

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 797 757**

51 Int. Cl.:

**C08K 5/101** (2006.01)  
**C09J 11/06** (2006.01)  
**C09J 133/08** (2006.01)  
**C08L 33/00** (2006.01)  
**C08L 31/04** (2006.01)  
**C08L 27/06** (2006.01)  
**C08L 23/08** (2006.01)  
**C09J 123/08** (2006.01)  
**C09J 131/04** (2006.01)  
**C08K 5/00** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **25.09.2015 PCT/US2015/052265**
- 87 Fecha y número de publicación internacional: **31.03.2016 WO16049479**
- 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **25.09.2015 E 15844357 (2)**
- 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **01.04.2020 EP 3197948**

54 Título: **Análogos de monobenzoato útiles como plastificantes en composiciones de plastisol**

30 Prioridad:

**26.09.2014 US 201462056109 P**

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

**03.12.2020**

73 Titular/es:

**EMERALD KALAMA CHEMICAL, LLC (100.0%)  
1499 SE Tech Center Pl., Ste. 300  
Vancouver, WA 98683, US**

72 Inventor/es:

**ARENDR, WILLIAM D.;  
MCBRIDE, EMILY;  
ROTH, STEVEN D. y  
ANDREWS, JERRY**

74 Agente/Representante:

**ELZABURU, S.L.P**

ES 2 797 757 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

Análogos de monobenzoato útiles como plastificantes en composiciones de plastisol

**Campo de la invención**

5 Esta invención está dirigida a análogos de monobenzoato no ftalato, útiles como plastificantes en una variedad  
 10 aplicaciones de polímeros, que incluyen pero no se limitan a plastisoles, adhesivos, masillas, revestimientos  
 arquitectónicos, revestimientos industriales, revestimientos de OEM, pinturas, colorantes, barnices de  
 sobreimpresión ("OPV", por sus siglas en inglés), otros revestimientos, lacas y similares. En particular, esta  
 15 invención está dirigida al uso de análogos de un éster monobenzoato, benzoato de 3-fenilpropilo, para mejorar las  
 propiedades de eficacia de polímeros en aplicaciones de plastisol. Los análogos de la invención tienen buena  
 procesabilidad, como se ha demostrado por sus propiedades de reología y de solvatación mejores y comparables y  
 una estabilidad de la viscosidad mejorada, entre otras ventajas, frente a plastificantes tradicionales de elevada  
 solvatación o especializados usados en aplicaciones de plastisol. También muestran una eficacia mejorada  
 inesperada frente al benzoato de 3-fenilpropilo en aplicaciones similares, particularmente con respecto a la  
 estabilidad de la viscosidad. La invención está dirigida también a composiciones de plastisol que comprenden los  
 análogos de monobenzoato de la invención y mezclas de análogos de monobenzoato de la invención con otros  
 plastificantes para su uso en composiciones de plastisol.

**Antecedentes de la invención**

20 Los plastificantes, como aditivos de polímeros, se conocen desde hace más de un siglo. El mayor volumen de  
 plastificantes se ha desarrollado en los últimos setenta años, primero para su uso con vinilo y otras sustancias  
 poliméricas. Los plastificantes se usan más que cualquier otro tipo de aditivos de polímeros, particularmente en  
 aplicaciones de poli(cloruro de vinilo) (PVC), como los plastisoles; sin embargo, se conocen bien una amplia  
 variedad de aplicaciones para el uso de plastificantes. Se han producido centenas de plastificantes, pero solamente  
 permanecen unos pocos que tengan aceptables propiedades de eficacia cuando se combinan con vinilo u otros  
 materiales poliméricos.

25 Los ftalatos para propósitos generales dominan el volumen de plastificantes buscados cada año y se seleccionan a  
 menudo para la formulación de la composición de vinilo flexible.

30 Un plastificante típico se define como un líquido orgánico que ablanda un polímero y lo hace más trabajable, siempre  
 que el polímero y plastificante son al menos parcialmente compatibles. Generalmente, los plastificantes se usan para  
 ajustar la dureza (o blandura) de un polímero, alterar las propiedades de tracción (como resistencia, elongación o  
 flexibilidad) y facilitar la procesabilidad, tal como se requiere, para una multitud de aplicaciones, que incluyen sin  
 limitación las aplicaciones de vinilos flexibles.

35 Los plastificantes sirven como un vehículo para la dispersión de partículas de resina (polímero), como PVC en un  
 plastisol. La dispersión es inicialmente en un sistema heterogéneo de dos fases. Los plastificantes promueven la  
 formación de sistemas homogéneos y la fusión del polímero tiene lugar por calentamiento. Cuanto mayor es el poder  
 de solvatación, menor es la temperatura a la que funde el sistema, que, a cambio, disminuye el tiempo de residencia  
 y aumenta la velocidad a la cual las composiciones poliméricas pueden procesarse en un producto final, dando  
 como resultado un procedimiento más rápido, eficaz y económico.

40 En adhesivos, los plastificantes se usan como aditivos para modificar las propiedades físicas del adhesivo y la  
 película de polímero formada por el adhesivo seco. Los plastificantes facilitan la formación de un enlace adhesivo y  
 previenen el fallo de enlace después del envejecimiento. Los plastificantes ablandan el polímero y añaden  
 flexibilidad al enlace adhesivo, sin afectar adversamente el grado de adhesión, bajan la temperatura de transición  
 vítrea (Tg) de la película adhesiva haciendo el polímero más flexible y el pegamento más eficaz, y mejoran la  
 formación de la película al bajar la temperatura mínima de formación de la película (MFFT, por sus siglas en inglés).

45 En todas las aplicaciones, un plastificante debe ser al menos parcialmente compatible con el polímero base. La  
 compatibilidad es un requerimiento importante para la selección de un plastificante. Los plastificantes deberían  
 poseer también estabilidad química, baja toxicidad y baja volatilidad. Finalmente, los plastificantes deberían ser  
 económicamente factibles.

50 Los plastificantes están disponibles en una amplia variedad de sustancias químicas alternativas e incluyen:  
 1) propósito general, 2) tipos especializados y 3) tipos secundarios y diluyentes, descritos en mayor detalle en el  
 presente documento. Los plastificantes se distinguen también en función de su habilidad para solvatar polímeros  
 sólidos dispersos y/o sus temperaturas de gelación y de fusión en plastisoles. Las temperaturas de gelación y de  
 fusión dictan la velocidad de producción y están influenciadas por el poder de solvatación del plastificante.  
 Solamente por medio de ejemplo, las temperaturas de gelación y de fusión de un plastisol que contiene un  
 55 plastificante dibenzoato serán menores que las de un plastisol que contiene un ftalato para propósitos generales, de  
 modo que facilita la velocidad del procesamiento en esta aplicación particular.

Los plastificantes para propósitos generales proporcionan un excelente compromiso entre las características de eficacia y la economía para la mayoría de las aplicaciones. Algunos ejemplos incluyen: bis(2-etilhexil-ftalato) (DEHP o DOP), ftalato de diisononilo (DINP), ftalato de dioctilo (DnOP), ftalato de diisododecilo (DIDP), ftalato de dipropilheptilo (DPHP), tereftalato de di-2-etilhexilo (DOTP o DEHT), y dicarboxilato de diisononil-1,2-ciclohexano (DIDC, Hexamoll® DINCH® de BASF).

El examen ambiental ha conducido al desarrollo de los plastificantes no-ftalato para propósitos generales de la "última generación", tal como DOTP y DIDC. Aunque DOTP, químicamente, es un ftalato, no es un ortoftalato, cuyo uso está sujeto al aumento de la presión regulatoria. Estas alternativas de ftalato de "última generación" son viables; sin embargo, no siempre dan la eficacia deseada en composiciones de vinilo, particularmente en plastisoles (es decir, tienen una peor compatibilidad que da como resultado una velocidad más lenta, temperaturas de gelificación mayores, resistencia a la gelificación menor). Las mezclas de plastificantes pueden usarse para ajustar la eficacia aunque puede haber algunos límites a esta aproximación.

Algunas aplicaciones, sin embargo, requieren una eficacia que no puede conseguirse mediante el uso de solamente un plastificante para propósitos generales. Las aplicaciones que requieren una mejor resistencia a aceites y disolventes son uno de tales ejemplos. Los ftalatos para propósitos generales se extraen fácilmente mediante disolventes no polares como hexanos, de modo que plastificantes alternativos serían una elección mucho mejor. También existe una necesidad de plastificantes que sean mejores solvatantes del PVC y otras aplicaciones de polímeros. Estos altos solvatantes deberían tener también un perfil de reología favorable.

Los plastificantes de tipo especializado se desarrollaron en parte, para cubrir la necesidad de altos solvatantes, siendo los más populares ftalatos de peso molecular más bajo. Un ejemplo de tal plastificante es ftalato de butilbencilo (BBP), que se emplea a menudo como un plastificante altamente solvatante. También el ftalato de di-n-butilo (DBP) y el ftalato de diisobutilo (DIBP) son plastificantes útiles de tipo especializado altamente solvatantes. Los ejemplos de plastificantes altamente solvatante no ftalatos incluyen ésteres de dibenzoato, algunos ésteres de ácido cítrico, ésteres de ácido alquil-sulfónico, y algunos fosfatos. También se han propuesto tereftalato de dibutilo (DBTP) y N-alkil-pirrolidonas como plastificantes altamente solvatantes de tipo especializado. La mayoría de los plastificantes altamente solvatantes se limitan a su utilidad debido a características de alta viscosidad o deficiente reología. Un plastificante ideal posee un buen equilibrio entre las características de solvatación y reología.

Los plastificantes benzoato incluyen dibenzoatos y monobenzoatos, tal como ésteres dibenzoato de dietilenglicol (DEGDB) y dibenzoato de dipropilenglicol (DPGDB) que se han usado en una amplia variedad de aplicaciones de polímeros, incluido en la industria vinílica. El DEGDB es un excelente plastificante, pero debido a su alto punto de congelación, las mezclas con DPGDB se han desarrollado también para capitalizar la utilidad de DEGDB. Varios años atrás, se introdujo una mezcla de DEGDB, DPGDB y dibenzoatos de trietilenglicol (TEGDB) como una mezcla de dibenzoatos altamente solvatantes. Más recientemente, se introdujo una nueva mezcla ternaria de dibenzoatos como una plastificante/coalescente para su uso en plastisoles, adhesivos, pintura arquitectónica y revestimientos, y lacas, entre otras aplicaciones. Esta mezcla ternaria, que comprende DEGDB, DPGDB y dibenzoato de 1,2-propilenglicol (PGDB) en varias proporciones y vendida como K-FLEX® 975P, ha resultado ser muy versátil para una variedad de aplicaciones, basadas en su amplio espectro de compatibilidades con polímeros. La mezcla ternaria posee buenas propiedades solvatantes para aplicaciones de poli(cloruro de vinilo). Sus propiedades de eficacia se comparan favorablemente con plastificantes ftalatos tradicionales altamente solvatantes al igual que plastificantes de éster de benzoato tradicionales. Las aplicaciones adecuadas incluyen: plastisoles, que incluyen sin limitación, PVC y plastisoles basados en acrílicos; adhesivos, que incluyen sin limitación, poli(acetato de vinilo) y etileno-acetato de vinilo; masillas y selladores, que incluyen sin limitación polisulfuros); y revestimientos, que incluyen sin limitación tipos vinil-acrílico, acrílico y estireno-acrílico.

Los ésteres monobenzoato conocidos por ser útiles como plastificantes incluyen: benzoato de isodecilo, benzoato de isononilo, y benzoato de 2-etilhexilo. Por ejemplo, se ha descrito el benzoato de isodecilo como un coalescente útil para composiciones de pintura y para su uso en la preparación de plastisoles en la patente de EE.UU. N.º 5.236.987 de Arendt. El uso del benzoato de isodecilo se ha descrito también en la patente de EE.UU. N.º 7.629.413 de Godwin *et al.* como un plastificante secundario útil en combinación con plastificantes ftalato para proporcionar una viscosidad menor y una menor volatilidad en plastisoles PVC. El uso de benzoato de 2-etilhexilo en una mezcla con DEGDB y monobenzoato de dietilenglicol se describe en la patente de EE.UU. N.º 6.689.830 de Arendt *et al.* El uso de ésteres de isononilo de ácido benzoico como agentes formadores de películas en composiciones como pinturas en emulsión, morteros, yesos, adhesivos, y barnices se describen en la patente de EE.UU. N.º 7.638.568 de Grass *et al.* Más recientemente, tal como se describe en los documentos WO 2013/123127, WO 2013/123149, y WO 2013/123188, se ha descubierto que el monobenzoato, benzoato de 3-fenilpropilo (3-PPB), que hasta ahora no había sido usado en aplicaciones poliméricas del tipo discutido en el presente documento, es un plastificante sorprendentemente eficaz solo o en mezclas para aplicaciones poliméricas.

Monobenzoatos "medio éster" incluyen monobenzoato de dipropilenglicol y monobenzoato de dietilenglicol, que son subproductos de la producción de dibenzoatos, pero que, la mayoría del tiempo, no son objeto de producción. Los medio ésteres no son conocidos por ser altamente solvatantes, aunque pueden usarse conjuntamente. Los medio ésteres tampoco son tan útiles en PVC como plastificantes dibenzoato, porque son menos compatibles que el

dibenzoato correspondiente con PVC. Sin embargo, los medio ésteres son compatibles con emulsiones de polímeros, como polímeros de éster acrílico y/o vinílico.

5 Los ejemplos de plastificantes de tipo secundario y diluyentes, usados primero para reducir la viscosidad del plastisol, incluyen aquellos basados en aceite de castor y aceite de soja. También el benzoato de isodecilo, un monobenzoato, también es un plastificante de tipo diluyente útil.

10 Todos los plastificantes altamente solvatantes (independientemente del tipo) añaden valor a las composiciones de vinilo que no pueden los plastificantes tradicionales para propósitos generales. Los plastificantes tradicionales para propósitos generales tienen buenos perfiles de reología y son compatibles con muchos polímeros, pero tienen una deficiente capacidad solvatante. Además, muchos de los plastificantes altamente solvatantes son ftalatos, para los cuales se buscan alternativas más seguras.

15 Se mantiene una necesidad de plastificantes de COV bajo no ftalato para su uso en aplicaciones poliméricas, como plastisoles, adhesivos, pinturas y otros revestimientos, como alternativas a los plastificantes tradicionales primarios y secundarios diluyentes. Estas alternativas deberían ser compatibles con una amplia variedad de polímeros y tienen un contenido COV más bajo y propiedades de eficacia comparables o mejores, cuando se usan en aplicaciones de polímeros, como vinilo, plastificantes requeridos tradicionalmente. Las alternativas de COV bajo no ftalato son particularmente deseables respecto a temas ambientales, salud y seguridad asociados con muchos de los plastificantes tradicionales de tipo diluyente.

20 Se ha descubierto que algunos análogos de 3-PPB son alternativas de plastificantes sorprendentemente eficaces para su uso en aplicaciones poliméricas, que incluyen pero no se limitan a plastisoles, pinturas y otros revestimientos, adhesivos, OVPs y colorantes, y proporcionan una eficacia mejorada frente a 3-PPB solo. Estos análogos derivan de alcoholes no usados tradicionalmente en aplicaciones industriales, sino en el campo de aromas y fragancias. Las ventajas de estos análogos de monobenzoato frente a plastificantes convencionales son su eficacia y propiedades de manejo, que son mejores que en la mayoría de dibenzoatos y monobenzoatos usados previamente, que incluyen propiedades de viscosidad, reología y solvatación comparables o mejores, estabilidad de la viscosidad mejorada en el tiempo y coste menor. Se obtiene una ventaja significativa y no esperada del control de la viscosidad, sin sacrificio de las propiedades solvatantes, comparado con plastificantes tradicionales, que incluyen los benzoatos.

30 Los análogos de monobenzoato de la invención incluyen compuestos que son estructuralmente similares a 3-PPB. Uno de los análogos de monobenzoato de la invención, benzoato de 2-metil-3-fenilpropilo (benzoato HMCA) no está disponible comercialmente y no se ha usado en aplicaciones poliméricas del tipo discutido en el presente documento. Otros análogos de la invención incluyen 2-fenilacetato de 2-feniletilo, usado comúnmente en la industria de las fragancias, 3-fenilpropanoato de bencilo, y 2-metil-3-fenilpropanoato de bencilo. Ninguno de estos análogos se ha usado en aplicaciones poliméricas del tipo descrito en el presente documento.

35 Mientras esta invención se focaliza en el uso de los análogos de la invención como plastificantes en composiciones y adhesivos de plastisol, otras aplicaciones incluyen una variedad de revestimientos, que incluyen sin limitación barnices de sobrepresión, lacas, colorantes, pinturas, selladores, y masilla. Además, los análogos de la invención son útiles como plastificantes secundarios o diluyentes cuando se mezclan con otros plastificantes tradicionales.

40 Es un objetivo de la invención proporcionar plastificantes que tienen una excelente compatibilidad con una amplia variedad de polímeros y otros plastificantes, contenido COV menor que los plastificantes tradicionales de tipo diluyente usados para controlar viscosidades de plastisol, y estabilidad de la viscosidad mejorada, para su uso solo o en mezclas con otros plastificantes, en plastisoles y otras aplicaciones poliméricas donde los plastificantes son requeridos y usados tradicionalmente.

Es un objetivo adicional de la invención proporcionar plastificantes alternativos no ftalato para su uso como un plastificante primario o secundario en aplicaciones de PVC.

45 También es un objetivo de la invención proporcionar plastificantes no ftalato alternativos que tengan una excelente compatibilidad con una amplia variedad de polímeros, con un manejo mejorado y un perfil toxicológico superior frente a plastificantes tradicionales, para su uso solo o en combinación con otros plastificantes en aplicaciones adhesivas.

50 Otro objetivo de la invención es proporcionar plastificantes no ftalato alternativos para su uso en adhesivos, que consiguen propiedades de eficacia comparables o mejores frente a plastificantes tradicionales, que incluyen pero no se limitan a la respuesta de la viscosidad, supresión de Tg, tiempo de adhesión, y tiempos de trabajo, temperatura mínima de formación de películas (MFFT), entre otras propiedades.

55 Aún otro objetivo de la invención es proporcionar plastisoles, composiciones de adhesivos acuosos o no acuosos, y otras composiciones poliméricas que comprenden los análogos de monobenzoato de la invención, que tienen propiedades comparables o mejores que composiciones que utilizan plastificantes tradicionales.

Aún otro objetivo de la invención es proporcionar plastificantes no ftalato que tienen propiedades de alta solvatación y/o buenos perfiles de reología, que son útiles como plastificantes de mezcla especializados para mejorar la compatibilidad y procesabilidad de plastificantes poco solvatantes, mientras se minimiza las desventajas asociadas a la alta viscosidad y reología deficiente asociadas con el uso de plastificantes tradicionales altamente solvatantes.

- 5 Aún otro objetivo de la invención es proporcionar plastificantes de mezcla que comprenden los análogos de monobenzoato de la invención.

Finalmente, otro objetivo de la invención es proporcionar una formulación de plastisol que utiliza los plastificantes no ftalato de la invención, que permite un procesamiento más rápido y eficacias económicas para conseguir y proporcionar propiedades de resistencia a la tracción comparables o mejores frente a plastificantes tradicionales de tipo diluyente.

Otros objetivos de la invención serán evidentes a partir de la descripción en el presente documento.

### Compendio de la invención

Esta invención está dirigida al uso de análogos de monobenzoato no ftalato de 3-PPB como plastificantes para dispersiones poliméricas, como plastisoles. Estos análogos de monobenzoato de la invención incluyen: benzoato HMCA, 2-fenilacetato de 2-feniletilo, 3-fenilpropanoato de bencilo y 2-metil-3-fenilpropanoato de bencilo. Estos componentes de la invención no se conocen o no se han usado previamente en aplicaciones industriales o como plastificantes para composiciones de plastisol o adhesivas.

En una realización, la invención es un plastificante que comprende benzoato HMCA, 2-fenilacetato de 2-feniletilo, 3-fenilpropanoato de bencilo, o 2-metil-3-fenilpropanoato de bencilo que proporciona una solvatación y reología mejoradas y una estabilidad de la viscosidad mejorada frente a plastificantes tradicionales, cuando se usan en aplicaciones poliméricas como plastisoles, entre otras.

En una segunda realización, la invención es una composición de plastisol que comprende análogos de monobenzoato de la invención, que incluye, pero no se limitan a, PVC y acrílicos.

En una tercera realización, la invención es una composición adhesiva acuosa que comprende el plastificante de la invención, que incluye, pero no se limita a pegamentos de látex acuosos y acrílicos acuosos.

En una cuarta realización, la invención es una composición de masilla que comprende el plastificante de la invención.

En una quinta realización, la invención es una composición selladora que comprende el plastificante de la invención.

En una sexta realización, la invención es una composición adhesiva de base no acuosa que comprende el plastificante de la invención.

En una séptima realización, la invención es una mezcla de análogos de monobenzoato de la invención con plastificantes tradicionales líquidos y sólidos, tal como se identifican posteriormente en el presente documento, para mejorar sus características solvatantes y facilitar su compatibilización con un polímero. Se piensa que los análogos de la invención son particularmente útiles con DOTP y ésteres de dicarboxilato de 1,2-ciclohexano (Hexamol® DINCH®).

Todavía en otras realizaciones, la invención se refiere al uso de los plastificantes de la invención en composiciones usadas en aplicaciones como suelos flexibles, juguetes, guantes, revestimiento de paredes, piel, textiles, adhesivos, selladores, pinturas, y otros revestimientos y similares.

Los plastificantes análogos de la invención muestran ventajas significantes frente a otros plastificantes diluyentes. En particular, el uso de los plastificantes de la invención en cantidades iguales o similares a los plastificantes tradicionales da como resultado un contenido COV menor comparado con otros plastificantes diluyentes como diisobutirato de 2,2,4-trimetil-1,3-pentanodiol o benzoato de isodecilo. También demuestran una eficacia y propiedades de manejo comparables o mejores y viscosidad mejorada en el tiempo que lo conseguido con plastificantes tradicionales primarios y secundarios. Puesto que los plastificantes análogos de la invención tienen un uso anterior y continuado como aditivos de aromas y fragancias, pueden tener menos problemas ambientales, de salud y de seguridad asociados cuando se comparan con uno de los otros plastificantes tradicionales.

### Breve descripción de los dibujos

La FIG. 1 muestra los datos de viscosidad Brookfield inicial, a día 1, día 4, día 7, semana 2 y semana 4 obtenidos para el análogo de monobenzoato de la invención, benzoato HMCA (X-614), comparado con 3-PPB (X-613).

50 La FIG. 2 muestra el envejecimiento de la viscosidad en términos de relación de viscosidad a día 7/inicial para benzoato HMCA y 3-PPB.

- La FIG. 3 muestra los datos de cizallamiento inicial para dos plastisoles, uno que comprende benzoato HMCA y el otro 3-PPB.
- La FIG. 4 muestra los datos de cizallamiento a día 1 para dos plastisoles, uno que comprende benzoato HMCA y el otro 3-PPB.
- 5 La FIG. 5 muestra los datos de cizallamiento a día 4 para dos plastisoles, uno que comprende benzoato HMCA y el otro 3-PPB.
- La FIG. 6 muestra los datos de cizallamiento a día 7 para dos plastisoles, uno que comprende benzoato HMCA y el otro 3-PPB.
- 10 La FIG. 7 muestra los datos de cizallamiento a la semana 4 para dos plastisoles, uno que comprende benzoato HMCA y el otro 3-PPB.
- La FIG. 8 muestra una comparación de los datos de cizallamiento iniciales frente a los datos de cizallamiento a día 7 para dos plastisoles, uno que comprende benzoato HMCA y el otro 3-PPB.
- La FIG. 9 muestra las curvas de gelificación/fusión para dos plastisoles, uno que comprende benzoato HMCA y el otro 3-PPB.
- 15 La FIG. 10 muestra una comparación de las viscosidades Brookfield iniciales, a día 1, a día 3, y a día 7 para el análogo de monobenzoato de la invención, 2-fenilacetato de 2-feniletilo (X-616) y 3-PPB (X-613).
- La FIG. 11 muestra los datos de cizallamiento iniciales para dos plastisoles, uno que comprende 2-fenilacetato de 2-feniletilo y el otro 3-PPB.
- 20 La FIG. 12 muestra los datos de cizallamiento a día 1 para dos plastisoles, uno que comprende 2-fenilacetato de 2-feniletilo y el otro 3-PPB.
- La FIG. 13 muestra los datos de cizallamiento a día 3 para dos plastisoles, uno que comprende 2-fenilacetato de 2-feniletilo y el otro 3-PPB.
- La FIG. 14 muestra los datos de cizallamiento a día 7 para dos plastisoles, uno que comprende 2-fenilacetato de 2-feniletilo y el otro 3-PPB.
- 25 La FIG. 15 muestra las curvas de gelificación/fusión para el 2-fenilacetato de 2-feniletilo y 3-PPB.
- La FIG. 16 muestra las viscosidades Brookfield iniciales, a día 1, a día 3, y a día 7 obtenidos para dos plastisoles, uno que comprende 3-fenilpropanoato de bencilo (X-615) y el otro 3-PPB (X-613).
- La FIG. 17 muestra los resultados de la rampa de cizallamiento inicial para dos plastisoles, uno que comprende 3-fenilpropanoato de bencilo y el otro 3-PPB.
- 30 La FIG. 18 muestra los resultados de la rampa de cizallamiento a día 1 para dos plastisoles, uno que comprende 3-fenilpropanoato de bencilo y el otro 3-PPB.
- La FIG. 19 muestra los resultados de la rampa de cizallamiento a día 3 para dos plastisoles, uno que comprende 3-fenilpropanoato de bencilo y el otro 3-PPB.
- 35 La FIG. 20 muestra los resultados de la rampa de cizallamiento a día 7 para dos plastisoles, uno que comprende 3-fenilpropanoato de bencilo y el otro 3-PPB.
- La FIG. 21 muestra los resultados de gelificación fusión para dos plastisoles, uno que comprende 3-fenilpropanoato de bencilo y el otro 3-PPB.
- La FIG. 22 muestra los resultados de los ensayos de compatibilidad con rodillo comparado con la eficacia de 3-fenilpropanoato de bencilo con la de 3-PPB.
- 40 La FIG. 23 muestra los resultados de la respuesta de la viscosidad inicial comparando 3-PPB y los diferentes análogos de la invención de 3-PPB (benzoato HMCA (X-614), 2-fenilacetato de 2-feniletilo (X-616), 3-fenilpropanoato de bencilo (X-615)), con una mezcla binaria DEGDB/DPGDB tradicional (KF850S, K-Flex® 850S) en una emulsión adhesiva de copolímero con niveles de plastificante de 5, 10 y 15%, húmedo.
- 45 La FIG. 24 muestra los resultados de la respuesta de la viscosidad a día 1 comparando 3-PPB y los diferentes análogos de la invención de 3-PPB con la mezcla binaria DEGDB/DPGDB tradicional en una emulsión adhesiva de copolímero con niveles de plastificante de 5, 10 y 15%, húmedo.

La FIG. 25 muestra los resultados de la respuesta de la viscosidad a día 3 comparando 3-PPB y los diferentes análogos de la invención de 3-PPB con la mezcla binaria DEGDB/DPGDB tradicional en una emulsión adhesiva de copolímero con niveles de plastificante de 5, 10 y 15%, húmedo.

5 La FIG. 26 muestra los resultados de la respuesta de la viscosidad a día 7 comparando 3-PPB y los diferentes análogos de la invención de 3-PPB con la mezcla binaria DEGDB/DPGDB tradicional en una emulsión adhesiva de copolímero con niveles de plastificante de 5, 10 y 15%, húmedo.

La FIG. 27 muestra los resultados de la supresión de la temperatura de transición vítrea (Tg) para 3-PPB y los diferentes análogos de la invención de 3-PPB comparado con la mezcla binaria DEGDB/DPGDB tradicional en una emulsión adhesiva de copolímero con niveles de plastificante de 5, 10 y 15%, húmedo.

10 La FIG. 28 muestra los tiempos de adhesión para 3-PPB y los diferentes análogos de la invención de 3-PPB comparado con la mezcla binaria tradicional DEGDB/DPGDB en una emulsión adhesiva de copolímero con niveles de plastificante de 5, 10 y 15%, húmedo.

15 La FIG. 29 muestra los tiempos de trabajo para 3-PPB y los diferentes análogos de la invención de 3-PPB comparado con la mezcla binaria DEGDB/DPGDB tradicional en una emulsión adhesiva de copolímero con niveles de plastificante de 5, 10 y 15%, húmedo.

La FIG. 30 muestra los resultados de la respuesta de la viscosidad inicial para 3-PPB y los diferentes análogos de la invención de 3-PPB comparado con la mezcla binaria DEGDB/DPGDB tradicional en una emulsión adhesiva de homopolímero con niveles de plastificante de 5, 10, 15 y 20%, húmedo.

20 La FIG. 31 muestra los resultados de la respuesta de la viscosidad a día 1 para 3-PPB y los diferentes análogos de la invención de 3-PPB comparado con la mezcla binaria DEGDB/DPGDB tradicional en una emulsión adhesiva de homopolímero con niveles de plastificante de 5, 10, 15 y 20%, húmedo.

La FIG. 32 muestra los resultados de la respuesta de la viscosidad a día 3 para 3-PPB y los diferentes análogos de la invención de 3-PPB comparado con la mezcla binaria DEGDB/DPGDB tradicional en una emulsión adhesiva de homopolímero con niveles de plastificante de 5, 10, 15 y 20%, húmedo.

25 La FIG. 33 muestra los resultados de la respuesta de la viscosidad a día 7 para 3-PPB y los diferentes análogos de la invención de 3-PPB comparado con la mezcla binaria DEGDB/DPGDB tradicional en una emulsión adhesiva de homopolímero con niveles de plastificante de 5, 10, 15 y 20%, húmedo.

30 La FIG. 34 muestra los resultados de la supresión de la temperatura de transición vítrea (Tg) para 3-PPB y los diferentes análogos de la invención de 3-PPB comparado con la mezcla binaria DEGDB/DPGDB tradicional en una emulsión adhesiva de homopolímero con niveles de plastificante de 5, 10, 15 y 20%, húmedo.

La FIG. 35 muestra los tiempos de adhesión para emulsiones adhesivas de homopolímero que comprenden 3-PPB y los diferentes análogos de la invención de 3-PPB comparado con la mezcla binaria DEGDB/DPGDB tradicional con niveles de plastificante de 5, 10, 15 y 20%, húmedo.

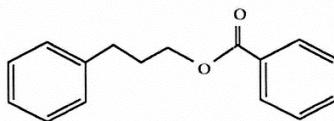
35 La FIG. 36 muestra los tiempos de trabajo para emulsiones adhesivas de homopolímero que comprenden 3-PPB y los diferentes análogos de la invención de 3-PPB comparado con la mezcla binaria DEGDB/DPGDB tradicional con niveles de plastificante de 5, 10, 15 y 20%, húmedo.

### Descripción detallada de la invención

40 La presente invención está dirigida a análogos del monobenzoato 3-PPB, que sorprendentemente ha mostrado ser útil para una variedad de aplicaciones como plastificantes primarios o secundarios, que incluyen, sin limitarse a, plastisoles y adhesivos. Los análogos comprenden benzoato de 3-metil-3-fenilpropilo (benzoato HMCA), 2-fenilacetato de 2-feniletilo, 3-fenilpropanoato de bencilo, y 2-metil-3-fenilpropanoato de bencilo, componentes no conocidos o usados previamente como plastificantes en aplicaciones poliméricas. La invención está dirigida también a composiciones poliméricas que incluyen sin limitación plastisoles, adhesivos, pinturas y otros revestimientos poliméricos, selladores y masillas que comprenden los análogos 3-PPB de la invención.

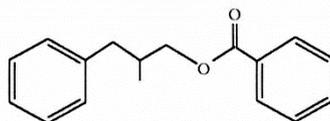
45 Una realización preferida de la invención es benzoato HMCA en combinación con una dispersión polimérica. Otra realización preferida es 2-fenilacetato de 2-feniletilo en combinación con una dispersión polimérica. Aún otra realización preferida es el uso de los análogos de la invención como plastificantes secundarios o diluyentes en una mezcla con plastificantes tradicionales.

Las estructuras para los análogos de la inventiva comparados con 3-PPB se exponen a continuación:

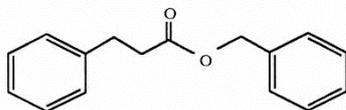


Benzoato de 3-fenilpropilo  
Fórmula Química  $C_{16}H_{16}O_2$   
Peso Molecular: 240.30

5

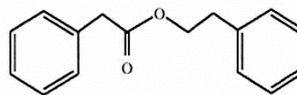


Benzoato de 2-metil-3-fenilpropilo  
Fórmula Química  $C_{17}H_{18}O_2$   
Peso Molecular: 254.33

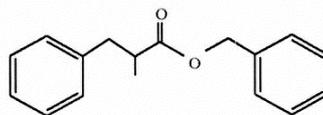


3-fenilpropanoato de bencilo  
Fórmula Química  $C_{16}H_{16}O_2$   
Peso Molecular: 240.30

10



2-fenilacetato de 2-feniletilo  
Fórmula Química  $C_{16}H_{16}O_2$   
Peso Molecular: 240.30



2-metil-3-fenilpropanoato de bencilo  
Fórmula Química  $C_{17}H_{18}O_2$   
Peso Molecular: 254.33

15

Los análogos de monobenzoato de la invención pueden utilizarse generalmente bien como plastificantes primarios o como plastificantes secundarios en mezclas con otros plastificantes en numerosas dispersiones poliméricas, a menudo como un sustituto o alternativa para plastificantes diluyentes convencionales que tienen un contenido COV mayor o plastificantes que tienen características solvatantes y reología o estabilidad de la viscosidad deficientes.

20

La presente invención no está restringida a ningún polímero particular, aunque la invención puede describirse en términos de polímeros vinílicos. Cualquiera de los polímeros conocidos que pueden formularse en un plastisol, compuesto fundido, polímero de moldeo por inyección, extrusión, o calandrado, adhesivo, pintura, sellador o masilla pueden usarse en combinación con uno de los análogos nuevos de 3-PPB para preparar una composición de contenido LOC bajo que tiene propiedades de eficacia comparables o mejoradas comparados con plastificantes tradicionales según la presente invención.

25

Principalmente, las aplicaciones para los plastificantes de la presente invención incluyen el uso con numerosos polímeros termoplásticos, termoestable o elastoméricos a menudo como una alternativa para los plastificantes convencionales. Por medio de ejemplos, los análogos de monobenzoato de la invención pueden usarse para preparar un PVC de viscosidad reducida, copolímero de PVC o plastisol en base acrílica según la presente invención. Los análogos de la invención son útiles también en composiciones adhesivas acuosas y no acuosas que comprenden homo- y copolímeros de poli(acetato de vinilo).

30

Las composiciones de polímero acrílico para las cuales son útiles los análogos de monobenzoato de la invención incluyen varios poli(metacrilatos de alquilo), como metacrilato de metilo, metacrilato de etilo, metacrilato de butilo, metacrilato de ciclohexilo, o metacrilato de alilo; o varios metacrilatos aromáticos, como metacrilato de bencilo; o varios acrilatos de alquilo, como acrilato de metilo, acrilato de etilo, acrilato de butilo, o acrilato de 2-etilhexilo; o varios ácidos acrílicos, como ácido metacrílico y acrílicos estirenados.

35

Además de PVC, copolímeros de PVC y plastisoles acrílicos, los análogos de monobenzoato de la invención tienen utilidad para otras composiciones poliméricas, ambas acuosas y no acuosas, que incluyen pero no se limitan a varios homopolímeros y copolímeros que comprenden acrílicos, etileno-acetato de vinilo, cloruro de vinilideno, fumarato de dietilo, maleato de dietilo, o butiral de polivinilo; poliuretanos y sus copolímeros; polisulfuros; nitrato de celulosa; poli(acetato de vinilo) y sus copolímeros; poli(acrilatos, metacrilatos, acrilatos de estireno, y sus copolímeros; policloroprenos; nitrilos; poliamidas.

40

Otros polímeros para los que los análogos monobenzoato de la invención pueden ser útiles como un plastificante incluyen tipos epoxis, fenol-formaldehído; melaninas; y similares. Aún otros polímeros serán evidentes para un experto en la técnica. El uso de los análogos 3-PPB de la invención no significa que se limiten a cualquier polímero o composición de polímero particulares.

- 5 Para los propósitos de la invención, "plastisol" significa una composición líquida de polímero que comprende una forma particulada de al menos un polímero orgánico no reticulado dispersado en una fase líquida que comprende un plastificante para el polímero. Tal como se usa en la invención, "plastisol" significa también e incluye un "organosol" que es un plastisol en los cuales se usan disolventes, como hidrocarburos líquidos, cetonas, y otros líquidos orgánicos, en cantidades mayores de aproximadamente 5% en peso para controlar la viscosidad y otras propiedades de un plastisol.

10 Tal como se usa en el presente documento, "altamente solvatante" o "alta solvatación" es una expresión que describe la eficacia del plastificante en penetrar, espesar, y gelificar plastisol sólido antes de que se desarrollen todas las propiedades físicas. Todo el plastificante se absorbe en el PVC de un plastisol a temperaturas más bajas que las de plastificantes para propósitos generales, de modo que facilitan una formación más rápida de una fase homogénea.

15 Tal como se usa en el presente documento, "análogo de la invención" o "análogo de monobenzoato de la invención" o "análogo de 3-PPB" son intercambiables y significan los nuevos compuestos de la invención que son estructuralmente similares a y/o derivados del monobenzoato 3-PPB tal como se describen en el presente documento, que hasta ahora no se han usado como plastificantes tal como se ha descrito en el presente documento.

- 20 Los nuevos análogos de monobenzoato de la presente invención pueden usarse como un sustituto de COV bajo para otros plastificantes diluyentes, como benzoato de isodecilo, o como plastificantes alternativos para varias dispersiones tradicionales de polímeros, que incluyen sin limitación aplicaciones vinílicas.

25 La cantidad total de los análogos de monobenzoato de la invención usados en cualquier dispersión polimérica particular oscilarían ampliamente dependiendo del polímero particular, las características del polímero y otros componentes, el proceso, la aplicación o uso y los resultados deseados. La cantidad total usada oscilaría ampliamente dependiendo de la aplicación, generalmente de aproximadamente 1 a aproximadamente 300, deseablemente de aproximadamente 10 a aproximadamente 100, y preferiblemente de aproximadamente 20 a aproximadamente 80 partes en peso por cada 100 partes totales en peso de uno o más polímeros termoplásticos, termoestable, o elastoméricos, que incluyen sin limitación aquellos identificados anteriormente.

- 30 Para benzoato HMCA, una realización particularmente preferida para un plastisol incluiría cantidades de plastificante que van de 10 a 70 phr.

35 En adhesivos, los plastificantes oscilan en cantidades de aproximadamente 1 a aproximadamente 50% en peso, preferiblemente de aproximadamente 5 a aproximadamente 20% en peso, basado en el peso del adhesivo húmedo, también referido como "%, húmedo". Como un ejemplo, las realizaciones preferidas para un adhesivo incluyen 10% en peso en homopolímero de poli(acetato de vinilo) y 5% en peso en copolímeros de etileno-acetato de vinilo. Como regla general, cuanto más duro es el polímero (Tg mayor), más se requiere plastificante.

En el presente documento se describen cantidades útiles y se describen en los ejemplos. Se espera que un experto en la técnica sería capaz de llegar a cantidades adicionales aceptables basadas en el uso pretendido y la eficacia deseada en la aplicación polimérica particular.

- 40 Los plastificantes de la invención pueden estar, pero no se requiere que lo estén, mezclados con varios otros plastificantes convencionales para mejorar o aumentar las propiedades de composiciones poliméricas, que incluyen pero no se limitan a mejorar la compatibilidad y procesabilidad en un plastisol y mejorar el poder solvatante. Los análogos de la invención son particularmente útiles para compatibilizar plastificantes convencionales poco solvatantes con un polímero. Algunos de estos plastificantes convencionales han sido descritos en el presente documento e incluyen, pero sin limitarse a, varios ésteres ftalato, ésteres fosfato, adipato, azelato, oleato, succinato y compuestos sebacato, citratos, trimelitados, ésteres tereftalato como DOTP, ésteres dicarboxilato de 1,2-ciclohexano (como Hexamoll® DINCH®), plastificantes epoxi, ésteres de ácidos grasos, derivados de glicol, sulfonamidas, ésteres de ácido sulfónico, benzoatos, bioplastificantes, como disojato PG y monosojato PG, cloroparafinas, poliésteres, y varios otros hidrocarburos y derivados de hidrocarburos que se utilizan a menudo como plastificantes secundarios, como aceite de soja epoxidado, y similares.

45 Monobenzoatos, como benzoato de isononilo, benzoato de isodecilo, y benzoato de 2-etilhexilo, al igual que diisobutirato de 2,2,4-trimetil-1,3-pentanodiol (TXIB™, una marca de Eastman) pueden mezclarse también con los análogos monobenzoato de la invención, o cualquiera de estos puede reemplazarse con la ventaja que se necesita menos para conseguir una viscosidad y reología procesables, mejora gelificación/fusión my reduce la volatilidad.

- 55 Los análogos de monobenzoato de la invención pueden mezclarse también con plastificantes sólidos como benzoato de sacarosa, ftalato de dicitohexilo, fosfato de trifenilo, tribenzoato de glicerol, dibenzoato de 1,4-ciclohexanodimetanol (CHDM), tetrabenzoato de pentaeritritol, ésteres de alquilglicoles.

Otros plastificantes adecuados para su uso en combinación con los análogos de la invención serán conocidos por el experto en la técnica.

5 Los análogos de monobenzoato de la invención pueden combinarse también con o incluyen varias cantidades de aditivos convencionales como aceites, diluyentes, antioxidantes, tensioactivos, estabilizantes térmico, retardantes de llama, tensioactivos, resinas de mezcla, ceras, disolventes y similares, dependiendo de la aplicación particular o dispersión polimérica. Las cantidades de aditivos puede variar generalmente de manera amplia y a menudo van de aproximadamente 0.1 a aproximadamente 75 partes en peso por cada 100 partes en peso de la composición de plastisol.

10 Para aplicaciones vinílicas, existen dos métodos diferentes de fusión: plastisoles y formulación de la composición fundida. Un plastisol es una dispersión líquida de PVC (u otro polímero) en plastificante, que puede calentarse como un revestimiento pulverizado, fundido en moldeado en hueco, moldeo por inmersión o moldeo rotacional. Se pueden formular las composiciones de los plastisoles de la invención mediante simple combinación o mezcla, seguido de desgasificación en muchos casos. La formulación de la composición fundida es un proceso que usa calor y presión mientras se mezcla para fundir el vinilo (u otro polímero). Su propósito global es combinar el polímero y plastificante  
15 en un material homogéneo que puede formarse mediante moldeo con calandras, extrusor o inyección.

Las formulaciones a modo de ejemplo y las etapas de preparación para plastisoles de partida básicos solos y emulsiones adhesivas básicas y se describen en los ejemplos; sin embargo, la invención no se limita a estas formulaciones. A modo de ejemplo solamente, a continuación se describe un plastisol básico típico:

Resina de dispersión, PVC	100 phr
Plastificante	70 phr
Estabilizante de Ca/Zn	3 phr

Solamente a modo de ejemplo, a continuación se describe un adhesivo típico para embalaje:

Homopolímero o copolímero	100 partes
Plastificante	0-30 partes
Agua	0-20 partes
PVOH (88%) hidrolizado	0-100 partes
Cargas	0-100 partes
Aditivos (agentes humectantes, desespumantes)	0.10 a 0.5 partes

20 Los análogos de monobenzoato de la invención proporcionan un contenido COV menor alternativo frente a plastificantes de tipo secundario y diluyente y, dependiendo de la aplicación, proporcionan una compatibilidad, estabilidad de la viscosidad, y reología comparables o mejores, entre otras ventajas. En muchos casos, los análogos de monobenzoato de la invención pueden superar la industria de plastificantes estándares, que incluyen mezclas de benzoatos tradicionales y más nuevos. Muchos plastificantes tradicionales tienen propiedades altamente solvatantes o viscosidad baja, pero no ambas. Sorprendentemente, los análogos de monobenzoato de la invención consiguen un  
25 buen equilibrio entre poder altamente solvatante, mejor reología y menor viscosidad incluso cuando se usan solos.

30 Para adhesivos, los análogos de monobenzoato de la invención proporcionan una compatibilidad, estabilidad de la viscosidad y respuesta, reología, tiempo de adhesión, tiempo de trabajo, supresión de Tg, y MFFT comparables o mejores, entre otras ventajas, cuando se compara con plastificantes dibenzoato tradicionales usados típicamente en adhesivos. Los análogos de monobenzoato de la invención pueden ser útiles particularmente como un plastificante cuando se considera el uso de polímeros más duros como alternativas a polímeros más blandos en una variedad de formulaciones de COV bajo.

35 Existen una gran variedad de usos para los plastisoles y compuestos fundidos de la invención, que incluyen pero sin limitarse a suelos flexibles, capas de ropa, revestimientos de paredes, juguetes, guantes, y piel y aplicaciones textiles.

40 Los análogos de monobenzoato de la invención pueden usarse en composiciones adhesivas, selladores y masillas para una amplia variedad, que incluyen sin limitación, pegamentos para embalaje, ensamblaje adhesivo, etiquetado, laminados, sobres, embalaje de alimentos, pegamento para madera, adhesivos para la construcción, ensamblaje de productos para transporte, ensamblaje de productos electrónicos y aplicaciones de adhesivos sensibles a la presión (PSA, por sus siglas en inglés), aunque esta lista no es de ninguna manera exhaustiva.

Aún otros usos para los análogos de monobenzoato de la invención serán evidentes para un experto en la técnica.

Se conocen una variedad de métodos que pueden usarse para preparar los análogos de la invención por el experto en la técnica. Los análogos de la invención no se limitan a cualquier método particular de preparación.

45 La invención se describe adicionalmente mediante los ejemplos descritos en el presente documento, pero no se limitan a ellos.

## Ejemplos

Metodología experimental

Preparación de plastisol y vinilo:

- 5 Los plastisoles se prepararon en un mezclador Hobart Model N-50. Se realizó una mezcla de diez minutos a velocidad uno (1). También se usó un dispersante de alta velocidad para preparar otros plastisoles evaluados empleando una mezcla de diez minutos a 1000 RPM's. Todos los plastisoles se desgasificaron a 1 mmHg hasta estar lo más posible completamente libre de aire.

Ensayos/Evaluaciones

- 10 El objetivo fue determinar los parámetros de eficacia básica de los plastificantes de la invención. Se utilizaron ensayos que demuestran la procesabilidad (viscosidad, estabilidad de la viscosidad, reología, y gelificación/fusión). A menos que se indique lo contrario en ejemplos específicos, se usaron los ensayos generales y/o metodologías descritos a continuación en los ejemplos. Los ensayos y métodos son conocidos por un experto en la técnica.

Métodos de los ensayos

- 15 Método gelificación/fusión AR2000: se usó una geometría de plato de acero de 25 mm en combinación con el ETC (cámara para ensayos ambientales, por sus siglas en inglés). Se usó un hueco de 400  $\mu\text{m}$ . La temperatura se aumentó a una relación de 5°C/min de 40°C a 200°C usando una deformación de 2% y una frecuencia angular de 1 rad/s.

- 20 Método de cizallamiento AR2000, plato de acero, plastisol: se usó una geometría de plato de acero de 20 mm con placa Peltier y hueco ajustado a 200  $\mu\text{m}$ . Se situó una cantidad del tamaño de una moneda de plastisol sobre la placa Peltier. La rampa de cizallamiento se realizó a 25°C de 0 a 1000 s<sup>-1</sup> durante cinco minutos.

Método de viscosidad Brookfield: la viscosidad Brookfield se ensayó usando el viscosímetro RVDVII + Pro. Se tomó una lectura a 30 segundos a 20 RPM; la temperatura fue de 23  $\pm$  1°C.

- 25 Ensayo de compatibilidad con rodillo: se enrolló fuertemente una tira de vinilo con papel absorbente legal amarillo luego se colocó en un horno a 60°C durante tres días. La compatibilidad se evaluó por el grado de exudación en resumen.

Preparación de la muestra: se preparó un lote de ~400 g. Los sólidos se añadieron a líquidos mientras se mezclaban a baja velocidad en un mezclador Hobart o robot de cocina. Mezcla total de 10 minutos, (los sólidos desaparecieron después de 5 minutos). Desgasificado durante 15 minutos.

- 30 Volatilidad del plastificante neto: TGA (análisis termogravimétrico por sus siglas en inglés) – aproximadamente 10 mg de muestra se situó en un recipiente de acero. El recipiente se calentó rápidamente a 110°C y luego se mantuvo isotérmicamente a esta temperatura durante cuatro horas bajo un flujo de aire de 160 ml/min. Horno – norma ASTM D2369.

Materiales

Los materiales siguientes se usaron en los ejemplos:

- 35 X-613 – benzoato de 3-fenilpropilo o 3-PPB  
 X-614 – benzoato HMCA  
 X-615 – 3-fenilpropanoato de bencilo  
 X-616 – 2-fenilacetato de 2-feniletilo

Propiedades del plastificante neto – volatilidad y viscosidad

- 40 Previamente, se determinaron las volatilidades de los plastificantes de la serie X-600 referidos anteriormente mediante el método de la norma ASTM D2369 y TGA (se mantuvo la isoterma de cuatro horas a 110°C bajo aire). Los resultados del ensayo de la norma ASTM D2369 se muestran en la Tabla 1 a continuación. El X-614 tuvo la volatilidad más baja de los plastificantes de la serie 600 con ambos métodos de ensayo. Usando el método de TGA, X-614 tuvo casi 10% menos de pérdida de peso después de cuatro horas que los otros plastificantes (X-613, X-615, y X-616) de la serie, que tuvieron una pérdida de peso comparable. (resultados no mostrados). X-615, y X-616 tuvieron una volatilidad moderadamente alta respecto de X-613 y X-614, mientras sus pérdidas de peso evaluadas mediante el método de TGA fueron similares.
- 45

Tabla 1 – volatilidad según la norma ASTM D2369 de los plastificantes de la serie X-600

Experimental n.º	Nombre químico	Número(s) de lote	COV (% en peso)
X-613	Benzoato de 3-fenilpropilo	AR060214C, EH042914C	3.3, 3.7
X-614	Benzoato de 2-metil-3-fenilpropilo	CS071614A	2.8
X-615	3-fenilpropanoato de bencilo	CS080414B	5.6
X-616	2-fenilacetato de 2-feniletilo	EH080614A	4.5

Las viscosidades del plastificante neto (50 RPM) se muestran a continuación en la Tabla 2. X-614 tuvo la viscosidad más alta de la serie.

Tabla 2 – viscosidades de plastificantes netos

Experimental n.º	Viscosidad (mPa.s)	Temp. (°C)
X-613	34.4	24.9
X-614	48.8	24.8
X-615	26.4	24.8
X-616	28.8	25.0

5 Ejemplo 1 – evaluaciones de plastisol básico (benzoato HMCA)

Los ejemplos 1, 2 y 3 muestran la eficacia de los análogos de monobenzoato de la invención que utilizan una formulación de plastisol básico de partida descrita a continuación:

Formulación de plastisol básico

Material	PHR
Resina de dispersión, K76, Geon 121 A	100
Plastificante	70
Estabilizante de Ca/Zn, Mark 1221	3

Procesabilidad

10 El análogo de monobenzoato de la invención benzoato HMCA (X-614) se comparó con 3-PPB (X-613). El benzoato HMCA tiene una estructura muy similar a 3-PPB, solamente con la adición de un grupo metilo.

La Figura 1 y Tabla 3 a continuación muestran los datos de viscosidad inicial, a día 1, a día 4, a día 7, a las 2 semanas o 4 semanas obtenidos para benzoato HMCA (X-614), que se compara favorablemente con 3-PPB (X-613) y refleja inesperadamente una mejor estabilidad de la viscosidad.

15 Tabla 3. Medidas de la viscosidad Brookfield

Viscosidad (mPa.s)		X-613	X-614
inicial	Temp (°C)	23.0	23.1
	Viscosidad (mPa.s)	778	1042
Día 1	Temp (°C)	23.5	23.4
	Viscosidad (mPa.s)	1336	1380
Día 4	Temp (°C)	23.7	23.5
	Viscosidad (mPa.s)	1980	1642
Día 7	Temp (°C)	23.5	23.6
	Viscosidad (mPa.s)	2705	1818
Día 14	Temp (°C)	23.8	23.4
	Viscosidad (mPa.s)	4240	1920
Día 28	Temp (°C)	23.5	23.8
	Viscosidad (mPa.s)	6560	1955

20 La Figura 2 muestra la proporción de envejecimiento de la viscosidad obtenida comparando los datos de viscosidad a día 7 con la viscosidad inicial para ambos X-613 y X-614. Los resultados demostraron que los resultados de la viscosidad inicial de los dos plastificantes fueron similares, mientras el envejecimiento de la viscosidad del análogo de monobenzoato X-614 de la invención fue notablemente menor que para X-613, indicando que X-614 es mucho más estable en el tiempo. El control de la viscosidad es una ventaja significativa en aplicaciones de plastisol y X-614 ofrece una alternativa para una estabilidad mejorada en el almacenamiento de plastisol frente a otros plastificantes.

Estos resultados reflejan que benzoato HMCA (X-614) es una alternativa viable a 3-PPB (X-613) para su uso en composiciones de plastisol. Inesperadamente, benzoato HMCA tiene una viscosidad baja, reología comparable,

buenas propiedades solvatantes, y una estabilidad de la viscosidad mejorada cuando se compara con 3-PPB. También es menor en coste, haciéndolo una alternativa muy deseable.

Reología y gelificación/fusión

5 La formulación de plastisol básico 70 phr anterior se utilizó de nuevo para comparar 3-PPB (X-613) con benzoato HMCA (X-614) para evaluar la reología y gelificación/fusión. Los datos de reología (datos de cizallamiento inicial, a día 1, a día 4, a día 7 y a las 4 semanas) y curvas de gelificación/fusión se obtuvieron tal como se refleja en las Figuras 3-7, respectivamente. La Figura 8 es una curva comparativa que muestra los valores del cizallamiento inicial frente al cizallamiento a día 7 para ambos benzoato HMCA y 3-PPB.

10 A medida que la proporción de cizallamiento aumentaba, se esperaba una viscosidad mayor y mayor. Mientras el cizallamiento inicial (Figura 3) fue un poco mayor para el plastisol X-614, el envejecimiento del plastisol X-614 mostró ser de nuevo menor que la de X-613, siendo la curva de la rampa de cizallamiento para X-613 mayor que la de X-614 después de cuatro días. En resumen, la viscosidad para benzoato HMCA mantuvo el nivel en el tiempo, mientras 3-PPB aumentó en el tiempo. Estos resultados demuestran que benzoato HMCA tiene un perfil de reología mucho mejor que 3-PPB.

15 Los datos de gelificación fusión ilustran las características relativas de solvatación de varios plastificantes. La Figura 9 muestra los resultados de la evaluación gelificación/fusión, que refleja resultados muy similares para 3-PPB comparado con benzoato HMCA. Los resultados muestran que X-613 presenta temperaturas de gelificación fusión ligeramente mejores. X-614 fue solamente un poco inferior en solvatación, aún siendo todavía comparable a la eficacia de la solvatación típica de dibenzoato.

20 Los experimentos anteriores han demostrado que 3-PPB es mucho más eficaz que el benzoato de isodecilo (IDB, un plastificante diluyente de monobenzoato) como un solvatante, sin embargo no se ha sacrificado la viscosidad y reología. Los datos presentes demuestran que benzoato HMCA es una alternativa muy viable para 3-PPB, ya que se comporta de manera muy similar con respecto a la reducción de la viscosidad y gelificación/fusión. Existen algunos pocos sacrificios respecto de la capacidad solvatante, pero la mejora significativa en la estabilidad de la viscosidad proporciona una alternativa de coste reducido muy viable.

25 En resumen, los resultados demostraron que benzoato HMCA imparte una combinación de excelente reología y muy buenas propiedades de solvatación para una formulación de plastisoles básicos.

30 Ensayo de rodillo. Se utilizó un ensayo de rodillo para determinar la compatibilidad de X-614 en la formulación de plastisol básico (resultados no mostrados). Las puntuaciones fueron "0" para cada día, indicando una compatibilidad total.

Los resultados anteriores establecen que benzoato HMCA es un alto solvatante compatible, que tiene una viscosidad menor y más estable que 3-PPB, que lo hace adecuado solo o en combinación con otros plastificantes para su uso en aplicaciones de plastisol.

Ejemplo 2 – evaluación de plastisol básico 2-fenilacetato de 2-feniletilo

35 Procesabilidad

También se usó la formulación de plastisol básico 70 phr del ejemplo 1 en esta evaluación.

40 La Figura 10 muestra una comparativa de la viscosidad inicial, a día 1, a día 3, a día 7, a las 2 semanas, a las 3 semanas y 4 semanas para 3-PPB (X-613) y 2-fenilacetato de 2-feniletilo (X-616). X-616 tiene una estructura similar a X-613, con un grupo éster alejado una posición del anillo aromático. Los datos muestran que las viscosidades iniciales de X-616 y X-613 son similares, mientras el envejecimiento de la viscosidad del plastisol X-616 de la invención es menor que la de X-613. La estabilidad de la viscosidad de X-616 en el tiempo fue mucho mejor que la obtenida para 3-PPB, lo que proporciona una ventaja para las formulaciones de plastisol. La estabilidad de la viscosidad de X-616 no fue tan buena como la obtenida para benzoato HMCA en el ejemplo 1, anterior, pero fue aún más mejorada que para 3-PPB. Los resultados de la viscosidad Brookfield se muestran también en la Tabla 4, a

45 continuación.

Tabla 4 – medidas de la viscosidad Brookfield

		X-613 Control	X-616
Inicial	Temp (°C)	24.0	23.2
	Viscosidad (mPa.s)	492	404
Día 1	Temp (°C)	23.5	23.2
	Viscosidad (mPa.s)	782	516
Día 3	Temp (°C)	23.8	23.7
	Viscosidad (mPa.s)	1090	608

Día 7	Temp (°C)	23.8	23.7
	Viscosidad (mPa.s)	1422	708
Día 15	Temp (°C)	23.3	24.1
	Viscosidad (mPa.s)	3030	1388
Día 21	Temp (°C)	23.9	24.0
	Viscosidad (mPa.s)	3650	1788
Día 28	Temp (°C)	23.6	23.8
	Viscosidad (mPa.s)	5460	1915

Reología y gelificación/fusión

La formulación de plastisol básico 70 phr del ejemplo 1 se usó también para comparar 3-PPB (X-613) con 2-fenilacetato de 2-feniletilo (X-616) para evaluar la reología y gelificación/fusión. Los datos de reología (datos de cizallamiento inicial, a día 1, a día 3, y a día 7) se obtuvieron tal como se refleja en las Figuras 11-14, respectivamente. Los resultados son muy similares para los análisis iniciales y a día uno, mientras los análisis a día tres y siete muestran más espesamiento por cizallamiento con el plastisol X-613 frente al plastisol X-616 por encima de aproximadamente 400 s<sup>-1</sup>. Según aumenta la proporción de cizallamiento, se esperaba una viscosidad mayor y mayor. Como los resultados para X-614 del ejemplo 1, la viscosidad para 2-fenilacetato de 2-feniletilo (X-616) fue mayor inicialmente que para 3-PPB (X-613), pero se estabilizaron con el tiempo, mientras 3-PPB aumentó con el tiempo. Estos resultados muestran que 2-fenilacetato de 2-feniletilo (X-616) es comparable con 3-PPB (X-613) y tiene un mejor perfil de reología.

Los datos de gelificación fusión ilustran las características relativas de solvatación de varios plastificantes. La Figura 15 muestra los resultados de la evaluación gelificación/fusión, que reflejó resultados bastante similares para 3-PPB (X-613) comparado con 2-fenilacetato de 2-feniletilo (X-616), que fue solamente ligeramente menor en características de solvatación.

Ensayo de rodillo. El ensayo de rodillo se utilizó para determinar la compatibilidad de X-616 en la formulación de plastisol 70 phr. (Resultados no mostrados). Las puntuaciones fueron "0" para cada día, lo que indica una compatibilidad total.

Los resultados anteriores establecen que 2-fenilacetato de 2-feniletilo es una opción viable para plastisoles. Es un plastificante solvatante compatible con características de viscosidad baja, con el bonus añadido de una viscosidad inesperadamente más baja y más estable en el tiempo que la conseguida para 3-PPB. Como tal, es adecuado solo o en combinación con otros plastificantes más tradicionales usados en aplicaciones de plastisol.

Ejemplo 3 – Evaluación de plastisol básico – 3-fenilpropanoato de bencilo

Procesabilidad

Se usó la formulación de plastisol básico 70 phr del ejemplo 1 en esta evaluación. Las medidas de la viscosidad Brookfield para X-613 y 3-fenilpropanoato de bencilo (X-615) se muestran en la Tabla 5 a continuación. X-615 tiene una estructura similar a X-613, con un grupo éster alejado un espacio del anillo de bencilo.

Tabla 5 – medidas de la viscosidad Brookfield

Descripción		X-613 Control	X-615	X-615 Repetición 1	X-615 Repetición 2
inicial	Temp (°C)	22.5	22.5	23.9	23.1
	Viscosidad (mPa.s)	596	3190	1566	1684
	Rotor	2	3	2	2
Día 1	Temp (°C)	22.3	22.2	24	23.3
	Viscosidad (mPa.s)	856	1595	1782	995
	Rotor	2	3	2	3
Día 3	Temp (°C)	22.2	22.4	23.9	25
	Viscosidad (mPa.s)	1190	3330	1100	1995
	Rotor	2	3	3	3
Día 7	Temp (°C)	23.5	23.7	23.9	23.6
	Viscosidad (mPa.s)	1602	2190	1750	4965
	Rotor	2	3	3	3 (99%)

Los resultados de la viscosidad Brookfield se muestran también en la Figura 16.

La muestra X-615 demostró un comportamiento inusual de la viscosidad, basado en la elección del rotor, que tuvo un impacto muy grande sobre los resultados de la viscosidad. Se volvieron a analizar las viscosidades de las muestras y se confirmó el resultado. Tal como se muestra en la Tabla 6 a continuación, un cambio de rotor 2 a rotor 3 para una muestra resultó en una disminución de la viscosidad de alrededor de 50% a un intervalo de 1 día.

Tabla 6

Diferencias en la viscosidad de plastisol X-615 con un cambio de rotor (medidas a día 1)

ID de la muestra	Temp °C	Viscosidad (mPa.s)	Rotor
X-615A	24.0	1782	2
X-615A	24.0	815	3

## Reología gelificación/fusión

5 Los resultados de la rampa de cizallamiento inicial, a día 1, día 3 y día 7 se muestran en las Figuras 17 a 20, respectivamente. El plastisol X-615 tuvo unas formas de curva de cizallamiento consistentemente diferentes (atípico) del plastisol que comprende X-613.

10 Los resultados de gelificación/fusión para ambos plastisoles se muestran en la Figura 21. X-613 presentó temperaturas de gelificación/fusión ligeramente mejores, mientras X-615 tuvo resultados de gelificación/fusión más comparables a lo que se observan típicamente con mezclas dibenzoato. Aún así, X-615 demostró resultados de gelificación/fusión aceptables.

Ensayo de rodillo. El ensayo de rodillo se utilizó adicionalmente para determinar la compatibilidad de X-615 en la formulación de plastisol. Los resultados, mostrados en la Figura 22, indicaron que X-615 no es totalmente compatible con vinilo.

15 El plastificante X-615 demostró un comportamiento inusual en la aplicación de plastisol, particularmente con respecto a su respuesta de la viscosidad dependiente del rotor y de alguna manera curvas de proporción de cizallamiento atípicas. Aunque los resultados gelificación/fusión demostraron un buen poder de solvatación, el ensayo de rodillo demostró que tiene problemas de compatibilidad con vinilo. Aún así, la compatibilidad de X-615 está aún a la par o es ligeramente mejor que la observada para DOTP o DINCH en un plastisol. De este modo, todavía puede presentarse como un plastificante viable para su uso en vinilo en combinación con otros plastificantes.

20 Las evaluaciones de plastisol anteriores (Ejemplos 1-3) demuestran la utilidad de los análogos de monobenzoato de la invención. Los plastificantes diluyentes tradicionales son altamente volátiles, haciéndolos una mala elección para su uso en plastisoles, teniendo en cuenta el aumento de la supervisión reglamentaria. Los plastificantes típicos conocidos en la industria tienen a menudo unas características de excelente solvatación o excelente reología, pero no ambas. Los análogos de monobenzoato de la presente invención con su volatilidad menor, buenas características de solvatación y reología y una estabilidad de la viscosidad mejorada proporcionan también una alternativa de plastificantes de mezcla muy adecuada para su uso con plastificantes tradicionales.

## Ejemplo 4 – evaluación adhesiva

## Métodos de ensayo

## Materiales

30 K-Flex® 850S (una mezcla binaria DEGDB/DPGDB tradicional)

X-613: 3-PPB

X-614: benzoato HMCA

X-615: 3-fenilpropanoato de bencilo

X-616: 2-fenilacetato de 2-feniletilo

35 Homopolímero de poli(acetato de vinilo): Pace™ 383 (fabricado por H.B. Fuller)

Copolímero de etileno-acetato de vinilo: Elsave® 735 (fabricado por H.B. Fuller)

Preparación: el plastificante se añadió a la emulsión mientras se mezclaba con una paleta Jiffy a 750 RPM. El tiempo total de mezcla fue de diez de minutos.

40 Viscosidad Brookfield: la viscosidad Brookfield se ensayó usando un viscosímetro RVDVII + Pro. Se tomó una lectura a 30 segundos a 20 RPM; la temperatura fue  $23 \pm 1^\circ\text{C}$ .

45 Transición vítrea por DSC: se pipeteó una emulsión de veinte  $\mu\text{L}$  en un recipiente para DSC de aluminio tarado con tapadera. El recipiente se dejó secar en un horno a  $50^\circ\text{C}$  toda la noche, luego se volvió a pesar para determinar el peso seco (aproximadamente 10 mg). La tapadera se colocó luego sobre el recipiente y se cerró con abrazaderas. La temperatura para DSC se estabilizó a  $-40^\circ\text{C}$ , luego se aumentó a razón de  $5^\circ\text{C}/\text{min}$  hasta  $65^\circ\text{C}$ . La transición vítrea se midió al inicio de la  $T_g$ .

Método de tiempo de trabajo: se situó una pieza de 3.8 cm x 35.6 cm (1.5" x 14") de 22.7 kg (50 lb) de papel Kraft sin blanquear sobre una superficie de cristal, con una pieza de 2.5 cm x 35.6 cm (1" x 14") de Kraft enganchado en la parte superior, enrollado de modo que la pieza inferior se mantuvo sin recubrir. La pieza superior se intercaló entre un dosificador helicoidal n.º 0 y n.º 14 con el n.º 0 encima. Se aplicó una pequeña cantidad de adhesivo en la parte superior de la tira inferior y un dosificador helicoidal n.º 20 dosificó el adhesivo sobre toda la tira. Se inició un temporizador, y a un intervalo de tiempo especificado (con intervalos de 5 segundos) la tira superior se laminó sobre la parte inferior usando la vara n.º 0. Las tiras se pelaron luego y se evaluó su adhesión y desgarro de fibra. Este procedimiento se repitió hasta que un intervalo de tiempo específico se confirmó por duplicado de modo que el último intervalo de tiempo dio como resultado un desgarro de fibra/adhesión significativa. Las evaluaciones se llevaron a cabo en ciego.

Método de tiempo de adhesión: las determinaciones del tiempo de adhesión se llevaron a cabo usando dos tiras de 22.7 kg (50 lb) de papel Kraft sin blanquear que medía 2.5 cm x 35.6 cm (1" x 14") (superior) y 3.8 cm x 35.6 cm (1.5" x 14") (inferior). Se aplicó una pequeña cantidad de adhesivo sobre la parte inferior de la tira, y un dosificador helicoidal n.º 20 dosificó el adhesivo sobre la tira inferior mientras un dosificador helicoidal n.º 16 (una goma atando el n.º 20) presionó simultáneamente la tira superior. Luego se inició inmediatamente un temporizador y las tiras se retiraron hasta que se requirió una fuerza significativa para arrancar las tiras y se notó el desgarro de fibra. Se registró el tiempo en este punto como el tiempo de adhesión. Se llevaron a cabo un mínimo de tres repeticiones. Las evaluaciones se llevaron a cabo en ciego.

Se evaluaron X-613, X-614, X-615 y X-616 (tal como se ha descrito anteriormente) en ambas emulsiones adhesivas de copolímero (VAE, Elvace® 735) y homopolímero (PVAc, Pace™ 383). También se evaluó K-Flex® 850S por comparación. Los plastificantes se evaluaron a niveles de 5%, 10% y 15%, húmedos para el copolímero y niveles de 5%, 10%, 15% y 20%, húmedo, para el homopolímero. Para los propósitos de la evaluación, "húmedo" significa la cantidad cargada en tanto por ciento en peso (% en peso) del plastificante incorporado en la emulsión polimérica.

En ambos sistemas de emulsión, los plastificantes X-600 tienden a disminuir la Tg más fuertemente que una mezcla binaria dibenzoato tradicional (K-Flex® 850S). En el copolímero, los plastificantes de la serie X-600 se comportaron de manera similar en los otros aspectos ensayados a la mezcla binaria. En los homopolímeros, la supresión de la viscosidad, tiempos de adhesión, tiempo de trabajo fueron en general ligeramente peores con los plastificantes X-600 que con la mezcla binaria, aunque la eficacia fue aceptable.

Respuesta de la viscosidad del copolímero

Los resultados de la respuesta de la viscosidad del copolímero (Temp ~22 – 23°C) inicial, a día 1, a día 3 y a día 7 se muestran en las Figuras 23 a 26 y Tabla 7, a continuación. Las respuestas fueron todas similares mostrando una buena compatibilidad con el copolímero de base.

Tabla 7. Datos de la respuesta de la viscosidad del copolímero

Plastificante	% en peso	Viscosidad (cP)			
		inicial	Día 1	Día 3	Día 7
blanco	0	2005	2080	2020	2120
K-Flex® 850S	5	3400	3530	3410	3680
	10	7070	7140	6960	7160
	15	14920	14840	15440	14960
X-613	5	3400	3550	3530	3770
	10	7280	7040	7220	7080
	15	15920	16040	15660	15980
X-614	5	3420	3720	3720	4020
	10	7320	7280	7300	7240
	15	15000	15800	15180	15720
X-615	5	3510	3610	3460	3600
	10	6960	7140	7100	7140
	15	15800	16060	15960	15480
X-616	5	3620	3550	3570	3770
	10	7160	7340	7240	7260
	15	15500	15740	15800	15880

La tabla 8, a continuación, muestra los datos de viscosidad obtenidos para homopolímeros.

Tabla 8. Datos de la respuesta de la viscosidad de homopolímeros

Plastificante	% en peso	Viscosidad (cP)			
		inicial	Día 1	Día 3	Día 7
blanco	0	3800	3740	3830	3760
K-Flex® 850S	5	5790	5110	4530	4460

	10	5840	5980	6010	5870
	15	8620	8540	8490	8020
	20	11660	11980	11440	11500
X-613	5	4260	4170	4230	4300
	10	5800	5740	5730	5860
	15	7620	7680	7760	7630
X-614	20	11180	11180	11400	11380
	5	4310	4360	4340	4420
	10	5210	5510	5530	5570
X-615	15	7340	8260	8210	8190
	20	11940	13000	12880	13200
	5	3920	4180	4120	4250
X-616	10	5000	5290	5180	5290
	15	7250	7340	7140	7210
	20	10200	11740	10920	11000
X-616	5	4150	4170	4080	4140
	10	5050	5340	5380	5320
	15	7150	7440	7450	7560
	20	11260	11980	11760	12000

#### Supresión de la temperatura de transición vítrea de copolímeros

Los resultados de la temperatura de transición vítrea del copolímero se muestran en la Figura 27. Mientras todos los plastificantes de la serie X-600 son más eficaces para disminuir de la temperatura de transición vítrea que la mezcla binaria DEGDB/DPGDB tradicional (K-Flex<sup>®</sup> 850 S), X-615 y X-616 tuvieron el efecto más dramático a lo largo de todos los niveles de concentración, indicando un polímero más flexible y un plastificante más eficaz.

#### Tiempos de adhesión y de trabajo de copolímeros

Los tiempos de adhesión del copolímero (Figura 28) y tiempo de trabajo (Figura 29) demostraron una eficacia muy similar entre todos los plastificantes evaluados. Los resultados del tiempo de adhesión demuestran que los plastificantes de la serie X-600 tenían un tiempo de formación de enlace similar en el mismo adhesivo polimérico que la mezcla binaria DEGDB/DPGDB usada tradicionalmente.

#### Respuesta de la viscosidad de homopolímeros

Los resultados de la viscosidad del homopolímero desde la inicial hasta siete días se muestran en las Figuras 30-33 y la Tabla 8 anterior. X-614 se comportó de manera muy similar a la mezcla binaria tradicional (K-Flex<sup>®</sup> 850S), mientras los otros plastificantes de la serie X-600 parecieron en general ligeramente menos eficaces para aumentar la viscosidad del homopolímero. Todavía, los resultados muestran compatibilidad con el polímero de base.

#### Supresión de la temperatura de transición vítrea de homopolímeros

Los resultados de la supresión de la temperatura de transición vítrea para la emulsión de homopolímeros se muestran en la Figura 34. X-613 y X-614 se comportaron de manera muy similar a la mezcla binaria tradicional (K-Flex<sup>®</sup> 850S), mientras X-615 y X-616 fueron notablemente más eficaces en descender T<sub>g</sub> tal como se ha encontrado para las evaluaciones de los copolímeros.

#### Tiempos de adhesión y de trabajo de homopolímeros

Los tiempos de adhesión de los homopolímeros, mostrados en la Figura 35, indican que a niveles de hasta 15% de la serie X-600 son notablemente más deficientes en reducir el tiempo de adhesión que K-Flex<sup>®</sup> 850S. Los tiempos de trabajo, mostrados en la Figura 36, indican una eficacia similar entre K-Flex<sup>®</sup> 850S, X-615 y X-616, con una eficacia peor en las muestras X-613 y X-614. Dependiendo de los requerimientos de tiempo de adhesión y tiempo de trabajo particulares y aplicación, los plastificantes de la serie X-600 pueden proporcionar una alternativa viable incluso al comportarse mal en las evaluaciones del tiempo de adhesión y tiempo de trabajo.

La Tabla 9, a continuación, refleja datos obtenidos para la claridad de la película, T<sub>g</sub> (5 °C/min), tiempo de adhesión y tiempo de trabajo para niveles de plastificante de 5, 10 y 15%, húmedo. La Tabla 10 refleja el mismo conjunto de datos para formulaciones adhesivas de homopolímeros para niveles de plastificante de 5, 10, 15 y 20%, húmedo. No se obtuvieron datos de claridad para X-616.

Tabla 9. Claridad de la película de copolímero, Tg y tiempos de adhesión/de trabajo

Plastificante		Claridad de la película	Claridad de la película	Tg (5C/min)	Tiempo de adhesión	Tiempo de trabajo
	% en peso	Día 1	Día 7	(°C)	(s)	(s)
Blanco	0	8	7	3.0		
K-Flex® 850S	5	9	8	-5.7	7.3	30
	10	9	8	-8.11	7.0	40
	15	9	9	-14.7	5.0	45
X-613	5	9	8	-9.4	7.3	30
	10	9	8	-13.64	7.0	35
	15	9	9	-17.9	6.0	45
X-614	5	9	8	-7.5	6.3	30
	10	9	8	-10.58	5.7	40
	15	9	9	-22.8	5.7	45
X-615	5	9	8	-9.2	8.0	30
	10	9	8	-14.92	6.3	40
	15	9	9	-21.6	5.7	45
X-616	5	9	8	-9.6	7.7	30
	10	9	8	-14.55	6.3	40
	15	9	9	-22.6	5.7	45

Tabla 10. Claridad de la película de homopolímero, Tg y tiempos de adhesión/de trabajo

Plastificante		Claridad de la película	Claridad de la película	Tg (5C/min)	Tiempo de adhesión	Tiempo de trabajo
	% en peso	Día 1	Día 7	(°C)	(s)	(s)
Blanco	0	7	7	33.5	9.3	10
K-Flex® 850S	5	8	8	18.2	7.0	15
	10	9	9	8.4	6.0	25
	15	9	9	-1.4	5.7	35
	20	9	9	-10.9	4.3	45
X-613	5	8	8	18.2	9.0	15
	10	8	9	7.7	7.7	20
	15	9	9	-5.1	6.7	30
	20	9	9	-16.1	5.7	40
X-614	5	8	8	19.7	8.7	10
	10	8	9	7.4	7.3	20
	15	9	9	-1.2	6.7	30
	20	9	9	-10.9	4.7	40
X-615	5	8	9	12.5	8.7	15
	10	9	9	2	7.7	25
	15	9	9	-11	7.3	40
	20	10	9	-19.4	6.0	45
X-616	5			13.8	8.3	15
	10			0.9	7.3	30
	15			-10.8	6.7	40
	20			-18.6	4.7	45

5 Mientras los plastificantes de la serie X-600 evaluados en este ejemplo no tenían ningún aspecto particular que destacar a parte de la supresión de la Tg, en general se encontró que eran compatibles y producían una eficacia similar a la mezcla binaria tradicional, particularmente en el sistema copolímero. Además, se esperaba que cualquier miembro de esta serie pueda servir como un plastificante en un adhesivo acuoso dependiendo de los requerimientos particulares y aplicación.

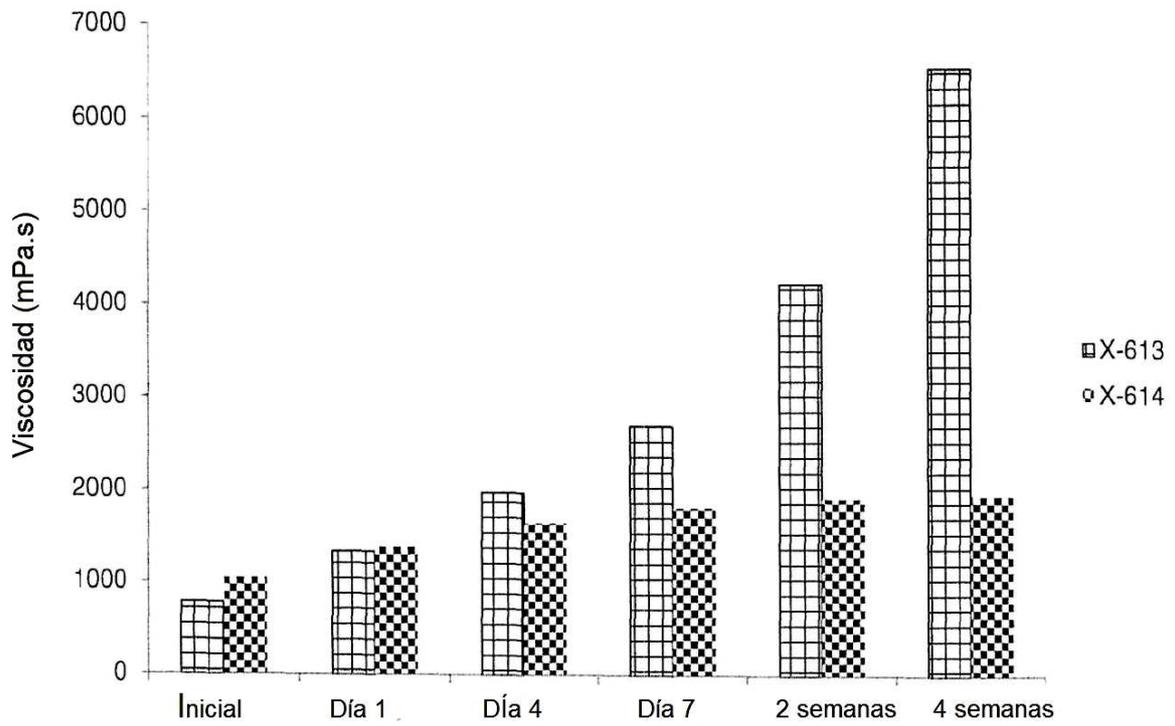
Según los reglamentos de patentes, se han descrito el mejor modo y realizaciones preferidas; el alcance de la invención no está limitado por ellos, sino por el alcance de las reivindicaciones adjuntas.

**REIVINDICACIONES**

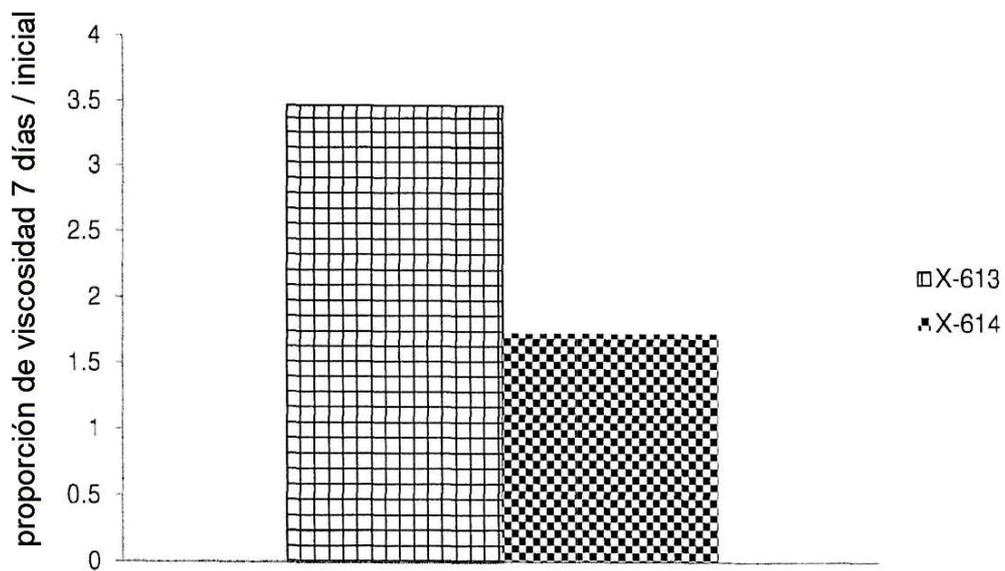
1. Un plastificante no ftalato para su uso en dispersiones poliméricas, que comprende: benzoato de 2-metil-3-fenilpropilo, 2-fenilacetato de 2-feniletilo, 3-fenilpropanoato de bencilo, o 2-metil-3-fenilpropanoato de bencilo.
- 5 2. Uso de un plastificante no ftalato según la reivindicación 1 en composiciones seleccionadas de plastisoles, adhesivos, selladores, pinturas, revestimientos, y masillas.
3. Una composición de plastisol que comprende:
  - a. una dispersión polimérica; y
  - 10 b. un plastificante que es un análogo de benzoato de 3-fenilpropilo, seleccionado del grupo que consiste en benzoato de 2-metil-3-fenilpropilo, 2-fenilacetato de 2-feniletilo, 3-fenilpropanoato de bencilo, o 2-metil-3-fenilpropanoato de bencilo,

en donde el análogo se usa solo como plastificante primario o como plastificante secundario en combinación con otros plastificantes, y

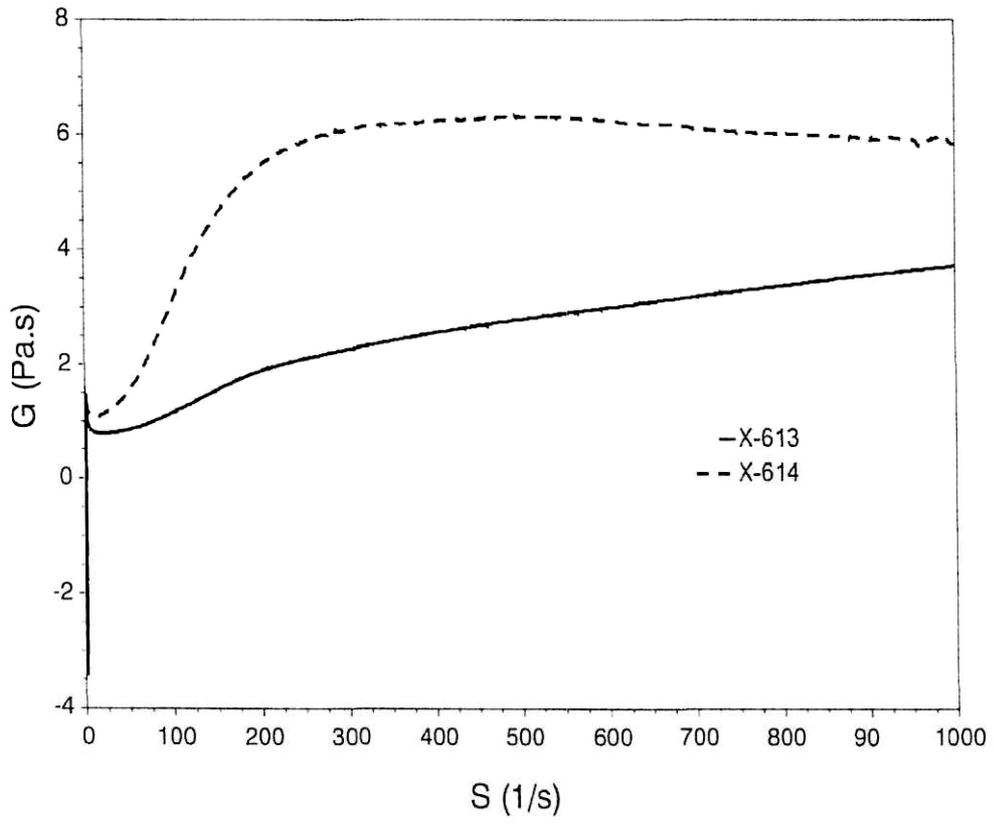
en donde el análogo proporciona características de solvatación y reología comparables o mejores y una estabilidad de la viscosidad mejorada frente a la conseguida con plastificantes tradicionales altamente solvatantes o diluyentes.
- 15 4. El plastisol de la reivindicación 3, en donde la dispersión polimérica es un polímero a base de PVC o acrílico.
- 20 5. El plastisol de la reivindicación 4, en donde el plastificante está presente en cantidades de aproximadamente 70 phr.
- 25 6. Una mezcla de plastificantes para su uso en composiciones de plastisol, que comprende benzoato de 2-metil-3-fenilpropilo, 2-fenilacetato de 2-feniletilo, 3-fenilpropanoato de bencilo, o 2-metil-3-fenilpropanoato de bencilo, mezclados con otro plastificante que es un éster ftalato, un éster fosfato, un adipato, un azelato, un oleato, un succinato, un sebacato, un citrato, un trimelitato, un éster tereftalato, un éster dicarboxilato de 1,2-ciclohexano, un plastificante epoxi, un éster de ácido graso, un derivado de glicol, una sulfonamida, un éster de ácido sulfónico, un benzoato, un bioplastificante, una cloroparafina, un poliéster, un hidrocarburo, un derivado de hidrocarburo, o mezclas de los mismos.
- 30 7. Una mezcla de plastificantes para su uso en composiciones de plastisol, que comprende benzoato de 2-metil-3-fenilpropilo, 2-fenilacetato de 2-feniletilo, 3-fenilpropanoato de bencilo, o 2-metil-3-fenilpropanoato de bencilo, mezclados con cualquiera de benzoato de isononilo, benzoato de isodecilo, benzoato de 2-etilhexilo, diisobutirato de 2,2,4-trimetil-1,3-pentadienol, aceite de soja epoxidado, disojato de PG, monosojato de PG, o mezclas de los mismos.
- 35 8. Una mezcla de plastificantes para su uso en composiciones de plastisol, que comprende benzoato de 2-metil-3-fenilpropilo, 2-fenilacetato de 2-feniletilo, 3-fenilpropanoato de bencilo, o 2-metil-3-fenilpropanoato de bencilo, mezclados con un plastificante sólido que es benzoato de sacarosa, ftalato de dicitlohexilo, fosfato de trifenilo, tribenzoato de glicerol, dibenzoato de 1,4-ciclohexanodimetanol (CHDM), tetrabenzoato de pentaeritritol, y un éster de alquilglicol, o mezclas de los mismos.
- 40 9. Una composición adhesiva que comprende:
  - a. una dispersión polimérica; y
  - 45 b. un plastificante seleccionado del grupo que consiste en benzoato de 2-metil-3-fenilpropilo, 2-fenilacetato de 2-feniletilo, 3-fenilpropanoato de bencilo, o 2-metil-3-fenilpropanoato de bencilo, presente en cantidades que varían de desde aproximadamente el 1 hasta aproximadamente el 20%, húmedo.
10. La composición adhesiva de la reivindicación 9, en donde la emulsión polimérica comprende poli(acetato de vinilo) o etileno-acetato de vinilo.



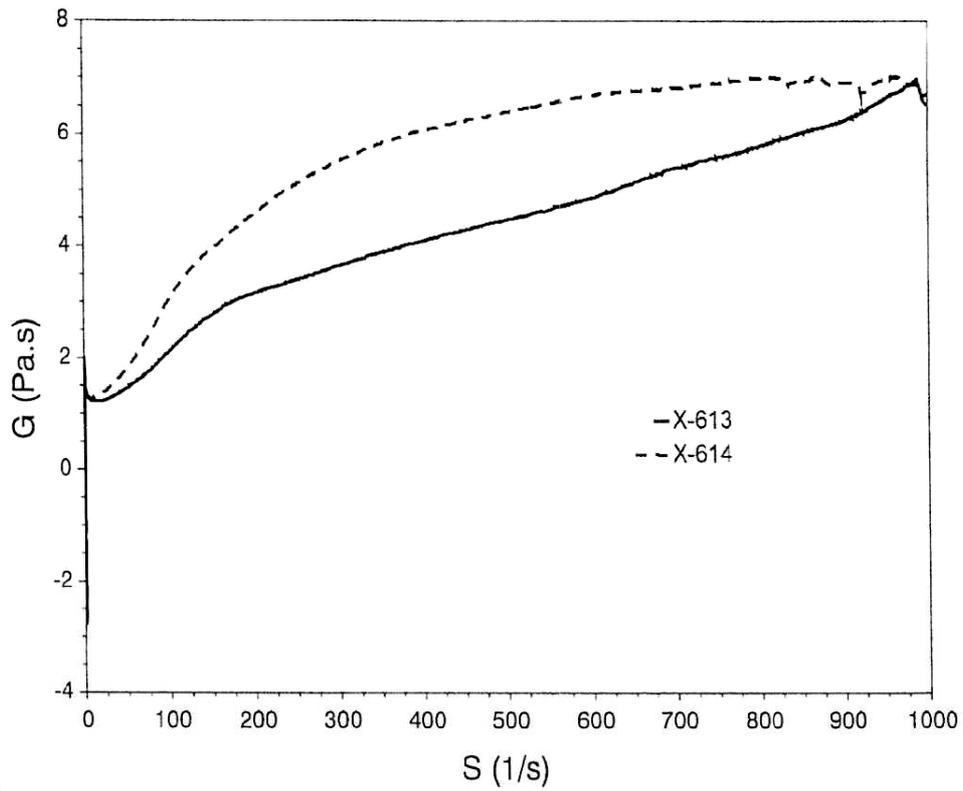
**FIG. 1** -- Datos de Viscosidad Brookfield



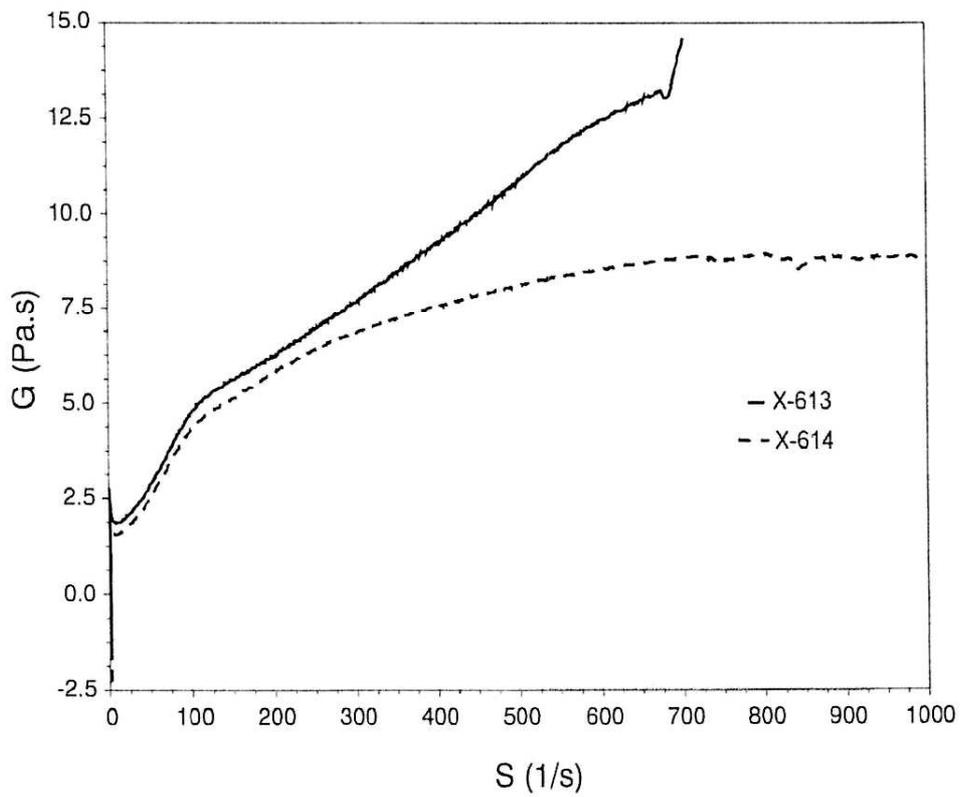
**FIG. 2** -- Envejecimiento de la viscosidad - proporción 7 días / inicial



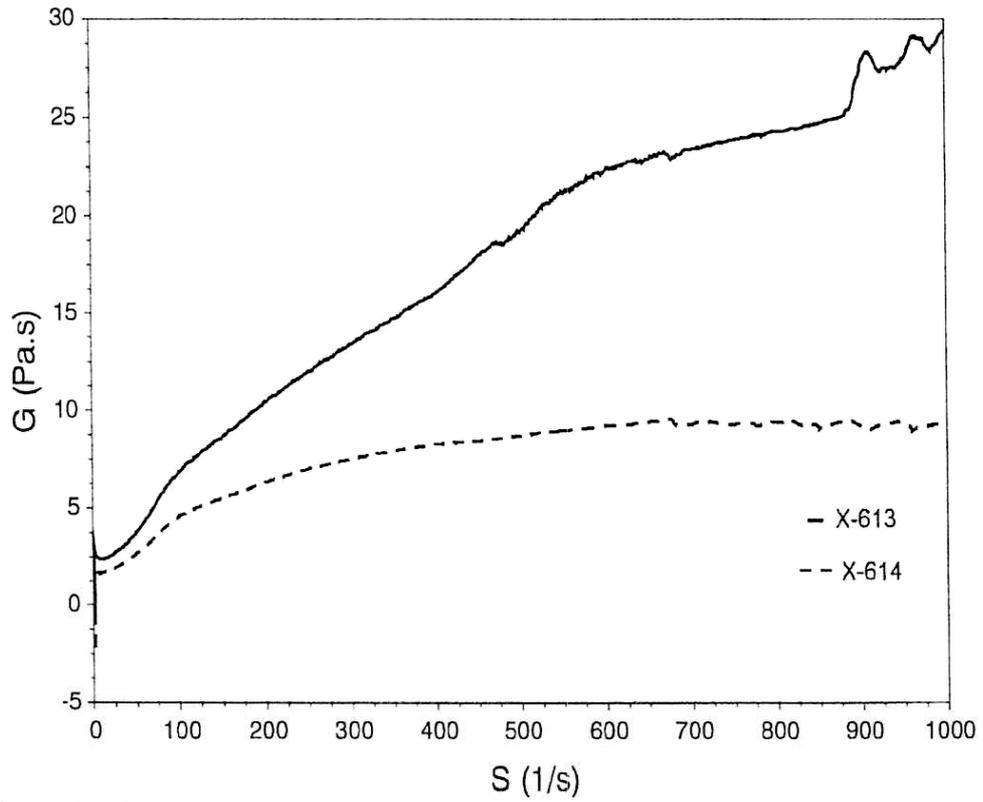
**FIG. 3** -- Viscosidad de cizallamiento inicial



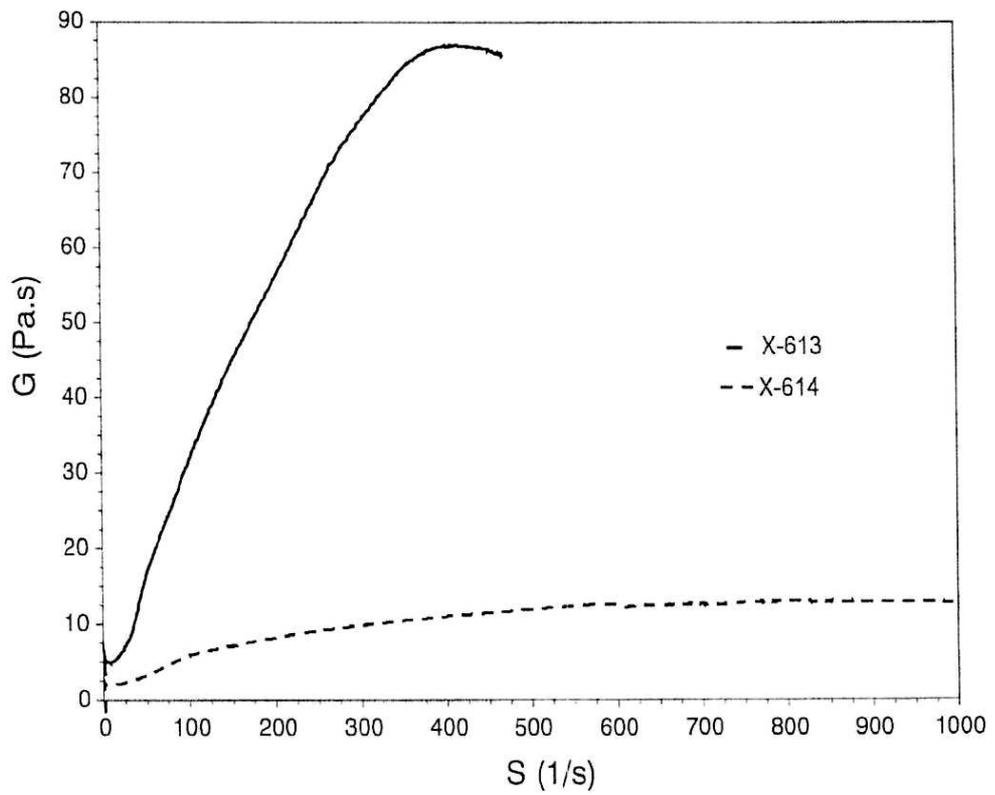
**FIG. 4** -- Viscosidad de cizallamiento a día 1



**FIG. 5** -- Viscosidad de cizallamiento a día 4



**FIG. 6** -- Viscosidad de cizallamiento a día 7



**FIG. 7** -- Viscosidad de cizallamiento a la semana 4

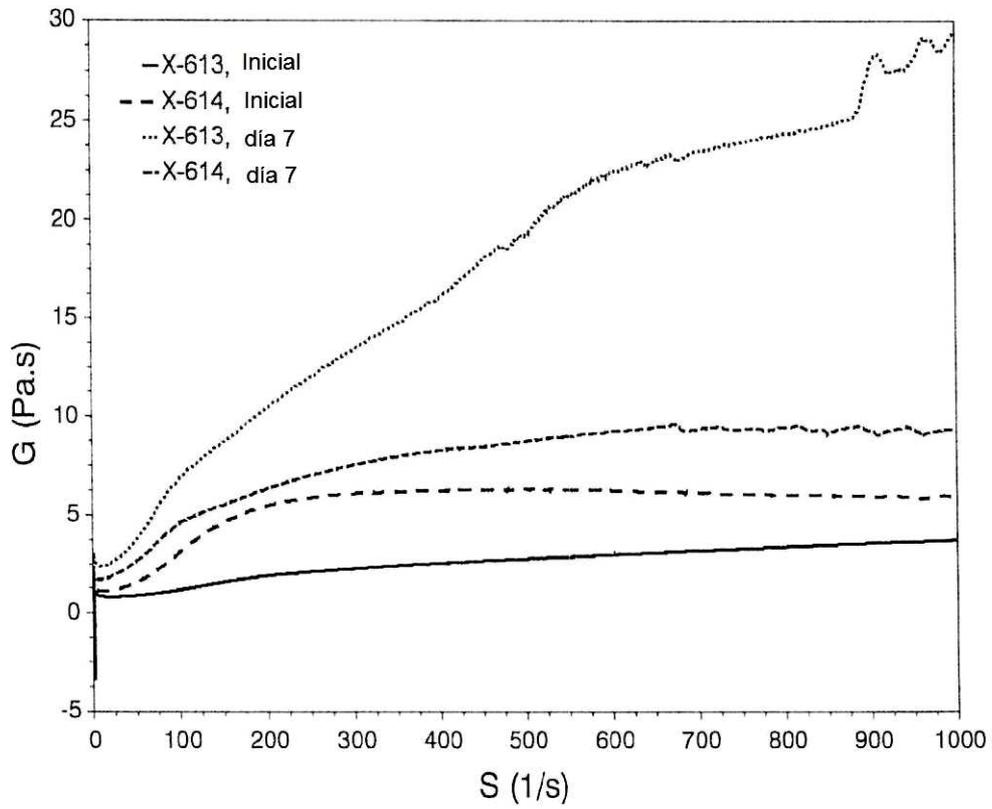


FIG. 8 -- Cizallamiento inicial vs día 7

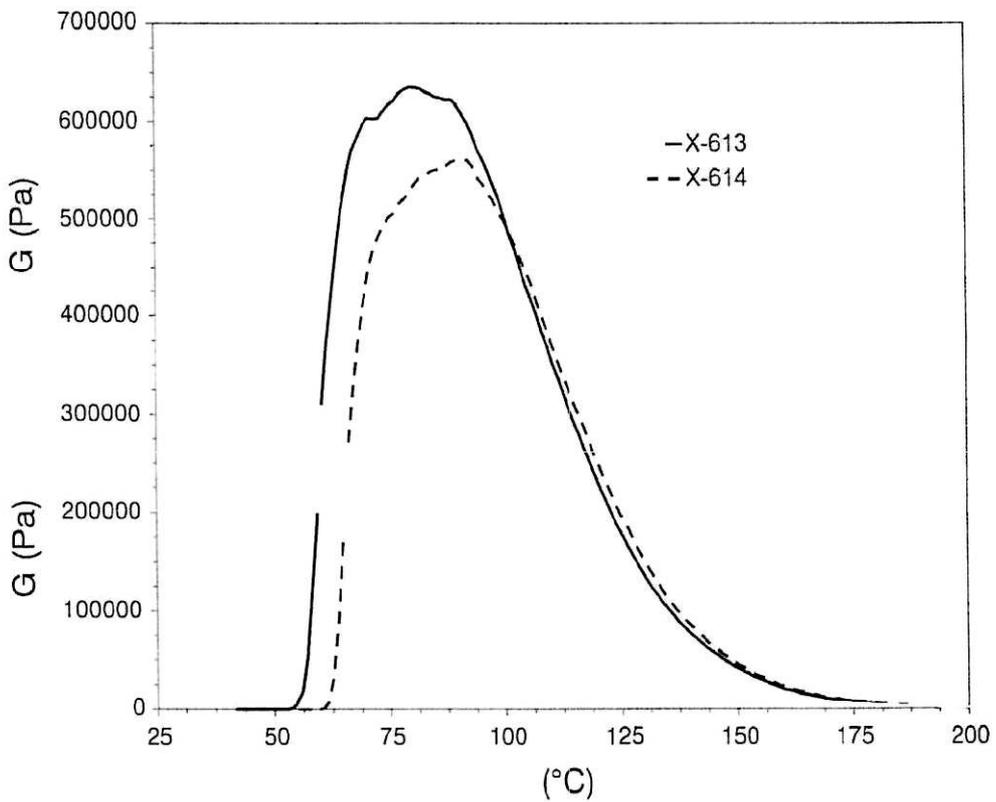
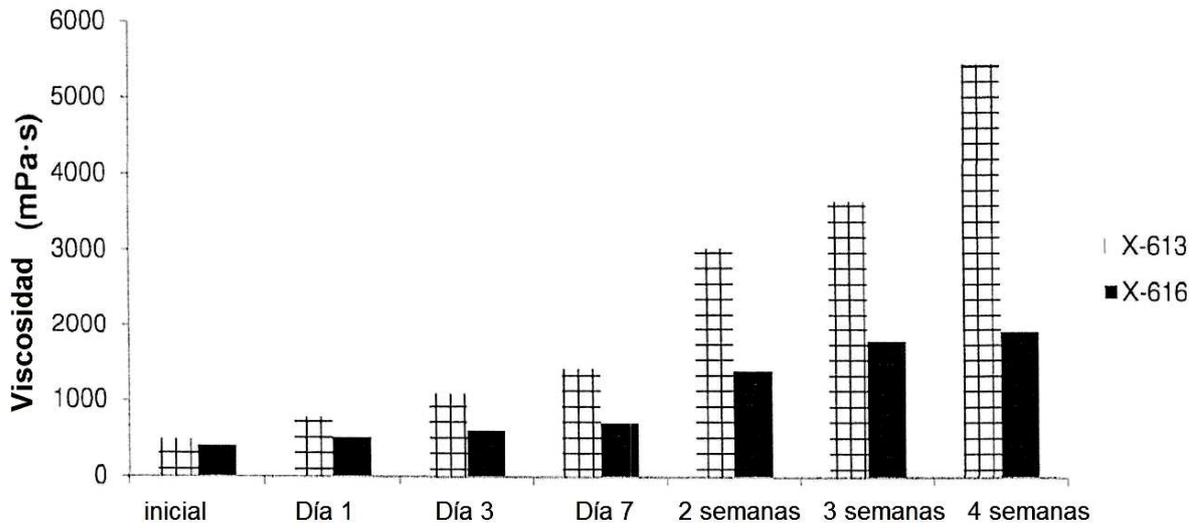
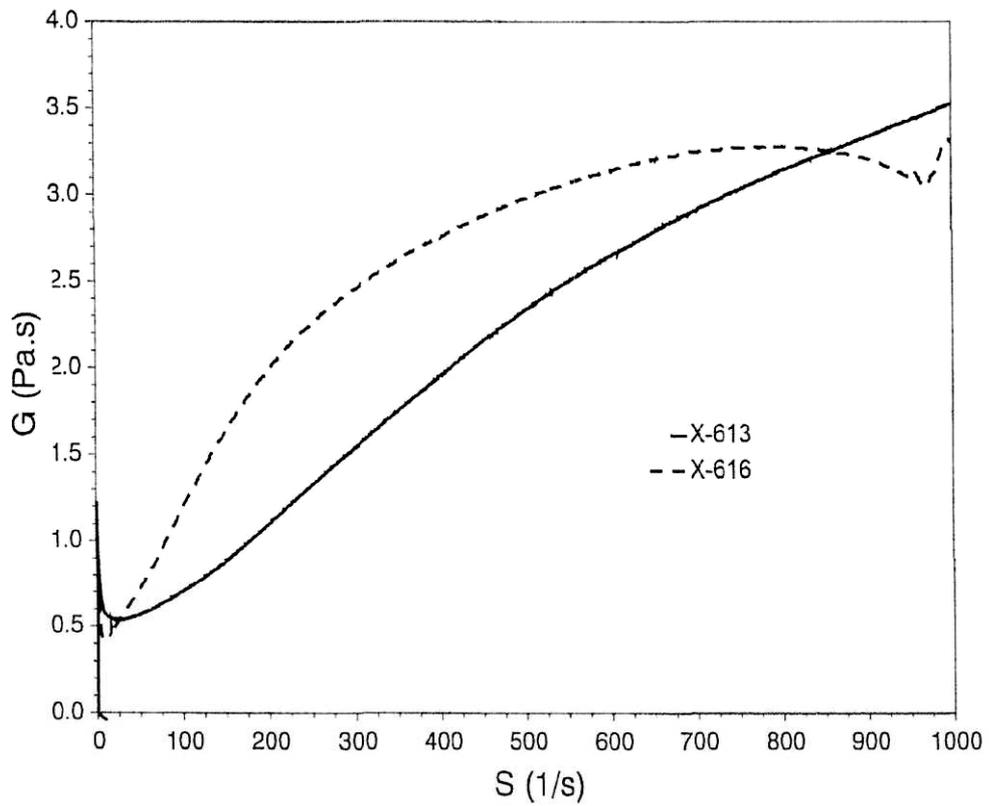


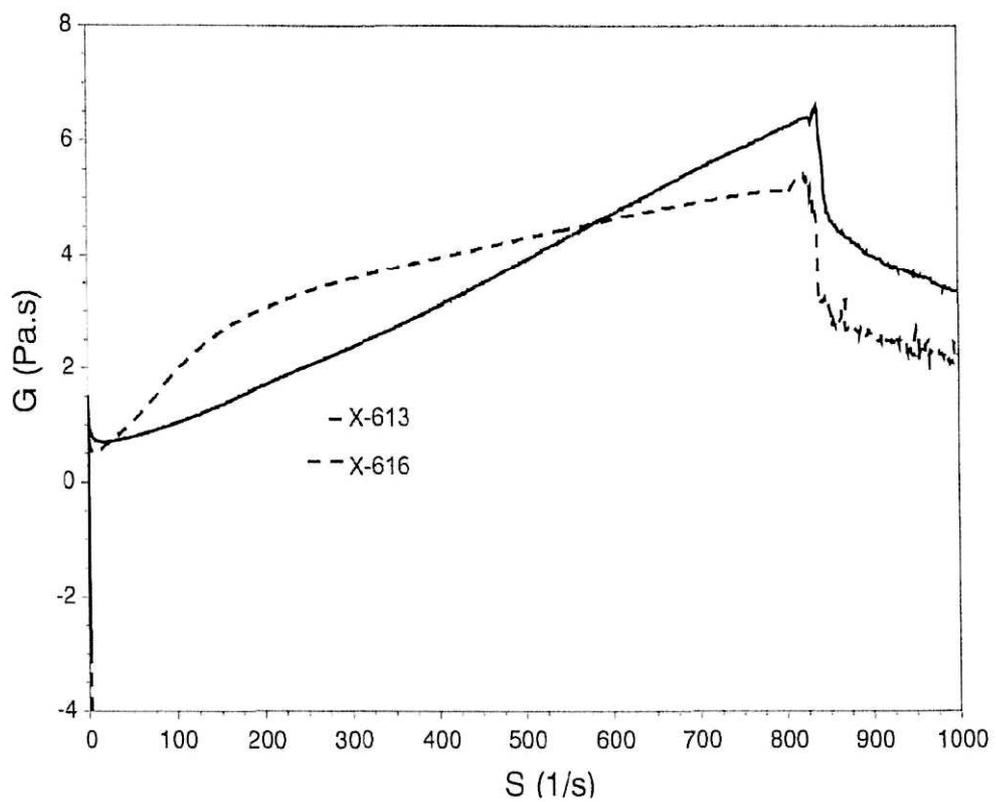
FIG. 9 -- Gelificación Fusión



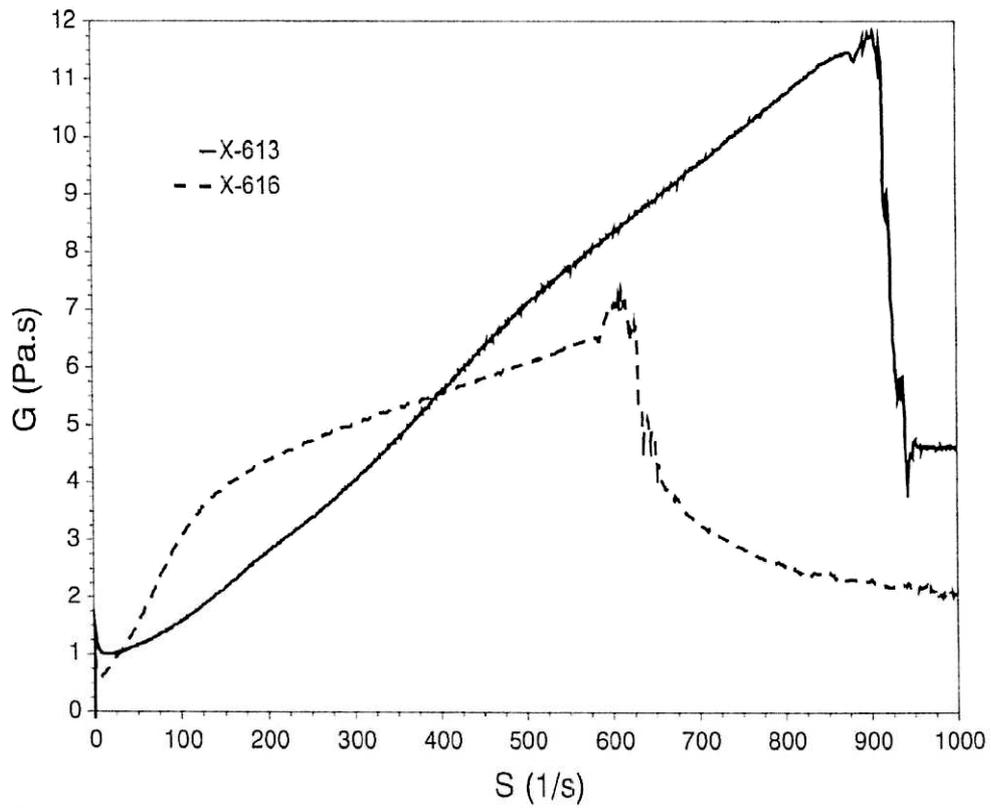
**FIG. 10** -- Datos de viscosidad Brookfield



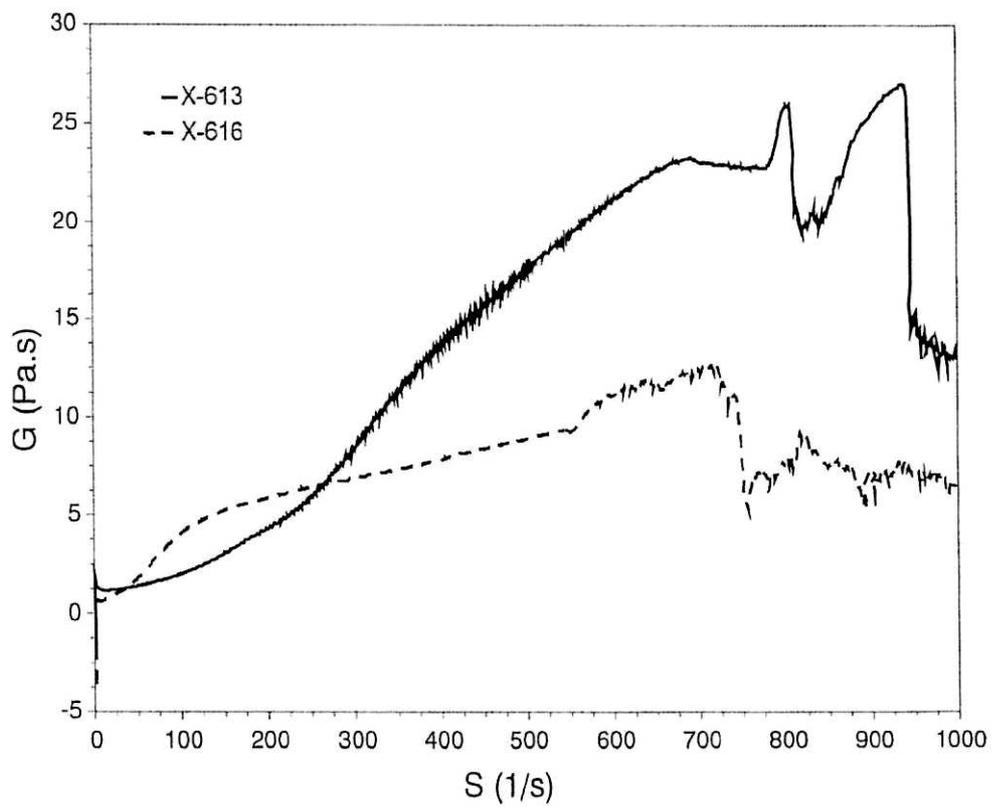
**FIG. 11** -- Viscosidad de cizallamiento inicial



**FIG. 12** -- Viscosidad de cizallamiento a día 1



**FIG. 13** -- Viscosidad de cizallamiento a día 3



**FIG. 14** -- Viscosidad de cizallamiento a día 7

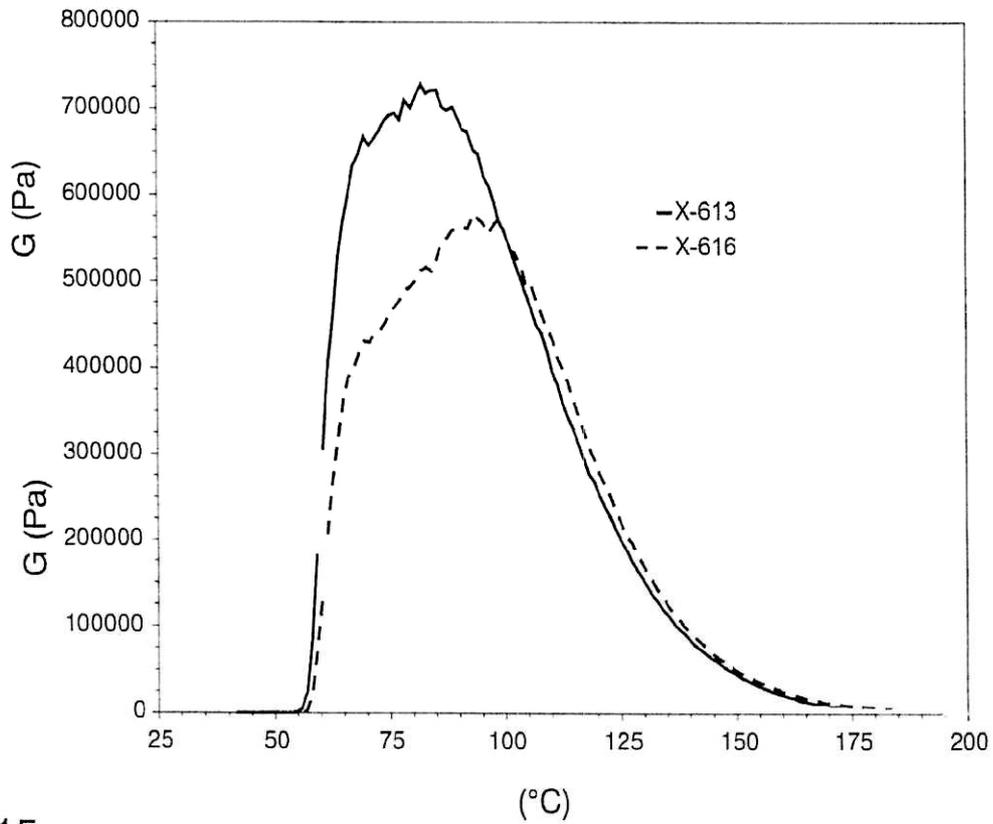


FIG. 15 -- Gelificación Fusión

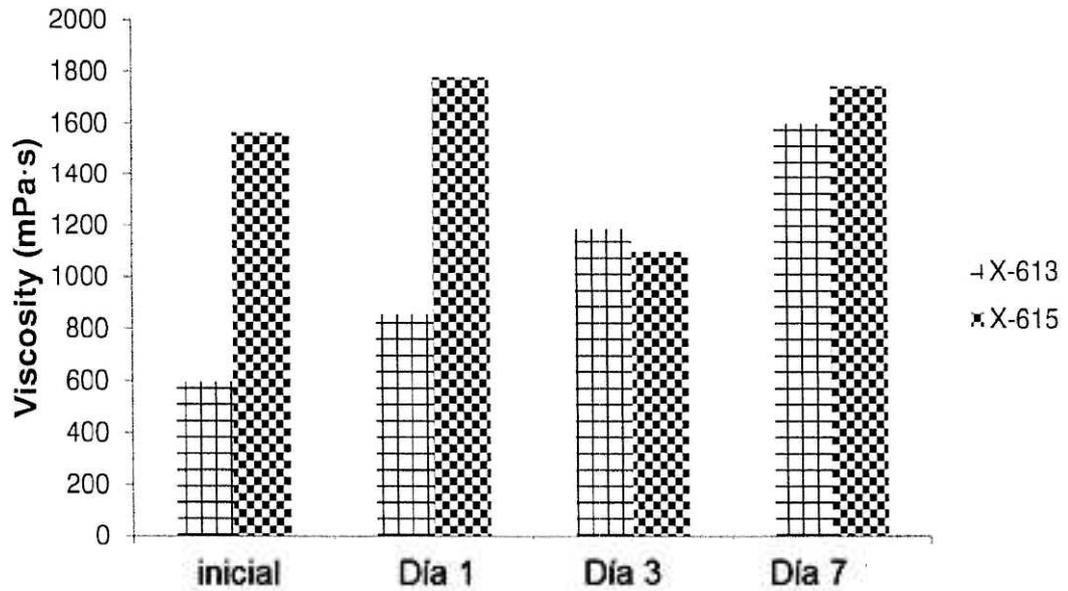
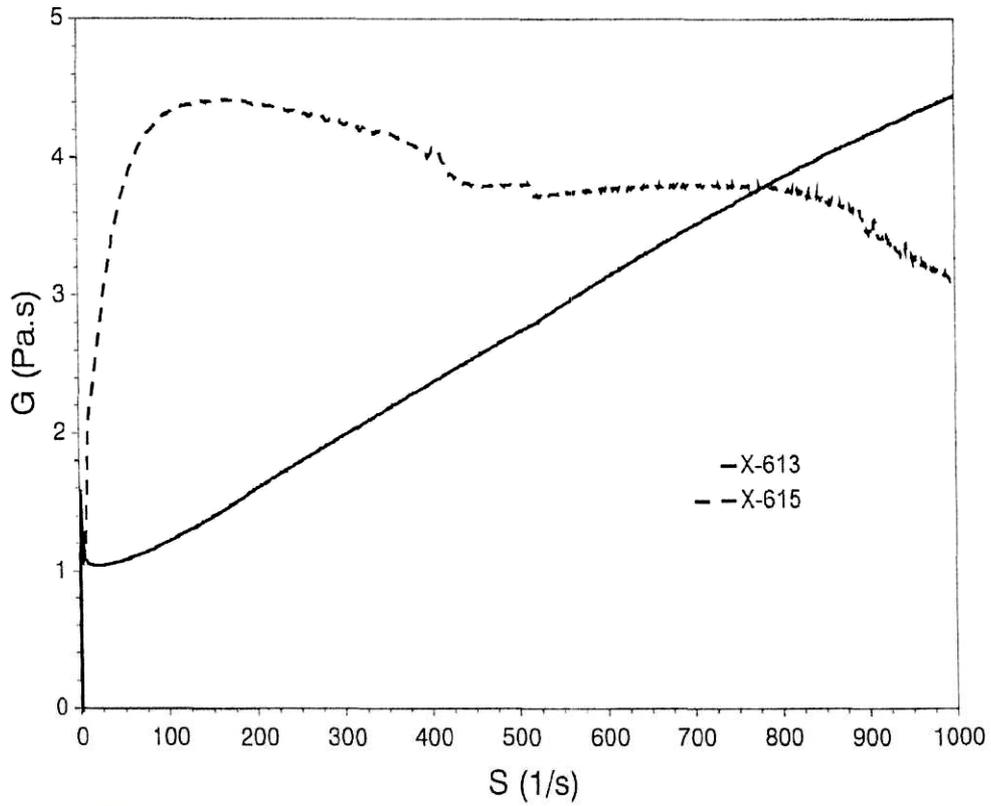
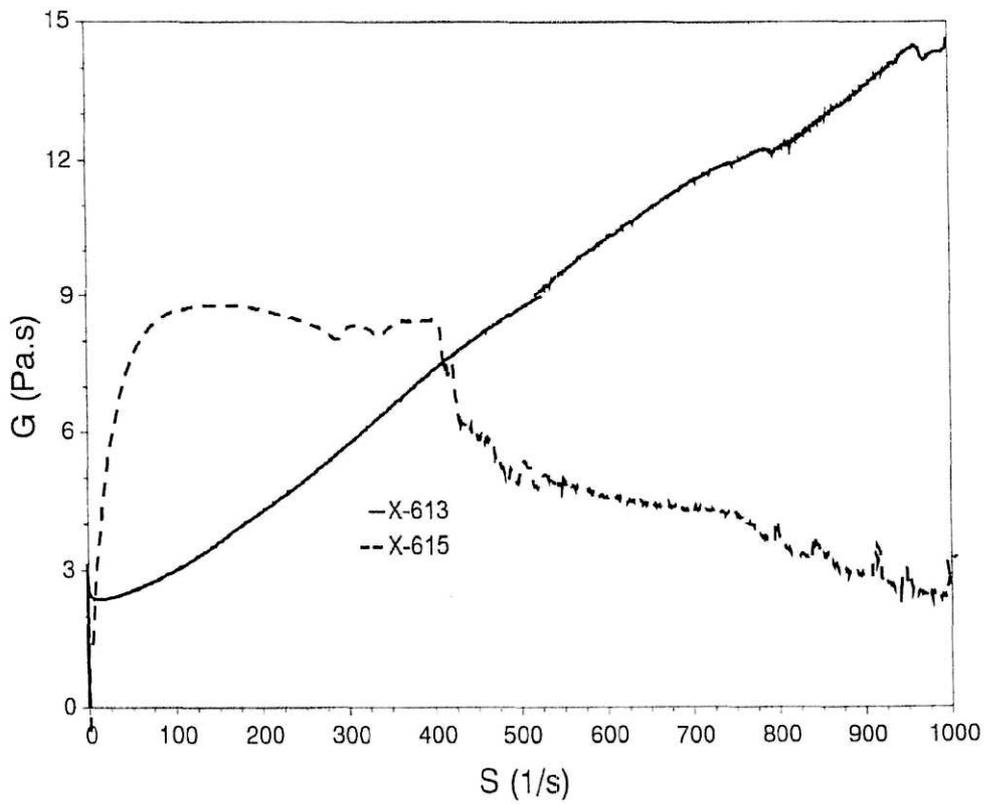


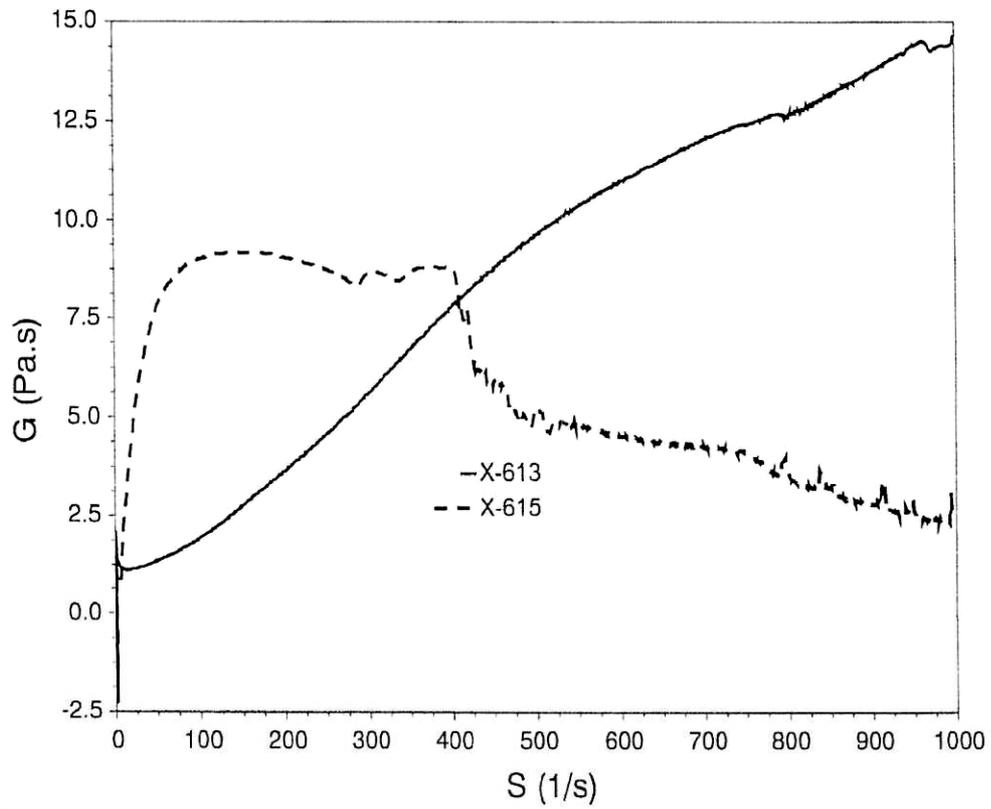
FIG. 16 -- Datos de viscosidad Brookfield



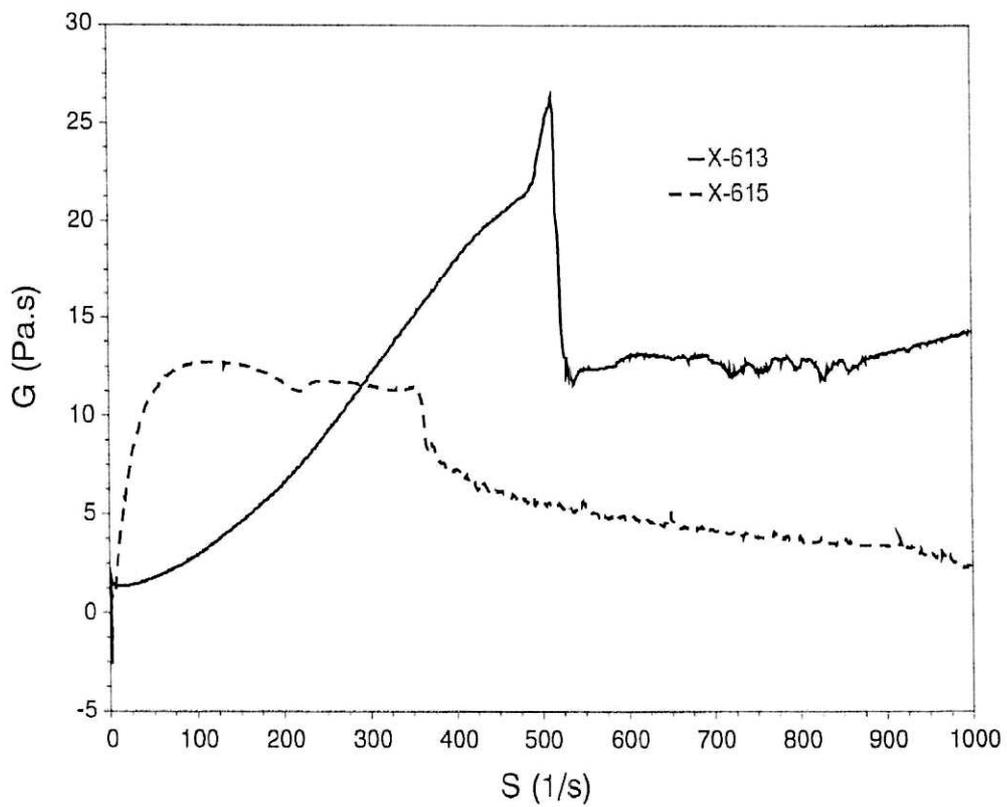
**FIG. 17** -- Viscosidad de cizallamiento inicial



**FIG. 18** -- Viscosidad de cizallamiento a día 1



**FIG. 19** -- Viscosidad de cizallamiento a día 3



**FIG. 20** -- Viscosidad de cizallamiento a día 7

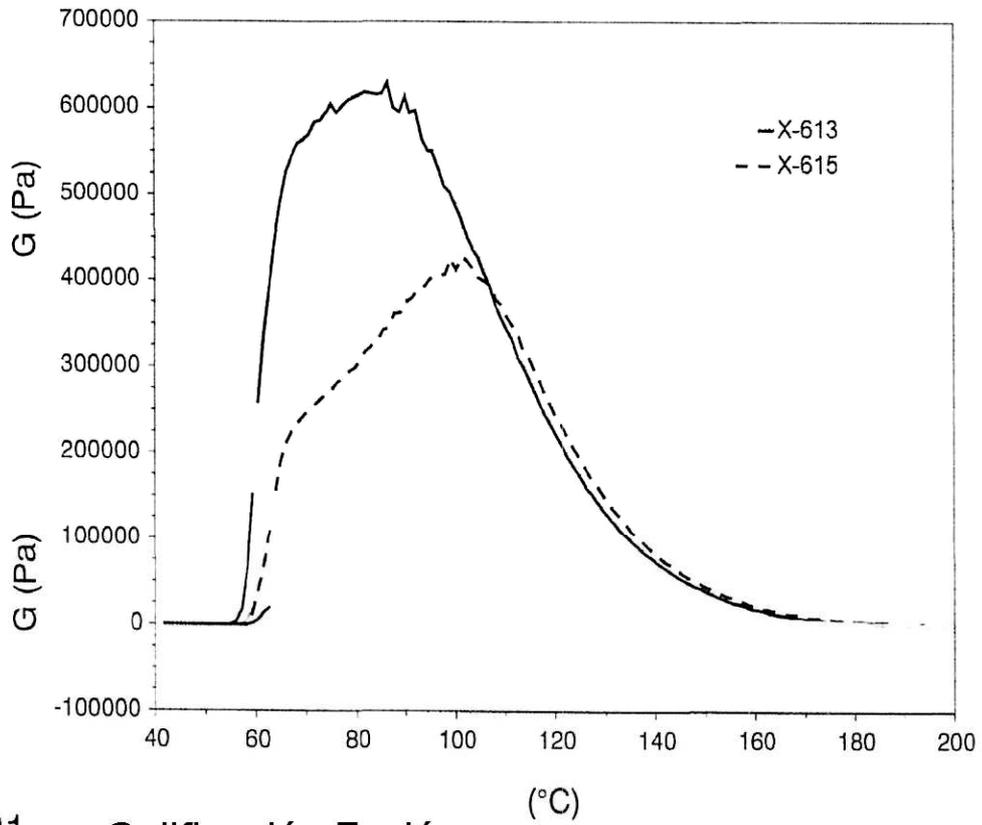


FIG. 21 -- Gelificación Fusión

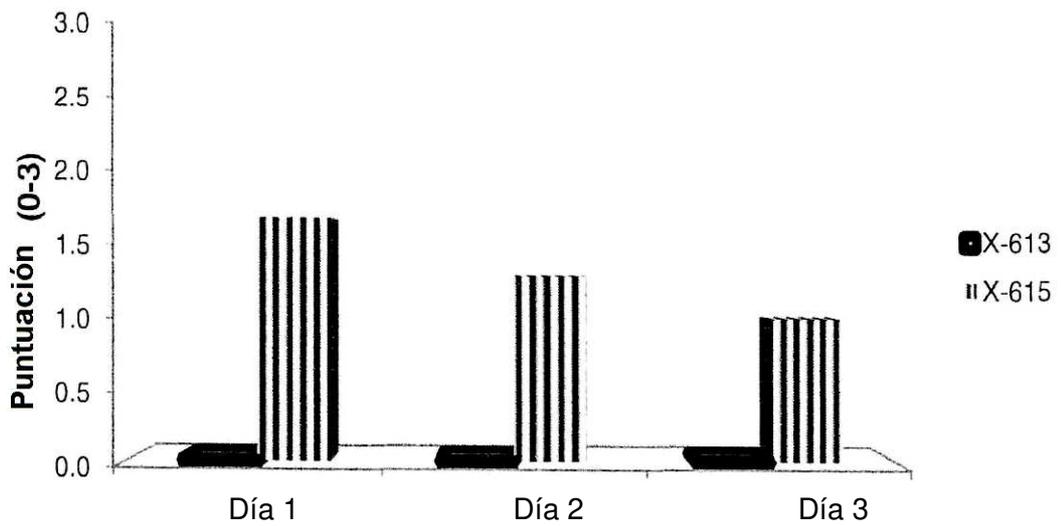
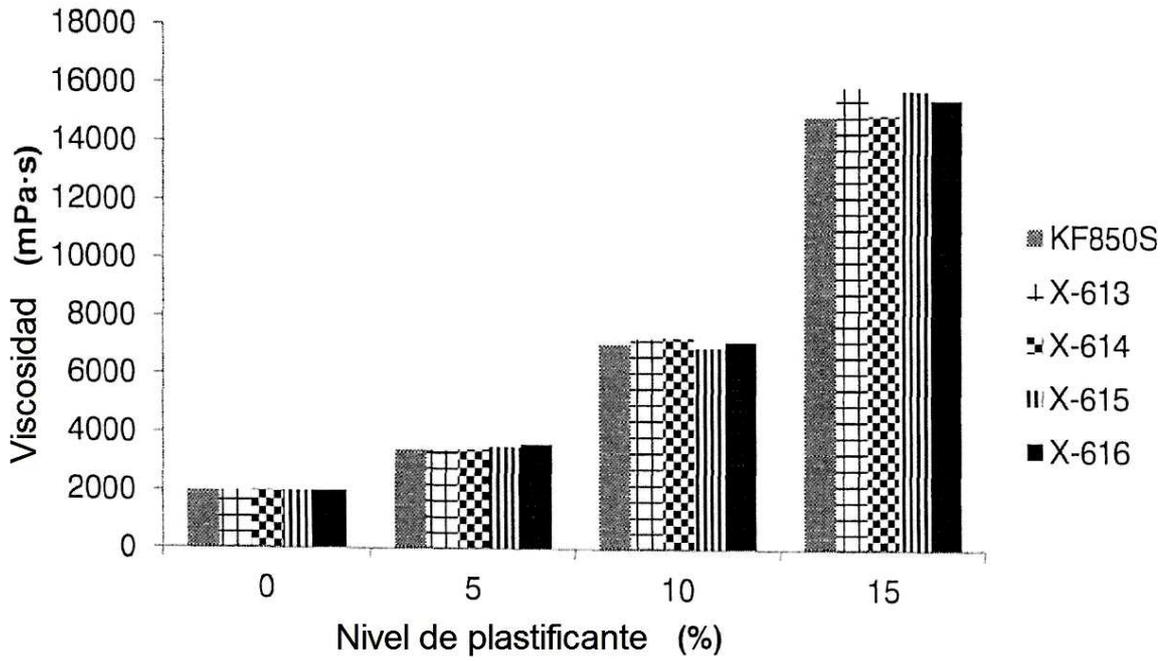
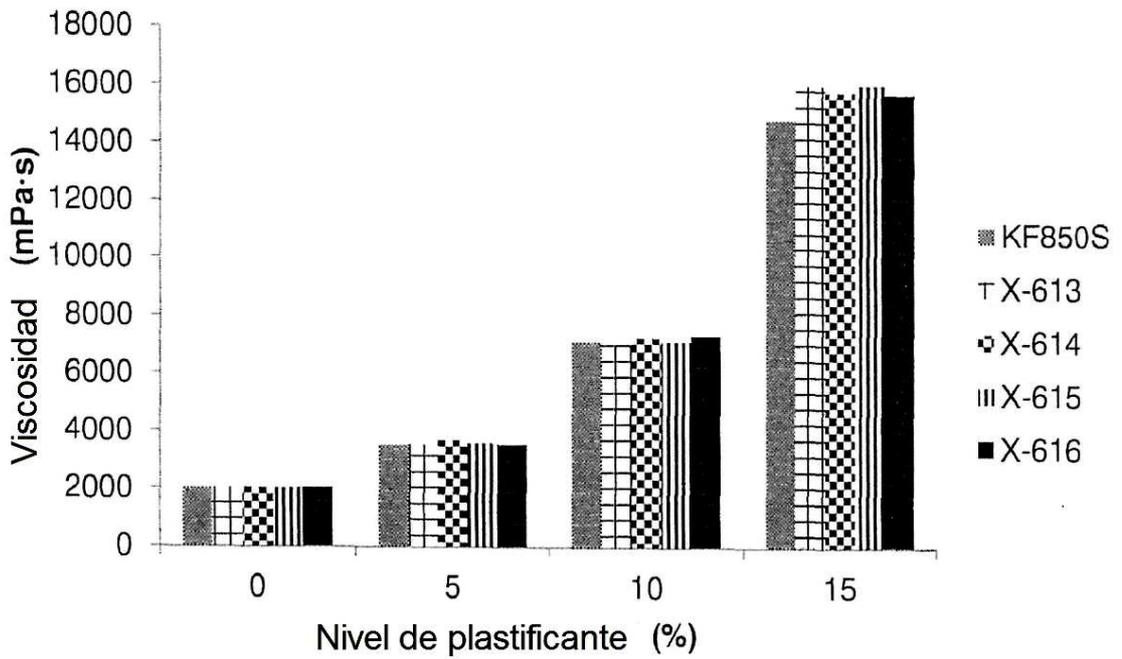


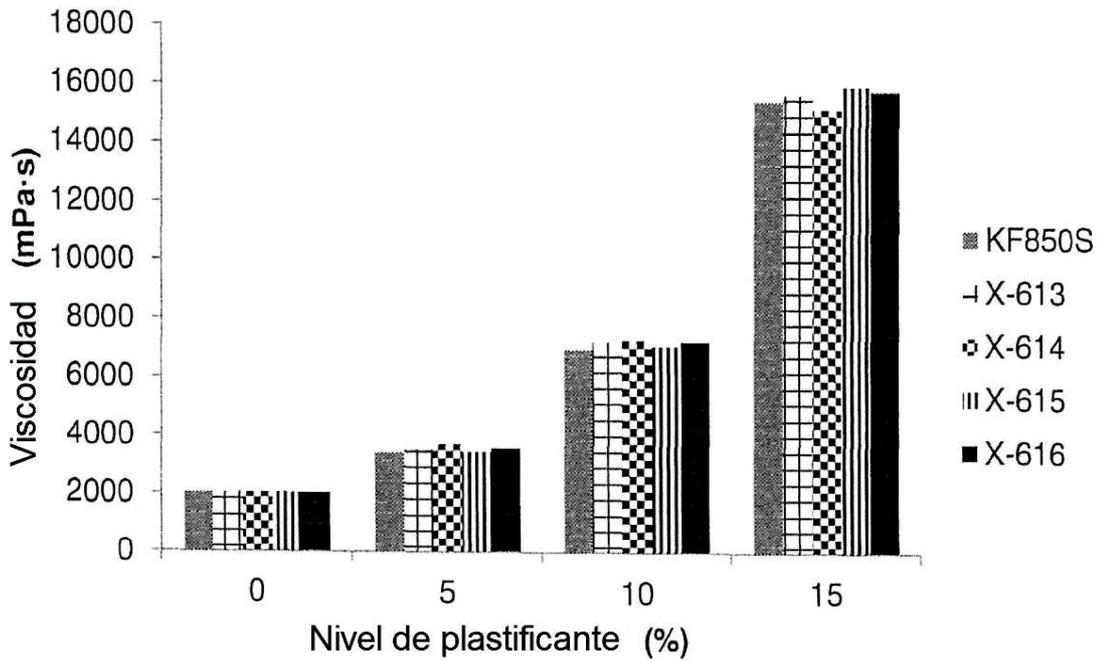
FIG. 22 -- Resultados de Compatibilidad con rodillo



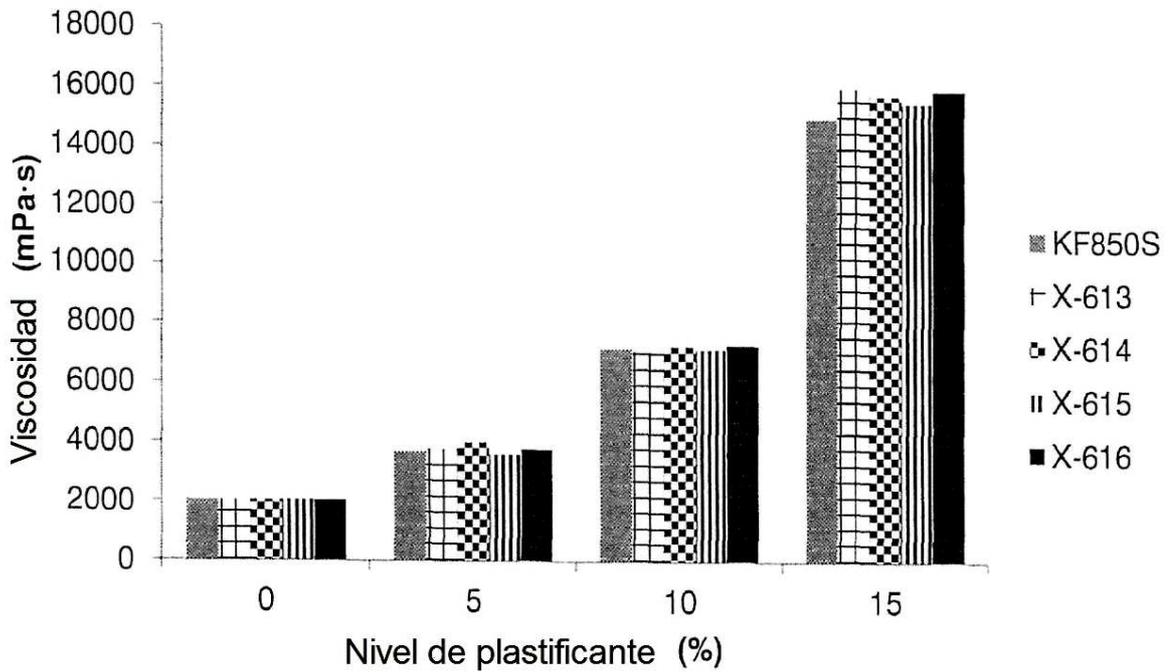
**FIG. 23** -- Respuesta de viscosidad inicial - copolímero



**FIG. 24** -- Respuesta de viscosidad a día 1 - copolímero



**FIG. 25** -- Respuesta de viscosidad a día 3 - copolímero



**FIG. 26** -- Respuesta de viscosidad a día 7 - copolímero

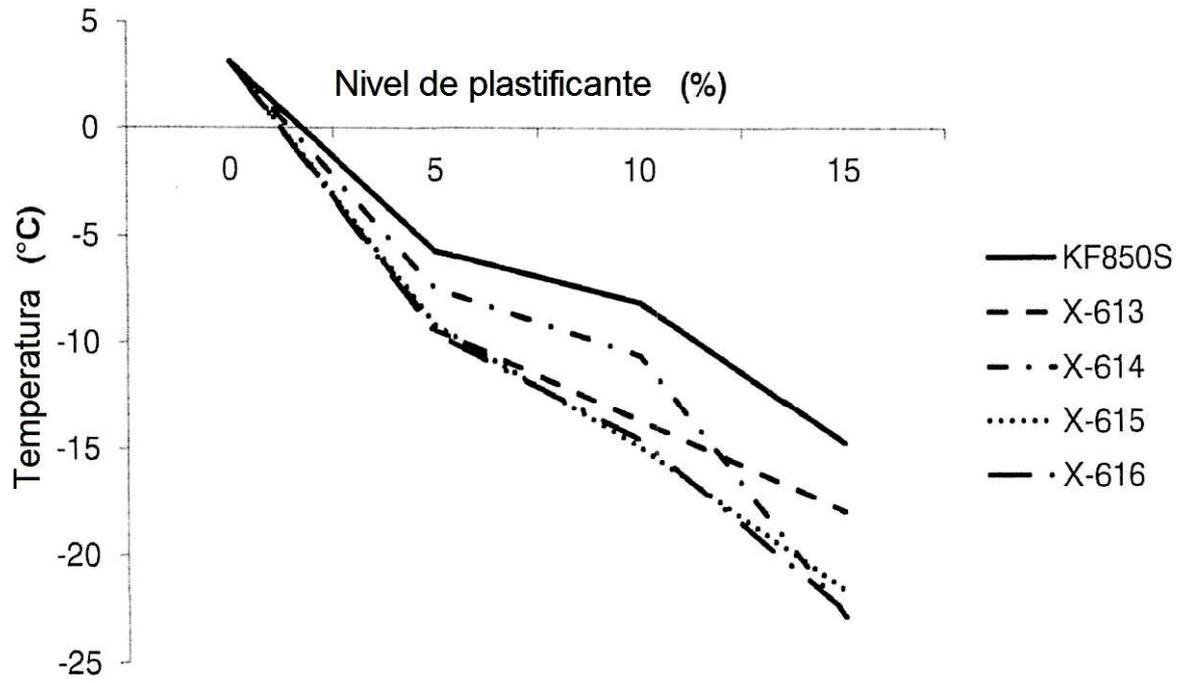
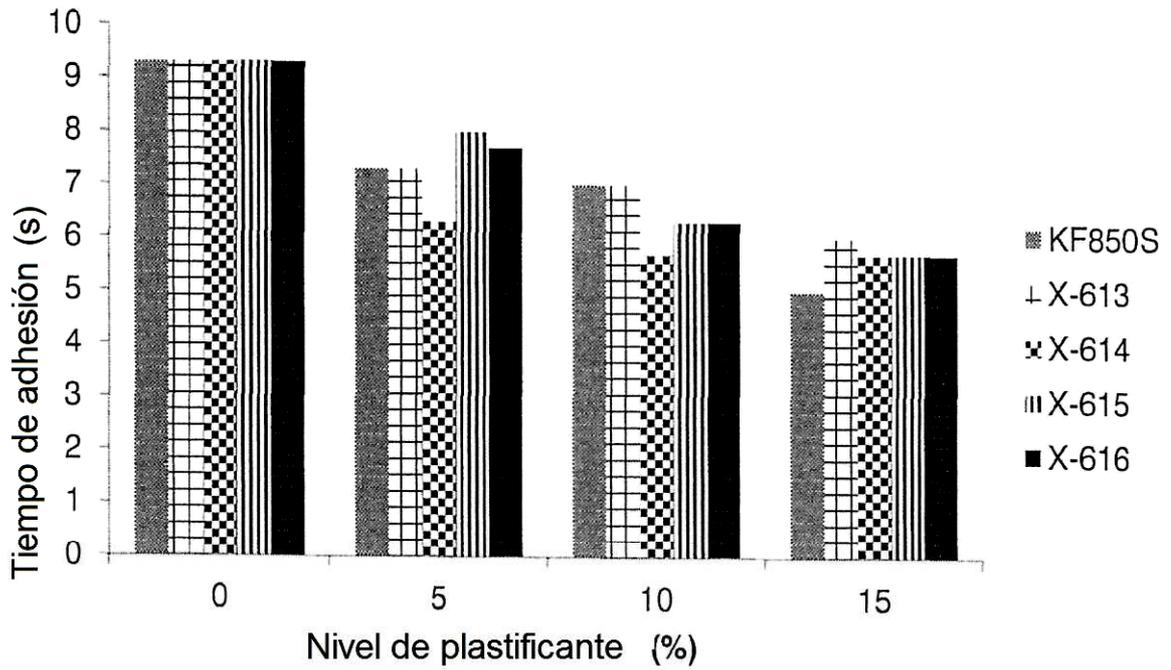
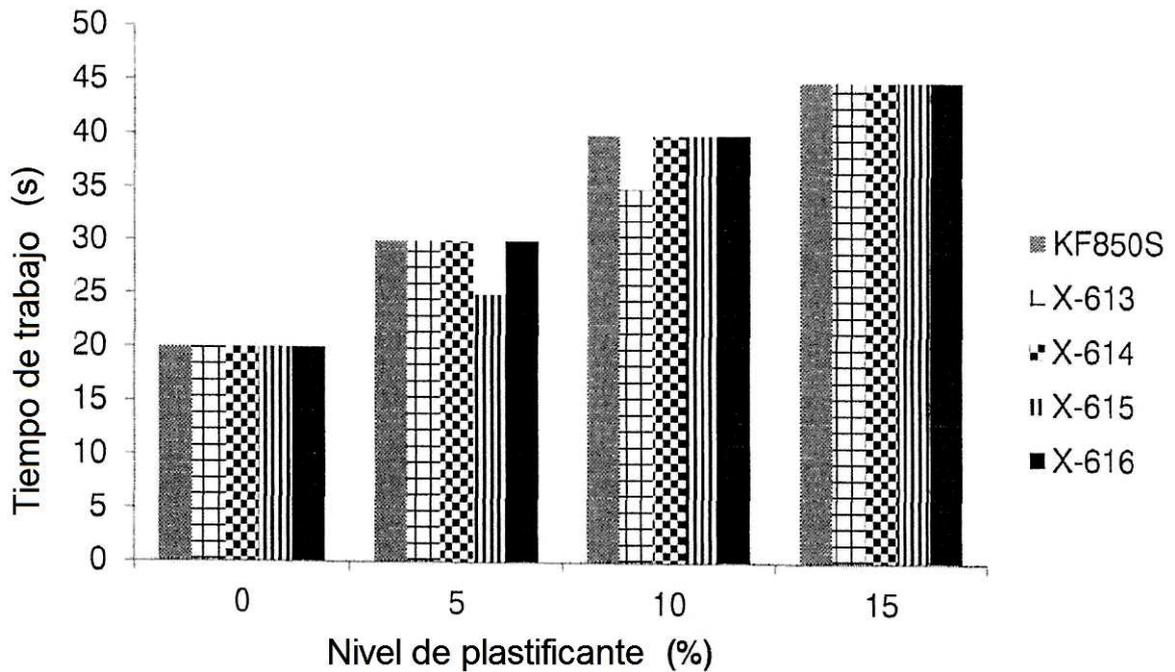


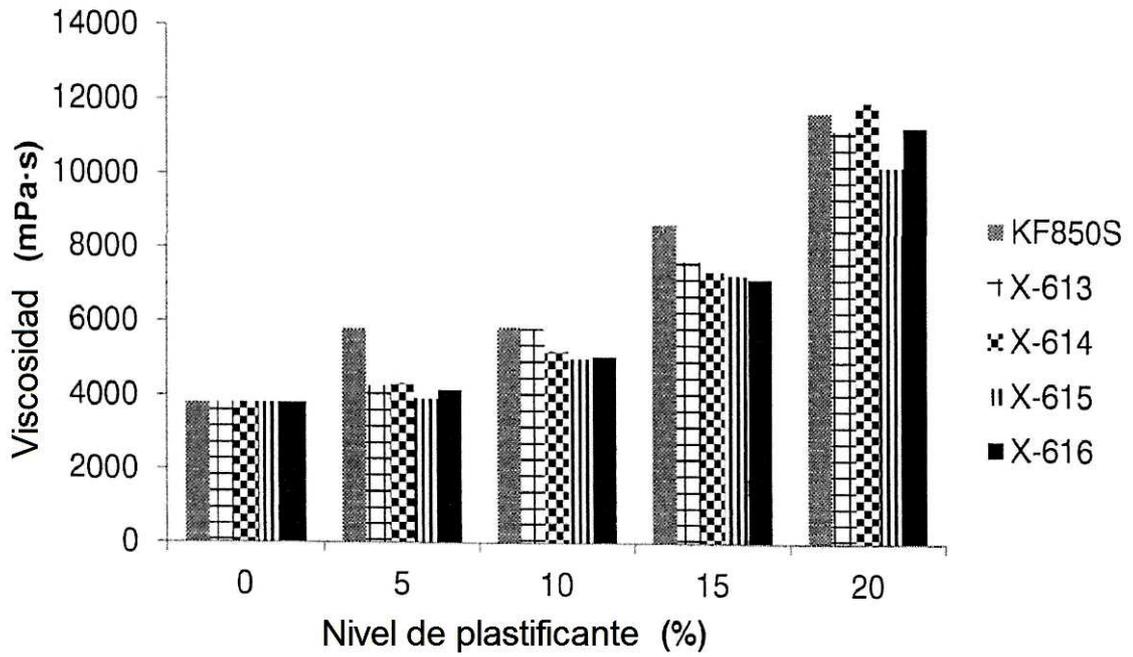
FIG. 27 -- Supresión de Tg - copolímero



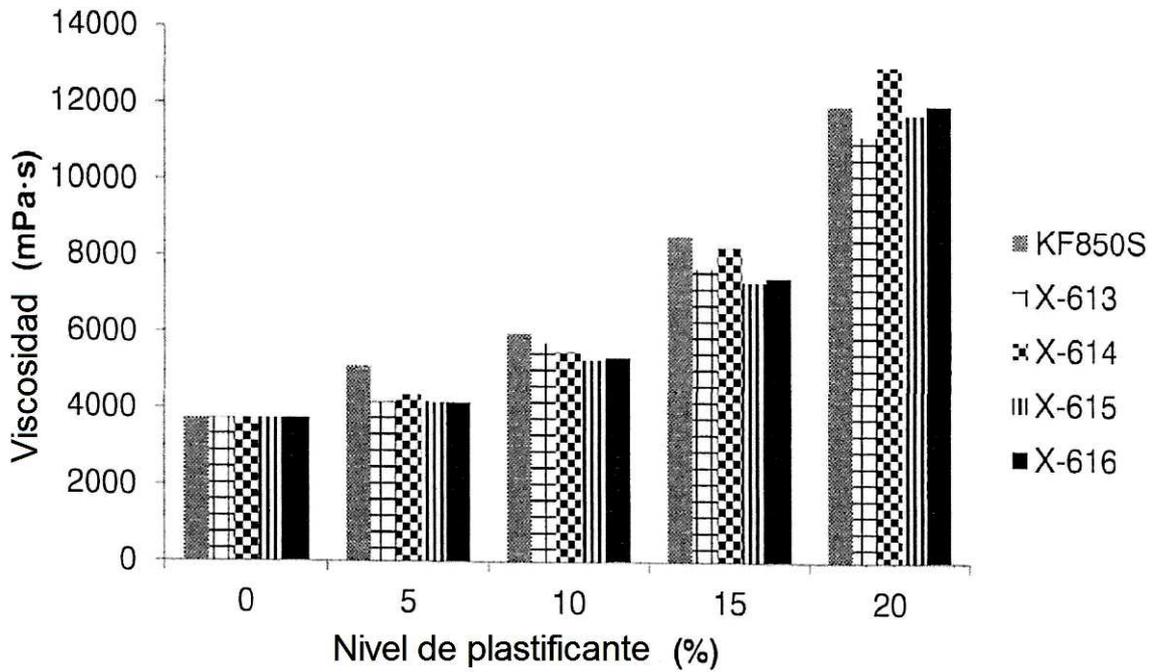
**FIG. 28** -- Tiempos de adhesión del copolímero



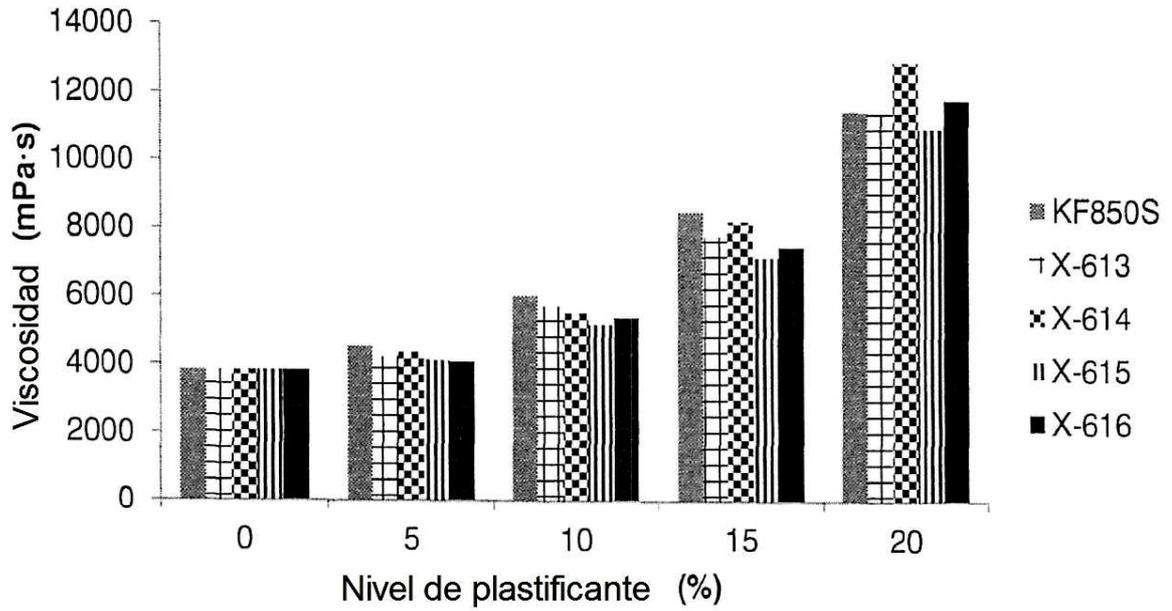
**FIG. 29** -- Tiempos de trabajo del copolímero



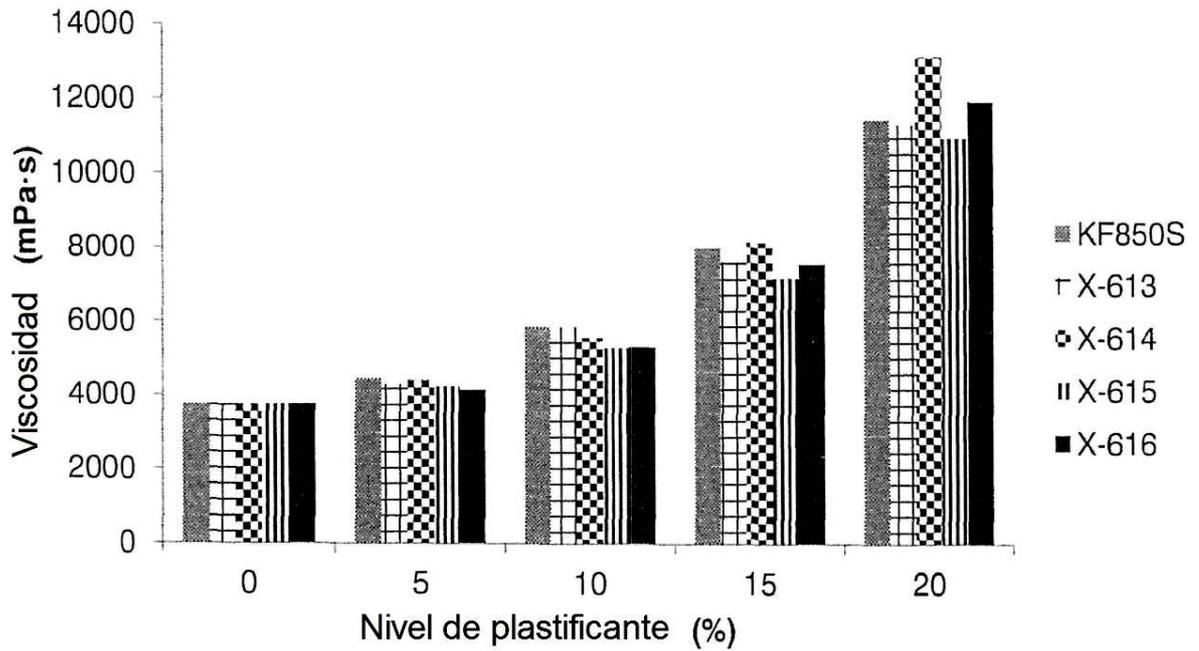
**FIG. 30** -- Respuesta de la viscosidad inicial - homopolímero



**FIG. 31** -- Respuesta de la viscosidad a día 1 - homopolímero



**FIG. 32** -- Respuesta de la viscosidad a día 3 - homopolímero



**FIG. 33** -- Respuesta de la viscosidad a día 7 - homopolímero

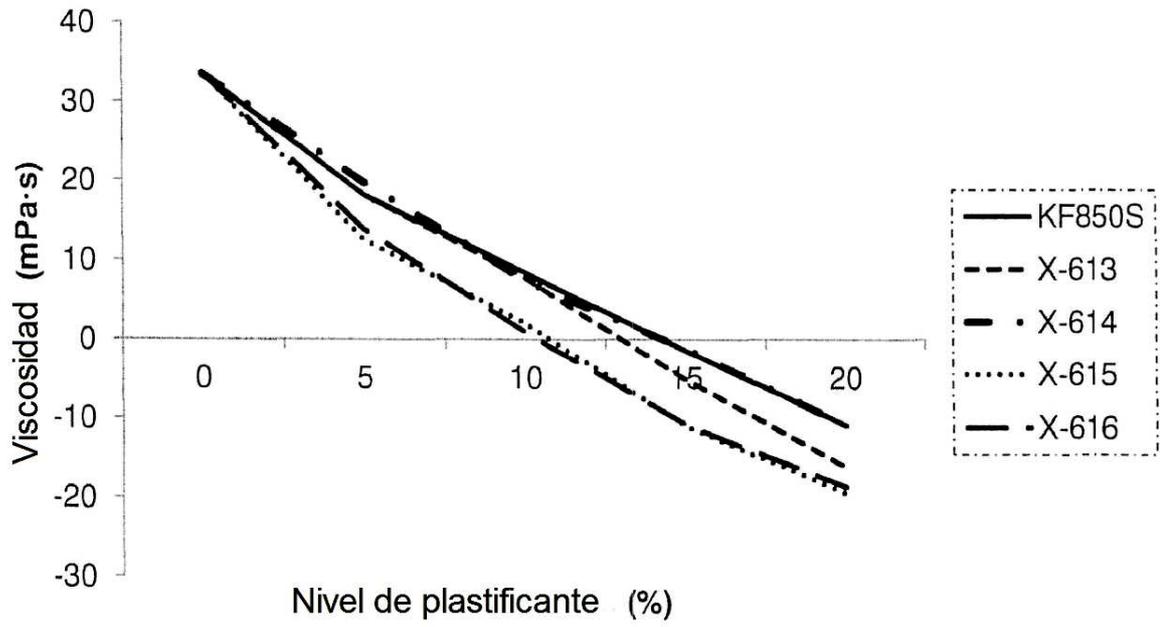
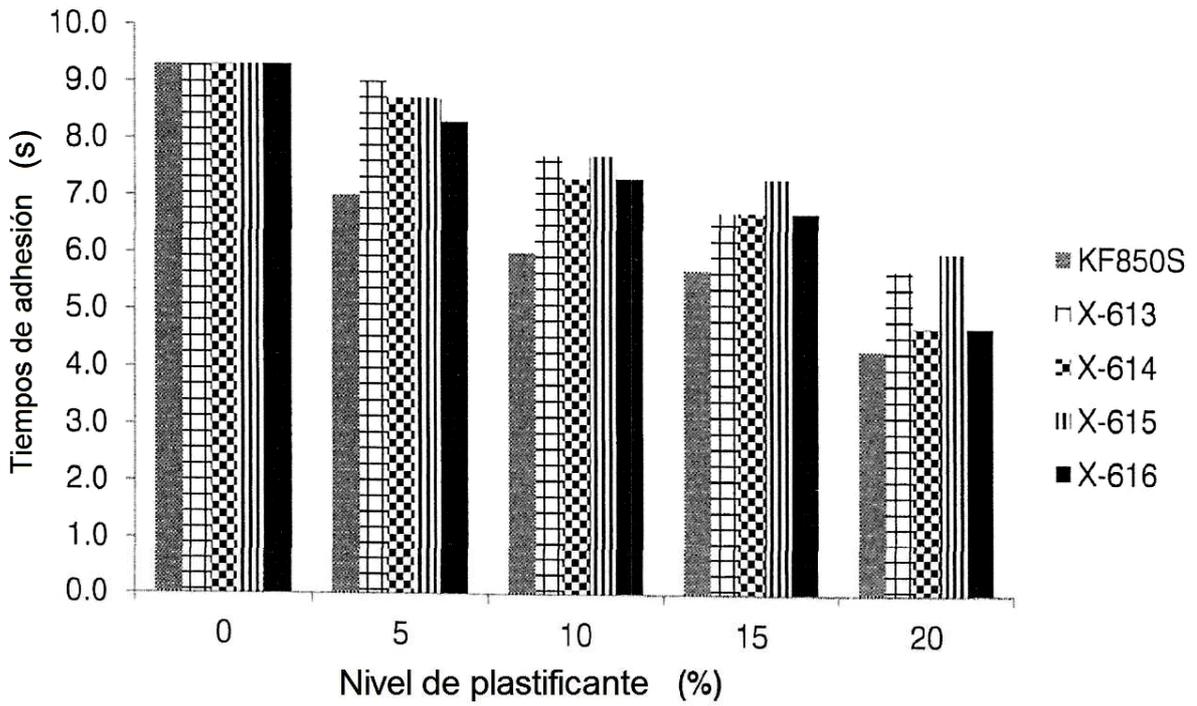
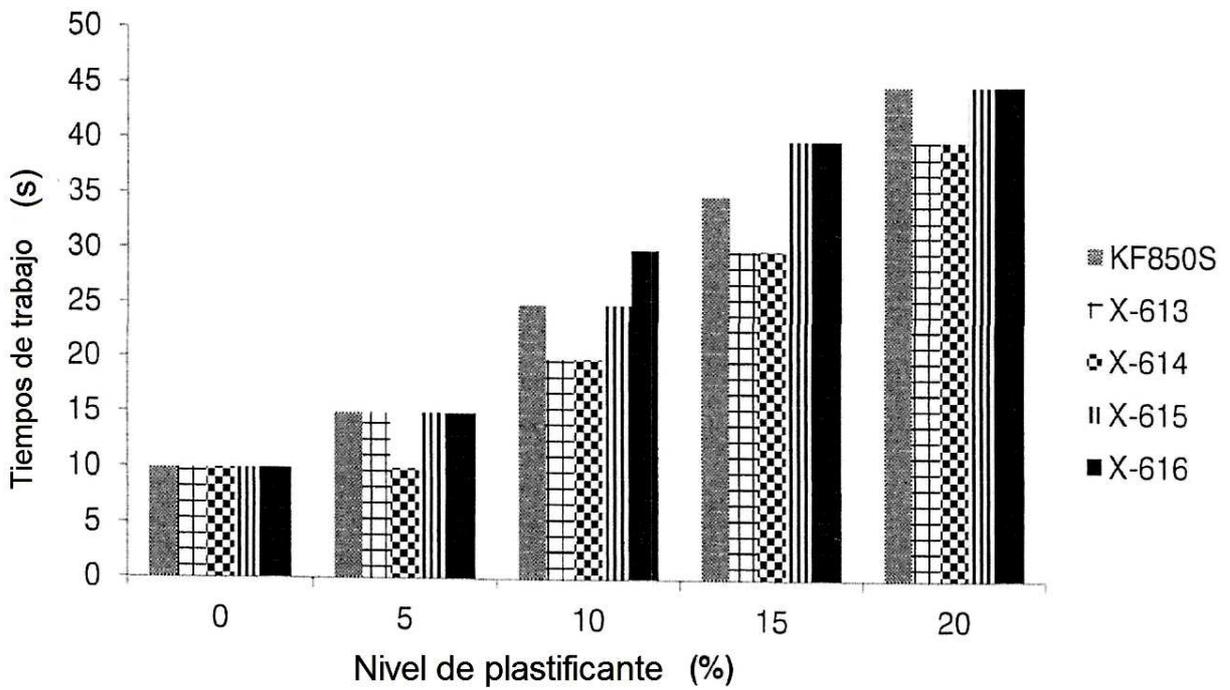


FIG. 34 -- Supresión de Tg - homopolímero



**FIG. 35** -- Tiempos de adhesión - Homopolímero



**FIG. 36** - Tiempos de trabajo - Homopolímero