

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 398 443**

51 Int. Cl.:

C08L 27/06 (2006.01)

C08K 3/10 (2006.01)

C08L 29/04 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **15.06.2009 E 11008735 (0)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **16.01.2013 EP 2423258**

54 Título: **Composición de resina de poli(cloruro de vinilo) y método para producir la misma**

30 Prioridad:

16.06.2008 JP 2008156198

08.09.2008 JP 2008229553

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

19.03.2013

73 Titular/es:

KURARAY CO., LTD. (100.0%)

**1621, Sakazu Kurashiki-shi
Okayama 710-0801, JP**

72 Inventor/es:

**KATO, MASAKI;
TSUBOI, AKIRA;
NII, SHINSUKE y
NAKAMAE, MASATO**

74 Agente/Representante:

DE ELZABURU MÁRQUEZ, Alberto

ES 2 398 443 T3

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

DESCRIPCIÓN

Composición de resina de poli(cloruro de vinilo) y método para producir la misma.

5 **Campo de la invención**

La presente invención está relacionada con una composición de resina de poli(cloruro de vinilo) preferentemente usada en aplicaciones para alimentos, uso médico y bienes domésticos, y para describir además, está relacionada con una composición de resina de poli(cloruro de vinilo) que presenta buena estabilidad térmica y es menos coloreada.

Técnica anterior

Las resinas de poli(cloruro de vinilo) presentan excelentes propiedades como resistencia mecánica, efecto retardador de llama, resistencia a la intemperie, resistencia química y similares, y sus artículos conformados se usan ampliamente para uso general y además en diferentes usos, tales como alimentos y uso médico. No obstante, debido a que suelen presentar la desventaja de provocar la descomposición térmica, principalmente deshidrocloración, cuando son procesados por medio de termo-conformado, los artículos así obtenidos suelen presentar un problema, tal como una disminución en las propiedades mecánicas o el deterioro de la tonalidad de color. Con el fin de solucionar dichos problemas, se emplea un método de mezcla de una sal de metal inorgánica, tal como diferentes jabones de metal, compuestos orgánicos de estaño, compuestos de sal de plomo y un fosfito orgánico, como estabilizador, en la resina de poli(cloruro de vinilo). Entre las presentes sales orgánicas de metal, en particular se usan estabilizadores no tóxicos, tales como estabilizadores basados en calcio-cinc y estabilizadores basados en bario-cinc, con frecuencia para una estabilidad térmica inicial excelente.

No obstante, dicho estabilizador basado en calcio-cinc presenta una capacidad que todavía resulta insuficiente para inhibir el deterioro térmico de las resinas de poli(cloruro de vinilo) y no presenta la suficiente estabilidad térmica a largo plazo a temperatura elevada, por lo que suelen presentar problemas, tales como el hecho de conferir una coloración inicial a los artículos conformados y provocar ennegrecimiento. Por tanto, como medio de mejora de las presentes desventajas, se proponen las composiciones de resina de poli(cloruro de vinilo) sobre las cuales se ha añadido un antioxidante o un compuesto que presenta un grupo hidroxilo.

El documento de patente 1 (JP 50-92947A) describe un método de adición de jabón de calcio, jabón de cinc, poliol o uno de sus derivados, y una sal de calcio inorgánica y neutra a la resina que contiene cloruro.

El documento de patente 2 (JP 54-81359A) describe un método de adición de un polímero soluble en agua a un polímero que contiene cloruro.

El documento de patente 3 (JP 57-147552A) describe un método de adición de un producto de reacción de condensación de dipentaeritritol y ácido dicarboxílico, óxido de cinc, carbonato de cinc o cinc de ácido graso e hidrotalcita, a una resina que contiene cloruro.

El documento de patente 4 (JP 60-238345A) describe un método de adición de un producto saponificado de un copolímero de etileno-acetato de vinilo, que presenta un contenido unitario de etileno de 20 a 50% y que presenta un grado de saponificación de una unidad de acetato de vinilo de 96% o más y un compuesto basado en hidrotalcita, a una resina termoplástica.

El documento de patente 5 (JP 1-178543A) describe un método de adición de un jabón de metal y un producto saponificado de un copolímero de etileno-acetato de vinilo que tiene una composición copolimérica que presenta un contenido de etileno de 20 a 75% en moles y que presenta un grado de saponificación de una parte del acetato de vinilo de 50% en moles o más, a una resina termoplástica que contiene halógeno.

El documento de patente 6 (JP 6-287387A) describe un método de adición de una sal de metal de un ácido orgánico y poli(alcohol vinílico) acetalizado, a una resina basada en cloruro de vinilo.

El documento de patente 7 (JP 9-3286A) describe un método de adición de un poli(alcohol vinílico) parcialmente saponificado que presenta un grado de saponificación de 70 a 95% en moles, que presenta un grado medio de polimerización de 300 a 2000, y que presenta un grupo mercapto terminal, a una resina basada en cloruro de vinilo.

El documento de patente 8 (JP 9-31281A) describe un método de adición de un compuesto de cinc, hidrotalcitas, poli(alcohol vinílico) y poli(metacrilato de metilo) a una resina basada en cloruro de vinilo.

El documento 1 que no es patente (Japanese Journal of Polymer Science and Technology Vol. 47, Nº. 3, 197 (1990)) describe un método de adición de un jabón de complejo de estearato de cinc-estearato de calcio y poli(alcohol vinílico) completamente saponificado que presenta un grado de polimerización de 600 o más, a poli(cloruro de vinilo).

El documento 2 que no es patente (Japanese Journal of Polymer Science and Technology Vol. 47, Nº. 6, 509 (1990)) describe un método de adición de jabón de complejo de estearato de cinc-estearato de calcio y poli(alcohol vinílico) parcialmente saponificado que presenta un grado de polimerización de 500 y que presenta un grado de saponificación de 73,6% en moles, a poli(cloruro de vinilo).

5 El documento 3 que no es patente (Japanese Journal of Polymer Science and Technology Vol. 50, Nº. 2, 65 (1993)) describe un método de adición de un jabón de complejo de estearato de cinc-estearato de calcio y un copolímero de etileno-vinilo que presenta un contenido de etileno de 29% en moles o más, a poli(cloruro de vinilo).

10 El documento 4 que no es patente (Polymers & Polymer Composites, Vol. 11, 649 (2203)) describe un método de adición de un jabón de complejo de estearato de cinc-estearato de calcio y poli(alcohol vinílico) que presenta un grado de polimerización de 500 y que tiene un grado de saponificación de 98,5% en moles o un copolímero de etileno-alcohol vinílico que presenta un contenido de etileno de 29% en moles o más, a poli(cloruro de vinilo).

15 El documento 5 que no es patente (Journal of the Adhesion Society of Japan Vol. 43, Nº. 2, 43 (2007)) describe un método de adición de poli(alcohol vinílico) que tiene un grado de polimerización de 500 y que presenta un grado de saponificación de 88% en moles o poli(alcohol vinílico) que presenta un grado de polimerización de 1700 y que tiene un grado de saponificación de 78% en moles o más, y poli(metacrilato de metilo), a poli(cloruro de vinilo).

20 No obstante, las composiciones de resina de poli(cloruro de vinilo) descritas en los documentos de patente 1 a 8 y en los documentos 1 a 5 que no son patente presentan problemas en cuanto a no resultar suficientes desde el punto de vista de estabilidad térmica a largo plazo y en cuanto a ser coloreados.

Documentos de la técnica anterior

25 Documentos de patente

Documento de patente 1: JP 50-92947A

Documento de patente 2: JP 54-81359A

30 Documento de patente 3: JP 57-147552A

Documento de patente 4: JP 60-238345A

Documento de patente 5: JP 1-178543A

Documento de patente 6: JP 6-287387A

Documento de patente 7: JP 9-3286A

35 Documento de patente 8: JP 9-31281A

Documentos que no son patente

Documento 1 que no es patente: Japanese Journal of Polymer Science and Technology Vol. 47, Nº. 3, 197 (1990).

40 Documento 2 que no es patente: Japanese Journal of Polymer Science and Technology Vol. 47, Nº. 6, 509 (1990).

Documento 3 que no es patente: Japanese Journal of Polymer Science and Technology Vol. 50, Nº. 2, 65 (1993).

Documento 4 que no es patente: Polymers & Polymer Composites, Vol. 11, 649 (2003).

Documento 5 que no es patente: Journal of the Adhesion Society of Japan, Vol. 43, Nº. 2, 43 (2007).

45 Compendio de la invención

Problemas a resolver por la invención

50 Un objetivo de la presente invención es proporcionar una composición de resina de cloruro de vinilo que es excelente en cuanto a estabilidad térmica al tiempo que tiene lugar la conformación y con la cual es posible obtener un artículo conformado menos colorado.

55 Los inventores han encontrado que es posible mantener la estabilidad térmica suficiente durante la conformación y preparar uno de sus artículos conformados menos coloreado por medio de mezcla de una cantidad específica de polímero basado en alcohol vinílico que contiene de 0,5 a 18% en moles de una unidad de etileno y que presenta un grado de saponificación de una unidad de acetato de vinilo de 30 a 99,9% en moles, con una resina de poli(cloruro de vinilo) también en el caso de adición de un estabilizador de compuesto de cinc a la composición de resina de poli(cloruro de vinilo), y así se ha llegado a completar una segunda invención.

60 Es decir, la invención es una composición de resina de poli(cloruro de vinilo) que comprende: de 0,005 a 5 partes en peso de un polímero basado en alcohol vinílico que contiene de 0,5 a 18% en moles de una unidad de etileno y que presenta un grado de saponificación de una unidad de acetato de vinilo de 30 a 99,9% en moles; y de 0,01 a 5 partes en peso de un compuesto de cinc, basado en 100 partes en peso de una resina de poli(cloruro de vinilo).

65 En este momento, es preferible que el polímero basado en alcohol vinílico y el compuesto de cinc se encuentren presentes mediante la adición de ambos a la resina de poli(cloruro de vinilo).

En la invención, es preferible que además comprenda de 0,001 a 10 partes en peso de un lubricante basado en 100 partes en peso de la resina de poli(cloruro de vinilo). En este momento, es preferible que el lubricante sea un éster de ácido graso de polioli, y de manera particularmente preferida, sea monoestearato de glicerina.

Además, el problema se soluciona proporcionando un método para producir una composición de resina de poli(cloruro de vinilo), que comprende añadir: de 0,005 a 5 partes en peso de un polímero basado en alcohol vinílico que contiene de 0,5 a 18% en moles de una unidad de etileno y que presenta un grado de saponificación de una unidad de acetato de vinilo de 30 a 99,9% en moles; y de 0,01 a 5 partes en peso de un compuesto de cinc, basado en 100 partes en peso de una resina de poli(cloruro de vinilo), a la resina de poli(cloruro de vinilo).

En este momento, en el método de producción, es preferible que además comprenda añadir de 0,001 a 10 partes en peso de un lubricante, basado en 100 partes en peso de la resina de poli(cloruro de vinilo).

En lo sucesivo, el polímero basado en alcohol vinílico se puede abreviar como PVA. El polímero basado en alcohol vinílico que contiene una unidad de etileno se puede abreviar como PVA modificado con etileno. Además, PVA modificado con etileno se puede abreviar simplemente como PVA modificado.

Efectos de la invención

En el caso de usar la composición de resina de la presente invención, es posible conseguir el efecto por un lado de que resulte buena en cuanto a estabilidad térmica durante la conformación y por otro, de que se obtenga su artículo conformado de manera menos coloreada.

Modo de llevar a cabo la invención

Como material para producir la resina de poli(cloruro de vinilo) usada para la presente invención, así como el monómero de cloruro de vinilo, se usa una mezcla que presenta un monómero de cloruro de vinilo como componente principal y un monómero que es copolimerizable con el mismo (50% en peso o más del monómero de cloruro de vinilo). El monómero copolimerizado con el monómero de cloruro de vinilo puede incluir ésteres de vinilo, tales como acetato de vinilo y propionato de vinilo, ésteres acrílicos o ésteres metacrílicos, tales como acrilato de metilo y acrilato de etilo, olefinas, tales como etileno y propileno, anhídrido maleico, acrilonitrilo, estireno y cloruro de vinilideno.

Como método para producir la resina de poli(cloruro de vinilo) que usa los presentes monómeros, es posible emplear preferentemente un método de suspensión que polimeriza el monómero en presencia de un iniciador de polimerización. En dicho caso, se usa un estabilizador de dispersión normalmente utilizado, es decir, por ejemplo, un polímero soluble en agua, tal como éter de celulosa soluble en agua, tal como metilcelulosa, hidroxietil celulosa, hidroxipropil celulosa e hidroxipropil metilcelulosa, poli(alcohol vinílico) y gelatina; un emulsionante soluble en aceite, tal como monolaurato de sorbitán, trioleato de sorbitán, triestearato de glicerina y un copolímero de bloques de óxido de etileno-óxido de propileno; un emulsionante soluble en agua, tal como poli(monolaurato de sorbitán de oxietileno), poli(oleato de glicerina de oxietileno) y laurato de sodio. Entre ellos, preferentemente se usa poli(alcohol vinílico) que presenta un grado de saponificación de 65 a 99% en moles y que tiene un grado de polimerización de 500 a 4000, que se añade preferentemente en una cantidad de 0,01 a 2,0 partes en peso a 100 partes en peso de cloruro de vinilo. El estabilizador de dispersión para la polimerización en suspensión se puede usar solo, y el polímero basado en poli(alcohol vinílico) que presenta un grado de polimerización de 100 a 4000 y que tiene un grado de saponificación de 30 a 99% en moles, que normalmente se usa para la polimerización en suspensión de un compuesto basado en vinilo, tal como cloruro de vinilo, se usa preferentemente en medio acuoso. Aunque su cantidad de adición no se encuentra particularmente limitada, es preferible que sea de 0,01 a 2,0 partes en peso por cada 100 partes en peso de compuesto basado en vinilo, tal como cloruro de vinilo.

Como iniciador usado para la polimerización, se puede usar un iniciador de polimerización soluble en agua o soluble en aceite que se haya sido usado para la polimerización de un monómero de cloruro de vinilo de manera convencional. El iniciador de polimerización soluble en aceite puede incluir, por ejemplo, compuestos de percarbonato, tales como peroxidicarbonato de diisopropilo, peroxidicarbonato de di-2-etilhexilo y peroxidicarbonato de dietoxietilo; compuestos de peroxineodecanoato de α -cumilo; peróxidos tales como peróxido de acetil ciclohexil sulfonilo, 2,4,4-trimetilfenil-2-peroxifenoxiacetato, peróxido de 3,5,5-trimetil hexanoilo y peróxido de lauroilo; y compuestos azo, tales como azobis-2,4-dimetilvaleronitrilo y azobis(4-2,4-dimetilvaleronitrilo). El iniciador de polimerización soluble en agua puede incluir, por ejemplo, persulfato de potasio, persulfato de amonio, agua oxigenada e hidroperóxido de cumeno. Estos iniciadores de polimerización solubles en agua o solubles en aceite se pueden usar por separado o en combinación de dos o más tipos.

Tras la polimerización, es posible añadir otros aditivos al sistema de reacción de polimerización, según sea necesario. Los aditivos pueden incluir, por ejemplo, reguladores de polimerización, tales como aldehídos, hidrocarburos halogenados y mercaptanos, e inhibidores de polimerización, tales como un compuesto de fenol, un compuesto de azufre y un compuesto de N-óxido. Además, también es posible añadir de forma arbitraria un agente de ajuste de pH y un agente de reticulación.

Tras la polimerización, la temperatura de polimerización no se encuentra particularmente limitada y también se puede ajustar a una temperatura baja de aproximadamente 20 °C así como a una temperatura elevada de más de 90 °C. También constituye una realización preferida el uso de un recipiente de polimerización con un condensador de reflujo para mejorar la eficacia de eliminación térmica del sistema de reacción de polimerización.

Para la polimerización, es posible añadir aditivos de manera arbitraria, tales como antisépticos, mildiucidas, agentes anti-formación de bloques, des-espumantes, agentes anti-obstrucción y antiestáticos, que se usan normalmente para la polimerización, según resultan necesarios.

A continuación, se proporciona una descripción de PVA modificado con etileno usado para la invención. El contenido de la unidad de etileno (puede ser denominado como cantidad de modificación de etileno) de PVA modificado con etileno es de 0,5 a 18% en moles, y preferentemente de 1 a 15% en moles. El poli(cloruro de vinilo) es coloreado en el caso de que el contenido de unidad de etileno sea menor que 0,5% en moles, y la estabilidad térmica a largo plazo disminuye de manera severa en el caso de que el contenido de la unidad de etileno exceda 18% en moles y así no resulta preferido.

El contenido de unidades de etileno se obtiene a partir de RMN de protón del poli(éster de vinilo) que contiene la unidad de etileno, que es un precursor de PVA modificado con etileno. En primer lugar, el poli(éster de vinilo) se purifica de manera suficiente por medio de re-precipitación con n-hexano/acetona, tres veces o más, seguido de secado a presión reducida a 80 °C durante tres días para crear un poli(éster de vinilo) para el análisis. Posteriormente, se disuelve el poli(éster de vinilo) en DMSO-D6 para la medición a 80 °C, usando RMN de protón de 500 MHz (JEOL GX-500). Se calcula el contenido de unidades de etileno en base a los picos (de 4,7 a 5,2 ppm) procedente del metino de la cadena principal del éster vinílico y de los picos (de 0,8 a 1,6 ppm) procedentes del metileno de la cadena principal de etileno, éster vinílico y un tercer componente.

El PVA modificado con etileno presente en la composición de resina de poli(cloruro de vinilo) de la presente invención puede estar presente por ejemplo, mediante adición a la resina de poli(cloruro de vinilo) tras polimerizar para obtener la resina de poli(cloruro de vinilo). PVA modificado se puede añadir, en forma de polvo o disuelto en agua o en un disolvente orgánico, a la resina de poli(cloruro de vinilo). A medida que se añade PVA modificado cuando se produce la polimerización para obtener la resina de poli(cloruro de vinilo), PVA modificado actúa como dispersante para la resina de poli(cloruro de vinilo), de manera que puede ejercer influencia, o en ocasiones puede afectar, a la calidad de la resina de poli(cloruro de vinilo) así obtenida, tal como el diámetro medio de partícula y la absorbancia del plastificante.

PVA modificado con etileno presenta un grado de saponificación de una unidad de acetato de vinilo de 30 a 99,9% en moles, preferentemente de 35 a 98,5% en moles, y de forma particularmente preferida de 40 a 96% en moles. En el caso de que el grado de saponificación sea menor de 30% en moles, la estabilidad térmica a largo plazo disminuye y no resulta preferida. El grado de saponificación de la unidad de acetato de vinilo significa un grado de saponificación de la unidad de acetato de vinilo que elimina las unidades copoliméricas, tal como la unidad de etileno, a partir de cada unidad de PVA modificado con etileno, y el grado de saponificación de PVA es un valor medido según JIS K6726.

PVA modificado con etileno presenta un grado medio de viscosidad de polimerización (en lo sucesivo, puede ser denominado simplemente como grado de polimerización) de 50 a 3000, preferentemente de 100 a 2800, y de forma particularmente preferida de 150 a 2500. Cuando el grado medio de viscosidad de polimerización es menor que 50, no resulta preferido desde la perspectiva de la producción de PVA modificado con etileno. Cuando el grado medio de viscosidad de polimerización excede de 3000, disminuye la estabilidad térmica a largo plazo de manera seria y así no resulta preferido.

El grado medio de viscosidad de polimerización de PVA modificado con etileno es un valor medido según JIS K6726. Es decir, se puede obtener por medio de la siguiente expresión usando la viscosidad limitante $[\eta]$ que se mide en agua a 30 °C tras re-saponificar PVA modificado hasta un grado de saponificación de 99,5% en moles o más y purificarlo.

Grado medio de viscosidad de polimerización = $([\eta] \times 1000 / 8,29)^{(1/0,62)}$

En la presente invención, se puede usar PVA modificado por separado o también se puede usar por medio de mezcla de dos o más tipos que presentan propiedades diferentes.

Se puede producir PVA modificado por medio de polimerización de un monómero basado en éster de vinilo con etileno, mediante el empleo de un procedimiento conocido convencionalmente, tal como polimerización en bloque, polimerización en disolución, polimerización en suspensión, polimerización en emulsión, y polimerización en dispersión, y saponificando el polímero basado en éster vinílico así obtenido. Los procedimientos de polimerización preferidos desde la perspectiva industrial son polimerización en disolución, polimerización en emulsión y polimerización en dispersión. Para la operación de polimerización, se puede emplear cualquier sistema de polimerización entre procedimiento discontinuo, procedimiento semi-discontinuo y procedimiento continuo.

El monómero basado en éster vinílico permitido para su uso en la polimerización puede incluir, por ejemplo, acetato de vinilo, formiato de vinilo, propionato de vinilo, caprilato de vinilo y versatato de vinilo, y entre ellos, se prefiere acetato de vinilo desde la perspectiva industrial.

- 5 En PVA modificado con etileno, tras la co-polimerización de etileno y monómero basado en éster vinílico, se deja co-polimerizar más otro monómero diferente de etileno. Los monómeros que se pueden usar pueden incluir, por ejemplo, α -olefinas, tales como propileno, n-buteno y isobutileno; ácido acrílico y una de sus sales, ésteres de ácido acrílico, tales como acrilato de metilo, acrilato de etilo, acrilato de n-propilo, acrilato de i-propilo, acrilato de n-butilo, acrilato de i-butilo, acrilato de t-butilo, acrilato de 2-etilhexilo, acrilato de dodecilo y acrilato de octadecilo; ácido metacrílico y una de sus sales; ésteres de ácido metacrílico, tales como metacrilato de metilo, metacrilato de etilo, metacrilato de n-propilo, metacrilato de i-propilo, metacrilato de n-butilo, metacrilato de i-butilo, metacrilato de t-butilo, metacrilato de 2-etilhexilo, metacrilato de dodecilo y metacrilato de octadecilo; derivados de acrilamida, tales como acrilamida, N-metilacrilamida, N-etilacrilamida, N,N-dimetilacrilamida, diacetona acrilamida, ácido acrilamida propanosulfónico y una de sus sales, acrilamida propil dimetilamina y una de sus sales o una de sus sales cuaternarias y N-metilacrilamida y uno de sus derivados; derivados de metacrilamida, tales como metacrilamida, N-metil metacrilamida, N-etil metacrilamida, ácido metacrilamido propanosulfónico y una de sus sales, metacrilamido propil dimetilamina y una de sus sales o una de sus sales cuaternarias y N-metilolmetacrilamida y uno de sus derivados; éteres vinílicos, tales como metil vinil éter, etil vinil éter, n-propil vinil éter, i-propil vinil éter, n-butil vinil éter, i-butil vinil éter, t-butil vinil éter, dodecil vinil éter y estearil vinil éter; nitrilos, tales como acrilonitrilo y metacrilonitrilo; haluros de vinilo, tales como cloruro de vinilo y fluoruro de vinilo; haluros de vinilideno, tales como cloruro de vinilideno y fluoruro de vinilideno; compuestos de alilo, tales como acetato de alilo y cloruro de alilo; ácidos dicarboxílicos insaturados, tales como ácido maleico, ácido itacónico y ácido fumárico y sus sales o sus ésteres; compuestos de vinilo y sililo, tales como vinil trimetoxisilano; y acetato de isopropenilo.
- 25 Tras la polimerización, par la finalidad de ajustar el grado de polimerización de PVA modificado así obtenido, se permite la co-existencia de un agente de transferencia de cadena. El agente de transferencia de cadena puede incluir aldehídos, tales como acetaldehído, propionaldehído, butiraldehído y benzaldehído; cetonas, tales como acetona, etil metil cetona, hexanona y ciclohexanona; mercaptanos, tales como 2-hidroxi-etanodiol y dodecil mercaptano; e hidrocarburos halogenados, tales como tricloroetileno y percloroetileno, y entre todos, se usan preferentemente aldehídos y cetonas. Aunque la cantidad de agente de transferencia de cadena a añadir se determina según la constante de transferencia de cadena del agente de transferencia de cadena a añadir y el grado pretendido de polimerización de PVA modificado, generalmente resulta deseable que sea de 0,1 a 10% en peso con respecto al monómero basado en vinilo.
- 35 En la presente invención, también resulta posible usar PVA modificado que tiene un contenido elevado de enlace de 1,2-glicol que se obtiene por medio de polimerización del monómero basado en éster de vinilo a una condición de temperatura mayor que la polimerización normal. En este caso, el contenido de enlace 1,2-glicol es preferentemente de 1,9 % en moles o más, más preferentemente de 2,0 % en moles o más, e incluso más preferentemente de 2,1 % en moles o más.
- 40 A la reacción de saponificación del polímero basado en éster de vinilo, se puede aplicar una reacción de alcoholisis o hidrólisis usando catalizadores básicos conocidos convencionalmente, tales como hidróxido de sodio, hidróxido de potasio y metóxido de sodio, o catalizadores ácidos, tales como ácido p-toluensulfónico. El disolvente usado para la reacción de saponificación puede incluir alcoholes, tales como metanol y etanol; ésteres, tales como acetato de metilo y acetato de etilo; cetonas, tales como acetona y etil metil cetona; e hidrocarburos aromáticos, tales como benceno y tolueno, y se pueden usar por separado o en combinación de dos o más tipos. Entre todos, es preferible por motivos de conveniencia llevar a cabo la reacción de saponificación usando un metanol o una disolución mixta de metanol y acetato de metilo como disolvente en presencia de hidróxido de sodio como catalizador básico.
- 45 PVA modificado presente en la composición de resina de poli(cloruro de vinilo) es de 0,005 a 5 partes en peso, basado en 100 partes en peso de la resina de poli(cloruro de vinilo), y preferentemente de 0,04 a 3 partes en peso. La estabilidad térmica a largo plazo no resulta suficiente en el caso de menos de 0,005 partes en peso, y en el caso de exceder de 5 partes en peso, la resina de poli(cloruro de vinilo) es coloreada y no resulta preferida.
- 50 En el caso de añadir PVA modificado usado para la presente invención cuando tiene lugar la polimerización para obtener la resina de poli(cloruro de vinilo), se separa PVA modificado por medio de lavado de la resina de poli(cloruro de vinilo) tras producir la misma, de manera que el contenido de PVA modificado en la composición de resina de poli(cloruro de vinilo) se hace menor que 0,005 partes en peso y así no se obtiene el efecto como coadyuvante de termo-estabilización.
- 55 En la presente invención, PVA modificado también puede contener un ácido que presenta un pKa a 25 °C de 3,5 a 5,5, y/o una de sus sales. El tipo de ácido no se encuentra particularmente limitado, y ejemplos específicos pueden incluir ácido acético (pKa de 4,76), ácido propiónico (pKa de 4,87), ácido butírico (pKa de 4,63), ácido octanoico (pKa de 4,89), ácido adípico (pKa de 5,03), ácido benzoico (pKa de 4,00), ácido fórmico (pKa de 3,55), ácido valérico (pKa de 4,63), ácido heptanoico (pKa de 4,66), ácido láctico (pKa de 3,66), ácido fenilacético (pKa de 4,10), ácido isobutírico (pKa de 4,63) y ácido ciclohexanocarboxílico (pKa de 4,70). En particular, se prefiere el uso de ácido

acético, ácido propiónico y ácido láctico. También es posible usar sales de metal de los ácidos anteriores. Aunque el tipo de sal de metal no se encuentre particularmente limitado, normalmente se usa una sal de metal alcalino, tal como sodio, potasio, magnesio o calcio.

Preferentemente, el ácido que presenta un pKa de 3,5 a 5,5 y/o una de sus sales de metal se encuentra presente en una proporción de 0,05 a 5 partes en peso basado en 100 partes en peso de PVA modificado, más preferentemente de 0,1 a 3 partes en peso, e incluso más preferentemente de 0,15 a 2 partes en peso. La estabilidad térmica a largo plazo disminuye en el caso en el que el ácido y/o una de sus sales se encuentre presente en menos de 0,05 partes en peso con respecto a PVA modificado, y en el caso de exceder 5 partes en peso, existe la posibilidad de que la resina de poli(cloruro de vinilo) sea coloreada.

El método para que el ácido y/o una de sus sales de metal se encuentren presentes en una cantidad predeterminada no se especifica de forma particular y puede incluir, por ejemplo, un método para ajustar el tipo y la cantidad de catalizador ácido usada para la saponificación cuando se produce el PVA modificado, un método de adición o separación del ácido y/o una de sus sales de metal tras la producción del PVA modificado.

El compuesto de cinc usado en la presente invención puede incluir carboxilatos alifáticos de cinc, tales como estearato de cinc, laurato de cinc y oleato de cinc, cinc y ácido carboxílico aromático, tal como benzoato de cinc y p-terc-butil benzoato de cinc, sales de cinc de un ácido orgánico, tales como sal de amino ácido de cinc y una sal de fosfato de cinc y sales inorgánicas de cinc, tales como óxido de cinc y carbonato de cinc. El compuesto de cinc se añade de 0,01 a 5 partes en peso basado en 100 partes en peso de la resina de poli(cloruro de vinilo), y preferentemente de 0,05 a 3 partes en peso. No se obtiene el efecto suficiente de estabilidad térmica en el caso de añadir en una cantidad menor que 0,01 partes en peso, y en el caso de exceder 5 partes en peso, el artículo conformado de la composición de resina de cloruro de vinilo se ennegrece y así no resulta preferido. El compuesto de cinc puede estar presente mediante adición del mismo a la resina de poli(cloruro de vinilo) tras la polimerización para obtener una resina de poli(cloruro de vinilo).

Junto con la composición de resina de poli(cloruro de vinilo) de la presente invención, es posible usar estabilizadores, antioxidantes fenólicos, antioxidantes de fósforo, estabilizadores de luz, absorbedores ultravioleta, agentes anti-niebla, antiestáticos, retardadores de llama, lubricantes, modificadores, agentes de refuerzo, pigmentos, agentes de soplado y plastificantes que se usan de modo normal. Se puede mezclar otra resina con la composición de resina de poli(cloruro de vinilo) de la presente invención con el fin de conferir las propiedades mecánicas.

Los lubricantes pueden incluir hidrocarburos, tales como parafina líquida, parafina natural, micro cera y poli(cera de etileno); ácidos grasos, tales como ácido esteárico y ácido láurico; amidas de ácido graso, tales como amida esteárica, amida palmítica, metilbisesteroamida y etilbisesteroamida; ésteres de ácido graso de monoalcohol, tales como estearato de butilo; ésteres de ácido graso de poliol, tales como aceite de ricino hidrogenado, monoestearato de etilenglicol, monoestearato de glicerina y di-2-etil hexanoato de trietilenglicol; alcoholes, tales como alcohol cetílico y alcohol estearílico. Entre todos, en el caso de usar un éster de ácido graso de poliol, se exhibe aún más el efecto de la presente invención. En este momento, es preferible que sea un monoéster de ácido graso de poliol y también es preferible que sea un éster de ácido graso de glicerina. Además, el ácido graso del éster de ácido graso, preferentemente, presenta un número de carbonos de 8 a 22, e incluso más preferentemente, es un éster de ácido esteárico. Entre ellos, monoestearato de glicerina resulta particularmente preferido. Preferentemente, se añade el lubricante de 0,001 a 10 partes en peso basado en 100 partes en peso de resina de poli(cloruro de vinilo), e incluso más preferentemente de 0,05 a 5 partes en peso.

Como estabilizador, se pueden usar los conocidos y de manera específica pueden incluir sales orgánicas de metal, tales como jabón de metales alcalino térreos, tales como jabón de calcio y jabón de bario, jabón de aluminio y sales orgánicas de metal de ácido fosfórico; sales de metal inorgánicas, tales como óxido de metal, hidróxido de metal, carbonato de metal, y sales inorgánicas de metal complejas, tales como zeolita; sales de oxiácidos de halógeno, tales como clorato de bario, perclorato de bario y perclorato de sodio; y estabilizadores no metálicos, tales como β -dicetona, poliol y compuestos epoxi.

El plastificante puede incluir, por ejemplo, plastificantes basados en éster, tales como un éster de un ácido, tal como ácido ftálico, ácido trimellítico, ácido piromellítico, ácido adipico, ácido sebáico y ácido azelaico, y un alcohol alquílico lineal o ramificado sencillo, o una de sus mezclas, tal como n-propanol, isopropanol, n-butanol, isobutanol, terc-butanol, n-pentanol, isopentanol, terc-pentanol, n-hexanol, isohexanol, n-heptanol, isoheptanol, n-octanol, isooctanol, 2-etilhexanol, n-nonanol, isononanol, n-decanol, isodecanol, alcohol laurílico, alcohol miristílico, alcohol palmítico y alcohol estearílico, y un éster de butanodiol y ácido adipico; plastificantes basados en epoxi, tales como aceite de soja epoxidado, aceite de linaza epoxidado, aceite de ricino epoxidado, ácido graso de butilo de aceite de linaza epoxidado, epoxi estearato de octilo, epoxi triglicérido, epoxi-hexahidroftalato de diisodecilo, o una resina de producto de reacción de bajo peso molecular de bisfenol A con epiclorhidrina; y plastificantes basados en fosfato, tales como fosfato de tricresilo, fosfato de trixilenilo, fosfato de monobutilo y dixilenilo y fosfato de trioctilo.

El anti-oxidante fenólico puede ser cualquiera de los usados normalmente, y puede incluir, por ejemplo, butil-p-cresol 2,6-diterciario, 2,6-difenil-4-octadeciloxifenol, estearil(butil-4-hidroxifenil 3,5-diterciario)-propionato, diestearil(butil-4-

hidroxibenil 3,5-diterciario)fosfonato, bis[(butil-4-hidroxifenil 3,5-diterciario)propionato] de tiodietilenglicol, bis[(butil-4-hidroxifenil 3,5-diterciario)] de 1,6-hexametileno, 1,6-hexametilen bis[amida de ácido (butil-4-hidroxifenil 3,5-diterciario) propiónico], 4,4'-tiobis(butil-m-cresol 6-terciario), 2,2'-metilen bis(butilfenol 4-metil-6-terciario), 2,2'-metilen bis(butilfenol 4-etil-6-terciario), éster de bis[ácido 3,3-bis(butilfenil 4-hidroxi-3-terciario)butírico]glicol, 2,2-etiliden bis(butilfenol 4,6-diterciario), 2,2'-etiliden bis(butilfenol 4-secundario butil-6-terciario), 1,1,3-tris(butilfenil 2-metil-4-hidroxi-5-terciario)butano, bis[butil-4-metil-6-(butil-5-metilbencil 2-hidroxi-3-terciario)fenil]tereftalato, 1,3,5-tris(butil-4-hidroxibencil 3,5-diterciario)-2,4,6-trimetilbenceno, 1,3,5-tris[(butil-4-hidroxifenil 3,5-diterciario)propioniloxietil]isocianurato, tetraquis[metilen-3-(butil-4-hidroxifenil 3,5-diterciario)propionato]metano, butil-4-metil-6-(butil-5-metilbencil 2-aciloxi-3-terciario)fenol 2 terciario, 3,9-bis[1,1-dimetil-2-[(butil-4-hidroxi-5-metilfenil 3-terciario)propioniloxi]etil]-2,4,8,10-tetraoxaspiro[5,5]undecano y bis[(butil-4-hidroxi-5-metilfenil 3-terciario)propionato] de trietilenglicol. Preferentemente, el antioxidante fenólico se añade de 0,01 a 5 partes en peso basado en 100 partes en peso de resina de poli(cloruro de vinilo), e incluso más preferentemente de 0,1 a 3 partes en peso.

El antioxidante fosforoso puede ser cualquiera de los usados normalmente, y puede incluir, por ejemplo, fosfito de trisnonilfenilo, tris(butilfenil 2,4-diterciario)fosfito, tris[butil-4-(butil-4-hidroxi-5-metilfenil 3-terciario)-5-metilfenil 2-terciario]fosfito, fosfito de tridecilo, fosfito de difenilo y octilo, fosfito de di(decil) monofenilo, difosfito de di(tridecil)pentaeritritol, difosfito de diestearil pentaeritritol, difosfito de di(nonilfenil)pentaeritritol, difosfito de bis(butilfenil 2,4-diterciario)pentaeritritol, difosfito de bis(butil-4-metilfenil 2,6-diterciario)pentaeritritol, difosfito de bis(butilfenil 2,4,6-triterciario)pentaeritritol, difosfito de tetra(decil)isopropilidendifenol, tetra(decil)-4,4'-n-butilidenbis(butil-5-metilfenol 2-terciario)difosfito, trifosfito de hexa(tridecil)-1,1,3-tris(butilfenil 2-metil-4-hidroxi-5-terciario)butano, difosfonito de tetraquis(butilfenil 2,4-diterciario), 9,10-dihidro-9-oxa-10-fosfafenantren-10-óxido y fosfito de 2,2'-metilenbis(butilfenil 4-metil-6-terciario)-2-etilhexilo. Preferentemente, el anti-oxidante fosforoso se añade de 0,001 a 5 partes en peso basado en 100 partes en peso de resina de poli(cloruro de vinilo), e incluso más preferentemente de 0,005 a 3 partes en peso.

El absorbedor ultra-violeta puede incluir, por ejemplo, 2-hidroxibenzofenonas, tales como 2,4-dihidroxibenzofenona, 2-hidroxi-4-metoxibenzofenona, 2-hidroxi-4-octoxibenzofenona y 5,5'-metilenbis(2-hidroxi-4-metoxibenzofenona); 2-(2-hidroxifenil)benzotriazoles, tales como 2-(octilfenil 2-hidroxi-5-terciario)benzotriazol, 2-(butilfenil 2-hidroxi-3,5-diterciario)-5-clorobenzotriazol, 2-(butil-6-metilfenil 2-hidroxi-3-terciario)-5-clorobenzotriazol, 2-(2-hidroxi-3,5-dicumulfenil)benzotriazol, 2,2'-metilenbis (octil-6-benzotriazolil 4-terciario)fenol y éster de 2-(butil-5-carboxifenil 2-hidroxi-3-terciario)benzotriazol de polietilenglicol; benzoatos tales como monobenzoato de resorcinol y salicilato de fenil, 4-hidroxibenzoato-butil 3,5-diterciario-butifenil 2,4-diterciario y 4-hidroxibenzoato-butil 3,5-diterciario-hexadecilo; oxanilidas sustituidas, tales como 2-etil-2'-etoxianilida y 2-etoxi-4'-dodeciloxanilida; y cianoacrilatos tales como etil- α -ciano- β , β -difenilacrilato y metil-2-ciano-3-metil-3-(p-metoxifenil)acrilato. Preferentemente, el absorbedor ultravioleta se añade de 0,005 a 10 partes en peso basado en 100 partes en peso de cloruro de vinilo, y incluso más preferentemente de 0,01 a 5 partes en peso.

El estabilizador de luz puede incluir, por ejemplo, compuestos de amina impedida estéricamente, tales como estearato de 2,2,6,6-tetrametil-4-piperidilo, estearato de 1,2,2,6,6-pentametil-4-piperidilo, benzoato de 2,2,6,6-tetrametil-4-piperidilo, sebacato de bis(2,2,6,6-tetrametil-4-piperidilo), sebacato de bis(1,2,2,6,6-pentametil-4-piperidilo), butanotetracarboxilato de tetraquis(2,2,6,6-tetrametil-4-piperidilo), butanotetracarboxilato de tetraquis(1,2,2,6,6-pentametil-4-piperidilo), di(tridecil)-1,2,3,4-butanotetracarboxilato de bis(1,2,2,6,6-pentametil-4-piperidinilo), malonato de bis(1,2,2,6,6-pentametil-4-hidroxibencilo), un producto de policondensación de 1-(2-hidroxietil)-2,2,6,6-tetrametil-4-piperidino/succinato de dietilo, un producto de policondensación de 1,6-bis(2,2,6,6-tetraetil-4-piperidilamino)hexano/dibromoetano, un producto de policondensación de 1,6-bis(2,2,6,6-tetrametil-4-piperidilamino)hexano/2,4-dicloro-6-morfolino-s-triazina, un producto de policondensación de 1,6-bis(2,2,6,6-tetrametil-4-piperidilamino)hexano/octilamino-s-triazina 2,4-dicloro-6-terciaria, 1,5,8,12-tetraquis[2,4-bis(N-butil-N-(2,2,6,6-tetrametil-4-piperidilamino)-s-triazin-6-il]-1,5,8,12-tetraazadodecano, 1,6,11-tris[2,4-bis(N-butil-N-(2,2,6,6-tetrametil-4-piperidil)amino)-s-triazin-6-ilamino]undecano y 1,6,11-tris[2,4-bis(N-butil-N-(1,2,2,6,6-pentametil-4-piperidil)amino)-s-triazin-6-ilamino]undecano. Preferentemente, el estabilizador de luz se añade de 0,001 a 5 partes en peso basado en 100 partes en peso de resina de poli(cloruro de vinilo), e incluso más preferentemente de 0,05 a 3 partes en peso.

Un método de procesamiento de la composición de resina de poli(cloruro de vinilo) de la presente invención puede incluir procesamiento por extrusión, procesamiento por calandria y moldeo por soplado, procesamiento por prensado, moldeo de polvo y moldeo por inyección.

Ejemplos

A continuación se describe más la presente invención con detalle por medio de los Ejemplos. En los Ejemplos y en los Ejemplos Comparativos siguientes, las partes y los % indican partes en peso y % en peso, respectivamente, a menos que se especifique lo contrario.

Ejemplo 1

(Producción de Resina de Poli(cloruro de vinilo))

Se disolvió poli(alcohol vínflico), que presentaba un grado de polimerización de 850 y un grado de saponificación de 72% en moles, en una cantidad equivalente a 600 ppm con respecto a cloruro de vinilo, en agua desionizada para preparar un estabilizador de dispersión. El estabilizador de dispersión así obtenido se introdujo en un autoclave con tubos revestidos de vidrio sobre el cual se aplicó un agente anti-obstrucción, NOXOL WSW (producido por CIRS) para disponer de un contenido de sólidos de 0,3 g/m². Posteriormente, se introdujeron 0,04 partes de una disolución de peroxidicarbonato de diisopropilo en tolueno de 70% en el autoclave revestido de vidrio, y tras separar el oxígeno por medio desgasificación hasta que la presión del autoclave fue de 0,0067 MPa, se introdujeron en el mismo 30 partes de cloruro de vinilo y se elevó la temperatura de los contenidos del autoclave hasta 57 °C al tiempo que se agitaba para comenzar la polimerización. La presión del autoclave cuando comienza la polimerización fue de 0,83 MPa. Trascurridas siete horas desde el comienzo de la polimerización, se concluye la polimerización al tiempo que la presión en el autoclave es de 0,44 MPa, y se separa el cloruro de vinilo sin reaccionar, seguido de la colocación del producto de reacción de polimerización a secar a 65 °C durante la noche, y así se obtuvo resina de poli(cloruro de vinilo) (PVC).

Ejemplo 7

(Producción de PVA Modificado con Etileno)

En un recipiente de reacción a presión de 100 l provisto de un agitador magnético, puerto de entrada de nitrógeno, puerto de entrada de etileno y puerto de adición de iniciador, se introdujeron 26,4 kg de acetato de vinilo y 33,5 kg de metanol y se elevó la temperatura hasta 60 °C, seguido de purga del interior del sistema con nitrógeno por medio de borboteo de nitrógeno durante 30 minutos. Posteriormente, se introdujo etileno para hacer que la presión en el recipiente de reacción fuera de 0,22 MPa. Como iniciador, se purgó una disolución de concentración de 2,8g/l en la cual se disolvió 2,2'-azobis(4-metoxi-2,4-dimetilvaleronitrilo) en metanol, con nitrógeno por medio de borboteo con un gas de nitrógeno. Tras ajustar la temperatura dentro del recipiente de reacción a 60 °C, se vertieron en el mismo 77 ml de disolución de iniciador para comenzar la polimerización. Se mantuvo la presión en el recipiente de reacción en 0,22 MPa mediante la introducción de etileno y la temperatura de polimerización en 60 °C durante la polimerización, y se añadió de forma continua la disolución de iniciador a 241 ml/h. Se enfrió tras cinco horas cuando la conversión de la polimerización alcanzó 60% para terminar la polimerización. Tras la des-etilenización por medio de la apertura del recipiente de reacción, se borboteó gas de nitrógeno para completar la des-etilenización. Posteriormente, se separó el monómero de acetato de vinilo sin reaccionar a presión reducida para obtener una disolución de metanol de un copolímero de etileno-poli(acetato de vinilo) (PVA modificado con etileno). Se añadió una disolución de NaOH en metanol (concentración 10%) a la disolución ajustada a 30%, de manera que la proporción molar de álcali (número de moles de NaOH/número de moles de unidad de éster de vinilo en PVAc modificado) fuera de 0,01 a para la saponificación. El PVA modificado con etileno así obtenido presentó un grado de saponificación de 90% en moles.

Tras llevar a cabo la purificación tres veces por medio de re-precipitación, en la cual se puso la disolución en metanol de PVAc modificado con etileno, obtenida por medio de separación del monómero de acetato de vinilo que no había reaccionado tras la polimerización, en n-hexano para precipitar PVAc modificado con etileno y se disolvió PVAc modificado con etileno recuperado con acetona, se secó a presión reducida a 60 °C y se obtuvo un producto purificado de PVAc modificado con etileno. El contenido de unidades de etileno obtenido a partir de medición de RMN de protón de PVAc modificado con etileno fue de 5% en moles. Se saponificó una disolución en metanol de PVAc modificado con etileno a una proporción molar de álcali de 0,2, seguido de extracción Soxhlet con metanol durante tres días, y posteriormente, se secó para obtener un producto purificado de PVA modificado con etileno. El grado medio de viscosidad de polimerización de PVA modificado con etileno fue de 400, medido según un método ordinario de JIS K6726.

(Ensayo de Estabilidad Térmica)

A 100 partes en peso de la resina de poli(cloruro de vinilo) obtenida de la misma manera que en el Ejemplo 1, se añadió una disolución de PVA modificado con etileno usando una disolución mixta de agua/metanol de concentración de 1% (proporción en peso de 1/1) de PVA modificado con etileno para convertirla en la cantidad que se muestra en la Tabla 2, y se secó a 50 °C durante ocho horas por medio de un dispositivo de secado a vacío. Se mezclaron 2 partes en peso de estearato de cinc, 1 parte en peso de estearato de calcio y 20 partes en peso de ftalato de dioctilo con la composición de resina de poli(cloruro de vinilo). Se amasó la composición de resina de poli(cloruro de vinilo) a 160 °C durante cinco minutos, con un rodillo de ensayo para fabricar una lámina que presentaba un espesor de 0,45 mm. Se cortó la lámina en 50 x 70 mm. Se colocaron las piezas de lámina en un horno de transmisión y se midió el período de tiempo transcurrido hasta que se ennegrecieron por completo a una temperatura de 180 °C para conseguir un índice de la estabilidad térmica.

(Ensayo de Aptitud de Color)

Se cortó la lámina obtenida a partir del rodillo de ensayo en 45 x 30 mm, y se apilaron varias de las piezas de lámina así obtenidas y se sometieron a compresión a 185 °C durante cinco minutos para fabricar una pieza de ensayo que tenía un espesor de 5 mm, y se comparó la aptitud de color visualmente y se determinó según los siguientes

estándares.

- A: casi no coloreado
- B: ligeramente coloreado
- C: amarillento
- D: amarillo-marrónáceo

Ejemplos 8 a 15

Igual que en el Ejemplo 7 pero modificando los pesos del acetato de vinilo y metanol introducidos y la presión de etileno en el recipiente de reacción tras la polimerización y modificando la proporción molar de álcali para la saponificación, se obtuvo un PVA modificado con etileno mostrado en la Tabla 2. Se evaluaron la estabilidad térmica y la aptitud de color de la misma forma que en el Ejemplo 7. Los resultados de la evaluación se muestran en la Tabla 2.

Ejemplo 16 a 19

Son ejemplos que consisten en añadir 1 parte en peso de monoestearato de glicerina, como lubricante, basado en 100 partes en peso de resina de poli(cloruro de vinilo). Se mezcló de la misma forma que en el Ejemplo 7 en una fórmula que se muestra en la Tabla 2, y se evaluaron la estabilidad térmica y la transparencia. Los resultados de la evaluación se muestran en la Tabla 2.

Ejemplos Comparativos 7, 8

Igual que en el Ejemplo 7 pero modificando los pesos de acetato de vinilo y metanol introducidos y la presión de etileno en el recipiente de reacción tras la polimerización y modificando la proporción molar para la saponificación, se obtuvo PVA modificado con etileno que se muestra en la Tabla 2. Se evaluaron la estabilidad térmica y la transparencia de la misma forma que en el Ejemplo 7. Los resultados de la evaluación se muestran en la Tabla 2. Cualquiera de ellos no fue suficiente en cuanto a estabilidad térmica.

Ejemplo Comparativo 9

Igual que en el Ejemplo 7 pero modificando los pesos de acetato de vinilo y metanol introducidos tras la polimerización y sin usar etileno, se obtuvo el PVA mostrado en la Tabla 2. Se evaluaron la estabilidad térmica y la transparencia de la misma forma que en el Ejemplo 7. Los resultados de la evaluación se muestran en la Tabla 2. El color fue amarillo.

Ejemplo Comparativo 10

Igual que en el Ejemplo 7 pero modificando la proporción molar de álcali tras la saponificación, se obtuvo un PVA modificado con etileno que se muestra en la Tabla 2. Se evaluaron la estabilidad térmica y la transparencia de la misma forma que en el Ejemplo 7. Los resultados de la evaluación se muestran en la Tabla 2. La estabilidad térmica no fue suficiente y se coloreó de amarillo.

Ejemplos Comparativos 11, 12

Igual que en el Ejemplo 7 pero modificando la proporción molar de PVA modificado con etileno mezclado en el interior con respecto a la resina de poli(cloruro de vinilo) (PVC), se obtuvo un PVA modificado que se muestra en la Tabla 2. Se evaluaron la estabilidad térmica y la transparencia de la misma forma que en el Ejemplo 7. Los resultados de la evaluación se muestran en la Tabla 2. La estabilidad térmica no resultó suficiente en el caso de mezclar una cantidad bastante pequeña de PVA modificado con etileno, y se coloreó de amarillo intenso en caso de mezclar una cantidad demasiado elevada.

Ejemplo Comparativo 13

Igual que en el Ejemplo 7 pero sin añadir PVA modificado con etileno a la resina de poli(cloruro de vinilo), se evaluaron la estabilidad térmica y la transparencia. Los resultados de la evaluación se muestran en la Tabla 2. La estabilidad térmica no fue suficiente.

Ejemplos Comparativos 14, 15

Igual que en el Ejemplo 7 pero modificando la cantidad de estearato de cinc mezclado en el mismo como se muestra en la Tabla 2, se evaluaron la estabilidad térmica y la aptitud de color. Los resultados se muestran en la Tabla 2. Cualquiera de ellos resultó insuficiente en cuanto a estabilidad térmica y las láminas fueron coloreadas.

Ejemplos Comparativos 16 a 19

Son ejemplos que consisten en añadir 1 parte en peso de monoestearato de glicerina, como lubricante, basado en 100 partes en peso de resina de poli(cloruro de vinilo). Se mezcló de la misma forma que en el Ejemplo 7 en una fórmula que se muestra en la Tabla 2, y se evaluaron la estabilidad térmica y la transparencia. Los resultados de la evaluación se muestran en la Tabla 2.

[Tabla 2]

	PVA modificado con etileno ²		Condiciones de evaluación y resultados				
	Cantidad de modificación con etileno (% en moles)	Grado de saponificación (% en moles)	PVA (partes/100 partes de PVC)	Compuesto de cinc ⁺¹ (partes/100 partes de PVC)	Monoestearato de glicerina (partes/100 partes de PVC)	Período de tiempo hasta el ennegrecimiento (min)	Aptitud de color
Ejemplo 7	5	90	1,5	2	0	180	A
Ejemplo 8	5	98,5	1,5	2	0	160	A
Ejemplo 9	5	35	1,5	2	0	140	B
Ejemplo 10	5	30	1,5	2	0	120	B
Ejemplo 11	1	90	1,5	2	0	180	A
Ejemplo 12	0,5	90	1,5	2	0	180	B
Ejemplo 13	18	90	1,5	2	0	140	A
Ejemplo 14	10	90	1,5	2	0	180	A
Ejemplo 15	15	90	1,5	2	0	160	A
Ejemplo 16	5	90	1,5	2	1	200	A
Ejemplo 17	5	98,5	1,5	2	1	180	A
Ejemplo 18	5	35	1,5	2	1	160	A
Ejemplo 19	5	30	1,5	2	1	140	A
Ejemplo Comparativo 7	38	99,5	1,5	2	0	75	B
Ejemplo Comparativo 8	25	90	1,5	2	0	90	B
Ejemplo Comparativo 9	0	90	1,5	2	0	180	C
Ejemplo Comparativo 10	5	20	1,5	2	0	75	C
Ejemplo Comparativo 11	5	90	0,002	2	0	60	A
Ejemplo Comparativo 12	5	90	15	2	0	190	D
Ejemplo Comparativo 13	-	-	0	2	0	60	A
Ejemplo Comparativo 14	5	90	1,5	0,001	0	55	D
Ejemplo Comparativo 15	5	90	1,5	10	0	65	D
Ejemplo Comparativo 16	38	99,5	1,5	2	1	90	B
Ejemplo Comparativo 17	25	90	1,5	2	1	100	B
Ejemplo Comparativo 18	0	90	1,5	2	1	190	C

ES 2 398 443 T3

	PVA modificado con etileno ^{*2}		Condiciones de evaluación y resultados				
	Cantidad de modificación con etileno (% en moles)	Grado de saponificación (% en moles)	PVA (partes/100 partes de PVC)	Compuesto de cinc ^{*1} (partes/100 partes de PVC)	Monoestearato de glicerina (partes/100 partes de PVC)	Período de tiempo hasta el ennegrecimiento (min)	Aptitud de color
Ejemplo Comparativo 19	5	20	1,5	2	1	90	B

*1) Estearato de cinc

*2) El Grado medio de viscosidad de Polimerización fue de 400

REIVINDICACIONES

- 5 1. Una composición de resina de poli(cloruro de vinilo) que comprende: de 0,005 a 5 partes en peso de polímero basado en alcohol vinílico que contiene de 0,5 a 18% en moles de una unidad de etileno y que tiene un grado de saponificación de una unidad de acetato de vinilo de 30 a 99,9% en moles; y de 0,01 a 5 partes en peso de un compuesto de cinc, basado en 100 partes en peso de una resina de poli(cloruro de vinilo).
- 10 2. La composición de resina de poli(cloruro de vinilo) según la reivindicación 1, en la que el polímero basado en alcohol vinílico y el compuesto de cinc están presentes en la misma mediante adición de los mismos a la resina de poli(cloruro de vinilo).
- 15 3. Un método para producir una composición de resina de poli(cloruro de vinilo), que comprende añadir: de 0,005 a 5 partes en peso de un polímero basado en alcohol vinílico que contiene de 0,5 a 18% en moles de una unidad de etileno y que tiene un grado de saponificación de una unidad de acetato de vinilo de 30 a 99,9% en moles; y de 0,01 a 5 partes en peso de un compuesto de cinc, basado en 100 partes en peso de resina de poli(cloruro de vinilo) con respecto a la resina de poli(cloruro de vinilo).
- 20 4. La composición de resina de poli(cloruro de vinilo) según la reivindicación 1 ó 2, que además comprende de 0,001 a 10 partes en peso de un lubricante basado en 100 partes en peso de la resina de poli(cloruro de vinilo).
- 5 5. La composición de resina de poli(cloruro de vinilo) según la reivindicación 4, en la que el lubricante es un éster de ácido graso de poliol.
- 25 6. La composición de resina de poli(cloruro de vinilo) según la reivindicación 5, en la que el éster de ácido graso de poliol es monoestearato de glicerina.
7. El método para producir la composición de resina de poli(cloruro de vinilo) según la reivindicación 3, que además comprende añadir de 0,001 a 10 partes en peso de un lubricante basado en 100 partes en peso de la resina de poli(cloruro de vinilo).