la mezcla de isómeros de alcohol hexílico comprende el 1-hexanol, el 2-metilpentanol, el 3-metilpentanol y el ciclopentilmetanol.

30 8. La composición plastificante de la reivindicación 7, en donde la mezcla de isómeros de alcohol hexílico comprende 20 partes en peso o menos del ciclometilpentanol con respecto a 100 partes en peso de la mezcla de isómeros.

9. 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 de la reivindicación 1.

35 10. La composición de resina de la reivindicación 9, en donde la resina es una o más seleccionadas del grupo que consiste en un polímero de cloruro de vinilo lineal, un polímero de cloruro de vinilo en pasta, un copolímero de etileno y acetato de vinilo, un polímero de etileno, un polímero de propileno, policetona, poliestireno, poliuretano, caucho natural y caucho sintético.