

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 837 112**

51 Int. Cl.:

C07C 69/82 (2006.01)

C08K 5/12 (2006.01)

C07C 67/03 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **20.01.2017** **E 17152394 (7)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **18.11.2020** **EP 3351526**

54 Título: **Tereftalato de diisopentilo**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
29.06.2021

73 Titular/es:

EVONIK OPERATIONS GMBH (100.0%)
Rellinghauser Straße 1-11
45128 Essen, DE

72 Inventor/es:

BOECK, FLORIAN;
GRASS, MICHAEL;
WOLDT, BENJAMIN;
HUBER, ANDRÉ;
BLEX, CHRISTINE y
BLUMENTHAL, ULRIKE

74 Agente/Representante:

LEHMANN NOVO, María Isabel

Observaciones:

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

ES 2 837 112 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

Tereftalato de diisopentilo

La presente invención se refiere a tereftalato de diisopentilo, a su producción, mezclas de plastificantes, plastisoles y productos comerciales que comprenden tereftalato de diisopentilo, así como al empleo de tereftalato de diisopentilo como plastificante, así como para la reducción de la viscosidad.

En el sector de plastificantes para polímeros se emplean ésteres de ácido tereftálico como sustitutos o complemento a ésteres de ácido ftálico ya desde hace algunos años. En este caso, el éster de ácido tereftálico más importante comercialmente es tereftalato de dietilhexilo, que también se denomina frecuentemente tereftalato de dioctilo de manera simplificada. En el estado de la técnica se describen igualmente ésteres de ácido tereftálico que contienen restos alcohol con menos o más de 8 átomos de carbono. Los restos alcohol se denominan también restos alquilo (de los ésteres) en el ámbito de este texto.

Los ésteres de ácido tereftálico –entre otras cosas dependiendo del número de carbonos en los restos alcohol de las funciones éster– tienen diferentes propiedades y, por consiguiente, son apropiados en mayor o menor medida para diferentes aplicaciones de plastificantes. De este modo, los ésteres de ácido tereftálico de cadena más corta tienden a gelificar a temperaturas más bajas que sus homólogos de cadena más larga. Una baja temperatura de gelificación de un plastificante representa una propiedad positiva en especial en la elaboración de plastisoles, ya que esta se puede realizar a temperaturas más bajas y además se pueden obtener rendimientos más elevados en la elaboración que en el caso de elaboración de plastisoles que contienen plastificantes con una temperatura de gelificación elevada.

No obstante, simultáneamente, los ésteres de ácido tereftálico con bajo peso molecular y, por consiguiente, número de carbonos reducido en el resto alcohólico, presentan una volatilidad más elevada que sus homólogos más pesados. Una volatilidad elevada de un plastificante es un inconveniente grave, ya que en la salida del plastificante no solo se modifican las propiedades del polímero plastificado y, por consiguiente, se reduce la durabilidad del producto, sino que también se libera plastificante al ambiente.

La liberación de plastificante es problemática, ya que, a modo de ejemplo, en los campos de aplicaciones de espacios interiores, productos medicinales, juguetes, cables, y en el sector del automóvil, para la comercialización de los productos se deben cumplir normas que regulan la cantidad máxima de compuestos orgánicos que salen de un producto, para garantizar la seguridad necesaria para consumidor y medio ambiente. De este modo, por ejemplo el Comité para la Valoración Sanitaria de Productos de Construcción (AgBB), en conformidad con la Regulación de Productos de Construcción aprobada por el Parlamento Europeo (Nº 305/2011), regula la prevención y limitación de contaminantes en espacios interiores. Por consiguiente, los productos de construcción y, por lo tanto, también productos que contienen plastificante, son apropiados para el empleo en espacios interiores de edificios desde el punto de vista sanitario si no sobrepasan determinados valores límites para VOC (compuestos orgánicos volátiles) y SVOC (compuestos orgánicos poco volátiles) emitidos en un procedimiento de medición normalizado. En ajuste a la norma DIN ISO 16000-6 se clasifican como SVOC aquellos compuestos orgánicos que, en una columna apolar, se sitúan en el intervalo de retención mayor que parafina n-C16 hasta parafina n-C22 (AgBB – esquema de valoración para VOC a partir de productos de construcción, stand 2015). Productos que presentan emisiones más elevadas que las permitidas se pueden emplear solo si medidas adicionales, como por ejemplo la aplicación de una capa de bloqueo de emisión de barniz, impiden superar la cantidad de emisión permitida como máximo. No obstante, la necesidad de tales medidas adicionales reduce los espacios libres en la confección de plastificantes en productos, y por consiguiente encarece la respectiva aplicación de plastificantes que se deben clasificar como VOC o SVOC. Además, mediante la necesidad de tales capas protectoras adicionales se pueden dar otras dificultades, como por ejemplo una propensión elevada de un producto que contiene SVOC protegido mediante un barniz para arañazos y desprendimientos.

La patente EP 1 808 457 B1 da a conocer que los ésteres de ácido tereftálico con 4 a 5 átomos de carbono en la cadena de carbono más larga del resto alcohólico son convenientemente apropiados como plastificantes rápidamente gelificantes. No obstante, los tereftalatos de dibutilo se deben clasificar como SVOC y, por consiguiente, su empleo está vinculado a los inconvenientes descritos anteriormente. Además, algunas propiedades de tereftalatos de dibutilo relevantes para la aplicación dependen en medida significativa de la distribución de isómeros de los restos butilo, y la viscosidad de pastas que contienen tereftalato de dibutilo aumenta en gran medida durante el almacenamiento. Ambas propiedades influyen negativamente en la aplicación.

La solicitud WO 2010/071717 A1 describe diésteres de ácido tereftálico de alcoholes C₅-C₇ y se centra claramente en tereftalato de diheptilo. No obstante, en comparación con tereftalato de dipentilo, tereftalato de diheptilo gelifica a temperaturas claramente más elevadas y, por lo tanto, es menos convenientemente apropiado que tereftalato de dipentilo como gelificador rápido.

- Las propiedades relevantes para la aplicación de plastificantes son dependientes no solo del número de carbonos en los restos alcohol de las funciones éster, sino también del grado de ramificación de estos restos alcohol. De este modo, el libro especializado *Plasticisers, Principles and Practice*, Alan S. Wilson, The Institute of Materials 1995, explica por medio de los ftalatos que los plastificantes presentan propiedades especialmente ventajosas, en especial una baja viscosidad y una menor viscosidad de plastisol, si los restos alcohol de las funciones éster presentan en promedio un bajo grado de ramificación. En coincidencia con esto, el documento EP 1 808 457 B1 expone ésteres de ácido tereftálico como ventajosos si sus restos alquilo son restos pentilo lineales en su parte predominante. El especialista transfiere estos conocimientos sobre distribuciones de isómeros ventajosas de ftalatos y tereftalatos a otros plastificantes, que contienen igualmente funciones éster.
- Como consecuencia de ello, la demanda de alcoholes lineales para la producción de plastificantes es grande. No obstante, ya que su proporción en los productos de hidroformilación es controlable solo en límites, el precio de productos de hidroformilación que contienen una proporción elevada de alcoholes lineales es generalmente elevado, mientras que se buscan simultáneamente posibilidades de comercialización para productos de hidroformilación ramificados, es decir, para alcoholes plastificantes ramificados.
- La viscosidad de plastificantes reducida, ya considerada ventajosa, y la baja viscosidad de plastisol de los plastisoles producidos por los plastificantes son de gran significado técnico en la aplicación, ya que, con bombas habituales, se pueden bombear de manera segura líquidos únicamente hasta una viscosidad de aproximadamente 1000 Pa.s. Si un plastificante o un plastisol presenta una viscosidad por encima de este límite, un transporte es posible únicamente con ayuda de bombas especiales costosas o a temperatura elevada, que reduce la viscosidad del medio a bombear.
- La presente invención tomaba como base la tarea de superar algunos, preferentemente todos los inconvenientes del estado de la técnica citados anteriormente.
- Preferentemente se debía poner a disposición un plastificante que no correspondiera a las definiciones de los compuestos reglamentados según normas alemanas o internacionales para garantizar espacios libres lo más grandes posible en la formulación. En este caso se debía poner a disposición preferentemente un plastificante a base de ésteres de ácido tereftálico.
- El plastificante debía ser interesante desde el punto de vista económico, es decir, posibilitar un elevado aprovechamiento de materias primas, y simultáneamente ser elaborable con gasto en instalaciones lo menor posible.
- La tarea se soluciona mediante un tereftalato de diisopentilo (DTP), cuyos restos pentilo son restos *n*-pentilo en más de 25 % en moles y simultáneamente en menos de 60 % en moles, siendo restos 2-metilbutilo al menos 60 % en moles de los restos pentilo ramificados isoméricos unidos en el tereftalato de diisopentilo.
- En otras palabras, las ventajas se obtienen mediante una mezcla de tereftalatos de dipentilo con restos pentilo isoméricos ramificados y no ramificados, en la que los restos pentilo son restos pentilo lineales (restos *n*-pentilo) en más de 25 % en moles y simultáneamente en menos de 60 % en moles. En lo sucesivo, esta mezcla se denomina tereftalato de diisopentilo según la invención, mezcla de (pentil-)ésteres según la invención o también DPT de manera abreviada.
- En el ámbito de este texto, frecuentemente se habla de restos alquilo de manera simplificada si se discuten los restos de ésteres procedentes del alcohol. De este modo, el resto de una función éster procedente de un pentanol se denomina resto pentilo de manera simplificada.
- Sorprendentemente se descubrió que los plastisoles que contienen DPT según la invención presentan una baja viscosidad de plastisol, que aumenta además con el tiempo solo en cierta medida. Por consiguiente, son especialmente estables al almacenamiento platsoles que contienen DPT según la invención. Se descubrió que ambas propiedades –la baja viscosidad de plastisol, así como la buena estabilidad al almacenamiento– son extraordinariamente ventajosas por una parte dentro del intervalo de composición de isómeros de DPT reivindicado, y por otra parte varían sorprendentemente poco dentro de este intervalo y, por consiguiente, son casi independientes de la distribución de isómeros. Se considera lo mismo para la temperatura de gelificación de los plastisoles. Por consiguiente, el DPT según la invención presenta propiedades siempre ventajosas, predecibles de manera fiable para el especialista familiarizado con su aplicación, también en el caso de variación de la distribución de isómeros, e incluso con desconocimiento simultáneo de la misma.
- Por lo demás se descubrió que el propio DPT según la invención presenta igualmente una baja viscosidad y su viscosidad aumenta de manera significativa primero a temperaturas sorprendentemente bajas. Esto posibilita la elaboración de DPT según la invención con poco gasto en instalaciones, ya que el DPT se puede transportar por

medio de bombas normales ya a temperaturas bajas u oscilantes, y sin que se requieran tuberías calentadas y tanques o bombas especiales para garantizar la aptitud para bombeo del DPT.

5 Por consiguiente, de modo sorprendente, teniendo en cuenta la supuesta superioridad de restos alquilo lineales en plastificantes mostrada en la literatura, DPT, que presenta una proporción elevada de restos pentilo ramificados según la invención, es empleable de manera ventajosa. Esto posibilita la utilización ventajosa desde el punto de vista económico y ecológico de productos de hidroformilación que contienen una proporción elevada de pentanoles ramificados.

10 La mezcla según la invención de tereftalatos de dipentilo con restos pentilo isoméricos ramificados y no ramificados, en la que menos de 60 % en moles de los restos pentilo son restos pentilo lineales (restos *n*-pentilo), no se debe clasificar como VOC ni como SVOC según el test habitual descrito anteriormente, ya que ninguno de los componentes de mezcla contenidos se sitúa en el intervalo de retención menor o igual a parafina *n*-C22. Por consiguiente –en contrapartida al empleo de mezclas de tereftalatos de dibutilo isoméricos– su empleo no está reglamentado por normas alemanas o internacionales.

15 En un tereftalato de diisopentilo preferente, más de 27,5 % en moles, y en especial más de 30 % en moles o más de 35 % en moles de los restos pentilo en la mezcla de ésteres son restos *n*-pentilo.

20 Es ventajoso que los restos pentilo ramificados isoméricos en la mezcla de ésteres presenten una gran proporción de restos 2-metilbutilo. En una forma de realización preferente, al menos 70 % en moles, de modo más preferente al menos 80 % en moles, de modo especialmente preferente al menos 90 % en moles, y en especial al menos 95 % en moles de restos pentilo ramificados isoméricos unidos en la mezcla de ésteres son restos 2-metilbutilo. El DPT según la invención contiene preferentemente hasta 85 % en moles, y en especial hasta 75 % en moles de restos 2-metilbutilo, referido a todos los restos pentilo contenidos.

25 En una forma de realización especialmente preferente, el DPT según la invención está constituido en al menos 75 % en moles, de modo más preferente en al menos 90 % en moles, y en especial en al menos 95 % en moles por ésteres que contienen –de modo preferente exclusivamente– restos 2-metilbutilo y/o pentilo lineales, situándose la proporción molar de restos 2-metilbutilo respecto a restos pentilo lineales dentro de esta mezcla d ésteres preferentemente en el intervalo de 95:5 a 40:60, en especial en el intervalo de 70:30 a 40:60.

30 Se obtiene una viscosidad especialmente reducida en el plastisol si los restos pentilo ramificados isoméricos en la mezcla de ésteres están constituidos por restos 3-metilbutilo en una proporción significativa a elevada. En tal caso, al menos 10 % en moles, preferentemente al menos 20 % en moles, de modo preferente al menos 30 % en moles, de modo más preferente al menos 40 % en moles, preferentemente al menos 50 % en moles, de modo preferente al menos 60 % en moles, de modo más preferente al menos 70 % en moles, de modo especialmente preferente al menos 80 % en moles y en especial al menos 90 % en moles de los restos pentilo ramificados isoméricos en la mezcla de ésteres son restos 3-metilbutilo. Por lo demás, puede ser ventajoso que el DPT según la invención esté constituido en al menos 75 % en moles, y en especial en al menos 90 % en moles por ésteres que –de modo preferente exclusivamente– contienen restos 3-metilbutilo y/o pentilo lineales, y en este caso la proporción molar de restos 3-metilbutilo respecto a restos pentilo lineales se sitúa en el intervalo de 95:5 a 40:60, en especial en el intervalo de 70:30 a 40:60.

40 Como ya se ha descrito, el DPT según la invención presenta una viscosidad reducida incluso a bajas temperaturas y, por consiguiente, es bombeable sin problema y sin gasto adicional a través de un amplio intervalo de temperaturas. El DPT preferente presenta una viscosidad menor que 1000 Pa·s, preferentemente menor que 500 Pa·s a temperaturas por encima de 10°C. La viscosidad se sitúa ventajosamente a temperaturas por encima de 5°C, preferentemente a temperaturas por encima de 0°C, y en especial a temperaturas por encima de -5°C en el caso de valores menores que 1000 Pa·s. La viscosidad se determina preferentemente con un reómetro por medio de sistema placa-placa oscilante, preferentemente con una anchura de ranura de medición de 0,5 mm. De modo especialmente preferente, la viscosidad se mide como se describe en la parte experimental, Ejemplo 9.

50 Sorprendentemente se descubrió que las mezclas según la invención de tereftalatos de dipentilo isoméricos (DPT según la invención) presentan en parte predominante, ciertamente según medición por DSC (calorimetría diferencial dinámica), puntos de fusión en el intervalo por debajo de -10°C (inicio), aunque a estas y a temperaturas aún más bajas presentan una viscosidad suficientemente reducida para ser aún transportables con bombas normales. Se descubrió que el DPT según la invención, que presenta un factor de Boeck menor que 100, preferentemente menor que 90, de modo más preferente menor que 70, de modo especialmente preferente menor que 50 y en especial menor que 30, o incluso menor que 10, también es bombeable a bajas temperaturas con poco gasto técnico y energético. La determinación del factor de Boeck se explica en la parte experimental. El factor de Boeck del DPT según la invención se sitúa preferentemente en valores menores que 100, preferentemente menores que 90, de modo preferente menores que 50, en especial menores que 10.

El efecto de la viscosidad reducida incluso a bajas temperaturas se presenta preferentemente también en mezcla del DPT según la invención con uno o varios plastificantes, en especial en mezcla con al menos un plastificante primario. Por consiguiente, otro objeto de la presente invención es una mezcla que comprende DPT según la invención y al menos un plastificante adicional.

- 5 Como plastificantes adicionales entran en consideración benzoatos de alquilo, adipatos de dialquilo, ésteres de glicerina, trialquiléteres de ácido cítrico, trialquilésteres de ácido cítrico acilados, trimelitatos de trialquilo, dibenzoatos de glicol, otros tereftalatos de dialquilo, ésteres de ácido furanodicarboxílico, dialcanoilésteres de dianhidrohexitoles (por ejemplo isosorbita) y dialquilésteres de ácido 1,2-, 1,3- o 1,4-ciclohexanodicarboxílico. En una forma de realización especialmente preferente, la mezcla de plastificantes contiene menos de 5 % en masa y en especial menos de 0,5 % en masa de compuestos que contienen ftalato. En otra forma de realización preferente, el plastificante adicional no es tereftalato de diheptilo.

La proporción cuantitativa de DPT según la invención respecto a plastificante adicional se sitúa preferentemente en 80:20 a 3:97, preferentemente en 60:40 a 10:90, de modo especialmente preferente en 50:50 a 20:80 y en especial en 40:60 a 25:75.

- 15 Una combinación preferente es DPT según la invención en mezcla con uno o varios ésteres de ácido ciclohexanodicarboxílico, en especial con los 1,2-, 1,3- o 1,4-ésteres, cuyos restos alquilo o alcohol de las funciones éster contienen 8 a 10 átomos de carbono. De modo especialmente preferente, el DPT según la invención se emplea en mezcla con diisononiléster de ácido ciclohexano-1,2-dicarboxílico o diisononiléster de ácido ciclohexano-1,4-dicarboxílico.
- 20 También son convenientes combinaciones de DPT según la invención con tereftalatos que contienen 8 a 10 átomos de carbono en el resto alquilo o alcohol de la función éster, en especial con tereftalato de diisononilo o tereftalato de dietilhexilo. Son igualmente ventajosas combinaciones de DPT con furanoatos, cuyos grupos alquilo de las funciones éster comprenden 8 a 10 átomos de carbono, combinaciones de DPT con ésteres de ácido alquilsulfónico de fenol o poliolésteres, como por ejemplo tetravalerato de pentaeritrita.
- 25 En una forma de realización se combina DPT según la invención con C₈-C₁₀-ftalatos, en especial C₉- o C₁₀-ftalatos. En este caso son especialmente preferentes combinaciones de DPT según la invención con DINP (ftalato de diisononilo), DIDP (ftalato de diisododecilo) y/o DPHP (ftalato de dipropilheptilo). Estas mezclas de plastificantes contienen menos de 5 % en masa y en especial menos de 0,5 % en masa de otros compuestos que contienen ftalato.
- 30 Otro objeto de la presente invención es un plastisol que comprende tereftalato de diisopentilo según la invención. Este plastisol presenta las ventajas ya descritas anteriormente, en especial una baja viscosidad de plastisol y una buena almacenabilidad.

- El plastisol contiene preferentemente un polímero o varios polímeros. Los polímeros apropiados se seleccionan preferentemente a partir del grupo que está formado por cloruro de polivinilo (PVC), homo- o copolímeros a base de etileno, propileno, butadieno, acetato de vinilo, acrilato de glicidilo, metacrilato de glicidilo, acrilato de etilo, acrilato de butilo o metacrilato con restos alcoxi de alcoholes ramificados o no ramificados con hasta diez átomos de carbono, acrilonitrilo u olefinas cíclicas, cloruro de polivinilideno (PVDC), poliacrilatos, en especial metacrilato de polimetilo (PMMA), metacrilato de polialquilo (PAMA), poliureas, polímeros sililados, polímeros fluorados, en especial fluoruro de polivinilideno (PVDF), politetrafluoretileno (PTFE), acetato de polivinilo (PVAc), alcohol polivinílico (PVA), polivinilacetales, en especial polivinilbutiral (PVB), polímeros de poliestireno, en especial poliestireno (PS), poliestireno expandible (EPS), acrilato de acrilonitrilo-estireno (ASA), estireno-acrilonitrilo (SAN), acrilonitrilo-butadieno-estireno (ABS), copolímero de estireno-anhídrido de ácido maleico (SMA), copolímero de estireno-ácido metacrílico, poliolefinas, en especial polietileno (PE) o polipropileno (PP), poliolefinas termoplásticas (TPO), polietileno-acetato de vinilo (EVA), policarbonatos, tereftalato de polietileno (PET), tereftalato de polibutileno (PBT), polioximetileno (POM), poliamida (PA), polietilenglicol (PEG), poliuretano (PU), poliuretano termoplástico (TPU), polisulfuros (PSu), biopolímeros, en especial ácido poliláctico (PLA), polihidroxibutiral (PHB), ácido polihidroxivalérico (PHV), poliéster, almidón, celulosa y derivados de celulosa, en especial nitrocelulosa (NC), etilcelulosa (EC), acetato de celulosa (CA), acetato/butirato de celulosa (CAB), goma y silicona.

- 50 Son polímeros preferentes cloruro de polivinilo, copolímeros de cloruro de vinilo con acetato de vinilo o con acrilato de butilo, metacrilato de polialquilo (PAMA), polivinilbutiral (PVB), poliuretano, polisulfuros ácido poliláctico (PLA), polihidroxibutiral (PHB) y nitrocelulosa. Es especialmente preferente PVC. Son muy especialmente preferentes PVC en emulsión o microsuspensión.

- De modo preferente, la cantidad de DPT según la invención en el plastisol asciende a 5 hasta 120 partes másicas, preferentemente 10 a 100 partes másicas, de modo especialmente preferente 15 a 90 partes másicas, y de modo muy especialmente preferente 20 a 80 partes másicas por 100 partes másicas de polímero.

En una forma de realización, el plastisol se elabora para dar una espuma.

En este caso es preferente que el plastisol contenga un espumante. Este espumante puede ser un compuesto de forma burbujas de gas, que se emplea opcionalmente junto con un denominado “kicker”. Se describen como tales kicker en general compuestos que contienen metal que catalizan la descomposición térmica de componentes que forman burbujas de gas y conducen a que el espumante reaccione bajo desprendimiento de gas y el plastisol se espume. Los espumantes se denominan también agentes propulsores. En principio, el plastisol se puede espumar químicamente (es decir, por medio de agentes propulsores) o mecánicamente (es decir, mediante incorporación de gases, preferentemente de aire). Como componente que forma burbujas de gas (agente propulsor) se emplea preferentemente un compuesto que se descompone en componentes gaseosos bajo influencia de calor y provoca de este modo un hinchamiento del plastisol.

Los agentes propulsores para el espumado, apropiados para la producción de espumas poliméricas, incluyen todos los tipos de agentes propulsores conocidos, agentes propulsores físicos y/o químicos incluyendo agentes propulsores inorgánicos y agentes propulsores orgánicos.

Son ejemplos de agentes propulsores químicos azodicarbonamida, azodiisobutironitrilo, bencenosulfonilhidrazida, 4,4-oxibencenosulfonilsemicarbazida, 4,4-oxibis(bencenosulfonilhidrazida), difenilsulfon-3,3-disulfonilhidrazida, p-toluenosulfonilsemicarbazida, N,N-dimetil-N,N-dinitrosotereftalamida y trihidrazintriazina, N=N-dinitrosopentametilentetramina, dinitrosotrimetiltriaina, hidrogenocarbonato sódico, bicarbonato sódico, mezclas de bicarbonato sódico y ácido cítrico, carbonato amónico, bicarbonato amónico, bicarbonato potásico, diazoaminobenceno, diazoaminotolueno, hidrazodicarbonamida, diazoisobutironitrilo, azodicarboxilato de bario y 5-hidroxitetrazol. De modo especialmente preferente, en el caso de al menos uno de los agentes propulsores empleados se trata de azodicarbonamida, que libera componentes gaseosos, como N₂, CO₂ y CO, en la reacción. La temperatura de descomposición del agente propulsor se puede reducir mediante el kicker.

Las composiciones espumadas mecánicamente se denominan también “espuma de impacto”.

Alternativamente a la elaboración de plastisol para dar una espuma, este también se puede elaborar posteriormente sin espumar (es decir, compacto), por ejemplo para dar una lámina o un revestimiento. Es preferente la elaboración de uno o varios plastisoles diferentes para dar sistemas multicapa, en los que se produjeron una o varias capas a partir de plastisol espumado y una o varias capas a partir de plastisol no espumado. Son igualmente concebibles sistemas multicapa que se produjeron exclusivamente a partir de plastisol espumado, o de manera alternativa exclusivamente a partir de plastisol no espumado. En este caso puede ser preferente que solo una de las capas contenga DPT según la invención, o que dos o más capas de un sistema correspondientemente multicapa contengan DPT según la invención –opcionalmente en mezcla con uno o varios compuestos plastificantes diferentes–. Son ejemplos de sistemas multicapa cuero sintético o revestimientos para suelos CV (CV = cushion vinyl). Por lo demás, los plastisoles se pueden elaborar para dar guantes, para dar juguetes, como por ejemplo cabezas de muñecas (a través de procedimientos de rotación), o también para dar protección de bajos (mediante aplicaciones de plastisol sobre el lado inferior de automóviles).

Independientemente del tipo de elaboración posterior, el plastisol puede contener aditivos, que se seleccionan en especial a partir del grupo constituido por materiales de relleno/agentes de refuerzo, pigmentos, agentes de mateado, termoestabilizadores, coestabilizadores con acción plastificante, antioxidantes, estabilizadores UV, coestabilizadores, disolventes, reguladores de viscosidad, estabilizadores de espumado, agentes ignífugos, agentes adhesivos y adyuvantes de elaboración y proceso (como por ejemplo agentes deslizantes).

Como ya se ha descrito, para reducir la viscosidad dentro de mezclas de plastificantes y plastisoles es especialmente apropiado DPT según la invención. Además, las mezclas que contienen DPT, incluyendo los plastisoles resultantes, se distinguen por una estabilidad al almacenamiento mejorada. Por consiguiente, otro objeto de la presente invención es el empleo de DPT según la invención para la reducción de la viscosidad y/o para la mejora de la estabilidad al almacenamiento de mezclas de plastificantes o plastisoles.

La viscosidad reducida del DPT según la invención también a bajas temperaturas (a modo de ejemplo a -40°C) es ventajosa especialmente en aquellas regiones en las que, debido al clima, fuera de edificios y, por lo tanto, también en instalaciones industriales no calentadas, predominan temperaturas en las que muchas sustancias de empleo son altamente viscosas o incluso sólidas. Por consiguiente, es objeto de la presente invención el empleo de DPT según la invención en la producción de plastisoles a temperaturas ambiente que no se sitúan de manera segura por encima de 20°C. En formas de realización preferentes, el DPT según la invención se emplea en la producción de plastisoles a temperaturas ambiente que no se sitúan de manera segura por encima de 15°C, 10°C, 5°C, 0°C, -5°C, o incluso que no se sitúan de manera segura por encima de -10°C. En el ámbito de la presente invención, una temperatura no se sitúa de manera segura por encima de un cierto valor si la temperatura sobrepasa el valor indicado solo 1 vez en un mes, o también solo 1 vez en el intervalo de un año. Por consiguiente, una temperatura se sitúa entonces de manera segura por encima de un valor determinado si la temperatura es siempre más elevada que el valor indicado.

El empleo del DPT según la invención posibilita el ahorro de sistemas de calefacción y aislamiento costosos, así como la supresión del empleo de bombas especiales para medios altamente viscosos, ya que el DPT según la invención, así como las mezclas de plastificantes producidas a partir de este, también son bombeables a bajas temperaturas debido a su baja viscosidad.

- 5 El DPT según la invención, una mezcla de plastificantes que comprende este DPT o un plastisol que comprende el DPT según la invención se elabora posteriormente de modo preferente para dar masas de protección de bajos para automóviles, papeles pintados, revestimientos de tejidos, cuero sintético o revestimientos para suelos, en especial revestimientos para suelos elásticos. Es objeto de la presente invención un producto, en especial una protección para bajos, un papel pintado, un revestimiento de tejidos o un revestimiento para suelos que contiene
- 10 DPT según la invención. El producto también puede contener alternativamente una mezcla de DPT según la invención y al menos otro plastificante, o un plastisol que comprende DPT según la invención.

- Independientemente de que se haya producido a partir de un plastisol, el producto puede contener un polímero o varios polímeros. Los polímeros apropiados se seleccionan preferentemente a partir del grupo que está formado por (PVC), homo- o copolímeros a base de etileno, propileno, butadieno, acetato de vinilo, acrilato de glicidilo, metacrilato de glicidilo, acrilato de etilo, acrilato de butilo o metacrilato con restos alcoxi de alcoholes ramificados o no ramificados con hasta diez átomos de carbono, acrilonitrilo u olefinas cíclicas, cloruro de polivinilideno (PVDC), poliácridatos, en especial metacrilato de polimetilo (PMMA), metacrilato de polialquilo (PAMA), poliureas, polímeros sililados, polímeros fluorados, en especial fluoruro de polivinilideno (PVDF), politetrafluoretileno (PTFE), acetato de polivinilo (PVAc), alcohol polivinílico (PVA), polivinilacetales, en especial polivinilbutiral (PVB), polímeros de poliestireno, en especial poliestireno (PS), poliestireno expandible (EPS), acrilato de acrilonitrilo-estireno (ASA), estireno-acrilonitrilo (SAN), acrilonitrilo-butadieno-estireno (ABS), copolímero de estireno-anhídrido de ácido maleico (SMA), copolímero de estireno-ácido metacrílico, poliolefinas, en especial polietileno (PE) o polipropileno (PP), poliolefinas termoplásticas (TPO), polietileno-acetato de vinilo (EVA), policarbonatos, tereftalato de polietileno (PET), tereftalato de polibutileno (PBT), polioximetileno (POM), poliamida (PA), polietilenglicol (PEG), poliuretano (PU), poliuretano termoplástico (TPU), polisulfuros (PSu), biopolímeros, en especial ácido poliláctico (PLA), polihidroxibutiral (PHB), ácido polihidroxiacético (PHA), poliéster, almidón, celulosa y derivados de celulosa, en especial nitrocelulosa (NC), etilcelulosa (EC), acetato de celulosa (CA), acetato/butirato de celulosa (CAB), goma y silicona.
- 15
- 20
- 25

- Son polímeros preferentes cloruro de polivinilo, copolímeros de cloruro de vinilo con acetato de vinilo o con acrilato de butilo, metacrilato de polialquilo (PAMA), polivinilbutiral (PVB), poliuretano, polisulfuros ácido poliláctico (PLA), polihidroxibutiral (PHB) y nitrocelulosa. Es especialmente preferente PVC. Son muy especialmente preferentes PVC en emulsión o microsuspensión.
- 30

Otro objeto de la presente invención es el empleo de DPT según la invención como plastificante en composiciones de material sintético, en especial en composiciones de material sintético que contienen PVC.

- El DPT según la invención se emplea preferentemente como plastificante en pegamentos, masas de sellado, masas de revestimiento, barnices, pinturas, plastisoles, espumas, cuero sintético, revestimientos para suelos (por ejemplo capa cubriente), planchas para tejados, protección de bajos, revestimientos de tejidos, cables, aislamientos de cables, tubos flexibles, artículos de extrusión, láminas, en el sector de interiores del automóvil, en papeles pintados, tintas, juguetes, láminas de contacto, envases de productos alimenticios o artículos médicos, a modo de ejemplo en tubos flexibles o bolsas de sangre.
- 35

- El DPT según la invención se emplea preferentemente como gelificador rápido que posibilita producir y elaborar posteriormente plastisoles a temperaturas de elaboración especialmente reducidas y, por consiguiente, convenientes.
- 40

Respecto a 100 partes másicas de polímero, los agentes preferentes contienen 5 a 200, preferentemente de 10 a 150 partes másicas de plastificante.

- Además es objeto de la presente invención un procedimiento para la producción de DPT según la invención mediante esterificación de ácido tereftálico o transesterificación de un éster de ácido tereftálico con una mezcla de pentanoles isoméricos.
- 45

- En el procedimiento según la invención se emplean preferentemente menos de 15 % en peso, de modo preferente menos de 10 % en peso, de modo más preferente menos de 5 % en peso, y en especial menos de 2 % en peso, o menos de 1 % en peso de alcoholes, que contienen más o menos de 5 átomos de carbono, es decir, que no son pentanoles. En este caso, el dato en % en peso está referido a la suma de todos los alcoholes empleados en el procedimiento.
- 50

La mezcla de pentanoles empleada en el procedimiento según la invención contiene preferentemente menos de 60 % en moles de *n*-pentanol. El contenido mínimo en *n*-pentanol en la mezcla de pentanol isomérico se sitúa preferentemente en al menos 2 % en moles, preferentemente en al menos 10 % en moles, de modo más preferente

en más de 20 % en moles, preferentemente en más de 22,5 % en moles, o incluso en más de 25 % en moles, de modo más preferente en más de 27,5 % en moles, 30 % en moles, o incluso en más de 35 % en moles.

- 5 Las proporciones cuantitativas preferentes y las fracciones de *n*-pentanol, 2-metilbutanol y 3-metilbutanol en la mezcla de pentanoles isoméricos empleada según la invención corresponde a las proporciones cuantitativas y a las fracciones que se describieron ya en la preparación para los restos alquilo del DPT según la invención. Para evitar repeticiones remítase a los pasajes de texto previos.

Si las mezclas según la invención se produjeron mediante transesterificación, preferentemente se transesterifica/n uno o varios ésteres de ácido tereftálico, en el/los que los restos alquilo de las funciones éster comprenden respectivamente al menos 4 átomos de carbono, con una mezcla de pentanoles isoméricos.

- 10 Preferentemente se transesterifica dimetiléster de ácido tereftálico o dietiléster de ácido tereftálico, en especial dimetiléster de ácido tereftálico, para dar las mezclas de tereftalatos de dipentilo isoméricas según la invención.

- 15 La esterificación, o bien la transesterificación, se realiza preferentemente en presencia de un catalizador o varios catalizadores, a modo de ejemplo bajo empleo de ácidos o bases de Brönstedt o Lewis como catalizador. Han demostrado ser catalizadores especialmente apropiados ácido sulfúrico, ácido metanosulfónico, ácido *p*-toluenosulfónico y compuestos metálicos. Son ejemplos de catalizadores especialmente preferentes polvo de estaño, óxido de estaño (II), oxalato de estaño (II), catalizadores de titanio, como ortotitanato de tetraisopropilo, ortotitanato de tetrabutilo u ortotitanato de tetrapentilo, así como ésteres de zirconio, como zirconato de tetrabutilo o zirconato de tetrapentilo. Son ejemplos de catalizadores básicos especialmente preferentes alcoholatos como metanolato sódico y metanolato potásico.

- 20 Para desplazar el equilibrio que se forma en la reacción en favor de la mezcla según la invención puede ser ventajoso destilar el agua producida en la esterificación, o bien el alcohol producido en la transesterificación, a partir de la mezcla de reacción. Preferentemente se destila un azeótropo de agua y alcohol. Debido a una posible formación de espuma, en este caso se puede trabajar con una columna.

- 25 Además puede ser ventajoso emplear la mezcla de pentanoles isoméricos en total en exceso. Preferentemente, la mezcla de pentanoles isoméricos se emplea en un exceso de 5 a 50 % en moles, en especial 9 a 30 % en moles de la cantidad molar necesaria para la formación de la mezcla de tereftalatos de dipentilo según la invención. Preferentemente, el alcohol excedente que queda una vez concluida la reacción se reutiliza para una esterificación o transesterificación posterior, u otra reacción química. A tal efecto, el alcohol excedente se puede elaborar para el aumento de su pureza. A modo de ejemplo es posible condensar al menos parcialmente un azeótropo de alcohol-agua destilado, separar el condensado en una fase acuosa y una fase orgánica, separar productos secundarios no deseados –como por ejemplo olefinas formadas mediante eliminación de agua a partir del alcohol– antes de que la fase orgánica purificada se devuelva de nuevo al sistema de reacción o se emplee para otra reacción o con otro fin.

- 35 Además es posible tratar la mezcla de reacción de la esterificación, o bien de la transesterificación, con vapor de alcohol sobrecalentado. De este modo se puede ahorrar una parte de la entrada de energía por otros medios, así como obtener un buen entremezclado del medio de reacción.

- 40 Otras posibilidades de ahorro de energía consisten en alimentar la mezcla de pentanoles isoméricos con una temperatura por encima de la temperatura ambiente, a modo de ejemplo con 40°C o 60°C, en el sistema de reacción. También se puede emplear dimetiléster de ácido tereftálico con temperatura elevada, preferentemente como fusión, en el procedimiento según la invención. Además de la ventaja de la entrada de energía, este modo de proceder posibilita además un mejor entremezclado del medio de reacción y una reacción de desarrollo rápido.

- 45 Una vez concluida la esterificación o la transesterificación se elabora la mezcla de reacción respectiva del modo habitual. A modo de ejemplo es posible tratar el éster bruto con una base acuosa a una presión elevada, que presenta al menos la misma magnitud que la presión de vapor de agua a la temperatura predominante. Este control de procedimiento posibilita obtener mezclas de reacción convenientemente filtrables.

Ejemplos:

Ejemplos 1-8: producción de mezclas de ésteres

- 50 En un aparato que comprende matraz de reacción con agitador, termómetro, columna de anillos Raschig de 20 cm superpuesta con cabeza de destilación y matraz colector, así como tubo de inmersión con embudo de goteo superpuesto, se introdujeron 485 g de tereftalato de dimetilo (2,5 moles, pureza 99,9 %) y m_{av} de alcohol A und m_{bv} de alcohol B. Se lavó el aparato una hora con nitrógeno (6 l/h) a través del tubo de inmersión. A continuación, se añadieron 0,43 g de titanato de tetra-*n*-butilo ($1,25 \cdot 10^{-3}$ moles, Sigma Aldrich, pureza > 97 %). Se calentó la

reacción bajo agitación hasta temperatura de ebullición. A partir de este momento se produjo metanol, que se eliminó continuamente de la reacción a través de la cabeza de destilación. La disminución de metanol se efectuó a una temperatura de cabeza de 65 a 68°C. Por encima de 68°C no se eliminó metanol del sistema. A continuación, se añadieron con dosificación otros m_{an} de alcohol A y m_{bn} de alcohol B a través del embudo de goteo y el tubo de inmersión, de modo que la temperatura de reacción no descendió por debajo de 200°C. En el transcurso de la transesterificación se produjeron 160 g de metanol (5 moles).

Tras adición de alcohol completa se extrajeron muestras de la reacción cada hora y se analizaron estas por medio de cromatografía de gases. Tan pronto se detectó por medio de cromatografía de gases menos de 0,5 % en superficie de éster mixto de monometilo se desconectó la calefacción y se aplicó vacío lentamente (vacío final 1 mbar). Una vez alcanzado el vacío final se calentó lentamente hasta 160°C. Una vez efectuada la eliminación de alcohol excedente se desconectó la calefacción y se enfrió la reacción a 80°C bajo vacío e introducción de nitrógeno. A continuación, se midió el índice de ácido del producto bruto a esta temperatura.

El producto crudo se mezcló con 3 veces la cantidad estequiométrica de hidróxido sódico al 10 % (referido a la cantidad de sustancia en ácido teórica) y se agitó a 80°C durante 15 minutos bajo nitrógeno. A continuación, se calentó bajo vacío a 160°C y se eliminaron trazas de productos de bajo punto de ebullición contenidas bajo introducción continua de nitrógeno. En este caso se extrajeron muestras y se analizaron por medio de cromatografía de gases. Una vez alcanzado menos de 0,025 % en superficie de alcohol residual en la muestra según cromatografía de gases, el producto se enfrió de nuevo a 80°C y se filtró a través de un embudo Büchner con papel filtrante y torta de filtración prensada previamente a partir de adyuvantes de filtración (Perlite tipo D14) por medio de vacío en un frasco de vacío. En el filtrado se realizó a su vez un análisis por cromatografía de gases, por medio del cual se analizó la pureza (P) y la composición del producto.

Tabla 1: detalles de las síntesis y mezclas de esteres obtenidas (Ejemplos 1-8)

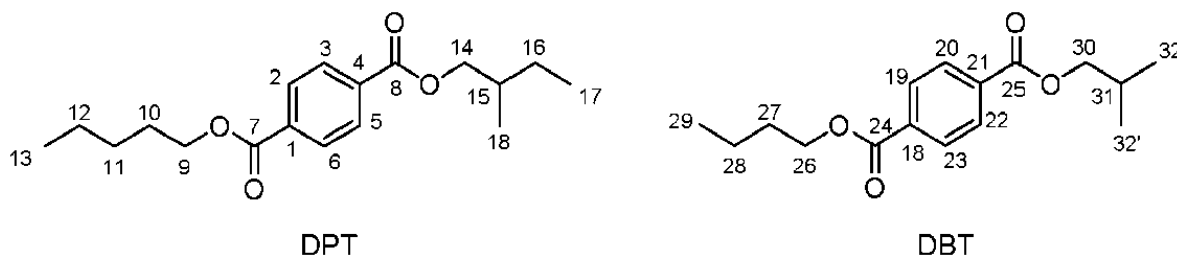
	Alcohol A = <i>n</i> -pentanol		Alcohol B = 2-metilbutanol		Pureza P [%]
	m_{av} [g]	m_{an} [g]	m_{bv} [g]	m_{bn} [g]	
Ejemplo 1	380,2	0	126,7	0	99,7
Ejemplo 2	283,8	0	223,0	0	99,9
Ejemplo 3	253,4	0	253,4	0	99,8
Ejemplo 4	177,4	0	329,5	0	99,6
Ejemplo 5	101,4	0	405,5	0	99,7
	Alcohol A = <i>n</i> -butanol		Alcohol B = 2-metilpropanol		
	m_{av} [g]	m_{an} [g]	m_{bv} [g]	m_{bn} [g]	
Ejemplo 6	278,0	41,7	92,7	13,9	99,7
Ejemplo 7	185,3	27,8	185,3	27,8	99,8
Ejemplo 8	92,7	13,9	278,0	41,7	99,1

2-metilpropanol: firma Oxea, pureza > 99,5 %
n-butanol: firma Sigma Aldrich, pureza > 99 %
 2-metilbutanol: firma Sigma Aldrich, pureza > 99,9 %
n-pentanol: firma Sigma Aldrich, pureza > 99,9 %

La determinación de la composición de la mezcla de pentil-, o bien butiléster, se puede efectuar mediante $^1\text{H-NMR}$ y $^{13}\text{C-NMR}$. Los análisis por espectroscopía de NMR se pueden realizar en principio con cualquier aparato de NMR comercial.

En el presente caso se determinó la composición de la mezcla por medio de espectroscopía de $^1\text{H-NMR}$ en una disolución de éster en cloroformo deuterado (CDCl_3). Para el registro de los espectros se disolvieron 20 mg de sustancia en 0,6 ml de CDCl_3 (que contenía 1 % en masa de TMS) y se cargaron en un tubo de NMR con un diámetro de 5 mm. Para los presentes análisis por espectroscopía de NMR se empleó un aparato de tipo Avance 500 de la firma Bruker. Los espectros se registraron a una temperatura de 300 K con un retraso (retardo) de $d1 = 5$ segundos, 32 escaneos (pasos), una longitud de pulso de aproximadamente $9,5 \mu\text{s}$ (90° pulso de activación) y un ancho de barrido (anchura espectral) de 10000 Hz con una cabeza de muestra BBO de 5 mm (observador de

banda ancha; observación de banda ancha). Las señales de resonancia se registran frente al desplazamiento químico de tetrametilsilano (TMS = 0 ppm) como patrón interno. Con otros aparatos de NMR comerciales se obtienen resultados comparables con los mismos parámetros de funcionamiento.



- 5 En la zona de 4,0 a 4,5 ppm, los espectros de $^1\text{H-NMR}$ de las mezclas presentan señales de resonancia que se forman mediante las señales de átomos de hidrógeno de los grupos metilo en proximidad directa respecto al oxígeno del alcohol, o bien del resto alcohol (C^9H_2 y C^{14}H_2 ; C^{26}H_2 y C^{30}H_2). En este caso, los protones en C^9 y C^{26} experimentan un desplazamiento a bajo campo (triplete en aproximadamente 4,35 ppm) más fuerte que los protones de C^{14} y C^{30} (multiplete entre 4,10 y 4,25 ppm). La cuantificación se efectúa mediante determinación comparativa de la superficie bajo las respectivas señales de resonancia, es decir, la superficie incluida por la señal de la línea base. Los aparatos de NMR comerciales disponen de dispositivos para la integración de la superficie de señal. En los presentes análisis por espectroscopía de NMR se realizó la integración con ayuda del software TopSpin®, versión 3.1. La proporción de restos alquilo lineales dentro de la respectiva mezcla de ésteres se puede explorar por medio del siguiente cálculo.

$$\% \text{ en moles } (n\text{-butiléster}) = \frac{I(\text{C}^{26}\text{H}_2)}{I(\text{C}^{26}\text{H}_2) + I(\text{C}^{30}\text{H}_2)} \times 100$$

$$\% \text{ en moles } (n\text{-pentiléster}) = \frac{I(\text{C}^9\text{H}_2)}{I(\text{C}^9\text{H}_2) + I(\text{C}^{14}\text{H}_2)} \times 100$$

- 15 Tabla 2: mezclas de ésteres analizadas y la proporción de restos alquilo lineales en % según NMR

	Proporción de <i>n</i> -alcohol en la mezcla de reacción	Proporción de resto <i>n</i> -alquilo en el producto	Denominación
Ejemplo 1	75 %	77,4 %	DPT (77 % n)
Ejemplo 2	56 %	58,4 %	DPT (58 % n)
Ejemplo 3	50 %	52,9 %	DPT (53 % n)
Ejemplo 4	35 %	37,6 %	DPT (38 % n)
Ejemplo 5	20 %	20,6 %	DPT (21 % n)
Ejemplo 6	75 %	78,1 %	DBT (78 % n)
Ejemplo 7	50 %	54,0 %	DBT (54 % n)
Ejemplo 8	25 %	27,8 %	DBT (28 % n)

Las mezclas de ésteres de la Tabla 2 se analizaron respecto a propiedades relevantes en la aplicación.

Ejemplo 9: viscosidad a baja temperatura de mezclas de esteres

- 20 Las viscosidades de las mezclas de ésteres se determinaron en un reómetro Physica MCR 302 (firma Anton Paar Germany GmbH). Además del equipo estándar, el reómetro tiene los siguientes dispositivos adicionales:

Dispositivo de temperado:	CTD 450 firma Anton Paar Germany GmbH
Sistema de medición:	Sistema placa placa PP 25 firma Anton Paar Germany GmbH
Evaporador de nitrógeno:	EVU 10 firma Anton Paar Germany GmbH
Termostato de contratemperado:	Viscotherm VT2 firma Anton Paar Germany GmbH
Depósito de nitrógeno:	Apollo 100 Cryotherm GmbH & Co KG

Las mediciones se iniciaron a 25°C. Después de establecer el punto cero se ajustó el sistema de medición placa-placa a una anchura de ranura de medición de 0,5 mm. Con ayuda de una pipeta desechable se añadieron las muestras al sistema de placas. En la posición de corte se verificó si la ranura de medición estaba rellena con suficiente muestra. Se cerró el dispositivo de temperado CTD 450 y se ajustó el revestimiento del dispositivo de temperado a 23°C con ayuda del termostato.

Se elaboró un programa de medición con los siguientes parámetros en el software:

Sección 1

Especificación de tiempo	78 puntos de medida, duración de la sección 13 min
Perfil de medición	
- Deformación	Amplitud gamma 0,1%; frecuencia f = 10 Hz
- Fuerza normal	$F_N = 0 \text{ N}$
- Temperatura	$T_{[-1]} = +25 \dots -40^\circ\text{C}$ lineal

Sección 2

Especificación de tiempo	3 puntos de medida, duración de la sección 3 min
Perfil de medición	
- Fuerza normal	$F_N = 0 \text{ N}$
- Temperatura	$T_{[-1]} = -40^\circ\text{C}$

Sección 3

Especificación de tiempo	78 puntos de medida, duración de la sección 13 min
Perfil de medición	
- Deformación	Amplitud gamma 0,1%; frecuencia f = 10 Hz
- Fuerza normal	$F_N = 0 \text{ N}$
- Temperatura	$T_{[-1]} = -40 \dots +25^\circ\text{C}$ lineal

Ahora se temperó el CTD 450 a 25°C con ayuda del temperado con nitrógeno líquido. La medición se inició tras una constancia de temperatura de 1 minuto a $25^\circ\text{C} \pm 1^\circ\text{C}$.

La valoración de las viscosidades se efectuó a través del software de reología Rheoplus 3.6.1. En primer lugar, se liberó la curva de errores de medición en el programa de valoración a través de los módulos de valoración automatizados "suavizado" y "fusión". Mediante otro paso de valoración "interpolación" se determinó la temperatura a 1000 Pa·s como sigue: interpolación logarítmica de la temperatura (eje x) en relación con la "cuantía de viscosidad" (eje y) de la curva suavizada. En la Tabla 3 se reúnen las temperaturas determinadas de este modo, en las que las mezclas de ésteres presentan una viscosidad de 1000 Pa·s.

La mezcla de butilésteres de ácido tereftálico con 28 % de restos butilo lineales (DBT 28 % n, Ejemplo 8) presenta un punto de fusión de más de 25°C. Por lo tanto, se prescindió de una determinación de la viscosidad a baja temperatura.

Los valores de viscosidad obtenidos en la sección de medición 3 se representaron frente a la temperatura (Figura 1). De la Figura 1 se pueden extraer las siguientes informaciones:

- las mezclas de pentilésteres analizadas con 38 %, 53 % y 58 % de restos pentilo lineales (DPT 38 % n, DPT 53 % n, DPT 58 % n) no muestran modificación significativa de la viscosidad en el intervalo de temperaturas analizado (-40°C (+ sobremodulación de la refrigeración) hasta 25°C). Las viscosidades se sitúan continuamente en valores por debajo de 100 Pa·s. Por consiguiente, las mezclas de ésteres son bombeables sin problema en el intervalo de temperaturas total.
- La mezcla de pentilésteres con 21 % de restos pentilo lineales (DPT 21 % n) solidifica (presumiblemente debido a factores cinéticos) solo en el calentamiento (a -32°C) para licuarse después de nuevo a aproximadamente 5°C (viscosidad por debajo de 1000 Pa·s).
- La mezcla de pentilésteres con 77 % de restos pentilo lineales (DPT 77 % n) se licúa (viscosidad menor que 1000 Pa·s) a aproximadamente 3°C.

- Las mezclas de butilésteres con 54 %, o bien 78 % de restos butilo lineales (DBT 54 % n, o bien DBT 78 % n) se licúan (viscosidad menor que 1000 Pa·s) a aproximadamente -5°C, o bien a aproximadamente 0°C.
- Explicación de los hombros: oscilaciones debidas a variaciones de densidad de las muestras con ranura de medición variable (fuerza normal en el sistema de medición $F_N = 0$).

5 Tabla 3: temperatura al alcanzar una viscosidad de 1000 Pa·s por interpolación

Mezcla de ésteres (proporción de restos alquilo lineales en %)	Temperatura a 1000 Pa·s [°C]
Tereftalato de dipentilo (21 % n)	5,3
Tereftalato de dipentilo (38 % n)	< 40,0
Tereftalato de dipentilo (53 % n)	< 40,0
Tereftalato de dipentilo (58 % n)	< 40,0
Tereftalato de dipentilo (77 % n)	3,2
Tereftalato de dibutilo (54 % n)	-5,1
Tereftalato de dibutilo (78 % n)	0,1

Ejemplo 10: DSC de diferentes mezclas de tereftalato de dipentilo

- 10 Las mediciones por DSC (calorimetría diferencial dinámica, en inglés: Differential Scanning Calorimetry) se basan en el principio probado de Boersma o corriente de calor, en el que se comparan el flujo térmico de una muestra y una referencia. Para la medición de la diferencia entre las corrientes de calor se utiliza un sensor de cerámica altamente sensible. Con este principio se pueden determinar variaciones térmicas muy reducidas en la muestra. A modo de ejemplo, de esta manera se pueden medir transiciones vítreas, transiciones de fusión, transiciones de cristalización, transiciones de ebullición o transiciones de descomposición. Frecuentemente se da que las transiciones térmicas son muy próximas. Mediante variaciones de algunos parámetros de medición se pueden desglosar estas.

15 Las muestras se midieron en un crisol de aluminio bajo nitrógeno con un DSC 1 de la firma Mettler Toledo bajo los siguientes ajustes:

Gas anhidro nitrógeno (gas anhidro):	aproximadamente 45 l/s/min
Gas nitrógeno (gas de lavado):	aproximadamente 180 l/s/min
Refrigeración:	Nitrógeno líquido (depósito adicional 1,5 bar)
Método: recristalización	[1] 25,0 a 80,0°C, -1,0 K/min
	[2] -80,0 a -120,0°C, -25,0 K/min
	[3] -120,0°C, 3,00 min
	[4] -120,0 a 100,0°C, 10,0 K/min
	[5] 100 a 25,0°C, -30,0 K/min

- 20 Las curvas de calefacción sincronizadas se encuentran como Figuras 2 a 8. La corriente de calor en vatios por gramo de muestra se representa en función de la temperatura en grados celsius (tendo). La valoración de las curvas se compara en la Tabla 4 valores esperados.

Tabla 4: valoración DSC de mezclas de tereftalato de dipentilo

Mezcla de ésteres (Proporción de restos alquilo lineales)	Punto de fusión (inicio)	Entalpía de fusión [J/g]		Factor de Boeck (BF) según 2
		medida (H_{med})	esperada (H_{esp}) según 1	
Tereftalato de dipentilo (0 % n)	15,1°C	75,8	75,8	100
Tereftalato de dipentilo (21 % n)	-13,6°C	86,1	93,4	92
Tereftalato de dipentilo (38 % n)	-13,7°C	1,3	107,7	1

Mezcla de ésteres (Proporción de restos alquilo lineales)	Punto de fusión (inicio)	Entalpía de fusión [J/g]		Factor de Boeck (BF) según 2
		medida (H_{med})	esperada (H_{esp}) según 1	
Tereftalato de dipentilo (53 % n)	-	-	120,3	0
Tereftalato de dipentilo (58 % n)	-15,1°C	3,7	124,5	3
Tereftalato de dipentilo (77 % n)	3,6°C	99,1	140,5	71
Tereftalato de dipentilo (100 % n)	21,1°C	169,1	169,1	100

1: cálculo de la entalpía de fusión esperada H_{esp} :

$$H_{esp} = H_{D^{nPT}} \cdot x_{n\text{Pentilo}} + H_{D(2\text{-Metilbutilo})PT} \cdot x_{2\text{-Metilbutilo}}$$

con

$H_{D^{nPT}}$: Entalpía de fusión de tereftalato de di- n -pentilo

$x_{n\text{Pentilo}}$: Fracción molar de restos n -pentilo en todos los restos pentilo en el respectivo DPT

$H_{D(2\text{-Metilbutilo})PT}$: Entalpía de fusión de tereftalato de di(2-metilbutilo)

$x_{2\text{-Metilbutilo}}$: Fracción molar de restos 2-metilbutilo en todos los restos pentilo en el respectivo DPT

2: cálculo del factor de Boeck BF:

$$BF = \frac{H_{med}}{H_{esp}} \cdot 100$$

5 con

H_{esp} : calculado como se describe en 1

H_{med} : entalpía medida

(a la temperatura indicada en la tabla).

Ejemplo 11: comportamiento de solidificación y turbidez de las mezclas de ésteres

- 10 La determinación del comportamiento de solidificación de sustancias líquidas se efectuó en ajuste a la norma ISO 1392 y corresponde sensiblemente al método de temperatura de congelación según OECD (directriz 102, sección 19), o bien el método de ensayo EU A.1 (sección 1.4.3). El comportamiento de solidificación se determina mediante enfriamiento de la muestra líquida bajo agitación y registro de la temperatura. En la solidificación de la muestra o de fracciones de la muestra, la temperatura permanece constante brevemente. Esta “meseta de temperatura” se documenta. Para la determinación del comportamiento de solidificación se dispusieron 10 ml de líquido de muestra en el recipiente para muestras, se sumergió el termoelemento en el líquido y se agitó por medio de un agitador magnético. Se ajustó el termostato a -50°C y se enfrió la muestra. Para la refrigeración se emplea un Julabo FN32 con el agente refrigerante etanol, accionado en programa estándar. Durante el enfriamiento se registró la temperatura. Se realizaron 2 determinaciones válidas y se introdujo el valor medio en la Tabla 5.
- 15

- 5 El punto de turbidez se determinó en ajuste a la norma DIN EN 23015. Esta norma se considera en sentido estricto solo para productos de aceite mineral, y establece un procedimiento para la determinación del punto de turbidez de productos de aceite mineral. El punto de turbidez es “la temperatura a la que se produce una nube de cristales de parafina (turbidez) por primera vez en un líquido, cuando este se enfría bajo las condiciones de ensayo establecidas” (DIN EN 23015:1994). El punto de turbidez indicado en la Tabla 5 corresponde a la temperatura a la que se observó por primera vez una turbidez en el recipiente para muestras.

Tabla 5: comportamiento de solidificación y punto de turbidez de las mezclas de ésteres

Mezclas de ésteres (proporción de restos alquilo lineales)	Punto de turbidez [°C]	Nivel de temperatura Comportamiento de solidificación [°C]
Tereftalato de dipentilo (21 % n)	-5,4°C	-9,6°C
Tereftalato de dipentilo (38 % n)	no	-26,9°C
Tereftalato de dipentilo (53 % n)	-27,9°C	n.d.
Tereftalato de dipentilo (58 % n)	no	-28,2°C
Tereftalato de dipentilo (77 % n)	-1,6°C	-1,1°C
Tereftalato de dibutilo (28 % n)	35,5°C	33,8°C
Tereftalato de dibutilo (54 % n)	-5,6°C	-9,7°C
Tereftalato de dibutilo (78 % n)	-10,5°C	-0,1°C
n.b.: no determinado no: en la medición no se determinó ningún punto de turbidez		

Ejemplo 12: producción de plastisol

- 10 Se produjeron plastisoles de PVC como se emplean, a modo de ejemplo, para la fabricación de películas protectoras para revestimientos para suelos. Las recetas de plastisoles se enumeran en la Tabla 6.

Tabla 6: receta de plastisol

PVC (Vestolit B 7021 - Ultra; firma Vestolit)	100
Plastificante respectivo de la Tabla 2	50
Aceite de habas de soja epoxidado como coestabilizador (Drapex 39, Fa. Galata)	3
Termoestabilizador a base de Ca/Zn (Reagens CLX/759/6PF, firma Reagens)	2
Datos en phr (phr = <u>p</u> arts per <u>h</u> undred parts <u>r</u> esin)	

- 15 En primer lugar, se pesaron los componentes líquidos y después los pulverulentos en un vaso de PE. Antes de la adición en el vaso de PE se había fundido el tereftalato de dibutilo (DBT 28 % n), mientras que los demás plastificantes se habían temperado a 25°C antes de la adición. La mezcla se introdujo con agitación a mano con una espátula para pomada, de modo que ya no estaba presente polvo sin humectar. Después se fijó el vaso de mezclado en el dispositivo de sujeción de un recipiente de evacuación de un agitador disolvedor (firma Kreiss).
- 20 Tras la inmersión del agitador en la mezcla se cerró la unidad de evacuación y se generó una presión negativa de menos de 20 mbar con ayuda de una bomba de vacío. Se agitó la mezcla, aumentándose el índice de revoluciones de aproximadamente 400 a 2000 revoluciones por minuto. Se agitó a un índice de revoluciones elevado hasta que la temperatura en el indicador digital del termosensor alcanzó 30°C. De este modo se aseguró que se consiguiera la homogeneización del plastisol con una entrada de energía definida. Después se redujo el índice de revoluciones de nuevo a 400 revoluciones por minuto y se ventiló el plastisol durante otros 9 minutos.
- 25 Tras la ventilación se desconectó en primer lugar el agitador, y de nuevo se equiparó de nuevo el recipiente de evacuación a la presión ambiental. El plastisol acabado se temperó inmediatamente a 25°C en un armario de climatización para otros análisis.

Ejemplo 13: temperatura de gelificación de los plastisoles

- 30 El análisis del comportamiento de gelificación de los plastisoles se efectuó con un reómetro Physica MCR 101 (Firma Anton Paar Germany GmbH) en el módulo de oscilación con un sistema de medición placa-placa (PP25).

Se conectó una campana de temperado adicional al aparato para obtener una distribución de calor homogénea y una temperatura de muestra uniforme.

Se ajustaron los siguientes parámetros:

Modo:	Gradiente de temperatura:	
	Temperatura de inicio:	25°C
	Temperatura final:	180°C
	Tasa de calefacción/enfriamiento:	5°C / min
	Frecuencia de oscilación:	4 - 0,1 Hz rampa logarítmica
	Frecuencia angular Omega:	10 s ⁻¹
	Número de puntos de medición:	63
	Duración de puntos de medición:	0,5 min
	Seguimiento de ranura automático F :	0 N
	Duración del punto de medición constante	
	Anchura de ranura	0,5 mm

5

Realización de la medición:

En la placa inferior del sistema de medición se aplicaron con la espátula algunos gramos de plastisol a medir sin burbujas de aire. En este caso se aseguró que algo de plastisol se pudiera hinchar uniformemente del sistema de medición tras el ensamblaje del sistema de medición (no más de 6 mm en el borde). A continuación, se posicionó la campana de temperado sobre la muestra y se inició la medición. Se determinó la denominada viscosidad compleja de plastisol después de 24 horas (tras almacenamiento del plastisol a 25°C en un armario de temperado de la firma Memmert) en función de la temperatura.

10

Como medida de la gelificación se consideró un claro aumento de la viscosidad compleja. Por lo tanto, como valor comparativo se empleó la temperatura al alcanzar una viscosidad de plastisol de 1000 Pa·s.

15 Tabla 7: gelificación de plastisoles después de 24 horas, temperatura en °C al alcanzar una viscosidad de plastisol de 1000 Pa·s (abreviada: temperatura de gelificación)

Mezcla de ésteres (proporción de restos alquilo lineales en %)	Temperatura de gelificación [°C]
Tereftalato de dipentilo (21 % n)	71,7
Tereftalato de dipentilo (38 % n)	70,6
Tereftalato de dipentilo (53 % n)	70,2
Tereftalato de dipentilo (58 % n)	70,3
Tereftalato de dipentilo (77 % n)	70,0
Tereftalato de dibutilo (28 % n)	67,5
Tereftalato de dibutilo (54 % n)	65,7
Tereftalato de dibutilo (78 % n)	65,0

Los plastisoles de pentilésteres presentan una temperatura de gelificación independiente de la distribución de isómeros de restos pentilo, poco variable, mientras que la temperatura de gelificación de los plastisoles de butilésteres se distribuye a lo largo de un intervalo claramente mayor.

20

Ejemplo 14: medición de la viscosidad de plastisol

La medición de las viscosidades de los plastisoles producidos en el Ejemplo 12 se realizó como sigue con un reómetro Physica MCR 301 (firma Anton Paar Germany GmbH) con ayuda del correspondiente "software Rheoplus".

25 El plastisol se reagitó de nuevo con una espátula en el depósito de reserva y se midió en el sistema de medición Z3 (DIN 25 mm) según manual de instrucciones. La medición se desarrolló a 25°C automáticamente a través del

software citado anteriormente. Se controlaron los siguientes puntos de medición: un cizallamiento previo de 100 s^{-1} durante el intervalo de tiempo de 60 segundos, en el que no se registraron valores de medición.

Una rampa descendente, comenzando a 200 s^{-1} hasta descender a 0,1 s^{-1} , distribuida en una serie logarítmica con 30 pasos con 5 segundos de duración de punto de medida respectivamente.

- 5 La elaboración de los datos de medición se realizó automáticamente por el software tras la medición. Se representó la viscosidad en función de la velocidad de cizallamiento. Las mediciones se realizaron respectivamente después de 2 horas, 24 horas y 7 días. Entre estos momentos se almacenó la pasta a 25°C.

- 10 Los resultados de la medición se representan en las Figuras 9 y 10. La Figura 9 ilustra la viscosidad de plastisol de las pastas individuales después de almacenamiento de 7 días a 25°C en función de la velocidad de cizallamiento. La Figura 10 representa la variación de la viscosidad de plastisol después de almacenamiento de 1 día y de 7 días respectivamente (a 25°C) basándose en la viscosidad del plastisol temperado únicamente 2 horas a 25°C tras su producción a velocidades de cizallamiento de 1 s^{-1} , 10 s^{-1} y 100 s^{-1} en % (representación en %), y de este modo permite una conclusión sobre el comportamiento de espesado de los plastisoles.

- 15 Tras almacenamiento, los plastisoles de las mezclas de pentilésteres presentan viscosidades menores en comparación con los plastisoles de las mezclas de butilésteres. Las viscosidades de los plastisoles de pentilésteres se distinguen además por una constancia elevada –independientemente de la distribución de isómeros de restos pentilo– (Figura 9). En el intervalo de 7 días, los plastisoles de pentilésteres se espesan en menos de 130 %, mientras que los plastisoles de butilésteres sin excepción presentan una tendencia al espesado sensiblemente más elevada (Figura 10). Por consiguiente, en comparación con los plastisoles de butilésteres, los
- 20 plastisoles de pentilésteres se distinguen por propiedades más constantes y, por lo tanto, más fiables tanto en función del tiempo como también en función de la distribución de isómeros.

REIVINDICACIONES

1.- Mezcla que comprende

- tereftalato de diisopentilo, cuyos restos pentilo son restos *n*-pentilo en más de 25 % en moles y simultáneamente en menos de 60 % en moles, siendo restos 2-metilbutilo al menos 60 % en moles de los restos pentilo ramificados isoméricos unidos en el tereftalato de diisopentilo,
- al menos un plastificante adicional seleccionado a partir del grupo de benzoatos de alquilo, adipatos de dialquilo, ésteres de glicerina, trialquiléteres de ácido cítrico, trialquilésteres de ácido cítrico acilados, trimelitados de trialquilo, dibenzoatos de glicol, ésteres de ácido furanodicarboxílico, dialcanoilésteres de dianhidrohexitoles y dialquilésteres de ácido 1,2-, 1,3- o 1,4-ciclohexanodicarboxílico.

2.- Mezcla según la reivindicación 1, caracterizada por que el tereftalato de diisopentilo presenta una viscosidad menor que 1000 Pa·s a temperaturas por encima de 10°C.

3.- Producto, en especial una protección de bajos, un papel pintado, un cuero sintético, un revestimiento de tejidos o un suelo que comprende tereftalato de diisopentilo, cuyos restos pentilo son restos *n*-pentilo en más de 25 % en moles y simultáneamente en menos de 60 % en moles, siendo restos 2-metilbutilo al menos 60 % en moles de los restos pentilo ramificados isoméricos unidos en el tereftalato de diisopentilo, o una mezcla según la reivindicación 1 o 2.

4.- Empleo de una mezcla según una de las reivindicaciones 1 o 2 como plastificante en composiciones de material sintético, en especial en composiciones de material sintético que contienen PVC.

5.- Empleo de tereftalato de diisopentilo, cuyos restos pentilo son restos *n*-pentilo en más de 25 % en moles y simultáneamente en menos de 60 % en moles, siendo restos 2-metilbutilo al menos 60 % en moles de los restos pentilo ramificados isoméricos unidos en el tereftalato de diisopentilo, o de una mezcla según una de las reivindicaciones 1 o 2 para la reducción de la viscosidad y/o para la mejora de la estabilidad al almacenamiento de plastisoles.

6.- Empleo de tereftalato de diisopentilo, cuyos restos pentilo son restos *n*-pentilo en más de 25 % en moles y simultáneamente en menos de 60 % en moles, siendo restos 2-metilbutilo al menos 60 % en moles de los restos pentilo ramificados isoméricos unidos en el tereftalato de diisopentilo, o de una mezcla según una de las reivindicaciones 1 o 2 en la producción de plastisoles a temperaturas ambiente que no se sitúan de manera segura por encima de 20°C.

Figura 1: viscosidad a baja temperatura de la mezcla de ésteres

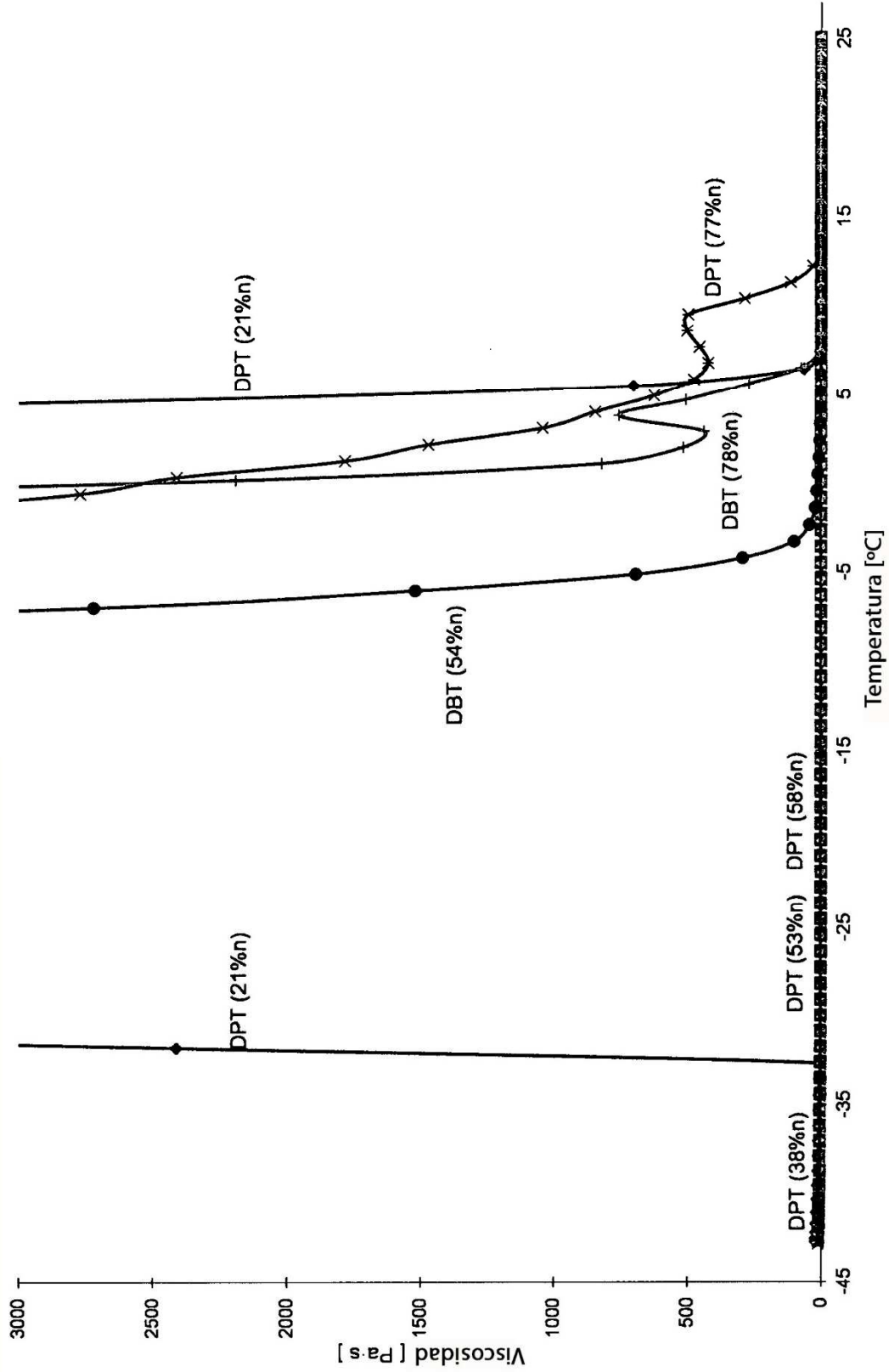


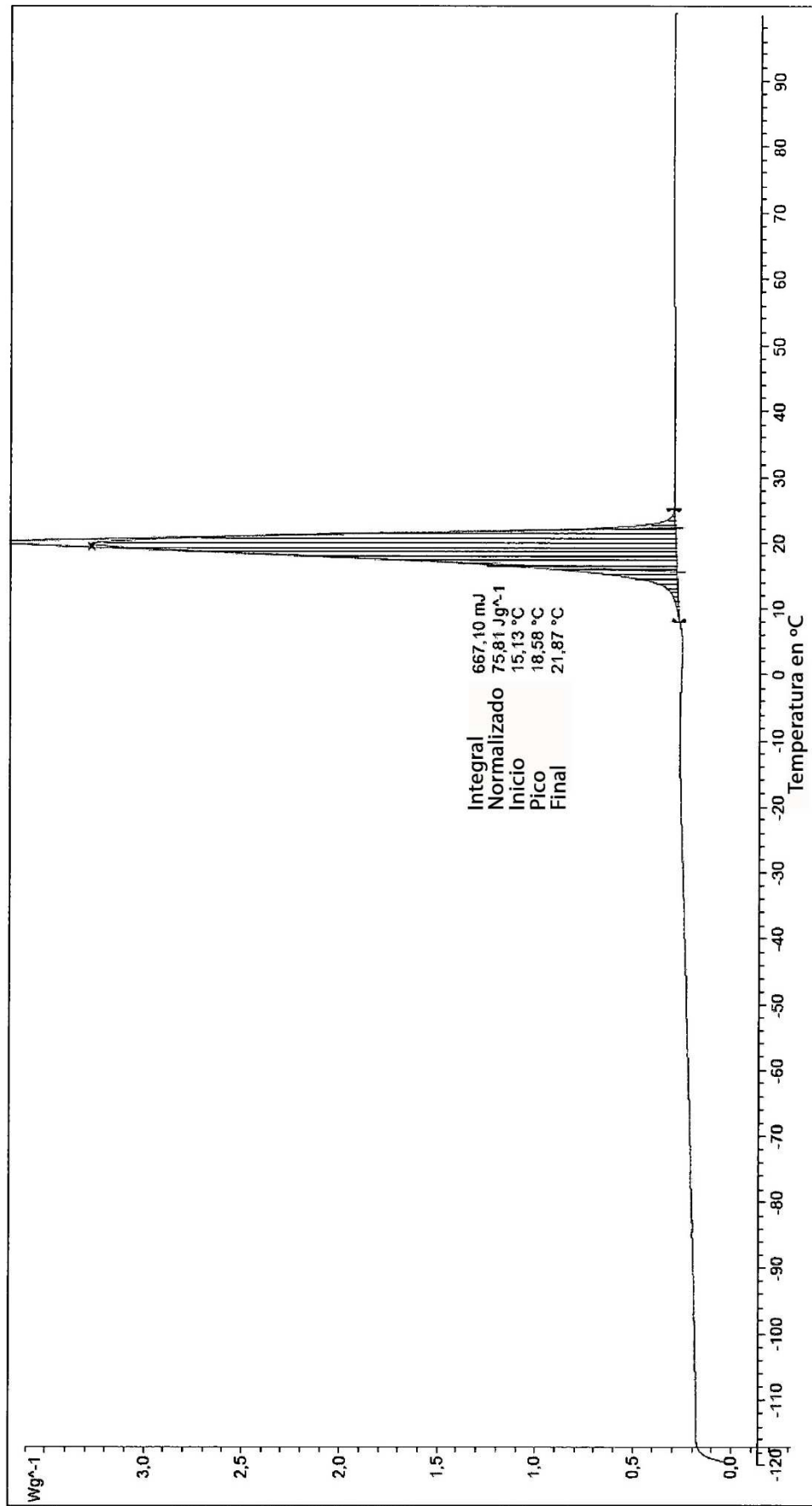
Figura 2: DSC de DPT (0%n, \uparrow endo)

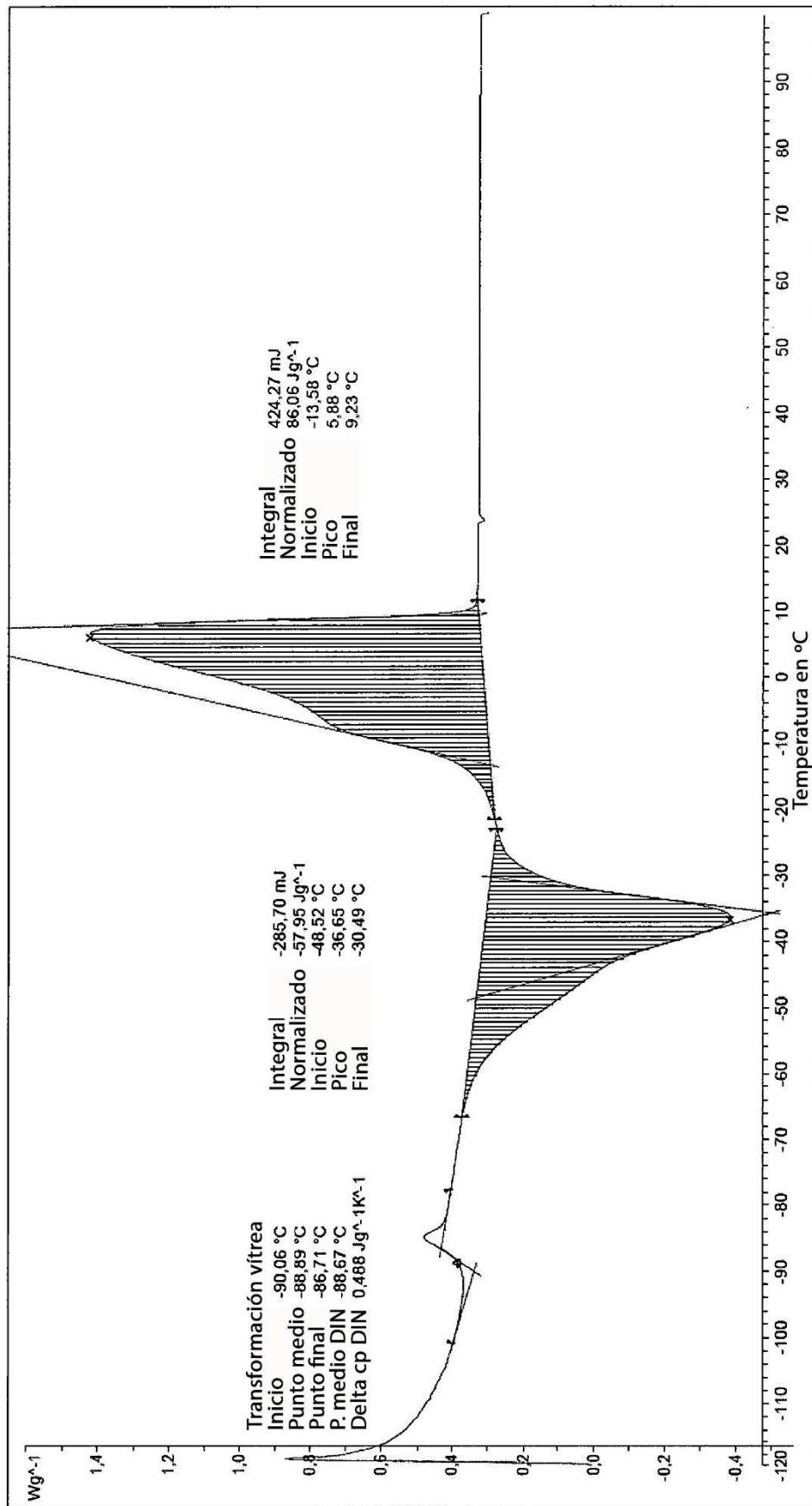
Figura 3: DSC de DPT (21%*n*, \uparrow endo)

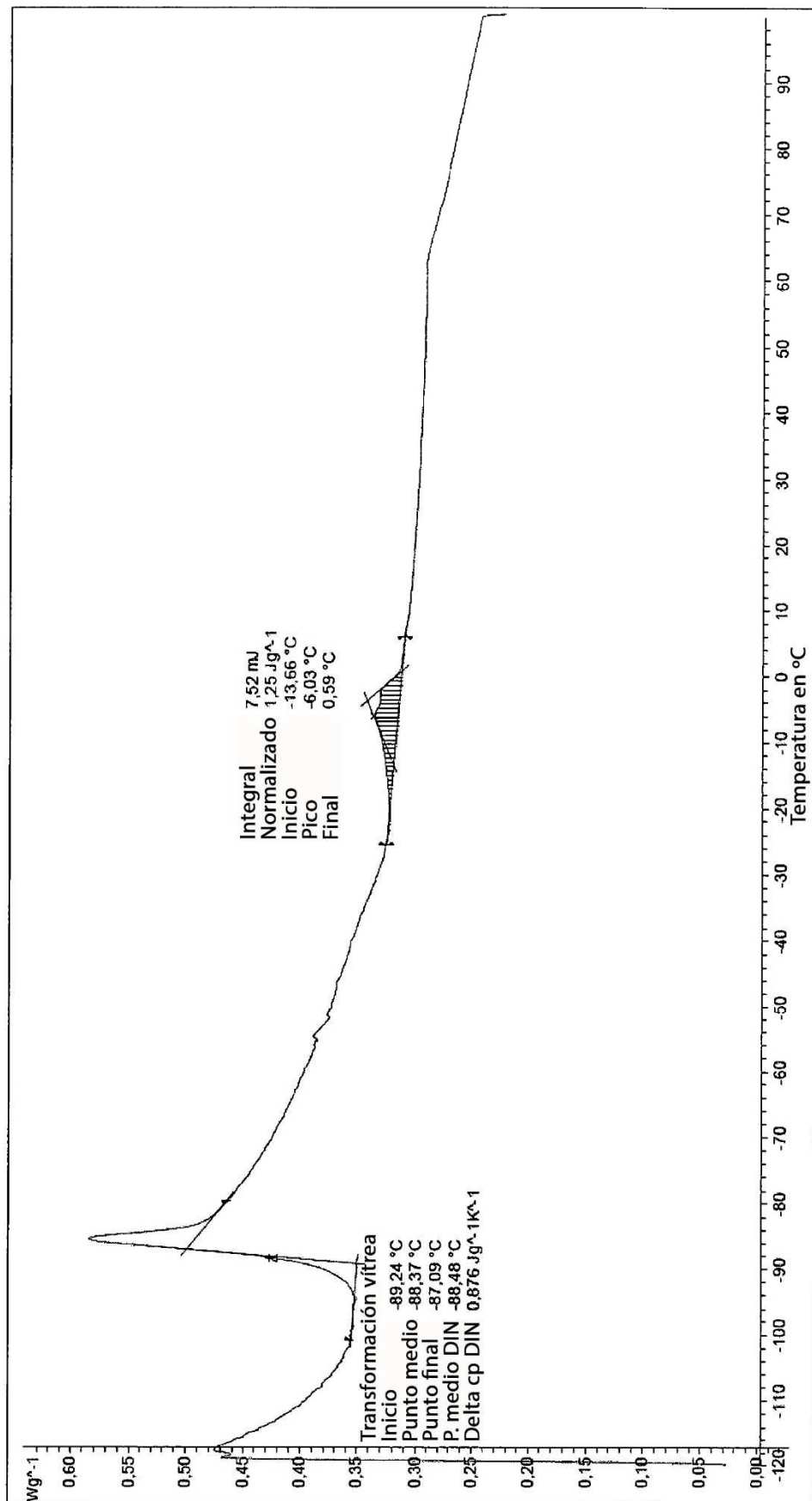
Figura 4: DSC de DPT(38%n, \uparrow endo)

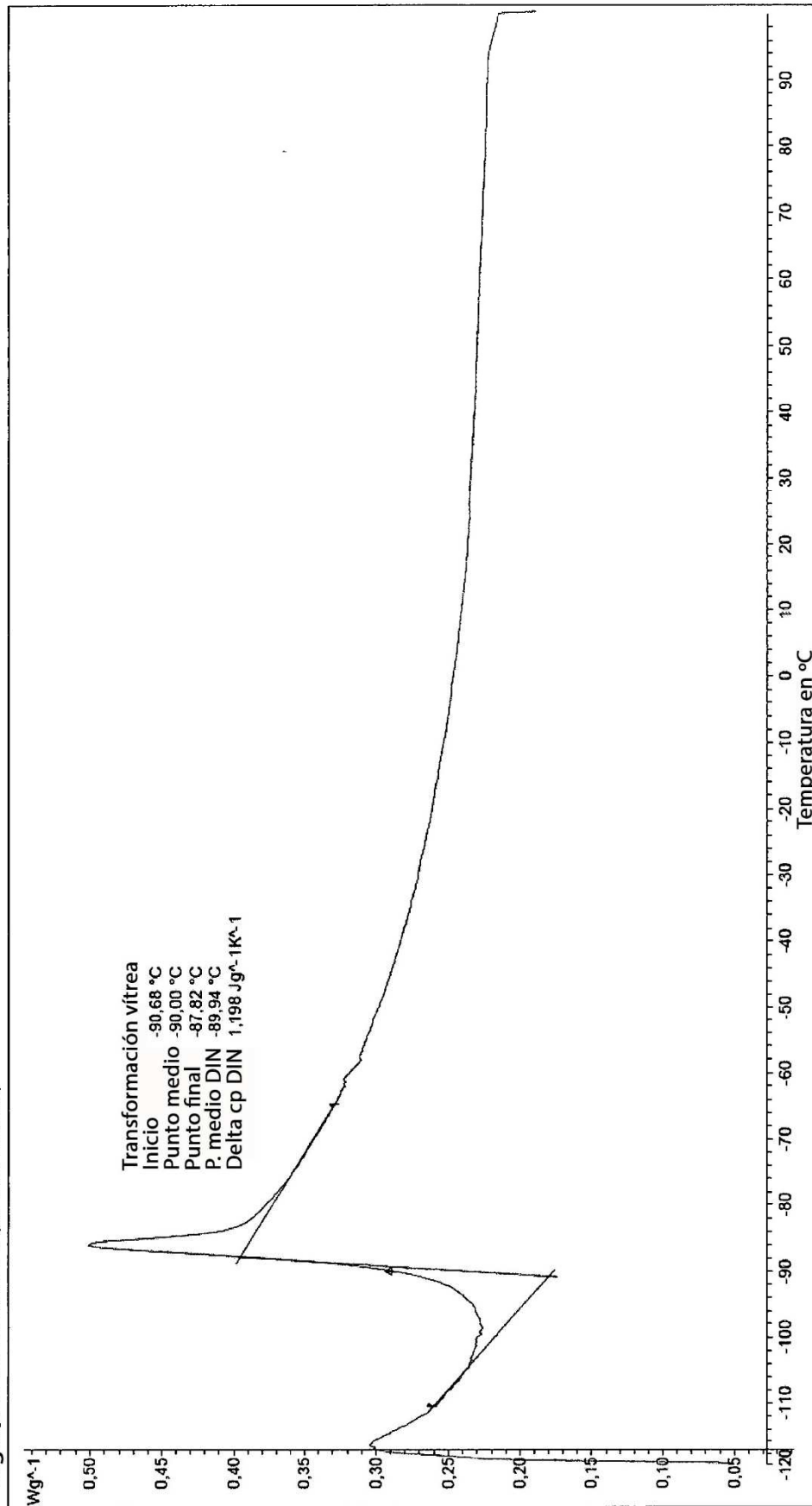
Figura 5: DSC de DPT (53%n, \uparrow endo)

Figura 6: DSC de DPT (58%*n*, \uparrow endo)

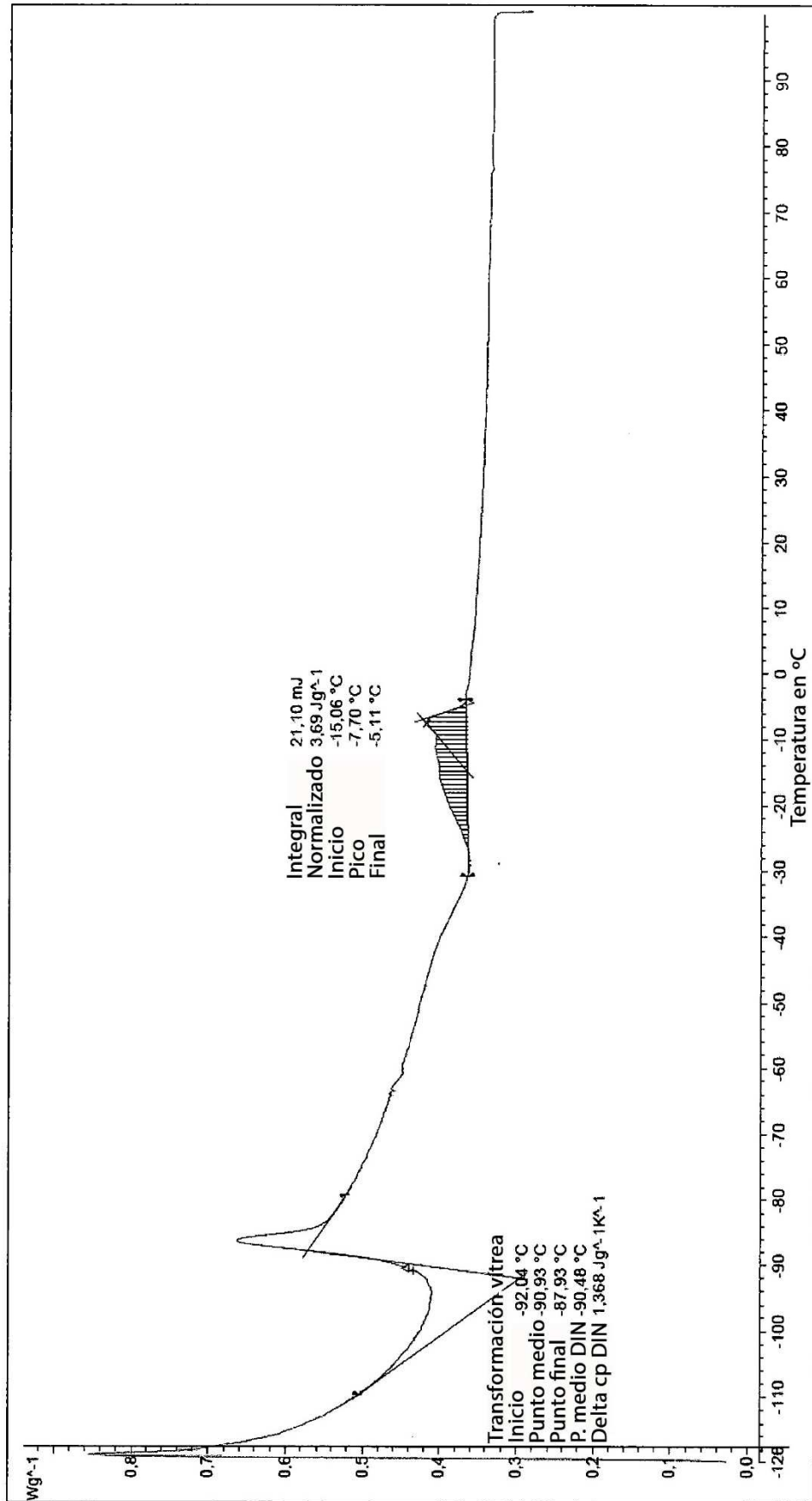


Figura 7: DSC de DPT (77%n, \uparrow endo)

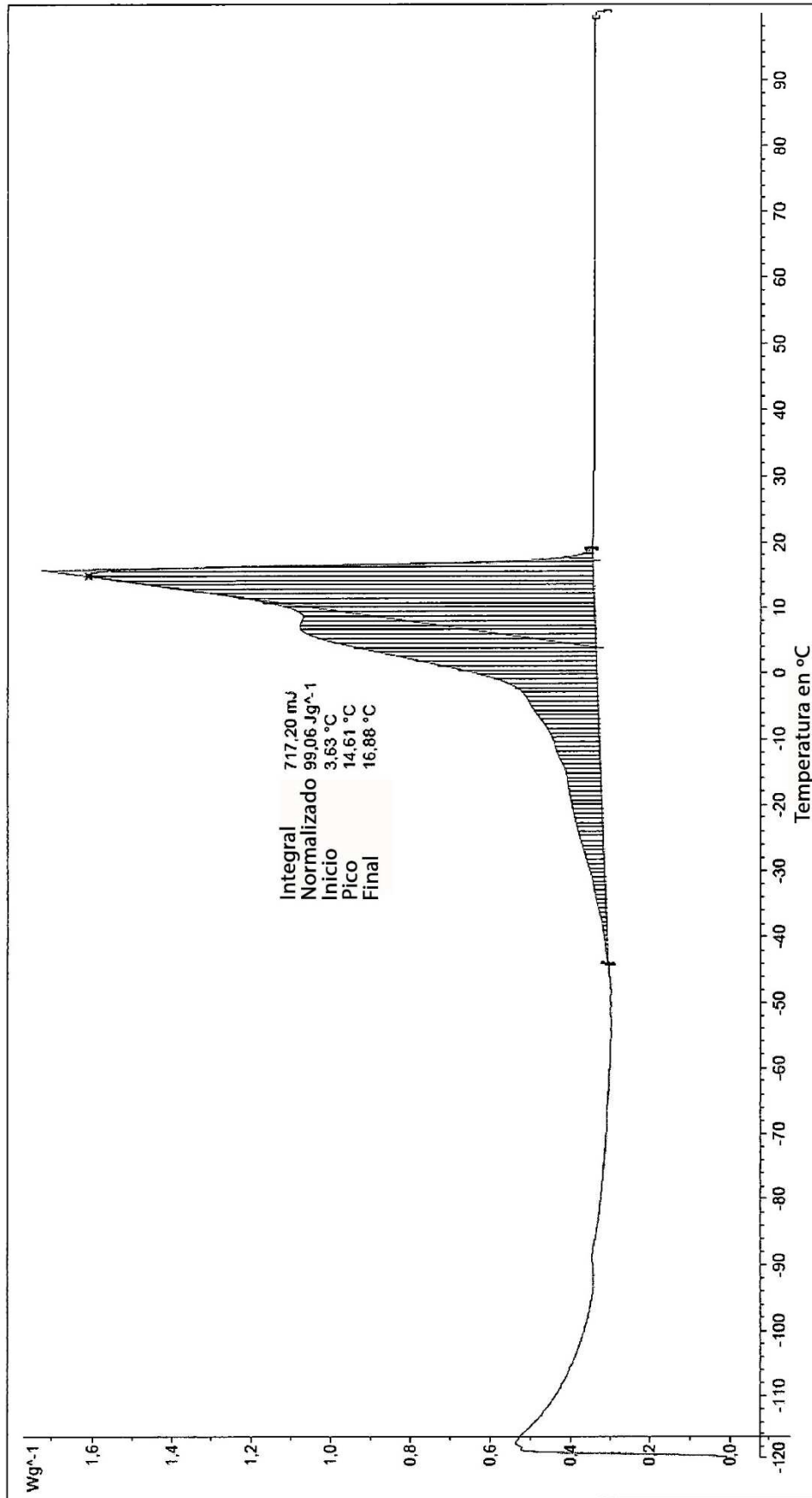


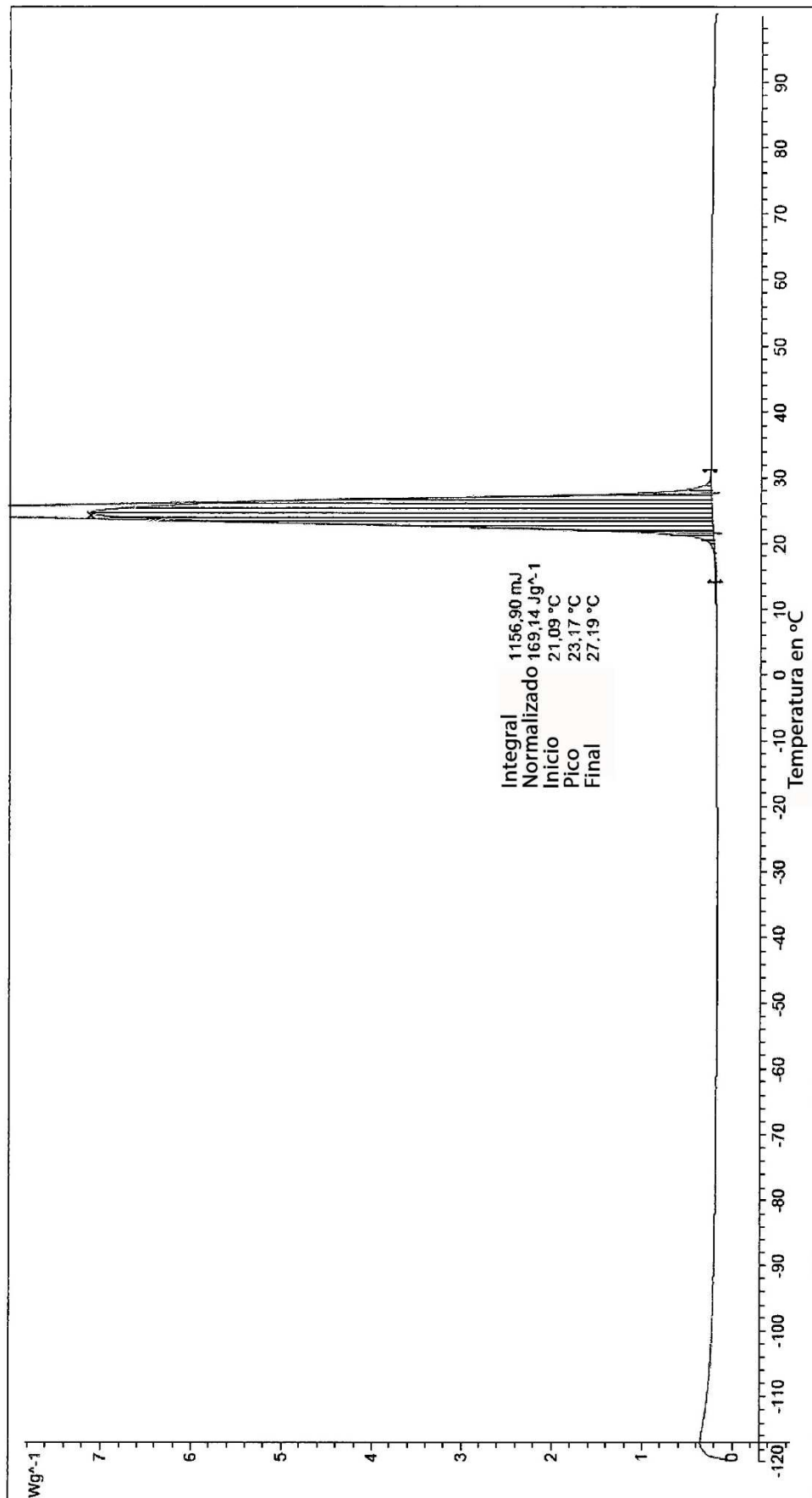
Figura 8: DSC de DPT (100% n , \uparrow endo)

Figura 9: Viscosidad de plastisol tras almacenamiento de 7 días a 25°C

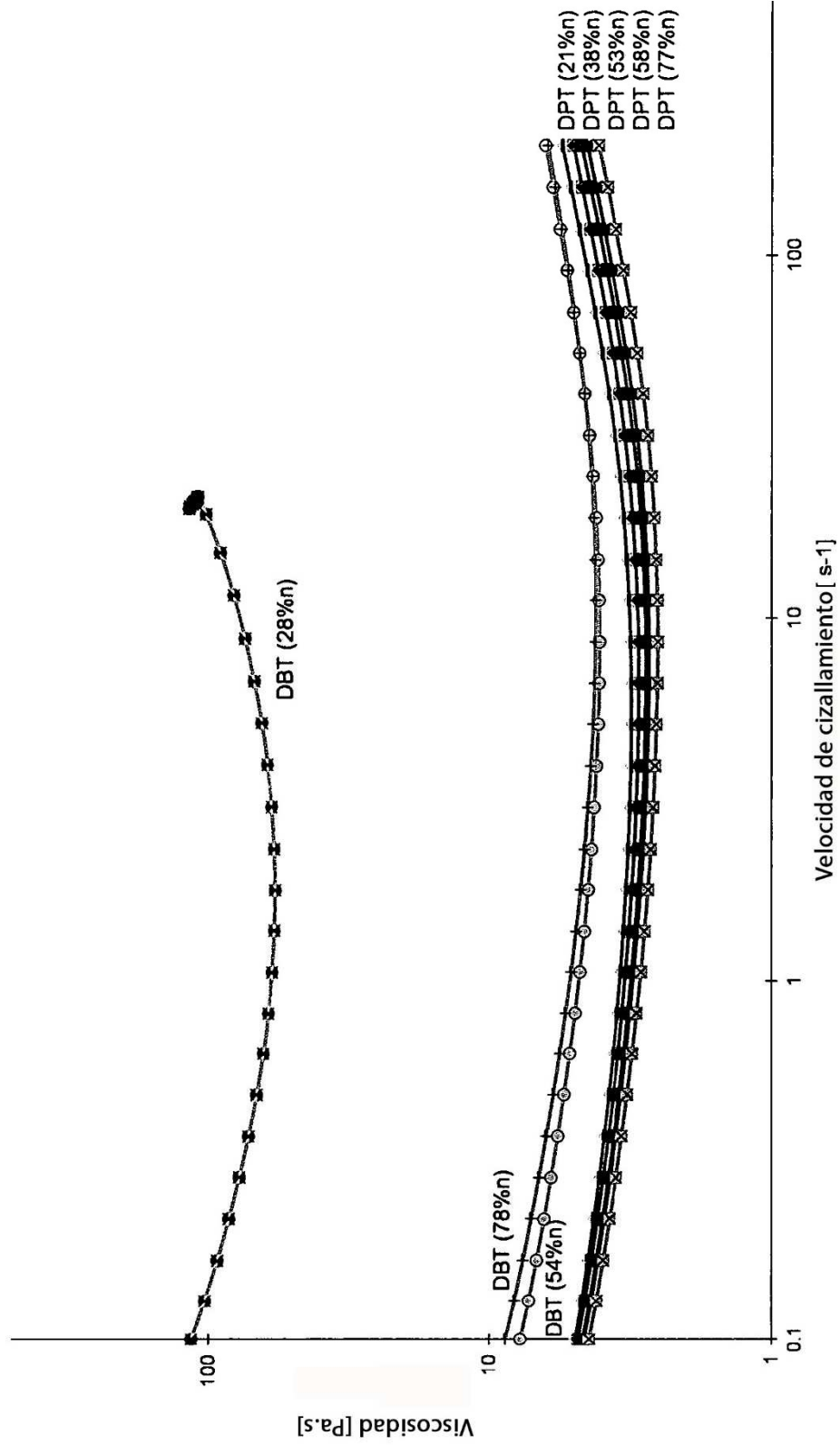


Figura 10: espesado de plastisoles

