

(12) SOLICITUD INTERNACIONAL PUBLICADA EN VIRTUD DEL TRATADO DE COOPERACIÓN EN MATERIA DE PATENTES (PCT)

(19) Organización Mundial de la Propiedad
Intelectual
Oficina internacional



(43) Fecha de publicación internacional
24 de junio de 2010 (24.06.2010)

PCT

(10) Número de Publicación Internacional
WO 2010/070176 A1

(51) Clasificación Internacional de Patentes:

C07C 321/26 (2006.01) C08K 5/37 (2006.01)
C07C 69/80 (2006.01) C08J 3/18 (2006.01)
C08F 14/06 (2006.01)

(21) Número de la solicitud internacional:

PCT/ES2009/070585

(22) Fecha de presentación internacional:

15 de diciembre de 2009 (15.12.2009)

(25) Idioma de presentación:

español

(26) Idioma de publicación:

español

(30) Datos relativos a la prioridad:

P200803613

18 de diciembre de 2008 (18.12.2008)

ES

(71) Solicitante (para todos los Estados designados salvo US): **CONSEJO SUPERIOR DE INVESTIGACIONES CIENTÍFICAS (CSIC)** [ES/ES]; C/ Serrano, 117, E-28006 Madrid (ES).

(72) Inventores; e

(75) Inventores/Solicitantes (para US solamente): **REINECKE, Helmut** [DE/ES]; Instituto De Ciencia Y Tecnología De Polimeros (ictp), C/ Juan de la Cierva, 3, E-28006 Madrid (ES). **NAVARRO CRESPO, Rodrigo** [ES/ES]; Instituto De Ciencia Y Tecnología De Polimeros (ictp), C/ Juan de la Cierva, 3, E-28006 Madrid (ES). **PÉREZ PERRINO, Monica** [ES/ES]; Instituto De Ciencia Y Tecnología De Polimeros (ictp), C/ Juan de la Cierva, 3, E-28006 Madrid (ES).

(74) Mandatario: **PONS ARIÑO, Ángel**; Glorieta de Rubén Dario, 4, E-28010 Madrid (ES).

(81) Estados designados (a menos que se indique otra cosa, para toda clase de protección nacional admisible): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) Estados designados (a menos que se indique otra cosa, para toda clase de protección regional admisible): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), euroasiática (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europea (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Publicada:

- con informe de búsqueda internacional (Art. 21(3))
- antes de la expiración del plazo para modificar las reivindicaciones y para ser republicada si se reciben modificaciones (Regla 48.2(h))

(54) Title: NEW ADDITIVES BASED ON PHTHALATES FOR INTERNAL PLASTIFICATION OF CHLORINATED POLYMERS

(54) Título : NUEVOS ADITIVOS BASADOS EN FTALATOS PARA LA PLASTIFICACIÓN INTERNA DE POLIMEROS CLORADOS

(57) Abstract: The present invention describes a procedure for internal plastification of chlorinated polymers by dialkyl phthalate or dialkyl isophthalate chemically modified such that they anchor covalently to the polymer chain and in this manner prevent the migration thereof.

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



WO 2010/070176 A1

NUEVOS ADITIVOS BASADOS EN FTALATOS PARA LA PLASTIFICACIÓN INTERNA DE POLIMEROS CLORADOS

5 SECTOR DE LA TÉCNICA

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

10

ESTADO DE LA TÉCNICA

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

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

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

En la sociedad actual hay una gran demanda de artículos basados en PVC plastificado, es decir, artículos en los que se emplea PVC como base polimérica, al que se le añade una cantidad considerable de plastificantes. Dentro del ámbito higiénico-sanitario, el PVC plastificado aparece como uno de los sistemas más extendidos gracias a su

versatilidad en el procesado, inercia química frente a fluidos biológicos y claridad óptica. El porcentaje de plastificante que se emplea en estos artículos puede llegar a exceder el 40% en peso, como por ejemplo, en bolsas de transfusión sanguínea, tubos de transfusión intravenosa, catéteres, sistemas de alimentación gástrica, respiradores, etc.

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

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

25

Para lograr paliar eficazmente la migración, una alternativa atractiva es la creación de un enlace químico que ate el plastificante químicamente a las cadenas del PVC. Esto requiere una reacción selectiva entre algún grupo funcional del aditivo y un grupo reactivo del polímero. La reacción de sustitución nucleófila puede considerarse como la más importante de las reacciones de modificación sobre los polímeros con átomos de cloro en su

30

estructura, debido a su versatilidad y a la facilidad con la que se controla. En este proceso, se intercambia un cloro de la cadena principal o lateral del polímero por la acción de un agente nucleófilo introduciendo así este último en la estructura del polímero. Sin embargo, en función de las

5 características del nucleófilo usado existen, a parte de la sustitución, dos posibles reacciones secundarias que son la eliminación de Cloruro de Hidrógeno y el entrecruzamiento. La eliminación se produce cuando el nucleófilo tiene una basicidad elevada. Como resultado se generan dobles enlaces en la estructura del polímero o escisiones de cadena polimérica y

10 el material cambia sus propiedades. La otra reacción secundaria, el proceso de entrecruzamiento, puede tener lugar con aquellos agentes de modificación bifuncionales o polifuncionales que también sean capaces de sustituir un segundo átomo de cloro del polímero.

Diversos estudios, centrados en el PVC, han demostrado que los

15 nucleófilos más apropiados para modificar este polímero son los tioles aromáticos. En condiciones experimentales idóneas se consigue obtener grados de sustitución hasta 80% sin que se produzcan reacciones secundarias de ningún tipo. Empleando tioles aromáticos con otros sustituyentes en el anillo aromático ha sido posible introducir una gran

20 variedad de grupos funcionales en el PVC. Las conclusiones más importantes de estas reacciones aparecen resumidas a continuación:

- El mecanismo transcurre acorde a una sustitución nucleófila de segundo orden (S_N2).
- La distribución de los agentes de modificación a lo largo de las
- 25 cadenas poliméricas es una distribución aleatoria. Dependiendo de la naturaleza del tiol empleado y las condiciones de reacción, se han llegado a obtener grados de modificación hasta del 80% sin que se produjeran reacciones secundarias.
- La reacción de modificación de tioles con el PVC es
- 30 estereoespecífica: en la primera fase de la reacción son principalmente los cloros de las triadas isotácticas y

heterotácticas que son susceptibles a la sustitución, mientras que las triadas sindiotácticas no se ven afectadas.

- 5 - Se ha comprobado que se pueden llevar a cabo las reacciones de modificación tanto en disolución, en estado fundido y suspensión acuosa en presencia de un catalizador de transferencia de fases y en todos los casos se mantiene el mecanismo de reacción y la estereoespecificidad.
- 10 - También se ha establecido que la reología del polímero modificado está correlacionada con la reactividad en estado fundido, mientras que los parámetros de procesado están relacionados con la cinética de la reacción.
- 15 - Gracias al uso de tioles aromáticos sustituidos ha sido posible la funcionalización del PVC con diversos grupos funcionales.
- Se ha demostrado que el empleo de tioles aromáticos en el procesado del PVC mejora la estabilidad térmica del material durante el procesado debido a su capacidad de captar radicales.

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

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

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

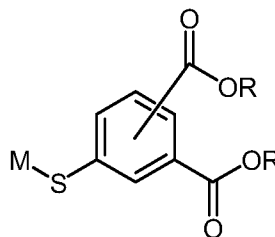
Las ventajas son, por un lado, que se puede evitar la contaminación del medio en contacto con el material plastificado y, por otro lado, que el polímero plastificado mantiene inalteradas sus propiedades con el tiempo.

DESCRIPCIÓN DE LA INVENCION:

20

DESCRIPCIÓN BREVE

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



25

(I)

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

Otro aspecto preferente es que R puede ser:

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

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

10

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

15

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

20

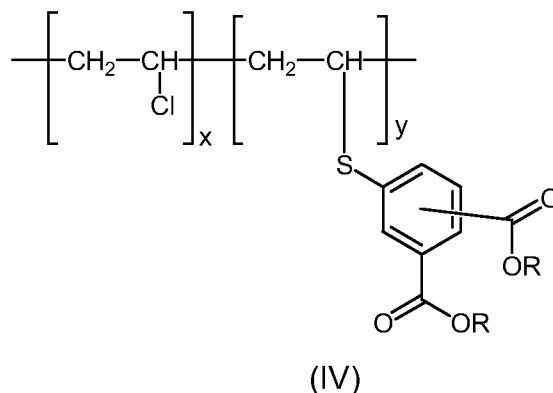
- a) activación de los 3 grupos ácidos del anillo aromático del derivado ácido ftálico o isoftálico
- b) reducción del producto clorosulfonado
- 25 c) esterificación de Fischer
- d) regeneración de la función tiol
- e) desprotonación por acción de una base para obtener la sal metálica final

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

30

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

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



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

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

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

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

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

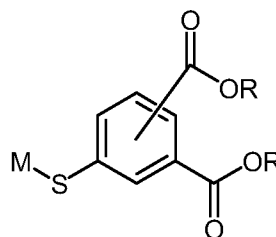
- 5 a) mezclado del polímero clorado con agua
- b) adición a la mezcla a) de la correspondiente sal metálica de fórmula general (I), un catalizador de transferencia de fase y un disolvente, todo ello en atmósfera inerte y a una temperatura entre 25°C y 100°C
- 10 c) purificación del polímero modificado

DESCRIPCIÓN DETALLADA

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

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

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



(I)

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

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

Otro aspecto preferente es que R puede ser:

a) una cadena alifática hidrocarbonada lineal o ramificada, que puede estar totalmente saturada o puede contener una o más unidades etilénicas insaturadas o puede contener uno o más átomos de oxígeno (-O-) o azufre (-S-).

5 b) un sistema monocíclico o policíclico cicloalifático o cicloalquil-alifático, los cuales pueden tener unidades etilénicas insaturadas, uno o más átomos de oxígeno (-O-) dentro o fuera del sistema cíclico.

 c) un radical arilalifático en el cual la estructura cíclica opcionalmente contiene uno o varios sustituyentes alquílicos o alcóxidos y
10 puede estar enlazado al grupo alifático a través de un átomo de oxígeno (-O-).

 d) un radical arilo monocíclico o policíclico que contenga uno o más sustituyentes alquílicos o alcoholatos.

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

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

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

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

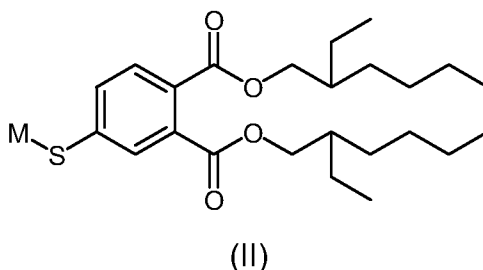
 El término "cicloalquil-alifático" se refiere, en la presente invención, a sistemas carbocíclicos o heterocíclicos opcionalmente enlazados al resto alifático a través de uno o varios átomos de carbono o de oxígeno (-O-).
30 Por ejemplo, este grupo puede ser, ciclohexilmetilo, 2-(ciclobutil)etilo, etc.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

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

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

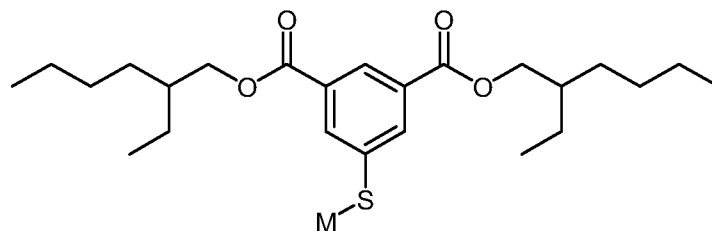
Según la fórmula general (1) la posición relativa de los grupos ésteres respecto del grupo mercapto determina la isomería del ftalato funcionalizado.

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



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

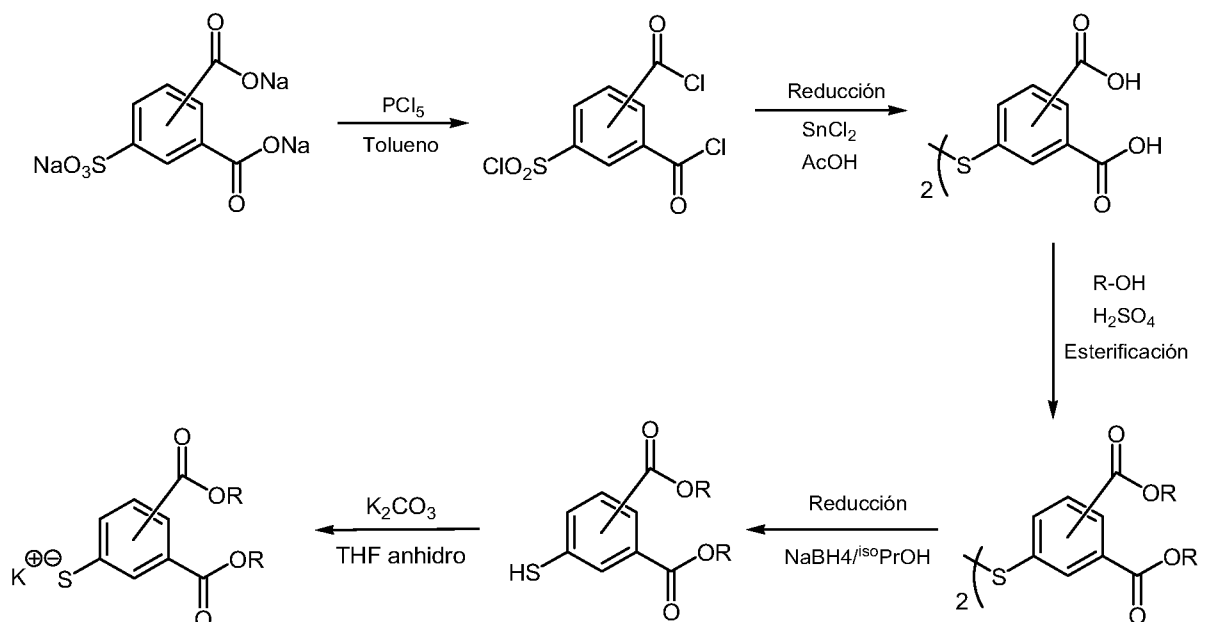
11



(III)

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

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



y que comprende los siguientes pasos:

- activación de los 3 grupos ácidos del anillo aromático del derivado ácido ftálico o isoftálico
- reducción del producto clorosulfonado
- esterificación de Fischer

d) regeneración de la función tiol

e) desprotonación por acción de una base para obtener la sal metálica final

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

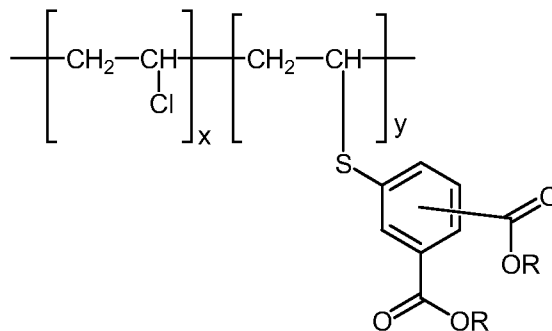
Otro aspecto de la invención es el uso de sales metálicas derivadas de dialquil ftalatos o isoftalatos con fórmula general (I) para la plastificación interna de polímeros clorados sin migración alguna del plastificante. Se aprovecha la reactividad del grupo mercapto (en su forma de sal metálica) para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

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

Un aspecto preferente es que los polímeros modificados pueden obtenerse también a partir de los tioles de las sales metálicas derivadas de dialquil ftalatos o isoftalatos de fórmula general (I)

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

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



(IV)

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

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

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

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

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

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

pasos:

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

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

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

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

10 a) mezclado del polímero clorado y la sal metálica de fórmula general (I)

b) adición de la mezcla a) sobre un mezclador interno o extrusora a una temperatura entre 85-150°C

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

a) mezclado del polímero clorado con agua

20 b) adición a la mezcla a) de la correspondiente sal metálica de fórmula general (I), un catalizador de transferencia de fase y un disolvente, todo ello en atmósfera inerte y a una temperatura entre 25°C y 100°C

c) purificación del polímero modificado

25 El polímero modificado obtenido conserva el color blanco indicando la ausencia de reacciones secundarias, obteniéndose los mismos grados de modificación que en la reacción llevada a cabo en disolución.

Este resultado obtenido en suspensión acuosa es de gran relevancia ya que tanto la obtención de PVC como la modificación de PVC a nivel industrial se realiza en suspensión acuosa

- Un aspecto preferente es que el procedimiento de obtención de polímeros clorados modificados a partir de polímeros clorados y los tioles de las sales metálicas derivadas de dialquil ftalatos o isoftalatos de fórmula general (I), se lleva a cabo en disolución, en estado fundido o en suspensión acuosa con el mismo procedimiento que con las sales metálicas de fórmula general (I) pero añadiendo una base en el apartado a)

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

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

		120	17.5	22.7
		270	23.6	3.5
		360	25.2	2.1

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

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

5

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

10

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

15

En lo referente a la migración del plastificante injertado, todos los ensayos empleados para la detección y cuantificación de los plastificantes migrados demostraron que los polímeros modificados basados en PVC no mostraban pérdidas de plastificante, bajo todas las condiciones ensayadas. Se han empleado diversas técnicas de cuantificación durante

20

los ensayos de extracción, entre ellos el HPLC, FTIR/ATR o espectroscopia Raman.

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

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

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

BREVE DESCRIPCIÓN DE LA FIGURA

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

25

EJEMPLO DE REALIZACIÓN DE LA INVENCION

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

a) Se mezclaron PCl_5 y 4-sulfoftálico (o 5-sulfisoftálico) en una proporción (1:3.3) a 120°C durante dos horas. Al cabo de este tiempo, se añadió tolueno en el medio para obtener una buena agitación y se mantuvo a reflujo durante doce horas. Posteriormente el sólido blanco (NaCl) se eliminó por una simple filtración en caliente y, el producto se purificó por destilación a vacío. Rendimiento: 95%.

b) Se disolvió el producto clorosulfonado en la mínima cantidad de ácido acético glacial y a esta disolución se añadió lentamente la disolución reductora de SnCl_2/HCl (concentrado). Se calentó a 60°C durante 2h. Al cabo de este tiempo el mercapto-derivado precipitó y se recuperó por filtración. Rendimiento 95%.

c) Se añadió un quíntuple exceso de 2-etilhexanol y unas gotas de ácido sulfúrico como catalizador. La disolución final se calentó a 60°C durante 24h. Después de la hidrólisis de la masa de reacción, el exceso de alcohol se eliminó por destilación y el producto disulfuro se purificó por columna en gel de sílice, usando como eluyente CH_2Cl_2 . Rendimiento 50%.

d) Se disolvió el disulfuro derivado en isopropanol y se adicionó lentamente 4 equivalentes de NaBH_4 para que la temperatura no ascendiera de los 0°C . Tras la adición se dejó que la masa de reacción recuperara la temperatura ambiente y se mantuvo agitando toda la noche. Posteriormente a la masa de reacción se goteó HCl concentrado hasta que la disolución perdiera el color amarillo. Tras esta hidrólisis, se extrajo con una disolución 1M de HCl y posteriormente se lavó la fase orgánica con NH_4Cl y finalmente con agua milli-Q. La fase orgánica se secó con MgSO_4 anhidro y se filtró y se concentró. Rendimiento 87%.

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

funcionalizado se recupera tras eliminar el exceso de disolvente a presión reducida.

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

5 SH:

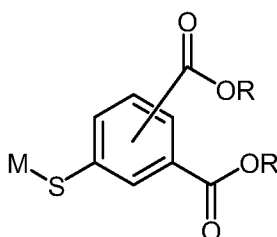
En un reactor de 100mL de camisa externa se adicionan 100mL de ciclohexanona (bidestilada) y 1.0g de PVC puro (carente de plastificante). Cuando la disolución polimérica posee una temperatura estable de 60°C, y bajo atmósfera inerte, se adiciona 7.1g de la sal sódica de DOP-SH. Al término de la reacción y se precipita la disolución en una mezcla fría de H₂O/MeOH (1:3). El polímero resultante es purificado por sucesivos procesos de disolución y precipitación del polímero modificado. Para ello se empleó tetrahidrofurano como disolvente y metanol como precipitante.

15 3) Modificación química en suspensión del PVC con DOP-SH o ^{iso}DOP-SH:

En un reactor de 100mL de camisa externa se adicionan 30mL de agua, 5 g de K₂CO₃ y 1.0g de PVC puro (carente de plastificante). Cuando la suspensión posee una temperatura estable de 70°C, y bajo atmósfera inerte, se adiciona una disolución de 7.1g de DOP-SH, 120 mg de tetrabutylammonium bromide y 3 ml de DMF. Al término de la reacción (10 horas) se ha formado una masa polimérica homogénea que flota en el agua. Se separa del agua y se purifica disolviéndola en 60 ml de THF y precipitándola en una mezcla fría de H₂O/MeOH (1:3). El polímero resultante es purificado por sucesivos procesos de disolución y precipitación del polímero modificado. Para ello se empleó tetrahidrofurano como disolvente y hexanol como precipitante

REIVINDICACIONES

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



5

(I)

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

10

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

4-Compuesto según la reivindicación 1 caracterizado porque R es :

15

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

20

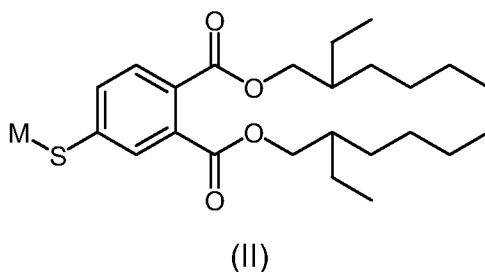
5- Compuesto según la reivindicación 4 donde la cadena alifática hidrocarbonada de a) tiene entre 4 y 18 átomos de carbono y esta saturada o insaturada.

25

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

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

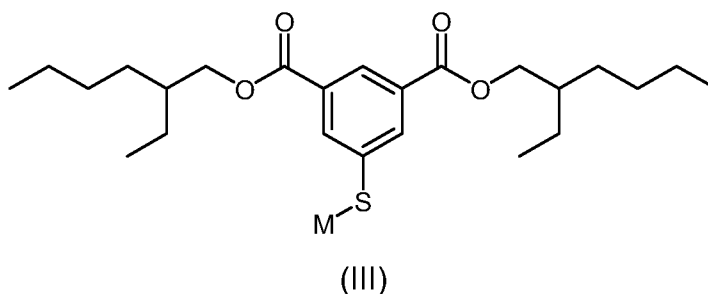
8- Compuesto según la reivindicación 1 de fórmula 4-Mercaptoftalato de
5 bis(2-etilhexilo) según fórmula (II) donde M es Sodio:



10 9- Compuesto según la reivindicación 1 de fórmula 4-Mercaptoftalato de
bis(2-etilhexilo) según fórmula (II) donde M es potasio.

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

15



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

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

- a) activación de los 3 grupos ácidos del anillo aromático del derivado ácido ftálico o isoftálico
 - b) reducción del producto clorosulfonado
 - c) esterificación de Fischer
 - 5 d) regeneración de la función tiol
 - e) desprotonación por acción de una base para obtener la sal metálica final
- 13- Procedimiento de obtención del compuesto de fórmula general (1)
- 10 según reivindicación 12 en que en el paso a) se emplea un agente clorante.
- 14- Procedimiento de obtención del compuesto de fórmula general (1)
- 15 según reivindicación 12 en que la temperatura del paso a) es entre 100°C y 140°C.
- 15- Procedimiento de obtención del compuesto de fórmula general (1)
- según reivindicación 12 en que la reducción del paso b) se realiza con disolución ácida de SnCl_2/HCl a una temperatura entre 40 y 80°C.
- 20
- 16- Procedimiento de obtención del compuesto de fórmula general (1)
- según reivindicación 12 en el que la esterificación del paso c) se realiza empleando el alcohol R-OH, R ya se ha descrito en la reivindicación 4.
- 25 17- Procedimiento de obtención del compuesto de fórmula general (1)
- según reivindicación 12 en el que el paso d) se lleva a cabo por adición de una base.
- 18- Procedimiento de obtención del compuesto de fórmula general (1)
- 30 según reivindicación 12 en el que el paso d) se lleva a cabo a una temperatura entre -15°C y +5°C.

19- Procedimiento de obtención del compuesto de fórmula general (1) según reivindicación 18 en el que la temperatura es de 0°C.

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

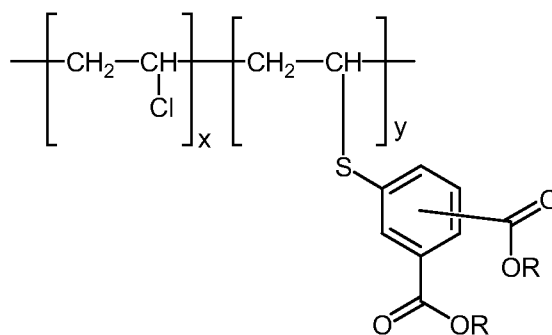
21- Uso de sales metálicas derivadas de dialquil ftalatos o isoftalatos con fórmula general (I) según reivindicaciones 1 a la 11 para la plastificación interna de polímeros clorados con migración nula del plastificante.

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

23- Polímero modificado según reivindicación 22 en que las sales metálicas derivadas de dialquil ftalatos o isoftalatos según fórmula (I) están en forma de tioles.

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

25- Polímeros modificados con fórmula general (IV) según reivindicación 24 en que el polímero clorado es PVC:



(IV)

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

27- Polímero modificado según reivindicación 25 donde R es el 2-etilhexilo.

5

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

- 10
- a) adición de un disolvente al polímero clorado a una temperatura entre 40°C y 60°C
 - b) posterior adición a la mezcla a) de la correspondiente sal metálica de fórmula general (I) en atmósfera inerte
 - c) precipitación del polímero modificado

15 29- Procedimiento de obtención de polímeros clorados modificados según reivindicación 28 en el que el disolvente empleado es ciclohexanona.

20 30- Procedimiento de obtención de polímeros clorados modificados según reivindicación 22 que se lleva a cabo en estado fundido y está caracterizado porque comprende los siguientes pasos:

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

25

31- Procedimiento de obtención de polímeros clorados modificados según reivindicación 22 que se lleva a cabo en suspensión acuosa y está caracterizado porque comprende los siguientes pasos:

- a) mezclado del polímero clorado con agua

b) adición a la mezcla a) de la correspondiente sal metálica de fórmula general (I), un catalizador de transferencia de fase y un disolvente, todo ello en atmósfera inerte y a una temperatura entre 25°C y 100°C

5 c) purificación del polímero modificado

32- Procedimiento de obtención de polímeros clorados modificados según reivindicación 23 llevado a cabo en disolución, en estado fundido o en suspensión acuosa según reivindicaciones 28, 30 y 31 respectivamente en
10 los que se añade una base en el apartado a).

15

20

25

30

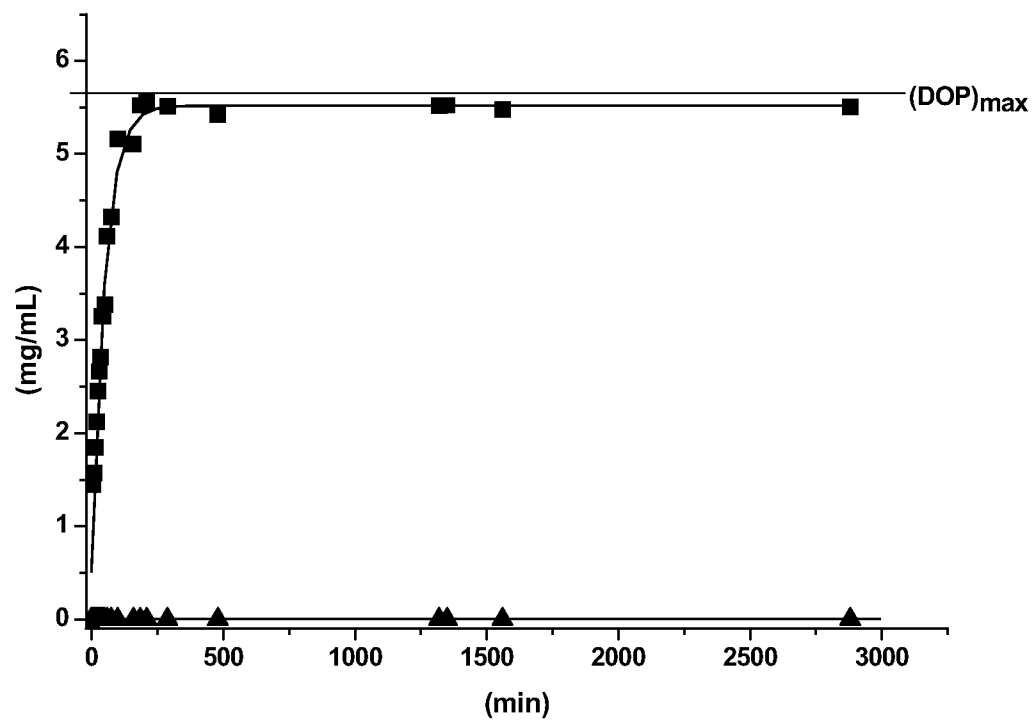


FIG 1

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/ ES 2009/070585

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

see extra sheet

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C07C,C08F,C08K,C08J

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

INVENES,EPODOC,WPI,REGISTER,CAPLUS

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	FR 2557115 A1 (CNRS, CSIC) 28.06.1985, page 2, lines 3-30, example 2, claims	1-11, 21-30
Y	WO 02/48250 A2 (THE COLLEGE OF WILLIAM & MARY) 20.06.2002, pages 4-5, 10-17, 28-30, example 1	1-11, 21-30
A	C. MIJANGOS et al., "Stereoselectivity in substitution reactions of PVC with sodium isooctylthioglycolate and sodium isooctylthiosalicylate", Eur. Polym. J., 1986, vol. 22, n° 5, pages 423-426	1-32
A	W. H. STARNES et al., "Thermal stabilization and plasticization of poly(vinyl chloride) by ester thiols: Update and current status", Thermochimica Acta, 2006, vol. 442, pages 78-80	1-32

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☒ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance.	
"E" earlier document but published on or after the international filing date	
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"O" document referring to an oral disclosure use, exhibition, or other means	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	
	"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

05.April.2010 (05.04.2010)

Date of mailing of the international search report

(15/04/2010)

Name and mailing address of the ISA/
O.E.P.M.

Paseo de la Castellana, 75 28071 Madrid, España.

Facsimile No. 34 91 3495304

Authorized officer

E. Dávila Muro

Telephone No. +34 91 349 55 45

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/ES 2009/070585

C (continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of documents, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	C. MIJANGOS et al., "Selective nucleophilic substitution on poly(vinyl chloride) in concentrated dioctylphthalate solution as an approach to substitution in the melt", Eur. Polym. J., 1989, vol. 25, n° 4, pages 61-364	1-32

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No.

PCT/ ES 2009/070585

Patent document cited in the search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
FR 2557115 AB	28.06.1985	ES 8507581 A	16.12.1985 16.12.1985 16.12.1985
-----	-----	-----	-----
WO 0248250 A	20.06.2002	CA 2430033 A AU 3519402 A US 2002115769 A US 6762231 B US 2002128363 A US 6667357 B US 2003055141 A US 6747081 B US 2003220429 A US 6927247 B MXPA 03005154 A US 2004220310 A US 7250457 B US 2005049307 A US 7312266 B	20.06.2002 24.06.2002 22.08.2002 13.07.2004 12.09.2002 23.12.2003 20.03.2003 08.06.2004 27.11.2003 09.08.2005 14.10.2004 04.11.2004 31.07.2007 03.03.2005 25.12.2007
-----	-----	-----	-----

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/ ES 2009/070585

CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C07C 321/26 (2006.01)

C07C 69/80 (2006.01)

C08F 14/06 (2006.01)

C08K 5/37 (2006.01)

C08J 3/18 (2006.01)

INFORME DE BÚSQUEDA INTERNACIONAL

Solicitud internacional N°
PCT/ ES 2009/070585

A. CLASIFICACIÓN DEL OBJETO DE LA SOLICITUD

Ver hoja adicional

De acuerdo con la Clasificación Internacional de Patentes (CIP) o según la clasificación nacional y CIP.

B. SECTORES COMPRENDIDOS POR LA BÚSQUEDA

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

C07C,C08F,C08K,C08J

Otra documentación consultada, además de la documentación mínima, en la medida en que tales documentos formen parte de los sectores comprendidos por la búsqueda

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

INVENES,EPODOC,WPI,REGISTER,CAPLUS

C. DOCUMENTOS CONSIDERADOS RELEVANTES

Categoría*	Documentos citados, con indicación, si procede, de las partes relevantes	Relevante para las reivindicaciones N°
Y	FR 2557115 A1 (CNRS, CSIC) 28.06.1985, página 2, líneas 3-30, ejemplo 2, reivindicaciones	1-11, 21-30
Y	WO 02/48250 A2 (THE COLLEGE OF WILLIAM & MARY) 20.06.2002, páginas 4-5, 10-17, 28-30, ejemplo 1	1-11, 21-30
A	C. MIJANGOS et al., "Stereoselectivity in substitution reactions of PVC with sodium isooctylthioglycolate and sodium isooctylthiosalicylate", Eur. Polym. J., 1986, vol. 22, n° 5, páginas 423-426	1-32
A	W. H. STARNES et al., "Thermal stabilization and plasticization of poly(vinyl chloride) by ester thiols: Update and current status", Thermochimica Acta, 2006, vol. 442, páginas 78-80	1-32

☒ En la continuación del Recuadro C se relacionan otros documentos ☒ Los documentos de familias de patentes se indican en el Anexo

* Categorías especiales de documentos citados:	"T" documento ulterior publicado con posterioridad a la fecha de presentación internacional o de prioridad que no pertenece al estado de la técnica pertinente pero que se cita por permitir la comprensión del principio o teoría que constituye la base de la invención.
"A" documento que define el estado general de la técnica no considerado como particularmente relevante.	"X" documento particularmente relevante; la invención reivindicada no puede considerarse nueva o que implique una actividad inventiva por referencia al documento aisladamente considerado.
"E" solicitud de patente o patente anterior pero publicada en la fecha de presentación internacional o en fecha posterior.	"Y" documento particularmente relevante; la invención reivindicada no puede considerarse que implique una actividad inventiva cuando el documento se asocia a otro u otros documentos de la misma naturaleza, cuya combinación resulta evidente para un experto en la materia.
"L" documento que puede plantear dudas sobre una reivindicación de prioridad o que se cita para determinar la fecha de publicación de otra cita o por una razón especial (como la indicada).	"&" documento que forma parte de la misma familia de patentes.
"O" documento que se refiere a una divulgación oral, a una utilización, a una exposición o a cualquier otro medio.	
"P" documento publicado antes de la fecha de presentación internacional pero con posterioridad a la fecha de prioridad reivindicada.	

Fecha en que se ha concluido efectivamente la búsqueda internacional. 05.Abril.2010 (05.04.2010)	Fecha de expedición del informe de búsqueda internacional 15-ABRIL-2010 (15/04/2010)
Nombre y dirección postal de la Administración encargada de la búsqueda internacional O.E.P.M. Paseo de la Castellana, 75 28071 Madrid, España. N° de fax 34 91 3495304	Funcionario autorizado E. Dávila Muro N° de teléfono +34 91 349 55 45

INFORME DE BÚSQUEDA INTERNACIONAL

Solicitud internacional N°

PCT/ES 2009/070585

C (continuación).

DOCUMENTOS CONSIDERADOS RELEVANTES

Categoría*	Documentos citados, con indicación, si procede, de las partes relevantes	Relevante para las reivindicaciones N°
A	C. MIJANGOS et al., "Selective nucleophilic substitution on poly(vinyl chloride) in concentrated dioctylphthalate solution as an approach to substitution in the melt", Eur. Polym. J., 1989, vol. 25, n° 4, páginas 361-364	1-32

INFORME DE BÚSQUEDA INTERNACIONAL

Información relativa a miembros de familias de patentes

Solicitud internacional N°

PCT/ES 2009/070585

Documento de patente citado en el informe de búsqueda	Fecha de Publicación	Miembro(s) de la familia de patentes	Fecha de Publicación
FR 2557115 AB	28.06.1985	ES 8507581 A	16.12.1985 16.12.1985 16.12.1985
-----	-----	-----	-----
WO 0248250 A	20.06.2002	CA 2430033 A	20.06.2002
		AU 3519402 A	24.06.2002
		US 2002115769 A	22.08.2002
		US 6762231 B	13.07.2004
		US 2002128363 A	12.09.2002
		US 6667357 B	23.12.2003
		US 2003055141 A	20.03.2003
		US 6747081 B	08.06.2004
		US 2003220429 A	27.11.2003
		US 6927247 B	09.08.2005
		MXPA 03005154 A	14.10.2004
		US 2004220310 A	04.11.2004
		US 7250457 B	31.07.2007
		US 2005049307 A	03.03.2005
		US 7312266 B	25.12.2007
-----	-----	-----	-----

CLASIFICACIÓN DEL OBJETO DE LA SOLICITUD

C07C 321/26 (2006.01)

C07C 69/80 (2006.01)

C08F 14/06 (2006.01)

C08K 5/37 (2006.01)

C08J 3/18 (2006.01)