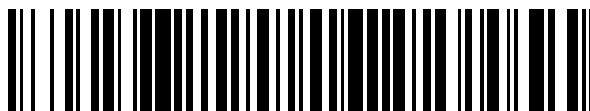


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 726 175**

51 Int. Cl.:

C08K 5/1515 (2006.01)
C08L 27/06 (2006.01)
C07C 67/03 (2006.01)
C07C 67/08 (2006.01)
C07C 69/21 (2006.01)
C07C 69/33 (2006.01)
C07C 69/52 (2006.01)
C07C 69/675 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **09.12.2008** **E 15002306 (7)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **13.02.2019** **EP 2960282**

54 Título: **Composición de plastificante adecuada para composiciones de PVC**

30 Prioridad:

10.12.2007 BR PI0705621

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
02.10.2019

73 Titular/es:

DE CARVALHO, JOSÉ AUGUSTO (50.0%)
Rua Ernesto Nazaré, 630
Alto de Pinheiros SP 05462-001, BR y
DE QUADROS JUNIOR, JACYR VIANNA (50.0%)

72 Inventor/es:

DE QUADROS JUNIOR, JACYR VIANNA y
DE CARVALHO, JOSÉ AUGUSTO

74 Agente/Representante:

MILTENYI , Peter

ES 2 726 175 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre Concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Composición de plastificante adecuada para composiciones de PVC

La presente invención se refiere a una composición de PVC plastificado con bioésteres epoxidados que resultan de transesterificación parcial, acetilación y epoxidación, perteneciente al campo técnico de aditivos de polímeros que se desarrollaron para mejorar las propiedades de polímeros a base de resina de PVC, además de proporcionar un

El poli(cloruro de vinilo) (PVC) es un polímero bien conocido por su amplia gama de aplicaciones industriales, pero presenta rigidez natural debido a su estructura molecular, lo que requiere el uso de algunos aditivos para aumentar su gama de aplicaciones útiles, dando como resultado composiciones que se conocen comúnmente como compuestos de PVC.

Entre los compuestos conocidos, los compuestos de PVC plastificado presentan alta flexibilidad y se usan en películas, aislamiento de cables y alambres, envases, mangueras, juguetes, etc. Los compuestos de PVC plastificado se obtienen mediante la adición, en diferentes niveles, de aditivos conocidos como plastificantes, para proporcionar la flexibilidad deseada.

En general, los plastificantes son líquidos de alto punto de ebullición con un peso molecular promedio de entre 300 y 600, cadenas de carbono lineales o cíclicas (de 14 a 40 carbonos) que, cuando se añaden a la resina de PVC permiten el movimiento entre las moléculas de PVC, promoviendo la flexibilidad del compuesto final.

Actualmente, los plastificantes primarios usados en la industria son principalmente ftalatos, obtenidos del petróleo y, además de depender de las fluctuaciones de los precios del petróleo, se sospecha que los ftalatos tienen efectos adversos sobre la salud humana.

Como resultado, se inició una investigación para encontrar alternativas que fuesen técnica y económicamente viables para reemplazar a los plastificantes basados en petróleo. Se propuso el aceite de soja epoxidado como plastificante primario, sin embargo, su baja compatibilidad con PVC limitó su uso a pequeñas cantidades, evitando que reemplazara completamente a los ftalatos como plastificante primario.

Otra proposición fue el uso de aceite de linaza epoxidado, que a pesar de tener un peso molecular similar al aceite de soja presenta un mayor índice de oxirano (de 8 a 12) y, por tanto, mayor compatibilidad con PVC. Sin embargo, su uso se vio gravemente restringido debido a su mayor precio.

Como tales, se estudiaron los procedimientos de transesterificación o interesterificación de aceites vegetales combinados con epoxidación, como plastificantes primarios para PVC. La patente GB934689 describe la preparación de aceites vegetales con alto contenido en ácido linolénico (tales como aceite de linaza), que presentan alto índice de yodo (de 175 a 200) y alto índice de oxirano (de 8,5 a 12,33), que se transesterifican con alcoholes inferiores (metanol) y posteriormente se epoxidan. Las patentes US 4.421.886 y US 5.886.072 proponen el uso de ésteres de aceite de soja transesterificado con pentaeritritol, mientras que la última patente propone el uso de estos ésteres en una mezcla con otros plastificantes. La Patente US 4.605.694 describe el uso de ácido trimelítico y ésteres de pentaeritritol, mientras que la patente US 5.430.108 propone el uso de ésteres de pentaeritritol con ácido alcanico. Finalmente, la solicitud de patente brasileña BR 0111905-2 describe el uso de aceite de soja transesterificado con metanol, etilenglicol, propilenglicol, pentaeritritol, sacarosa y aceite de linaza interesterificado.

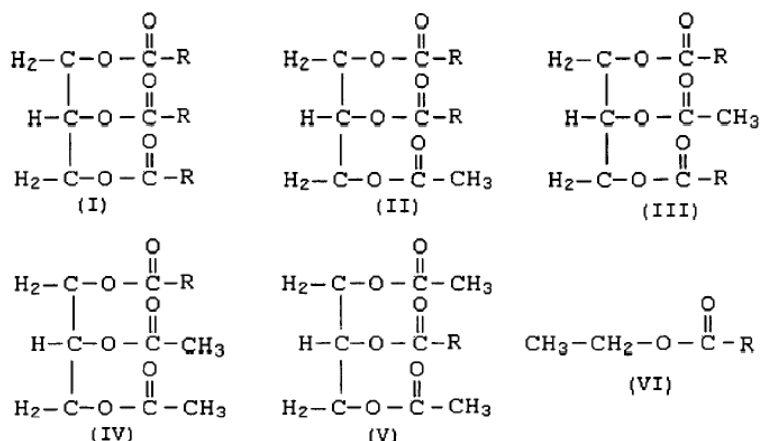
El documento US 2.895.966 da a conocer plastificantes de diacetatos de monoglicéridos epoxidados basados en la transesterificación de aceite vegetal (aceite de semilla de algodón) mediante glicerol, acetilación y epoxidación.

Algunos de estos ésteres (obtenidos de pentaeritritol, ácido trimelítico, etilenglicol, propilenglicol y aceite de linaza interesterificado) como plastificantes presentan la desventaja de tener un peso molecular más grande y un coste mucho mayor en comparación con los ftalatos. Otros obtenidos de metanol tienen todavía una dependencia de precio con el petróleo. Adicionalmente, los ésteres propuestos están compuestos por mezclas de ésteres con índices de oxirano mayores de 8. Finalmente, con excepción de los ésteres de metanol, los otros tipos de ésteres se han usado como plastificantes primarios para PVC solo en pruebas de laboratorio, lo que indica la dificultad de obtener un aditivo que sea tanto técnica como económicamente viable.

Por tanto, el objetivo de la presente invención es obtener alternativas técnica y económicamente viables de plastificantes primarios para compuestos de PVC derivados exclusivamente de fuentes renovables (aceites vegetales y etanol de azúcar de caña) que sean completamente compatibles con la resina de PVC.

La presente invención proporciona en realizaciones:

1. Como referencia, plastificantes de PVC primarios derivados de aceites vegetales, caracterizados por presentar los siguientes compuestos de fórmula general:



En la que R se selecciona aleatoriamente de ácido oleico, linoleico y linolénico epoxidados.

2. Como referencia, los plastificantes de PVC primarios, según la realización 1, caracterizados por el hecho de que dichos plastificantes son bioésteres tales como éster etílico de soja epoxidado y éster de monoglicerilo de soja epoxidado, éster de diglicerilo de soja y éster de triglicerilo de soja.
3. Como referencia, los plastificantes de PVC primarios derivados de aceites vegetales, según la realización 1, caracterizados por el hecho de que dichos plastificantes presentan un índice de oxirano igual a o menor de 8.
4. Una composición de plastificante derivada de aceites vegetales, tal como se define en la realización 1, caracterizada porque comprende las etapas de:
 - transesterificación parcial de al menos un aceite vegetal con etanol;
 - acetilación de ésteres de monoglicerilo y diglicerilo;
 - epoxidación de los bioésteres obtenidos en las etapas de transesterificación parcial y acetilación.
5. Una composición de plastificante derivada de aceites vegetales, de los compuestos (I) a (V) tal como se definen en la realización 1, caracterizada por el hecho de que comprende la etapa de:
 - transesterificación parcial de al menos un aceite vegetal con glicerina;
 - acetilación de ésteres de monoglicerilo y diglicerilo;
 - epoxidación de los bioésteres obtenidos en las etapas de transesterificación parcial y acetilación.
6. Como referencia, un procedimiento según la realización 5, caracterizado por el hecho de que dichos plastificantes presentan un contenido de ésteres de diglicerilo epoxidados de aceite vegetal de al menos 50%.
7. Como referencia, un procedimiento según la realización 5, caracterizado por el hecho de que dichos plastificantes presentan un contenido de éster glicélico de soja epoxidado de al menos el 50%.
8. Como referencia, una composición de PVC plastificado, caracterizada porque comprende:
 - i) 100 partes (peso/peso) de al menos una resina de PVC;
 - ii) de 1 a 200 partes (peso/peso) de ésteres glicélicos epoxidados.
9. Como referencia, una composición de PVC plastificado, según la realización 8, caracterizada porque comprende:
 - i) 100 partes (peso/peso) de al menos una resina de PVC;
 - ii) de 1 a 200 partes (peso/peso) de éster glicélico de soja epoxidado.
10. Como referencia, una composición de PVC plastificado, caracterizada porque comprende:
 - i) 100 partes (peso/peso) de al menos una resina de PVC;
 - ii) de 1 a 200 partes (peso/peso) de una mezcla de ésteres glicélicos epoxidados y ésteres etílicos epoxidados.
11. Composición de PVC plastificado, según la realización 10, caracterizado porque comprende:

i) 100 partes (peso/peso) de al menos una resina de PVC;

ii) de 1 a 200 partes (peso/peso) de éster etílico de soja epoxidado y éster de monoglicerilo de soja epoxidado, éster de diglicerilo de soja y éster de triglicerilo de soja.

5 Con el fin de superar los problemas mencionados anteriormente y cumplir con los objetivos descritos anteriormente, la invención desarrolló composiciones de plastificantes obtenidos de la transesterificación parcial, acetilación y epoxidación de aceites vegetales con etanol o glicerina, a continuación en el presente documento denominados bioésteres epoxidados parcialmente transesterificados.

10 Como referencia, la divulgación de la invención difiere del estado de la técnica al proporcionar plastificantes de bioésteres parcialmente transesterificados, acetilados y epoxidados compuestos por una mezcla de mono, di y triglicéridos y ésteres de ácidos grasos de aceites vegetales, que presentan un bajo contenido en ácido linolénico e índices de oxirano por debajo de 8.

15 Los aceites vegetales están compuestos por triglicéridos que contienen moléculas de glicerina unidas a tres ácidos grasos saturados, monoinsaturados, diinsaturados y triinsaturados tales como ácidos palmítico, oleico, linoleico y linolénico, entre otros. Estos ácidos grasos varían también con respecto al tamaño de la cadena de carbono, presentando de 14 a 18 átomos de carbono para los aceites a los que se hace referencia en esta invención.

20 La reacción de transesterificación parcial de aceites vegetales se emplea para separar parcialmente algunos de los ácidos grasos de la molécula de glicerina y unirlos a otras moléculas de alcohol, dando como resultado una mezcla de mono, di y triglicéridos y ésteres del aceite vegetal parcialmente transesterificado. Tal mezcla presenta propiedades superiores en comparación con las del triglicérido. Esta amplia gama de variedades de éster aumenta las posibilidades de compatibilidad con PVC, además de permitir diferentes propiedades en el PVC plastificado.

Es importante indicar que el estado actual de la técnica para la producción de aceites vegetales modificados para la plastificación de PVC así como otras aplicaciones, tales como biodiesel, sólo menciona reacciones de transesterificación completas, ya que las reacciones parciales no son deseables y son incluso perjudiciales para la producción de tales productos tal como se producen en la actualidad.

25 La amplia variedad de bioésteres obtenidos en la presente invención aumenta la compatibilidad con la resina de PVC, además de proporcionar diferentes propiedades al PVC plastificado.

30 La reacción de transesterificación parcial da como resultado principalmente la sustitución al azar de los ácidos grasos de la molécula de aceite vegetal por uno o dos radicales hidroxilo (OH), introduciendo uno o dos puntos de inestabilidad térmica en la molécula resultante. Con el fin de corregir eso y dotar al producto de características físicas y químicas adecuadas para usarse como plastificante de PVC, es necesaria la eliminación de tales radicales OH.

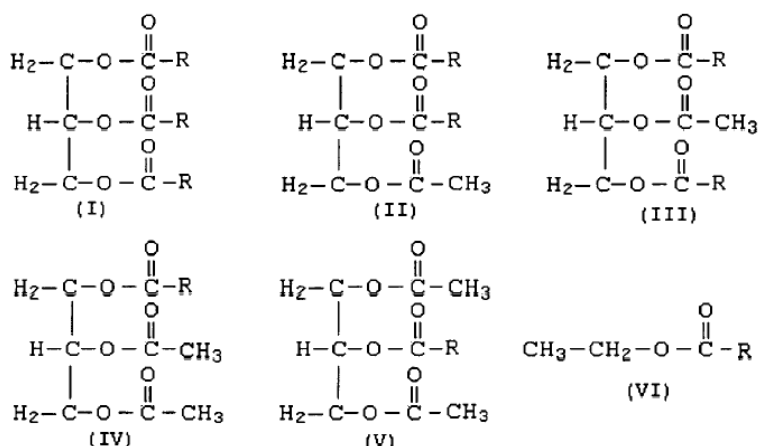
35 Tal eliminación del radical hidroxilo se lleva a cabo a través de un procedimiento denominado acetilación, en el que las moléculas de mono y diglicérido se hacen reaccionar con ácido acético, creando una ramificación corta con 2 átomos de carbono. La reacción de acetilación elimina el radical OH en las moléculas, y elimina el problema de estabilidad térmica.

40 Finalmente, el procedimiento de epoxidación introduce un átomo de oxígeno en los dobles enlaces de las cadenas de carbono del ácido graso, formando un anillo de oxirano que hace que el éster sea más polar y, por tanto, más compatible con la resina de PVC. Cuanto mayor sea el número de dobles enlaces en el éster original, mayor es el número de anillos de oxirano formados y, por tanto, el aumento de la compatibilidad con PVC. Además, la sustitución de los dobles enlaces por el anillo de oxirano en las cadenas de ácido graso aumenta la estabilidad química y térmica de la molécula resultante.

45 La compatibilidad de los bioésteres epoxidados con la resina de PVC depende de la insaturación de los ésteres originales y el nivel de epoxidación de los dobles enlaces. Los bioésteres de esta invención presentan compatibilidad con PVC incluso cuando el índice de oxirano resultante está por debajo de 8, lo que no se ha previsto en el estado actual de la técnica.

50 En una realización preferida, los bioésteres se obtienen mediante la transesterificación parcial de una mezcla de aceites vegetales o un aceite vegetal, tal como aceite de soja, con etanol en una proporción de aceite vegetal:alcohol más pequeña que la usada para una reacción de transesterificación completa. Tras obtenerse, la mezcla de mono y diglicéridos resultante de la reacción parcial se acetila con ácido acético para reducir o eliminar los radicales hidroxilo. La mezcla de mono y diglicéridos acetilados, así como los triglicéridos y ésteres de los ácidos grasos de aceites vegetales se epoxidan entonces. Los aceites vegetales se eligen de entre los aceites con un índice de yodo de entre 120 y 170, tales como aceite de soja, aceite de maíz, aceite de linaza, aceite de girasol, o una mezcla de los mismos.

55 Como referencia, la composición de plastificante obtenida mediante la transesterificación parcial de aceites vegetales con etanol, acetilación y epoxidación, presenta una mezcla de las siguientes moléculas:



Seleccionándose R preferiblemente de ácido oleico, linoleico y linolénico epoxidados.

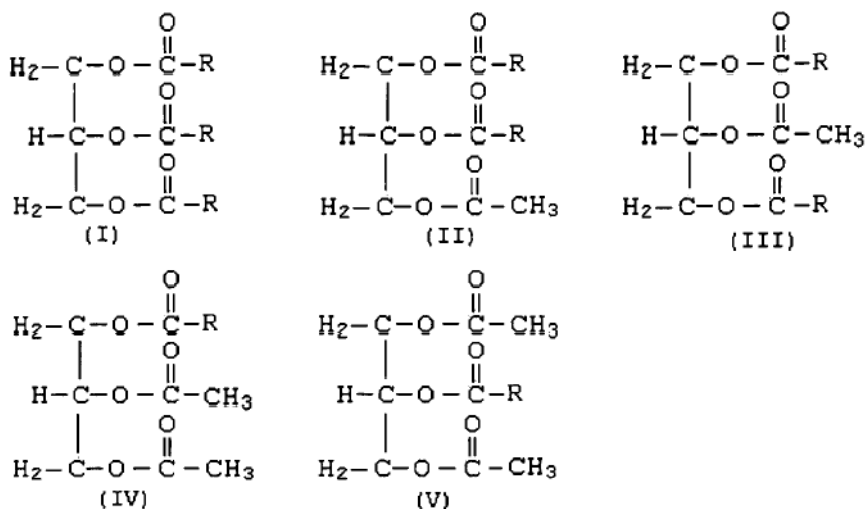
La variación de parámetros de reacción tales como cantidad de catalizador, temperatura, tiempo de reacción y proporción molar de aceite:alcohol permite una amplia gama de posibles composiciones en la mezcla final para obtener un producto que se adecúa de la mejor manera a la aplicación deseada.

Como referencia, la reacción de transesterificación parcial se obtiene mediante el uso del 50% de la cantidad de catalizador para una reacción completa así como una proporción molar de aceite de soja:etanol de 1:10 y 1:20. Tras obtenerse, los mono y diglicéridos se hacen reaccionar con ácido acético en presencia de piridina para reemplazar los radicales hidroxilo por terminaciones acéticas. La mezcla de mono y diglicéridos acetilados y ésteres de los ácidos grasos de aceites vegetales se epoxidan entonces en una reacción en la que los dobles enlaces en las cadenas de ácido graso reaccionan con oxígeno libre *in situ* obtenido de peróxidos en alta concentración, que en determinadas condiciones de temperatura y agitación forman los anillos de oxirano. En esta realización, el producto obtenido tenía el 10% de triglicéridos epoxidados, el 50% de éster etílico de soja epoxidado y el 40% de mono y diglicéridos acetilados y epoxidados.

El producto final obtenido es un líquido transparente viscoso ligeramente amarillo y con un olor tenue similar en características al aceite de soja original usado, presenta un índice de oxirano de entre 4 y 8, una cadena molecular lineal larga (de entre 20 y 41 átomos de carbono) y un peso molecular promedio medio (de entre 450 y 500) en comparación con el aceite de soja epoxidado.

En otra realización, se obtienen los plastificantes mediante la transesterificación parcial de una mezcla de aceites vegetales o un aceite vegetal, tal como aceite de soja, con glicerina, en condiciones de reacción similares a las presentadas anteriormente. Los aceites vegetales se eligen de entre los aceites con un índice de yodo de entre 120 y 170, tales como aceite de soja, aceite de maíz, aceite de linaza, aceite de girasol, o una mezcla de los mismos.

Como referencia, la composición de plastificante obtenida mediante la transesterificación parcial de aceites vegetales con glicerina y posterior acetilación y epoxidación, presenta una mezcla de las siguientes moléculas:



Seleccionándose R preferiblemente al azar de ácido oleico, linoleico y linolénico epoxidados.

Es importante indicar que la glicerina usada en este procedimiento se obtiene de la misma reacción de transesterificación completa de aceites vegetales con alcoholes y descrita en diversos procedimientos y, por tanto, también es renovable.

5 Como referencia, se hace reaccionar el aceite de soja con glicerina pura en proporciones de aceite de soja:glicerina de 1:0,2 a 1:0,4, a presión ambiente y temperaturas de entre 170°C y 220°C, usando alquilbencenosulfonato como catalizador, etilato de sodio o sosa, dando como resultado una mezcla de mono y triglicéridos y al menos el 50% de diglicéridos con cadenas de ácido graso en los extremos de la molécula de glicerina y el radical hidroxilo (OH) en la parte central. Esta mezcla entonces se acetila y epoxida según los procedimientos indicados anteriormente.

10 Si bien, los plastificantes obtenidos presentan diglicérido acetilado y epoxidado en al menos el 50%. El producto final obtenido es un líquido transparente viscoso ligeramente amarillo y con un olor tenue similar en características al aceite de soja original usado, presentando un índice de oxirano de entre 4 y 8, una cadena molecular lineal con 41 átomos de carbono en promedio y un peso molecular promedio de medio a alto (700) en comparación con el aceite de soja epoxidado (900).

15 Como referencia, se obtiene PVC plastificado mezclando i) 100 partes (peso/peso) de al menos un tipo de resina de PVC; ii) de 1 a 200 partes (peso/peso) de plastificante, que consiste en bioésteres epoxidados con un índice de oxirano por debajo de 8; entonces se homogeneiza la mezcla y posteriormente se extruye.

20 Como referencia, el plastificante se prepara a partir de ésteres de ácidos grasos y ésteres glicerílicos, derivados de aceite vegetal, parcialmente transesterificados con etanol, mono y diglicéridos que entonces se acetilan y entonces, junto con los ésteres etílicos y triglicéridos, se epoxidan. Una mezcla de este tipo se denomina éster etílico de soja epoxidado y ésteres mono, di y triglicerílicos de soja epoxidados.

En otra realización preferida, el plastificante se prepara a partir de una mezcla de mono, di y triglicéridos parcialmente transesterificados de aceite de soja acetilados y epoxidados, tal mezcla se denomina ésteres mono, di y triglicerílicos de soja epoxidados, con al menos el 50% de éster diglicerílico de soja epoxidado.

25 El PVC plastificado está por tanto libre de plastificantes de ftalato. Es importante señalar que los plastificantes compuestos por bioésteres epoxidados de etanol y glicéridos epoxidados proporcionan algunas mejoras de propiedades para el PVC plastificado, mejoras no previstas en el estado de la técnica, tales como mayor flexibilidad, mayor resistencia a la degradación por luz UV, mejores propiedades físicas a bajas temperaturas, mejor eficacia de mezclado (solvatación) de la resina de PVC y mejor resistencia a la extracción con disolventes alifáticos.

30 Los compuestos de PVC plastificados con los objetos de esta invención presentan superioridad en todas estas propiedades en comparación con PVC plastificado preparado con plastificantes dados a conocer por el estado de la técnica al mismo tiempo que se mantiene la misma proporción de plastificante/resina de PVC.

Por tanto, los plastificantes de esta invención resuelven las inconveniencias descritas en el estado de la técnica, presentando las siguientes ventajas adicionales:

35 1. Pueden producirse a partir de fuentes naturales, renovables y viables económicamente (caña de azúcar y aceite de soja), además de ser adecuados para el contacto con seres humanos;

2. Son totalmente compatibles con la resina de PVC, en comparación con el aceite de soja epoxidado;

3. Presentan menos olor y coloración en comparación con el aceite de soja epoxidado;

40 4. Presentan costes competitivos en comparación con todos los plastificantes primarios y costes significativamente menores en comparación con las alternativas actuales para reemplazar a los ftalatos (trimelitados, citratos, compuestos poliméricos) y menor costes en comparación con la mayoría de las alternativas presentes en el estado de la técnica, que usan alcoholes o ácidos más caros;

5. Proporcionan mejor eficacia de plastificación y solvatación en el compuesto de PVC en comparación con las alternativas de plastificantes primarios actuales o la mayoría de los desarrollos del estado de la técnica, produciendo compuestos más ligeros y más flexibles con menos plastificantes;

45 6. Ayudan en la estabilización térmica de PVC, permitiendo más tolerancia al procesamiento o reducción del coste del paquete de estabilizadores, en comparación con las alternativas actuales de plastificantes primarios;

7. Ofrecen mejor resistencia a UV al compuesto de PVC permitiendo el uso de compuestos de PVC durante periodos más largos o una reducción del coste de los paquetes de aditivos de protección UV, en comparación con las alternativas actuales de plastificantes primarios;

50 8. Proporcionan mejores propiedades físicas a bajas temperaturas, en comparación con las alternativas actuales de plastificantes primarios basados en ftalatos;

9. Proporcionan mejor resistencia a la extracción con disolventes alifáticos, en comparación con alternativas actuales

de plastificantes primarios, principalmente ftalatos.

REIVINDICACIONES

1. Composición de plastificante adecuada para composiciones de PVC que puede obtenerse mediante transesterificación parcial de aceites vegetales con etanol o glicerina, acetilación y epoxidación, en la que la transesterificación parcial da como resultado una mezcla de mono, di y triglicéridos y ésteres del aceite vegetal parcialmente transesterificado.
2. Composición de plastificante según la reivindicación 1, en la que la transesterificación parcial es con etanol.
3. Composición de plastificante según la reivindicación 1, en la que la transesterificación parcial es con glicerina.