



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 361 462**

51 Int. Cl.:
C08L 27/06 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **08786232 .2**

96 Fecha de presentación : **18.07.2008**

97 Número de publicación de la solicitud: **2176343**

97 Fecha de publicación de la solicitud: **21.04.2010**

54 Título: **Alcohol polivinílico modificado por grupos carboxi como co-estabilizador para PVC.**

30 Prioridad: **19.07.2007 DE 10 2007 033 971**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
17.06.2011

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
17.06.2011

73 Titular/es: **KURARAY Co., Ltd.**
1621, Sakazu
Kurashiki-shi Okayama 710-0801, JP

72 Inventor/es: **Michel, Samuel;**
Fuss, Robert W.;
Kato, Masaki;
Nakamae, Masato y
Tsuboi, Akira

74 Agente: **Lehmann Novo, María Isabel**

ES 2 361 462 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

Alcohol polivinílico modificado por grupos carboxi como co-estabilizador para pvc.

Campo de la invención

5 La presente invención se refiere a mixturas termoplásticas procesables basadas en cloruro de polivinilo (PVC) que están estabilizadas con al menos un ion metálico en combinación con alcohol polivinílico modificado con carboxilo.

Antecedentes

10 Las mixturas termoplásticas procesables basadas en PVC tienen que estabilizarse contra el calor y/o la radiación UV a fin de reducir la descomposición química. Especialmente útiles para este propósito son iones metálicos, por ejemplo sales de plomo o estaño o los compuestos de calcio o cinc más aceptables ecológicamente. Los estabilizadores basados en metales deben tener una dispersabilidad satisfactoria en la matriz del polímero sin sufrir aglomeración o incompatibilidad durante el procesamiento termoplástico de la mixtura de PVC. Adicionalmente, los estabilizadores no deben migrar a la superficie del material procesado a fin de prevenir los problemas conocidos como "plaqueado" u "ojos de pez". Por esta razón, la mayoría de los estabilizadores para PVC contienen una pluralidad de componentes como polioles, β -dicetonas, compuestos fenólicos o estabilizadores inorgánicos. Véase, por ejemplo, US 5.143.959.

15 El uso de alcohol polivinílico (PVA) en mixturas estabilizadoras basadas en metales en para PVC es conocido. Por ejemplo, US 5.118.741 describe el uso de PVA parcialmente hidrolizado durante la polimerización en suspensión de PVC, en una cantidad de 0,5 phr como máximo y la estabilización de las mixturas de PVC obtenidas con iones metálicos. En esta publicación no se menciona un efecto de co-estabilización del PVA. Además, las cantidades de PVA añadidas son demasiado bajas para esperar cualquier efecto de co-estabilización.

20 De 272 8 862 describe una mixtura de PVC y sales de Ca/Zn de una β -dicetona con PVA como compuesto poliol sin dar detalle alguno del PVA utilizado.

25 La estabilidad térmica de las mixturas de PVC que contienen PVA como co-estabilizador fue analizada posteriormente por Ikeda et al. en "Polymers and Polymer Composites", p 649 a 662, vol. 11 no. 8, 2003. Este documento demuestra que el PVA no modificado es un co-estabilizador adecuado para mixturas de PVC estabilizadas con Zn.

Las mixturas estabilizadoras que contienen PVA conocidas para PVC presentan todavía deficiencias en lo que respecta a estabilidad térmica y/o procesabilidad durante la extrusión de las mixturas de PVC.

30 Sorprendentemente, se ha encontrado que los iones metálicos en combinación con alcoholes polivinílicos que comprenden grupos carboxilo mejoran la estabilidad térmica de las mixturas de PVC y exhiben una suficiente compatibilidad con la matriz del polímero.

Sin pretender quedar ligados a la teoría, se supone que los alcoholes polivinílicos modificados actúan como formador de complejo para los iones metálicos.

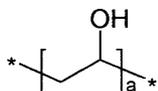
35 Por esta razón, un aspecto de la invención son mixturas termoplásticas procesables basadas en cloruro de polivinilo que comprenden al menos un ion metálico como estabilizador, caracterizadas por la adición de 0,1 a 15 partes por 100 partes de cloruro de polivinilo de al menos un alcohol polivinílico modificado, obtenido por copolimerización de al menos un éster vinílico y al menos un ácido carboxílico olefinicamente insaturado o la sal metálica, anhídrido o éster del mismo y saponificación parcial subsiguiente del copolímero.

40 El alcohol polivinílico modificado puede comprender 0,01-5% molar de al menos un ácido carboxílico olefinicamente insaturado o sus derivados.

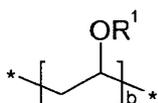
Ácidos carboxílicos olefinicamente insaturados adecuados comprenden 3 a 20 átomos de carbono y pueden tener 1 o 2 grupos carboxílicos. Los derivados siguientes pueden emplearse para la producción de un PVA modificado útil en la presente invención:

- sal de metal alcalino o alcalinotérreo
- 45 - anhídrido intermolecular o intramolecular
- mono-o diéster con un alcohol que comprende 1 a 20 átomos de carbono.

A modo de ejemplo, el alcohol polivinílico modificado puede comprender las unidades repetitivas siguientes:

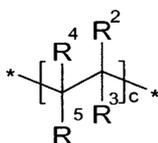


(a) 10 a 99.9 mol %



(b) 0,01 - 50 mol %
 $R^1 = \text{COCH}_3$ o COCH_2CH_3

5



(c) 0,01 a 5 mol %
 $R^2, R^3, R^4, R^5 =$ independientemente
 $\text{H}, -\text{CH}_3, -\text{C}_2\text{H}_5, -\text{CO}_2\text{R}^6, -\text{CH}_2\text{CO}_2\text{R}^6,$
 $R^6 = \text{H}, -\text{CH}_3, -\text{C}_2\text{H}_5$ metal alcalino o metal alcalinotérreo

con la salvedad de que al menos un residuo R^2, R^3, R^4, R^5 contiene un grupo carboxílico.

10 Preferiblemente, el alcohol polivinílico modificado se obtiene por copolimerización de un éster vinílico como acetato de vinilo con al menos un monómero seleccionado del grupo de ácido itacónico ($R^2 = \text{CO}_2\text{H}, R^3 = \text{CH}_2\text{CO}_2\text{H}, R^4, R^5 = \text{H}$), ácido fumárico ($R^2, R^5 = \text{CO}_2\text{H}; R^3, R^4 = \text{H}$), ácido maleico ($R^2, R^4 = \text{CO}_2\text{H}; R^3, R^5 = \text{H}$), ácido crotonico ($R^2 = \text{CO}_2\text{H}; R^3, R^4 = \text{H}; R^5 = \text{CH}_3$), ácido citracónico ($R^2, R^4 = \text{CO}_2\text{H}; R^3 = \text{H}; R^4 = \text{CH}_3$), ácido acrílico ($R^2 = \text{CO}_2\text{H}; R^3, R^4, R^5 = \text{H}$), ácido metacrílico ($R^2 = \text{CO}_2\text{H}; R^3 = \text{CH}_3; R^4, R^5 = \text{H}$), y/o los correspondientes ésteres metílicos, ésteres etílicos, sales de metal alcalino o sales de metal alcalinotérreo, y saponificación subsiguiente del copolímero. La copolimerización de dichos monómeros y las condiciones de hidrólisis son conocidas por las personas expertas en la química del PVA (véase, por ejemplo JP57-119902).

20 Durante la copolimerización, pueden producirse muchas orientaciones diferentes de los monómeros en la cadena principal del polímero. En aras de la claridad, los isómeros o estereoisómeros se han omitido en la fórmula anterior, pero siguen estando dentro del alcance de la invención.

Preferiblemente, los alcoholes polivinílicos modificados utilizados en la invención no contienen unidades repetitivas (c) derivadas de ácido acrílico o metacrílico.

25 Los grupos ácido carboxílico de la unidad repetitiva c pueden reaccionar con grupos hidroxilo adyacentes para formar una lactona respectiva. Esta reacción depende de las condiciones de pH durante las condiciones de saponificación, las condiciones de mezcla durante la fabricación de las mixturas termoplásticas procesables, y las composiciones de las mismas. La cantidad de anillos lactona en el alcohol polivinílico modificado no influye en el efecto de co-estabilización en la mixtura de PVC.

30 El alcohol polivinílico modificado puede tener un grado de hidrólisis (saponificación) de al menos 60% molar, preferiblemente 60 a 95% molar y especialmente 70 a 85% molar, basado en la cantidad original de unidades acetato de vinilo.

El grado de polimerización está competido preferiblemente entre 200 y 1500, con preferencia entre 400 y 800.

Las mixturas de acuerdo con la invención contienen preferiblemente 0,1 a 5 partes de alcohol polivinílico por 100 partes de PVC. Preferiblemente 0,1 a 1 phr, con preferencia 0,1 a 0,5 phr.

El estabilizador de acuerdo con la invención es al menos un ion metálico seleccionado del grupo bario, cinc, calcio o estaño, especialmente en forma de las sales orgánicas o inorgánicas respectivas. Preferiblemente se utilizan "jabones metálicos", es decir sales de ácidos carboxílicos que contienen 1 a 25 átomos de carbono, especialmente estearatos, lauratos, maleatos, oleatos, o tereftalatos o sales metálicas de acetyl-acetonato, mercaptano o β -dicetonas.

- 5 Es especialmente útil una mezcla estabilizadora derivada de sales de cinc y calcio, preferiblemente las sales respectivas de β -dicetonas, acetyl-acetona o ácidos carboxílicos que comprenden 1 a 25 átomos de carbono, preferiblemente en una mezcla de 1:1 a 1:4, especialmente 1:2 partes.

- 10 Adicionalmente, en la industria del PVC pueden añadirse a la mezcla termoplástica materiales de carga utilizados comúnmente, seleccionados por ejemplo del grupo constituido por TiO_2 , CaCO_3 , ZrO_2 , caolín, talco, silicatos de potasio y aluminio, feldspato, silicatos, sulfato de bario, polvo metálico, grafito, sulfato de calcio, partículas cerámicas y de vidrio o madera en aproximadamente 5 a 20 partes por 100 partes de cloruro de polivinilo.

- 15 Es posible la adición de plastificantes comunes conocidos en la industria del procesamiento de PVC, como ftalato de dioctilo, ftalato de isononilo, o sus derivados hidratados, tereftalatos de dioctilo, adipatos de alquilo, benzoatos de alquilo, alquil-ésteres epoxidados o aceites vegetales epoxidados como aceite de soja o de linaza epoxidado, cada uno en 0,1 a 100 partes por 100 partes de PVC.

En el caso de plastificantes como el aceite de soja epoxidado que contribuyen también a la estabilización térmica del PVC, puede emplearse una concentración menor y se añadirá el mismo en cantidades de aproximadamente 0,01 a 10 phr de PVC.

- 20 Otro objeto la invención es un proceso para la fabricación de una mezcla termoplástica procesable basada en cloruro de polivinilo que comprende al menos un ion metálico como estabilizador que comprende 0,1 a 15 partes por 100 partes de cloruro de polivinilo de al menos un alcohol polivinílico obtenido por copolimerización de al menos un éster vinílico y al menos un ácido carboxílico olefinicamente insaturado o la sal metálica, anhídrido o éster del mismo y saponificación parcial subsiguiente del copolímero por mezcla de los componentes a una temperatura de al menos 120°C , por ejemplo en un extrusor o una amasadora.

- 25 Preferiblemente, la mezcla puede realizarse antes de o durante un proceso de conformación termoplástico aproximadamente a 180 a 240°C .

El proceso de conformación termoplástico opcional se realiza usualmente con o en un extrusor o una calandria por ejemplo fundiendo en primer lugar los componentes durante el proceso de alimentación a dichas temperaturas seguido por conformación de la mezcla a presión elevada.

- 30 El PVA puede añadirse al PVC en forma de polvo o como una solución. Esta solución de PVA puede prepararse con agua o con cualquier disolvente orgánico adecuado (por ejemplo etanol) o cualquier mezcla de los mismos. Las sales metálicas pueden añadirse como mezcla seca o en forma de una solución. Alternativamente, todos los aditivos pueden añadirse solos o aisladamente o juntos (como "una formulación de paquete") al PVC como mezcla seca, por ejemplo en un extrusor, molino seco o amasadora.

- 35 El uso de dicho polímero que comprende las unidades repetitivas a) - e) como co-estabilizador en mezclas termoplásticas procesables basadas en PVC que contienen al menos un ion metálico como estabilizador es también un objeto de la presente invención.

Dependiendo del uso propuesto de la mezcla termoplástica, pueden utilizarse iones metálicos diferentes en diferentes concentraciones.

- 40 Típicamente, las mezclas de PVC para botellas, tubos o perfiles pueden contener 0,3 a 3 phr de iones estaño. Para mezclas de PVC flexibles, como plastisoles, se utilizan iones Ba y Zn en una cantidad total de 1 a 3 phr. Mezclas Ca/Zn en una cantidad total de 2-3,5 phr se utilizan para recubrimientos de suelos. Tales mezclas y las cantidades de iones metálicos se conocen en la industria del PVC. En casos en que se emplean aceites vegetales epoxidados, puede ser incluso posible reducir la cantidad de PVA e iones metálicos de acuerdo con la invención sin deteriorar la estabilización térmica.

- 45 Las mezclas termoplásticas procesables de acuerdo con la invención son especialmente útiles para la producción de perfiles de ventanas o puertas, películas, recubrimientos, hojas, tubos, cables, solados, botellas, o recubrimientos de suelos.

Ejemplo

Se prepararon muestras que comprendían los componentes de acuerdo con la tabla 1, por los pasos siguientes:

- Se disolvió en agua 1% de PVA.
- Se añadió PVC a la solución, y se secó luego a 50°C durante 8 horas.
- 5 - Se añadieron a la mixtura PVC/PVA, DOP (ftalato de dioctilo), estearato de Zn y estearato de Ca y se mezclaron en seco.
- Se molieron 60 g de la mixtura resultante utilizando un cilindro abierto a 160° durante 5 minutos.

10 Las mixturas obtenidas se prensaron en hojas de 50 × 70 mm con un espesor de aproximadamente 0,45 mm. Las hojas se calentaron luego a 180°C en un horno y se midió la blancura de las hojas calentadas a la temperatura ambiente utilizando un colorímetro. Los valores de blancura indican el efecto de co-estabilización del alcohol polivinílico utilizado.

Se utilizó un colorímetro diferencial (computadora de colores Modelo SM-T-H1, Suga Shikenki Co., Ltd) con software SC-T(P),SM-T(P),ver8.00, que montaba una ventana portamuestras de 30 mm de diámetro para medir el nivel de blancura.

15

Tabla 1

PVC (Shin-Etsu TK1000)	100 phr
DOP	20 phr
Estearato de Zn (Zn-st)	2 phr
Estearato de Ca (Ca-st)	1 phr
PVA (co-estabilizador)	1 phr

Tabla 2

Tiempo de calentamiento [min]	0	30	45	60	90	105	120	135
	Valores de blancura							
Ej. 1	92,6	92,6	92,6	85,7	83,3	84,6	23,4	20,8
Ej. Comp.	92,3	91,2	89,5	87,1	82,8	61,4	0	0

El PVA se produjo como sigue:

20 Ejemplo-1: Preparación de alcohol polivinílico modificado con grupo carboxilo

25 Se alimentaron acetato de vinilo (1200 partes), metanol (1800 partes), 20% en peso de solución en metanol de ácido itacónico (IA) (3 partes) y azobisisobutironitrilo (1,5 partes) a un recipiente de polimerización equipado con un condensador de reflujo y un agitador. Se añadió continuamente 20% en peso de la solución metanólica de IA, a una tasa de 15 ml/hora. La polimerización se condujo durante 4,5 horas (conversión de polimerización 65%) mientras se agitaba en corriente de nitrógeno a 60 °C. El acetato de vinilo sin reaccionar se eliminó para dar una solución metanólica (contenido de resina 40%) del polímero. Esta solución se alimentó a un reactor. Se añadió a la misma hidróxido de sodio

(5 mmoles por unidad de acetato de vinilo en el polímero) para conducir la hidrólisis a 40 °C. El gel de alcohol polivinílico generado se batió y se lavó concienzudamente con metanol, después de lo cual se secó en un secador de aire caliente para dar la resina de alcohol polivinílico modificado con IA.

- 5 El grado de hidrólisis y el grado de polimerización se midieron del mismo modo que se describe en JIS K6726. El grado de hidrólisis era 74% molar. El grado de polimerización era 550. El grado de modificación con IA se midió por ¹H-NMR. El grado de modificación con IA era 1% molar. El PVA tiene la composición siguiente con relación a las unidades repetitivas a) - c):

74 mol% de unidad a), 26 mol% de unidad b), 1 mol% de unidad c) ($R^2 = CO_2H$, $R^3 = CH_2CO_2H$, $R^4, R^5 = H$).

Ejemplo Comparativo: Preparación de alcohol polivinílico sin modificar

- 10 Se alimentaron acetato de vinilo (1200 partes), metanol (1800 partes) y azobisisobutironitrilo (1,5 partes) a un recipiente de polimerización equipado con un condensador de reflujo y un agitador. La polimerización se condujo durante 4,5 horas (conversión de polimerización 65%) mientras se agitaba en corriente de nitrógeno a 60°C. El acetato de vinilo sin reaccionar se eliminó para dar una solución metanólica del polímero (contenido de resina 40%). Esta solución se alimentó a un reactor. Se añadió hidróxido de sodio (5 mmoles por unidad de acetato de vinilo en el polímero) a la misma
- 15 para conducir la hidrólisis a 40°C. El gel de alcohol polivinílico generado se batió y se lavó concienzudamente con metanol, después de lo cual se secó en un secador aire caliente para dar una resina de alcohol polivinílico.

El grado de hidrólisis y el grado de polimerización se midieron del mismo modo que se describe en JIS K6726. El grado de hidrólisis era 74 % molar. El grado de polimerización era 550.

- 20 Como puede verse por la tabla 2, el alcohol polivinílico modificado de acuerdo con la invención tiene un efecto de estabilización mejorado comparado con los poli (alcohol vinílicos) no modificados.

REIVINDICACIONES

1. Mixtura termoplástica procesable basada en cloruro de polivinilo que comprende al menos un ion metálico como estabilizador, **caracterizada por** la adición de 0,1 a 15 partes por 100 partes de cloruro de polivinilo de al menos un alcohol polivinílico modificado, obtenida por copolimerización de al menos un éster vinílico y al menos un ácido carboxílico olefinicamente insaturado o la sal metálica, anhídrido o éster del mismo y saponificación parcial subsiguiente del copolímero.
- 5
2. Mixtura termoplástica procesable de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizada porque** el alcohol polivinílico modificado comprende 0,01-5% molar de al menos un ácido carboxílico olefinicamente insaturado o la sal metálica, anhídrido o éster del mismo..
- 10
3. Mixtura termoplástica procesable de acuerdo con la reivindicación 1 o 2, **caracterizada porque** el alcohol polivinílico modificado comprende 0,01-5% molar de al menos un ácido carboxílico olefinicamente insaturado con 3 a 20 átomos de carbono, la sal de metal alcalino o metal alcalinotérreo, el anhídrido o un éster con un alcohol que comprende 1 a 20 átomos de carbono del mismo.
- 15
4. Mixtura termoplástica procesable de acuerdo con la reivindicación 1 o 3, **caracterizada porque** el alcohol polivinílico modificado se obtiene por copolimerización de acetato de vinilo con al menos un monómero, que se selecciona del grupo de ácido itacónico, ácido fumárico, ácido maleico, ácido crotonico, ácido citracónico, ácido acrílico, ácido metacrílico y sus ésteres y sales metálicas correspondientes, y saponificación subsiguiente.
5. Mixtura termoplástica procesable de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 4, **caracterizada porque** el alcohol polivinílico modificado tiene un grado de saponificación de al menos 60% molar.
- 20
6. Mixtura termoplástica procesable de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 5, **caracterizada porque** el alcohol polivinílico modificado tiene un grado de polimerización de 200 a 1500.
7. Mixtura termoplástica procesable de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 6, **caracterizada porque** como estabilizador se utiliza al menos un ion metálico seleccionado del grupo bario, cinc, calcio o estaño.
- 25
8. Mixtura termoplástica procesable de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 7, **caracterizada porque** como estabilizador se utiliza una mixtura de sales de cinc y calcio de un ácido carboxílico que comprende 1 a 25 átomos de carbono, acetyl-acetona o β -dicetona.
9. Mixtura termoplástica procesable de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 8, **caracterizada porque** la mixtura contiene 5 a 20 partes por 100 partes de cloruro de polivinilo de un material de carga seleccionados del grupo constituido TiO_2 , $CaCO_3$, ZrO_2 , caolín, talco, silicatos K/Al, feldespato, silicato, sulfato de bario, polvo metálico, grafito, sulfato de calcio, partículas cerámicas y de vidrio o madera.
- 30
10. Proceso para la producción de las mixturas termoplásticas procesables de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 9 por mezcla de los componentes a una temperatura de al menos 20 °C.
11. Proceso de acuerdo con la reivindicación 10, **caracterizado porque** la mezcla se obtiene durante el proceso de conformación termoplástica a 180 hasta 240 °C.