

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 341 524**

21 Número de solicitud: 200803613

51 Int. Cl.:

C07C 321/26 (2006.01)

C07C 69/80 (2006.01)

C08F 14/06 (2006.01)

C08K 5/37 (2006.01)

C08J 3/18 (2006.01)

12

PATENTE DE INVENCION

B1

22 Fecha de presentación: **18.12.2008**

43 Fecha de publicación de la solicitud: **21.06.2010**

Fecha de la concesión: **14.04.2011**

45 Fecha de anuncio de la concesión: **28.04.2011**

45 Fecha de publicación del folleto de la patente:
28.04.2011

73 Titular/es: **Consejo Superior de Investigaciones
Científicas (CSIC)
c/ Serrano, 117
28006 Madrid, ES**

72 Inventor/es: **Pérez Perrino, Mónica;
Navarro Crespo, Rodrigo y
Reinecke, Helmunt**

74 Agente: **Pons Ariño, Ángel**

54 Título: **Nuevos aditivos basados en ftalatos para la plastificación interna de polímeros clorados.**

57 Resumen:

Nuevos aditivos basados en ftalatos para la plastificación interna de polímeros clorados.

La presente invención describe un procedimiento para la plastificación interna de polímeros clorados con dialquil ftalato o dialquil isoftalato químicamente modificados de manera que se anclen covalentemente a la cadena polimérica y eviten así su migración.

ES 2 341 524 B1

Aviso: Se puede realizar consulta prevista por el art. 37.3.8 LP.

DESCRIPCIÓN

Nuevos aditivos basados en ftalatos para la plastificación interna de polímeros clorados.

5 **Sector de la técnica**

La presente invención describe un procedimiento para la plastificación interna de polímeros clorados con dialquil ftalato o dialquil isoftalato químicamente modificados de manera que se anclen covalentemente a la cadena polimérica y eviten así su migración.

10 **Estado de la técnica**

Los polímeros con átomos de cloro en su estructura son materiales muy interesantes, puesto que pueden actuar como productos de partida para la obtención de nuevos materiales con una gran variedad de aplicaciones.

15 El poli(p-clorometilostireno) (PCMS), poli(cloruro de vinilideno) (PVDC), poliepiclorohidrina (PECH) o su copolímero con óxido de etileno (PECH-PEO) son particularmente interesantes porque son comercialmente viables y porque poseen átomos de cloro en su estructura, los cuales se pueden sustituir por la acción de un nucleófilo. A través de estas modificaciones, es posible obtener nuevos materiales con propiedades hechas a la medida.

20 Dentro de esta familia de polímeros clorados, destaca el Poli(cloruro de vinilo) (PVC) puesto que es uno de los polímeros más importantes en diversas áreas industriales, como en la construcción, el campo higiénico sanitario, tuberías, juguetería, etc.

25 En la sociedad actual hay una gran demanda de artículos basados en PVC plastificado, es decir, artículos en los que se emplea PVC como base polimérica, al que se le añade una cantidad considerable de plastificantes. Dentro del ámbito higiénico-sanitario, el PVC plastificado aparece como uno de los sistemas más extendidos gracias a su versatilidad en el procesado, inercia química frente a fluidos biológicos y claridad óptica. El porcentaje de plastificante que se emplea en estos artículos puede llegar a exceder el 40% en peso, como por ejemplo, en bolsas de transfusión sanguínea, tubos de transfusión intravenosa, catéteres, sistemas de alimentación gástrica, respiradores, etc.

30 Se sabe que cuando se emplea PVC plastificado, existe una tendencia por parte de los plastificantes a migrar desde el interior del polímero hasta la superficie. Las consecuencias son, por un lado, que el material polimérico va perdiendo progresivamente sus propiedades iniciales y, por otro, que se produce una indeseada contaminación del medio que lo rodea. Una importancia especial tiene este aspecto en artículos empleados en medicina, puesto que existe riesgo de incorporar el plastificante en el interior del cuerpo humano. Esta contaminación provoca que los metabolitos derivados de estos plastificantes actúen como potentes agentes carcinogénicos.

35 La migración de los plastificantes ha sido una problemática que se ha intentado paliar de formas muy diversas. En su mayoría se ha empleado plastificantes con un peso molecular mayor. Entre los plastificantes alternativos destacan los poliésteres alifáticos, poliadipatos, poliglutamatos, polióxidos de etileno de distinto peso molecular, etc. Sin embargo, esta sustitución no logra evitar completamente la migración, sino sólo la reduce y ralentiza ya que si estos materiales se ponen en contacto con otras superficies, líquidos o disolventes es posible la difusión del plastificante hasta el exterior del material.

45 Para lograr paliar eficazmente la migración, una alternativa atractiva es la creación de un enlace químico que ate el plastificante químicamente a las cadenas del PVC. Esto requiere una reacción selectiva entre algún grupo funcional del aditivo y un grupo reactivo del polímero. La reacción de sustitución nucleófila puede considerarse como la más importante de las reacciones de modificación sobre los polímeros con átomos de cloro en su estructura, debido a su versatilidad y a la facilidad con la que se controla. En este proceso, se intercambia un cloro de la cadena principal o lateral del polímero por la acción de un agente nucleófilo introduciendo así este último en la estructura del polímero. Sin embargo, en función de las características del nucleófilo usado existen, a parte de la sustitución, dos posibles reacciones secundarias que son la eliminación de Cloruro de Hidrógeno y el entrecruzamiento. La eliminación se produce cuando el nucleófilo tiene una basicidad elevada. Como resultado se generan dobles enlaces en la estructura del polímero o escisiones de cadena polimérica y el material cambia sus propiedades. La otra reacción secundaria, el proceso de entrecruzamiento, puede tener lugar con aquellos agentes de modificación bifuncionales o polifuncionales que también sean capaces de sustituir un segundo átomo de cloro del polímero.

50 Diversos estudios, centrados en el PVC, han demostrado que los nucleófilos más apropiados para modificar este polímero son los tioles aromáticos. En condiciones experimentales idóneas se consigue obtener grados de sustitución hasta 80% sin que se produzcan reacciones secundarias de ningún tipo. Empleando tioles aromáticos con otros sustituyentes en el anillo aromático ha sido posible introducir una gran variedad de grupos funcionales en el PVC. Las conclusiones más importantes de estas reacciones aparecen resumidas a continuación:

- 65
- El mecanismo transcurre acorde a una sustitución nucleófila de segundo orden ($S_N/2$).
 - La distribución de los agentes de modificación a lo largo de las cadenas poliméricas es una distribución aleatoria. Dependiendo de la naturaleza del tiol empleado y las condiciones de reacción, se han llegado a obtener grados de modificación hasta del 80% sin que se produjeran reacciones secundarias.

ES 2 341 524 B1

- La reacción de modificación de tioles con el PVC es estereoespecífica: en la primera fase de la reacción son principalmente los cloros de las triadas isotácticas y heterotácticas que son susceptibles a la sustitución, mientras que las triadas sindiotácticas no se ven afectadas.
- 5 - Se ha comprobado que se pueden llevar a cabo las reacciones de modificación tanto en disolución, en estado fundido y suspensión acuosa en presencia de un catalizador de transferencia de fases y en todos los casos se mantiene el mecanismo de reacción y la estereoespecificidad.
- También se ha establecido que la reología del polímero modificado está correlacionada con la reactividad en estado fundido, mientras que los parámetros de procesado están relacionados con la cinética de la reacción.
- 10 - Gracias al uso de tioles aromáticos sustituidos ha sido posible la funcionalización del PVC con diversos grupos funcionales.
- 15 - Se ha demostrado que el empleo de tioles aromáticos en el procesado del PVC mejora la estabilidad térmica del material durante el procesado debido a su capacidad de captar radicales.

La única patente hasta la actualidad que utiliza la estrategia de una plastificación interna empleando grupos mercapto para el anclaje al PVC apareció en 1985 (M. Alain, C. Mijangos, G. Martínez, J.L. Millán, *Patente francesa*, FR2557115, Junio 1985). En este trabajo se emplearon tioles alifáticos de cadena larga y tioles aromáticos monofuncionales. Con estos reactivos se consiguió solo una reducción limitada de la temperatura de transición vítrea y en ningún caso se observó una plastificación eficaz del material por las siguientes razones: los reactivos aromáticos empleados eran tioles que llevaban el grupo mercapto en posición orto del grupo éster lo que impidió conseguir grados de modificación elevados debido al impedimento estérico; en el caso de los tioles alifáticos, por otro lado, la nucleofilia del tiol no era lo suficientemente alta como para conseguir grados de sustitución altos sin causar eliminación y degradación del polímero.

Starnes y col. (W. H. Starnes Jr., R. Park, *US Patent*, 4098763, Julio 1978) emplearon en 1978 tioles alifáticos y aromáticos y una serie de ésteres similares a los que se describen en esta patente con el fin de mejorar la estabilidad térmica del PVC durante su procesado. La finalidad de estos estudios era la preparación de un aditivo de bajo peso molecular que además fuera capaz de actuar como estabilizante térmico sustituyendo, de esta manera, las sales de metales pesados poco amigables con el medio ambiente. Por lo tanto los autores no se plantearon la formación de los tiolatos correspondientes capaces de actuar como nucleófilos.

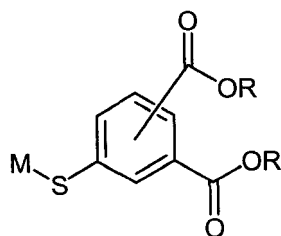
Esta patente describe una vía sintética para la obtención de nuevos aditivos basados en ftalatos e isoftalatos que permiten su anclaje químico a las cadenas poliméricas. De esta manera se obtiene un material polimérico en el que el plastificante no puede migrar fuera del material ni puede ser extraído de él.

Las ventajas son, por un lado, que se puede evitar la contaminación del medio en contacto con el material plastificado y, por otro lado, que el polímero plastificado mantiene inalteradas sus propiedades con el tiempo.

Descripción de la invención

Descripción breve

Un primer aspecto de la presente invención son las sales metálicas derivadas de dialquil ftalatos o isoftalatos con fórmula general (I):



(I)

Un aspecto preferente es que M es un catión metálico monovalente o bivalente.

ES 2 341 524 B1

Otro aspecto preferente es que R puede ser:

- a) una cadena alifática hidrocarbonada lineal o ramificada
- b) un sistema monocíclico o policíclico cicloalifático o cicloalquil-alifático
- c) un radical arilalifático
- d) un radical arilo monocíclico o policíclico.

Un aspecto preferente es el compuesto de fórmula general (II) en que los grupos ésteres están en disposición *orto*, por lo que el compuesto se selecciona de entre los de fórmula 4-Mercaptoftalato de dialquilo, por ejemplo, pero sin limitarse 4-Mercaptoftalato de bis(2-etilhexilo) en forma de sal potásica, donde M es potasio (K) y el 4-Mercaptoftalato de bis(2-etilhexilo) en forma de sal sódica, donde M es Sodio (Na).

Otro aspecto preferente es el compuesto de fórmula general (III) en que los grupos ésteres están en disposición *meta*, por lo que el compuesto se selecciona de entre los de fórmula 5-Mercaptoisofalato de dialquilo, por ejemplo, pero sin limitarse 5-Mercaptoisofalato de bis(2-etilhexilo) en forma de sal sódica donde M es sodio (Na) y el 5-Mercaptoisofalato de bis(2-etilhexilo) en forma de sal potásica, donde M es potasio (K).

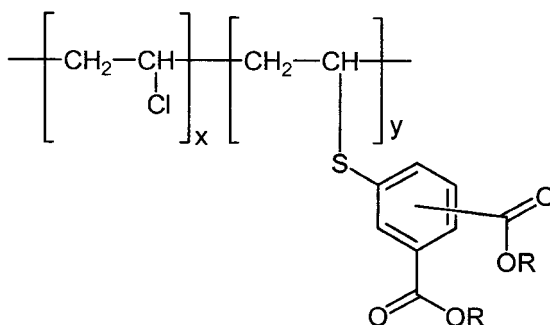
Otro aspecto de la presente invención es el procedimiento para la obtención del compuesto de fórmula general (I) que comprende los siguientes pasos:

- a) activación de los 3 grupos ácidos del anillo aromático del derivado ácido ftálico o isoftálico
- b) reducción del producto clorosulfonado
- c) esterificación de Fischer
- d) regeneración de la función tiol
- e) desprotonación por acción de una base para obtener la sal metálica final.

Otro aspecto de la invención es el uso de sales metálicas derivadas de dialquil ftalatos o isofalatos con fórmula general (I) para la plastificación interna de polímeros clorados sin migración alguna del plastificante.

Otro aspecto de la presente invención es el polímero modificado obtenido a partir de polímeros clorados y las sales metálicas derivadas de dialquil ftalatos o isofalatos.

Un aspecto aún más preferente es que el polímero modificado con fórmula general (IV) se ha obtenido a partir del polímero clorado Policloruro de vinilo (PVC)



Otro aspecto de la invención es que el procedimiento de obtención de polímeros clorados modificados con sales metálicas derivadas de dialquil ftalatos o isofalatos se realiza en disolución según los siguientes pasos:

- a) adición de un disolvente al polímero clorado a una temperatura entre 40°C y 60°C
- b) posterior adición a la mezcla a) de la correspondiente sal metálica de fórmula general (I) en atmósfera inerte
- c) precipitación del polímero modificado.

ES 2 341 524 B1

Otro aspecto de la invención es que el procedimiento de obtención de polímeros clorados modificados con sales metálicas derivadas de dialquil ftalatos o isoftalatos se lleva a cabo en estado fundido según los siguientes pasos:

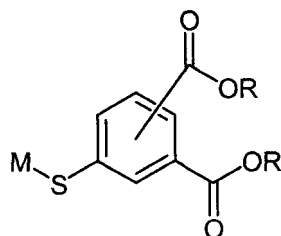
- a) mezclado del polímero clorado y la sal metálica de fórmula general (I)
- b) adición de la mezcla a) sobre un mezclador interno o extrusora a una temperatura entre 85-150°C.

Descripción detallada

La clase de materiales más empleada para la plastificación de los polímeros clorados, y más concretamente del PVC, son ésteres alifáticos de ftalatos. Los ftalatos son compuestos que contienen un grupo aromático con dos sustituyentes carboxílicos en posición 1 y 2 del anillo.

La presente invención proporciona una metodología experimental para la obtención de ftalatos funcionalizados con grupos mercapto en posición 4 para los derivados del ácido ftálico y en posición 5 para los derivados del ácido isoftálico.

Así, un primer aspecto de la presente invención son las sales metálicas derivadas de dialquil ftalatos o isoftalatos con fórmula general (I):



(I)

Un aspecto preferente es que M es un catión metálico monovalente o bivalente.

Un aspecto más preferente es que M es sodio ó potasio.

Otro aspecto preferente es que R puede ser:

- a) una cadena alifática hidrocarbonada lineal o ramificada, que puede estar totalmente saturada o puede contener una o más unidades etilénicas insaturadas o puede contener uno o más átomos de oxígeno (-O-) o azufre (-S-).
- b) un sistema monocíclico o policíclico cicloalifático o cicloalquil-alifático, los cuales pueden tener unidades etilénicas insaturadas, uno o más átomos de oxígeno (-O-) dentro o fuera del sistema cíclico.
- c) un radical arilalifático en el cual la estructura cíclica opcionalmente contiene uno o varios sustituyentes alquílicos o alcóxidos y puede estar enlazado al grupo alifático a través de un átomo de oxígeno (-O-).
- d) un radical arilo monocíclico o policíclico que contenga uno o más sustituyentes alquílicos o alcoholatos.

Un aspecto más preferente es que la cadena alifática hidrocarbonada puede contener entre 4 y 18 átomos de carbono y estar saturada o insaturada y contener uno ó más átomos de oxígeno o azufre.

Un aspecto aún más preferente pero sin limitarse es que la cadena alifática hidrocarbonada puede ser butilo, isobutilo, hexilo, iso-hexilo.

Y un aspecto aún más preferente es que la cadena alifática sea 2-etilhexilo.

El término "cicloalifático" se refiere en la presente invención a un radical carbocíclico o heterocíclico, que contiene entre 4 y 10 eslabones, pudiendo ser de anillo único ó múltiple, en este último caso con anillos separados y/o condensados. Un ejemplo, no limitante, de cicloalifático es un resto ciclobutilo, ciclopentilo, etc. preferiblemente ciclohexilo. (derivado del ciclohexanol).

ES 2 341 524 B1

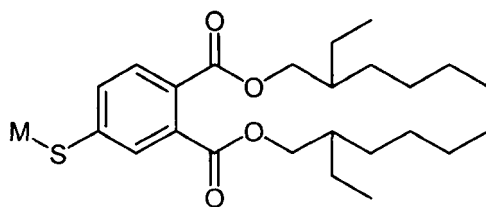
El término “cicloalquil-alifático” se refiere, en la presente invención, a sistemas carbocíclicos o heterocíclicos opcionalmente enlazados al resto alifático a través de uno o varios átomos de carbono o de oxígeno (-O-). Por ejemplo, este grupo puede ser, ciclohexilmetilo, 2-(ciclobutil)etilo, etc. preferiblemente ciclohexilmetilo.

5 El término “arilalifático” se refiere, en la presente invención, a sistemas carbocíclicos o heterocíclicos aromáticos opcionalmente enlazados al resto alifático a través de uno o varios átomos de carbono o de oxígeno (-O-). Por ejemplo, este grupo puede ser, 1-naftilmetilo, 2-fenoxietilo, etc. preferiblemente bencilo.

10 El término “arilo” hace referencia, en la presente invención, a sistemas monocíclicos o policíclicos condensados opcionalmente sustituidos con grupos alquilo o alcóxido. Como ejemplo, no limitante, fenilo, naftilo, 4-metoxifenilo. Preferiblemente fenilo.

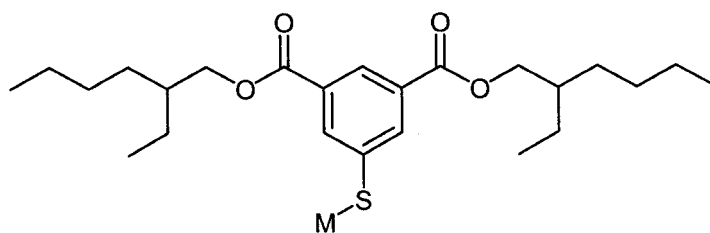
Según la fórmula general (1) la posición relativa de los grupos ésteres respecto del grupo mercapto determina la isomería del ftalato funcionalizado.

15 Un aspecto preferente es el compuesto de fórmula general (II) en que los grupos ésteres están en disposición *orto*, por lo que el compuesto se selecciona de entre los de fórmula 4-Mercaptoftalato de dialquilo, por ejemplo, pero sin limitarse 4-Mercaptoftalato de bis(2-etilhexilo) en forma de sal potásica, donde M es potasio (K) y el 4-Mercaptoftalato de bis(2-etilhexilo) en forma de sal sódica, donde M es Sodio (Na)



(II)

35 Otro aspecto preferente es el compuesto de fórmula general (III) en que los grupos ésteres están en disposición *meta*, por lo que el compuesto se selecciona de entre los de fórmula 5-Mercaptoisofalato de dialquilo, por ejemplo, pero sin limitarse 5-Mercaptoisofalato de bis(2-etilhexilo) en forma de sal sódica donde M es sodio (Na) y el 5-Mercaptoisofalato de bis(2-etilhexilo) en forma de sal potásica, donde M es potasio (K)



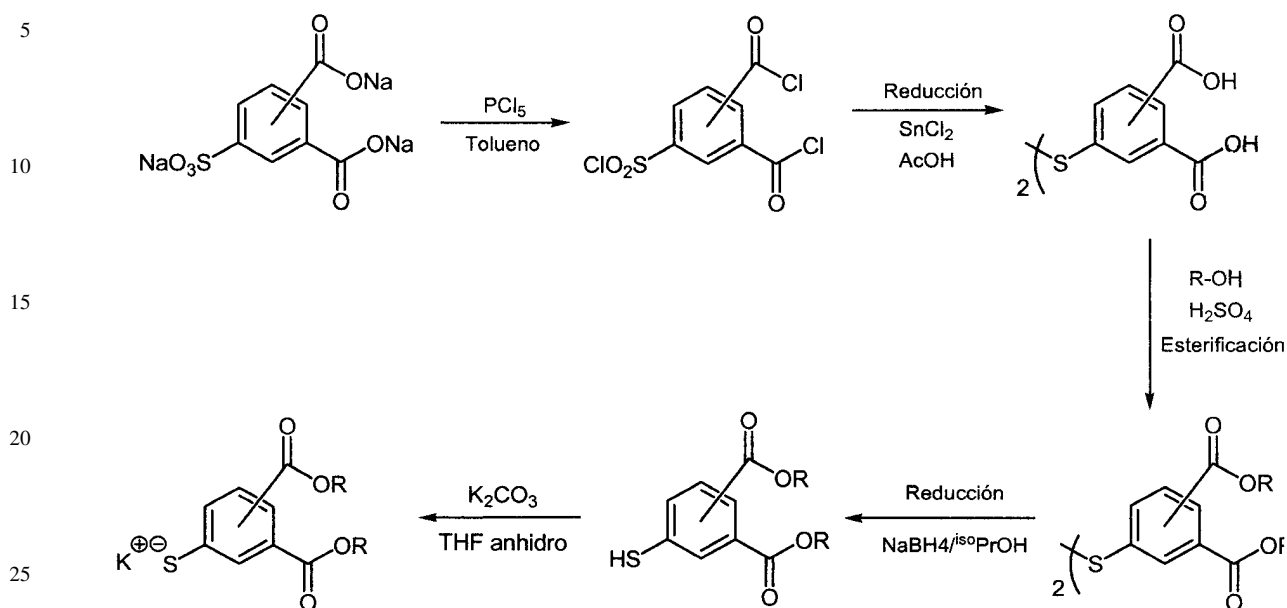
(III)

60 Las estructuras de los nuevos aditivos basados en el ácido ftálico son formalmente similares a los plastificantes comerciales pero contienen un segundo grupo funcional, que permite establecer la unión covalente con las cadenas poliméricas. Por razones comparativas, se sintetizaron los plastificantes derivados del ácido isoftálico.

65

ES 2 341 524 B1

Otro aspecto de la presente invención es el procedimiento para la obtención del compuesto de fórmula general (I) que se representa en el esquema que sigue,



y que comprende los siguientes pasos:

- activación de los 3 grupos ácidos del anillo aromático del derivado ácido ftálico o isoftálico
- reducción del producto clorosulfonado
- esterificación de Fischer
- regeneración de la función tiol
- desprotonación por acción de una base para obtener la sal metálica final.

Para la síntesis tanto de los ftalatos como los isoftalatos funcionalizados se emplearon como productos de partida ácido 4-sulfoftálico o ácido 5-sulfoisoftálico, respectivamente. La función sulfonilo (-SO₃H) fue el grupo precursor de la función mercapto.

Un aspecto preferente es que en la activación de los grupos ácidos se empleó un agente clorante, como por ejemplo el POCl₃ o PCl₅ y que se realizó a una temperatura entre 100 y 140°C

Otro aspecto preferente es que la reducción del grupo clorosulfonado se realiza con disolución ácida de SnCl₂/HCl a una temperatura entre 40°C y 80°C.

En estos compuestos se reduce selectivamente el grupo clorosulfonilo (-SO₂Cl) al grupo mercapto (-SH). A pesar de que la reactividad de los derivados carboxílicos (-COCl) es superior al grupo clorosulfonilo es posible la reducción a tiol de este último de forma selectiva con SnCl₂/HCl y con rendimientos superiores al 90%.

Tras la reducción, se produce una esterificación clásica de Fischer.

Así, otro aspecto preferente del procedimiento de obtención es que la esterificación se realiza empleando el alcohol R-OH como disolvente, donde R ya se ha descrito anteriormente, y ácido sulfúrico concentrado como catalizador. Durante esta esterificación se produce la oxidación del grupo tiol hasta el disulfuro (-S-S-) derivado correspondiente.

Otro aspecto preferente del procedimiento es que la regeneración de la función tiol (-SH) se lleva a cabo por adición de una base, preferiblemente borohidruro sódico (NaBH₄).

Otro aspecto preferente es que la regeneración de la función tiol se lleva a cabo a una temperatura entre -15°C y +5°C.

Un aspecto más preferente es que la temperatura es de 0°C.

ES 2 341 524 B1

Otro aspecto preferente es que la desprotonación se consigue por acción de de una base.

Un aspecto más preferente es que se deben emplear cantidades estequiométricas de bases muy fuertes o un gran exceso de bases débiles.

Como bases muy fuertes se refieren a aquellas que en el medio de reacción carecen de equilibrio ácido-base, como por ejemplo, pero sin limitarse, hidruro de litio, hidróxido sódico, más preferiblemente hidruro sódico.

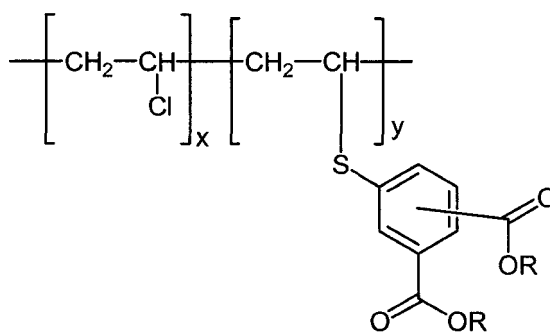
Como bases débiles se refieren a aquellas que poseen equilibrio ácido-base en el medio de reacción, como por ejemplo, pero sin limitarse, hidrogenocarbonato sódico, carbonato sódico, más preferiblemente carbonato potásico.

Otro aspecto de la invención es el uso de sales metálicas derivadas de dialquil ftalatos o isoftalatos con fórmula general (I) para la plastificación interna de polímeros clorados sin migración alguna del plastificante. Se aprovecha la reactividad del grupo mercapto (en su forma de sal metálica) para llevar a cabo la inserción del plastificante funcionalizado en el interior de las cadenas poliméricas. La reacción de modificación consiste en una reacción de sustitución nucleófila de los átomos de cloro del polímero de la cadena principal o ramificada.

Otro aspecto de la presente invención es el polímero modificado obtenido a partir de polímeros clorados y las sales metálicas derivadas de dialquil ftalatos o isoftalatos.

Un aspecto preferente es que los polímeros clorados comprenden Policloruro de vinilo (PVC), poli(p-clorometil estireno) (PCMS), poli(cloruro de vinilideno) (PVDC), poliepiclorohidrina (PECH) o su copolímero con óxido de etileno (PECH-PEO).

Un aspecto aún más preferente es que el polímero modificado con fórmula general (IV) se ha obtenido a partir del polímero clorado Policloruro de vinilo (PVC)



(IV)

donde

R es un grupo no funcional que se ha descrito anteriormente.

“x” e “y” son unos subíndices que hacen referencia al número de unidades de repetición de PVC no modificadas y modificadas respectivamente.

El subíndice x puede tomar valores, pero sin limitarse, entre 100 y 65% en moles, mientras que el subíndice y puede tomar valores, pero sin limitarse, entre 0 y 35% en moles.

Otro aspecto aún más preferente es que los sustituyentes ésteres de la formula (IV) están en posición relativa orto y meta.

Otro aspecto aún más preferente, es que el grupo R es el 2-etilhexilo.

Otro aspecto de la invención es que el procedimiento de obtención de polímeros clorados modificados con sales metálicas derivadas de dialquil ftalatos o isoftalatos se realiza en disolución según los siguientes pasos:

- adición de un disolvente al polímero clorado a una temperatura entre 40°C y 60°C
- posterior adición a la mezcla a) de la correspondiente sal metálica de fórmula general (I) en atmósfera inerte
- precipitación del polímero modificado.

ES 2 341 524 B1

Un aspecto preferente del procedimiento es que el disolvente utilizado en el paso a) es ciclohexanona.

Según las condiciones de reacción ensayadas, la cantidad de plastificante injertado químicamente al polímero se puede ajustar acorde a los requerimientos del producto final y puede llegar hasta el 60% en masa.

Otro aspecto de la invención es que el procedimiento de obtención de polímeros clorados modificados con sales metálicas derivadas de dialquil ftalatos o isoftalatos se lleva a cabo en estado fundido según los siguientes pasos:

- a) mezclado del polímero clorado y la sal metálica de fórmula general (I)
- b) adición de la mezcla a) sobre un mezclador interno o extrusora a una temperatura entre 85-150°C.

En la siguiente tabla están resumidas las características de los polímeros modificados empleados en este trabajo:

Ejemplo	Modificador	Tiempo de reacción (min)	Subíndice Y (% mol)	Tg (°C)
Referencia	PVC-Puro	0	0	83
1	DOP-SNa	360	23.2	3.5
2	DOP-SK	0	0	83
		60	9.7	42.1
		300	16.4	40.4
		480	20.8	19.6
		520	22.6	3.5
3	^{iso} DOP-SK	400	25.7	2.0
4	^{iso} DOP-SNa	0	0	83
		40	4.8	65.8
		120	17.5	22.7

ES 2 341 524 B1

		270	23.6	3.5
		360	25.2	2.1

DOP-SK corresponde al compuesto 4-mercaptoftalato de bis(2-etilhexilo) en forma de sal potásica, y DOP-SNa en forma de sal sódica y ^{iso}DOP-SNa corresponde al compuesto 5-mercaptoisofthalato de bis(2-etilhexilo) en forma de sal sódica y ^{iso}DOP-SK en forma a la sal potásica.

Esta tabla demuestra que a medida que el tiempo de reacción transcurre, el valor del subíndice y va aumentando, de modo que los polímeros modificados basados en PVC poseen una mayor proporción de plastificante injertado.

Con respecto a la temperatura de transición vítrea (Tg) de los polímeros modificados basados en PVC, se observa que el PVC carente de plastificante se caracteriza por poseer una temperatura de ablandamiento de 83°C. Sin embargo todos los polímeros modificados basados en PVC poseen una Tg menor.

Para aquellos polímeros modificados con un alto porcentaje de plastificante injertado (valores de y >15 mol%), las temperaturas de transición vítrea (Tg) están por debajo de los 25°C. Como consecuencia, estos polímeros modificados podrán ser empleados en aquellos artículos que requieran materiales poliméricos flexibles.

En lo referente a la migración del plastificante injertado, todos los ensayos empleados para la detección y cuantificación de los plastificantes migrados demostraron que los polímeros modificados basados en PVC no mostraban pérdidas de plastificante, bajo todas las condiciones ensayadas. Se han empleado diversas técnicas de cuantificación durante los ensayos de extracción, entre ellos el HPLC, FTIR/ATR o espectroscopia Raman.

En la figura 1 aparece recogida la fracción de plastificante migrado respecto al tiempo. En este ensayo de extracción se empleó como disolvente n-Heptano a temperatura ambiente. Los cuadrados corresponden a las muestras de PVC-DOP comerciales y los triángulos a los polímeros modificados según la presente invención.

Esta gráfica demuestra como la modificación propuesta por la presente invención permite obtener nuevos polímeros plastificados y basados en PVC con una migración nula de sus plastificantes con respecto al tiempo.

Por último para los expertos en la materia, otros objetos, ventajas y características de la invención se desprenderán en la parte de la descripción y de la práctica de la invención. La descripción de la ruta sintética de los siguientes productos se proporciona a modo de ilustración, sin pretender con ello que sean limitativos de la presente invención.

Breve descripción de la figura

Fig. 1: Ensayo de extracción con Heptano a temperatura ambiente de filmes de PVC-DOP convencionales (-■-) y filmes de PVC-DOP-SK (-▲-). En el eje de las abscisas se representa el tiempo en minutos y en el eje de las ordenadas se representa la concentración de plastificante (DOP) migrado expresado en (mg/mL).

Ejemplo de realización de la invención

1) Síntesis de bis(2-etilhexil)-4-mercaptoftalato y de bis(2-etilhexil)-5-mercaptoisofthalato

a) Se mezclaron PCl₅ y 4-sulfoftalico (o 5-sulfisofthalico) en una proporción (1:3.3) a 120°C durante dos horas. Al cabo de este tiempo, se añadió tolueno en el medio para obtener una buena agitación y se mantuvo a reflujo durante doce horas. Posteriormente el sólido blanco (NaCl) se eliminó por una simple filtración en caliente y, el producto se purificó por destilación a vacío. Rendimiento: 95%.

b) Se disolvió el producto clorosulfonado en la mínima cantidad de ácido acético glacial y a esta disolución se añadió lentamente la disolución reductora de SnCl₂/HCl (concentrado). Se calentó a 60°C durante 2 h. Al cabo de este tiempo el mercapto-derivado precipitó y se recuperó por filtración. Rendimiento 95%.

c) Se añadió un quintuple exceso de 2-etilhexanol y unas gotas de ácido sulfúrico como catalizador. La disolución final se calentó a 60°C durante 24 h. Después de la hidrólisis de la masa de reacción, el exceso de alcohol se eliminó por destilación y el producto disulfuro se purificó por columna en gel de sílice, usando como eluyente CH₂Cl₂. Rendimiento 50%.

d) Se disolvió el disulfuro derivado en isopropanol y se adicionó lentamente 4 equivalentes de NaBH₄ para que la temperatura no ascendiera de los 0°C. Tras la adición se dejó que la masa de reacción recuperara la temperatura ambiente y se mantuvo agitando toda la noche. Posteriormente a la masa de reacción se gotó HCl concentrado

ES 2 341 524 B1

hasta que la disolución perdiera el color amarillo. Tras esta hidrólisis, se extrajo con una disolución 1M de HCl y posteriormente se lavó la fase orgánica con NH_4Cl y finalmente con agua milli-Q. La fase orgánica se secó con MgSO_4 anhidro y se filtró y se concentró. Rendimiento 87%.

5 e) Se disolvió el tiol derivado anterior en THF anhidro y se adicionó lentamente 10 equivalentes de K_2CO_3 a temperatura ambiente. La disolución se deja agitando durante 24 h. Al cabo de este tiempo, se filtra para eliminar el sólido y después la sal potásica del plastificante funcionalizado se recupera tras eliminar el exceso de disolvente a presión reducida.

10 2) *Modificación química en disolución del PVC con DOP-SH o ^{iso}DOP-SH*

En un reactor de 100 mL de camisa externa se adicionan 100 mL de ciclohexanona (bidestilada) y 1.0 g de PVC puro (carente de plastificante). Cuando la disolución polimérica posee una temperatura estable de 60°C , y bajo atmósfera inerte, se adiciona 7.1 g de la sal sódica de DOP-SH. Al término de la reacción y se precipita la disolución en una mezcla fría de $\text{H}_2\text{O}/\text{MeOH}$ (1:3). El polímero resultante es purificado por sucesivos procesos de disolución y precipitación del polímero modificado. Para ello se empleó tetrahidrofurano como disolvente y metanol como precipitante.

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

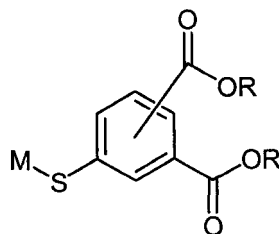
REIVINDICACIONES

1. Sales metálicas derivadas de dialquil ftalatos o isoftalatos con fórmula general (I):

5

10

15



(I)

20

2. Compuesto según la reivindicación 1 **caracterizado** porque M es un catión monovalente o divalente.

25

3. Compuesto según la reivindicación 2 **caracterizado** porque M es sodio o potasio.

4. Compuesto según la reivindicación 1 **caracterizado** porque R es:

30

- a) una cadena alifática hidrocarbonada lineal o ramificada
- b) un sistema monocíclico o policíclico cicloalifático o cicloalquil-alifático,
- c) un radical arilalifático
- d) un radical arilo monocíclico o policíclico.

35

5. Compuesto según la reivindicación 4 donde la cadena alifática hidrocarbonada de a) tiene entre 4 y 18 átomos de carbono y esta saturada o insaturada.

40

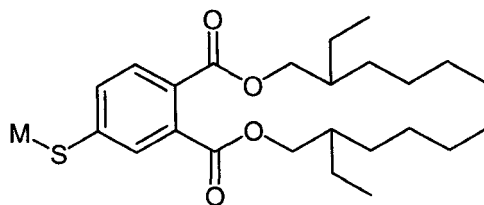
6. Compuesto según la reivindicación 5 donde la cadena alifática comprende butilo, iso-butilo, hexilo o iso-hexilo.

7. Compuesto según la reivindicación 6 donde la cadena alifática es 2-etilhexilo.

45

8. Compuesto según la reivindicación 1 de fórmula 4-Mercaptoftalato de bis(2-etilhexilo) según fórmula (II) donde M es Sodio

50



(II)

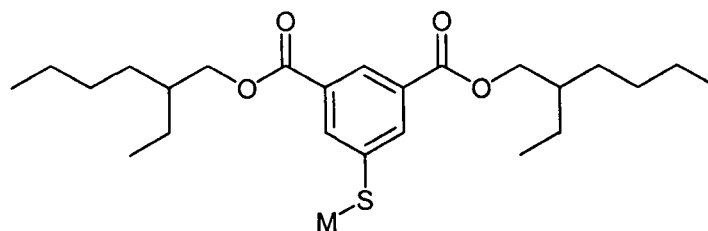
60

65

9. Compuesto según la reivindicación 1 de fórmula 4-Mercaptoftalato de bis(2-etilhexilo) según fórmula (II) donde M es potasio.

ES 2 341 524 B1

10. Compuesto según la reivindicación 1, de fórmula 5-Mercaptoisofalato de bis(2-etilhexilo) según fórmula (III) donde M es Sodio



11. Compuesto según la reivindicación 1, de fórmula 5-Mercaptoisofalato de bis(2-etilhexilo) según fórmula (III) donde M es Potasio.

12. Procedimiento para la obtención del compuesto de fórmula general (I) **caracterizado** porque comprende los siguientes pasos:

- 25
- 30
- 35
- activación de los 3 grupos ácidos del anillo aromático del derivado ácido ftálico o isoftálico
 - reducción del producto clorosulfonado
 - esterificación de Fischer
 - regeneración de la función tiol
 - desprotonación por acción de una base para obtener la sal metálica final.

13. Procedimiento de obtención del compuesto de fórmula general (I) según reivindicación 12 en que en el paso a) se emplea un agente clorante.

14. Procedimiento de obtención del compuesto de fórmula general (I) según reivindicación 12 en que la temperatura del paso a) es entre 100°C y 140°C.

15. Procedimiento de obtención del compuesto de fórmula general (I) según reivindicación 12 en que la reducción del paso b) se realiza con disolución ácida de SnCl_2/HCl a una temperatura entre 40 y 80°C.

16. Procedimiento de obtención del compuesto de fórmula general (I) según reivindicación 12 en el que la esterificación del paso c) se realiza empleando el alcohol R-OH, R ya se ha descrito en la reivindicación 4.

17. Procedimiento de obtención del compuesto de fórmula general (I) según reivindicación 12 en el que el paso d) se lleva a cabo por adición de una base.

18. Procedimiento de obtención del compuesto de fórmula general (I) según reivindicación 12 en el que el paso d) se lleva a cabo a una temperatura entre -15°C y +5°C.

19. Procedimiento de obtención del compuesto de fórmula general (I) según reivindicación 18 en el que la temperatura es de 0°C.

20. Procedimiento de obtención del compuesto de fórmula general (I) en el que el paso e) se lleva a cabo por adición de una base fuerte o exceso de una base débil.

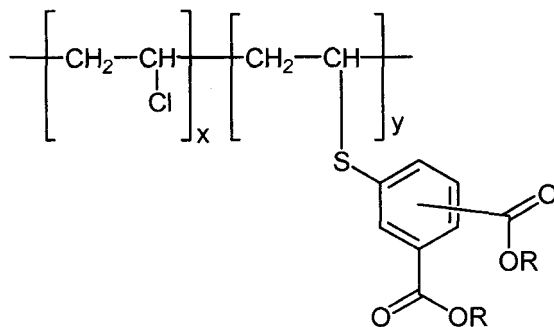
21. Uso de sales metálicas derivadas de dialquil ftalatos o isoftalatos con fórmula general (I) según reivindicaciones 1 a la 11 para la plastificación interna de polímeros clorados con migración nula del plastificante.

22. Polímero modificado obtenido a partir de polímeros clorados y las sales metálicas derivadas de dialquil ftalatos o isoftalatos.

23. Polímeros modificados según reivindicación 22 en que los polímeros clorados comprenden PVC, PECH, PECH-PEO ó PCMS.

ES 2 341 524 B1

24. Polímeros modificados con fórmula general (IV) según reivindicación 23 en que el polímero clorado es PVC



20 25. Polímero modificado según reivindicación 24 en que los sustituyentes ésteres están en posición relativa orto y meta.

26. Polímero modificado según reivindicación 24 donde R es el 2-etilhexilo.

27. Procedimiento de obtención de polímeros clorados modificados según reivindicación 22 que se lleva a cabo en disolución y está **caracterizado** porque comprende los siguientes pasos:

- 30
- 35
- adición de un disolvente al polímero clorado a una temperatura entre 40°C y 60°C
 - posterior adición a la mezcla a) de la correspondiente sal metálica de fórmula general (I) en atmósfera inerte
 - precipitación del polímero modificado.

28. Procedimiento de obtención de polímeros clorados modificados según reivindicación 27 en el que el disolvente empleado es ciclohexanona.

40 29. Procedimiento de obtención de polímeros clorados modificados según reivindicación 22 que se lleva a cabo en estado fundido y está **caracterizado** porque comprende los siguientes pasos:

- 45
- mezclado del polímero clorado y la sal metálica de fórmula general (I)
 - adición de la mezcla a) sobre un mezclador interno o extrusora a una temperatura entre 85°C y 150°C.

50

55

60

65

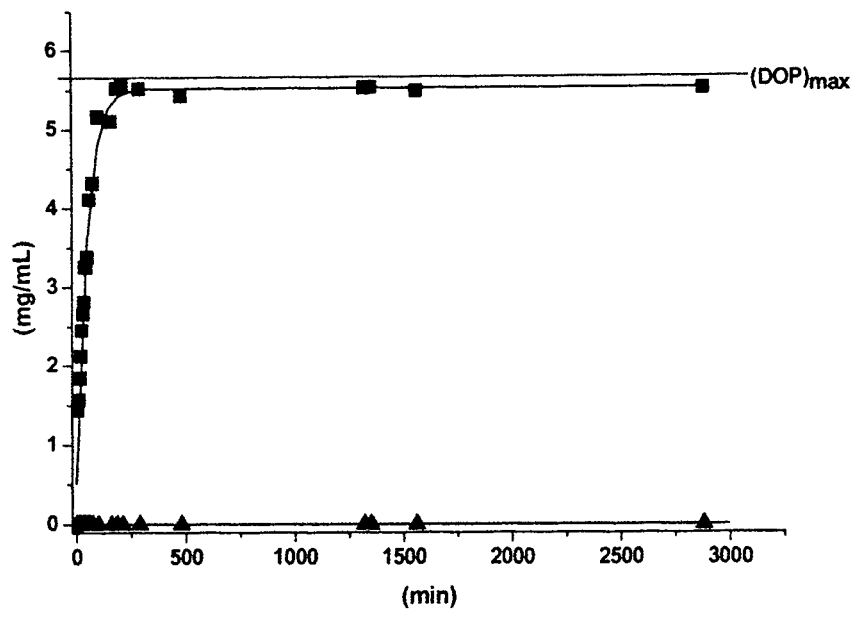


Fig. 1



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

① ES 2 341 524

② Nº de solicitud: 200803613

③ Fecha de presentación de la solicitud: 18.12.2008

④ Fecha de prioridad:

INFORME SOBRE EL ESTADO DE LA TÉCNICA

⑤ Int. Cl.: Ver hoja adicional

DOCUMENTOS RELEVANTES

Categoría	⑥ Documentos citados	Reivindicaciones afectadas
Y	FR 2557115 A1 (CNRS, CSIC) 28.06.1985, página 2, líneas 3-30; ejemplo 2; reivindicaciones.	1-11, 21-29
Y	WO 0248250 A2 (THE COLLEGE OF WILLIAM & MARY) 20.06.2002, páginas 4-5,10-17,28-30; ejemplo 1.	1-11, 21-29
A	C. MIJANGOS et al., "Stereoselectivity in substitution reactions of PVC with sodium isooctylthioglycolate and sodium isooctylthiosalicylate", Eur. Polym. J., 1986, vol. 22, nº 5 páginas 423-426.	1-29
A	W. H. STARNES et al., "Thermal stabilization and plasticization of poly(vinyl chloride) by ester thiols: Update and current status", Thermochimica Acta, 2006, vol. 442, páginas 78-80.	1-29
A	C. MIJANGOS et al., "Selective nucleophilic Substitution on poly(vinyl chloride) in concentrated dioctylphthalate solution as an approach to substitution in the melt", Eur. Polym. J., 1989, vol. 25, nº 4, páginas 361-364.	1-29

Categoría de los documentos citados

X: de particular relevancia

Y: de particular relevancia combinado con otro/s de la misma categoría

A: refleja el estado de la técnica

O: referido a divulgación no escrita

P: publicado entre la fecha de prioridad y la de presentación de la solicitud

E: documento anterior, pero publicado después de la fecha de presentación de la solicitud

El presente informe ha sido realizado

para todas las reivindicaciones

para las reivindicaciones nº:

Fecha de realización del informe

09.04.2010

Examinador

E. Dávila Muro

Página

1/4

CLASIFICACIÓN DEL OBJETO DE LA SOLICITUD

C07C 321/26 (2006.01)

C07C 69/80 (2006.01)

C08F 14/06 (2006.01)

C08K 5/37 (2006.01)

C08J 3/18 (2006.01)

Documentación mínima buscada (sistema de clasificación seguido de los símbolos de clasificación)

C07C, C08F, C08K, C08J

Bases de datos electrónicas consultadas durante la búsqueda (nombre de la base de datos y, si es posible, términos de búsqueda utilizados)

INVENES, EPODOC,WPI,REGISTER,CAPLUS

Fecha de Realización de la Opinión Escrita: 09.04.2010

Declaración

Novedad (Art. 6.1 LP 11/1986)	Reivindicaciones	1-29	SÍ
	Reivindicaciones		NO
Actividad inventiva (Art. 8.1 LP 11/1986)	Reivindicaciones	12-20	SÍ
	Reivindicaciones	1-11,21-29	NO

Se considera que la solicitud cumple con el requisito de **aplicación industrial**. Este requisito fue evaluado durante la fase de examen formal y técnico de la solicitud (Artículo 31.2 Ley 11/1986).

Base de la Opinión:

La presente opinión se ha realizado sobre la base de la solicitud de patente tal y como ha sido publicada.

1. Documentos considerados:

A continuación se relacionan los documentos pertenecientes al estado de la técnica tomados en consideración para la realización de esta opinión.

Documento	Número Publicación o Identificación	Fecha Publicación
D01	WO 02/48250 A2	2002
D02	FR 2557115 A1	1985

2. Declaración motivada según los artículos 29.6 y 29.7 del Reglamento de ejecución de la Ley 11/1986, de 20 de marzo, de patentes sobre la novedad y la actividad inventiva; citas y explicaciones en apoyo de esta declaración

La invención se refiere a unas sales metálicas de tiolatos derivados de dialquiltalatos o isoftalatos de fórmula general I que se utilizan como aditivos plastificantes de polímeros clorados, en particular PVC. Estos plastificantes tienen como característica que se unen covalentemente a la cadena polimérica, de forma que así se evita su migración desde el interior del polímero hacia el exterior. La invención también se refiere al procedimiento de obtención de los tiolatos de fórmula I, a su uso como plastificantes en polímeros clorados, a los polímeros modificados con dichos plastificantes y al procedimiento de obtención (en solución, en estado fundido o en suspensión acuosa) de dichos polímeros clorados modificados.

El documento D01, que se considera el estado de la técnica más próximo, divulga unos tioles orgánicos de tipo mercaptofenil carboxilatos que se utilizan para plastificar y/o estabilizar composiciones de polímeros halogenados, en especial PVC. Entre los compuestos descritos destaca el bis(2-etilhexil)-5-mercaptoisofталato (ver compuesto 4, página 5), aunque se obtiene por una ruta de síntesis diferente a la recogida en la invención (ver páginas 10-17), y que se utiliza como plastificante en composiciones de PVC (ver ejemplo 1, página 31). No se menciona en D01 el bis(2-etilhexil)-4-mercaptoisofталato, aunque el compuesto 8 (ver página 5) está estructuralmente muy relacionado.

El problema técnico que plantea la solicitud radica en proporcionar unos plastificantes que enlacen químicamente a las cadenas de PVC, de forma que se evite su migración al exterior. La solución propuesta en la solicitud supone utilizar unos tioles orgánicos basados en ftalatos e isoftalatos que estén en forma de sales metálicas, lo que permitan su anclaje químico a las cadenas poliméricas.

El documento D02 divulga la preparación de polímeros de PVC que contienen plastificantes incorporados químicamente en la cadena. Estos compuestos son tiolatos metálicos de tipo R-S-M con funciones éster y éter en cadenas R alifáticas y aromáticas, y que quedan incorporados en el PVC mediante reacciones de sustitución nucleófila a través del anión tiolato R-S-. Entre los compuestos mencionados en D02 se divulga la sal sódica del ortotiosalicilato de 2-etilhexilo (ver página 2, ejemplo 2 y reivindicaciones). La obtención de los polímeros clorados modificados con estos plastificantes se puede hacer tanto en disolución en disolventes polares como ciclohexanona, dimetilformamida, etc., como en estado fundido a temperaturas entre 150° y 170°C.

Resultaría obvio para un experto en la materia, sobre todo cuando se pretende obtener un mismo resultado como es la obtención de plastificantes que enlacen químicamente con las cadenas poliméricas del PVC, utilizar los tioles orgánicos en forma de sales metálicas descritos en D02 como plastificantes alternativos a los descritos en D01. Por lo tanto, el objeto de la invención según las reivindicaciones 1-11 y 21-29 se considera que no implican actividad inventiva y no satisfacen el criterio establecido en el artículo 8.1 LP 11/1986..

En cuanto a la preparación de los tiolatos derivados de dialquiltalato o isoftalato de fórmula I, no se ha encontrado descrito en el estado de la técnica un esquema de síntesis de los mismos como el recogido en la invención. En consecuencia, el objeto de la invención relativo a las reivindicaciones 12-20 se considera nuevo y con actividad inventiva según los artículos 6.1 y 8.1 LP 11/1986.