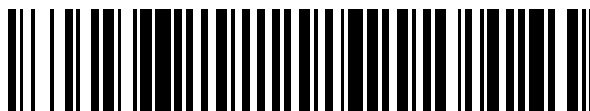


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 401 246**

51 Int. Cl.:

C08L 27/06 (2006.01)

C08K 3/10 (2006.01)

C08K 5/098 (2006.01)

C08L 29/04 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **22.06.2009 E 09770111 (4)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **02.01.2013 EP 2292690**

54 Título: **Composición de resina de policloruro de vinilo y método para su producción**

30 Prioridad:

23.06.2008 JP 2008162657

23.06.2008 JP 2008162659

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

18.04.2013

73 Titular/es:

KURARAY CO., LTD. (100.0%)

1621, Sakazu Kurashiki-shi

Okayama 710-0801, JP

72 Inventor/es:

KATO, MASAKI;

TSUBOI, AKIRA y

NAKAMAE, MASATO

74 Agente/Representante:

DE ELZABURU MÁRQUEZ, Alberto

ES 2 401 246 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 policloruro de vinilo y método para su producción.

5 Campo técnico de la invención

La presente invención se refiere a una composición de resina de policloruro de vinilo preferiblemente usada en aplicaciones para comida, para uso médico, artículos de hogar, y similares, y para describir más, se refiere a una composición de resina de policloruro de vinilo que tiene buena estabilidad térmica y es menos coloreada.

10

Antecedentes de la técnica

Las resinas de policloruro de vinilo se procesan dando forma al mezclar un estabilizador de una base de calcio y zinc, una base de bario y zinc, o similares en el mismo, y se usan ampliamente como materiales generales de moldeo y también como productos apropiados para comida, para uso médico, y similares.

15

Como estos estabilizadores tienen insuficientes capacidades para inhibir el deterioro por calor de las resinas de policloruro de vinilo, estas solían tener desventajas, como afectar a la coloración inicial de los artículos conformados y no tener suficiente estabilidad térmica mientras se les da forma. Por lo tanto, como medio de mejorar estas desventajas, se proponen composiciones de resinas de policloruro de vinilo a las cuales se les añade un antioxidante o un compuesto que tiene un grupo hidroxilo.

20

El Documento de Patente 1 (JP 50-92947A) expone un método de adición de jabón de calcio, jabón de zinc, polioliol o un derivado del mismo, y una sal inorgánica neutra de calcio a una resina que contienen cloro.

25

El Documento de Patente 2 (JP 54-81359A) expone un método de adición de un polímero soluble en agua a un polímero que contiene cloro.

El Documento de Patente 3 (JP 57-147552A) expone un método de adición de un producto de reacción de una condensación de dipentaeritritol y ácido dicarboxílico, óxido de zinc, carbonato de zinc o ácido graso de zinc, e hidrotalcita a una resina que contiene cloro.

30

El Documento de Patente 4 (JP 60-238345A) expone un método de adición de un producto de saponificación de un copolímero de acetato de vinilo-etileno, que tiene un contenido de unidad de etileno desde 20 a 50% y que tiene 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.

35

El Documento de Patente 5 (JP 1-78543A) expone un método de adición de un jabón de metal y producto de saponificación de un copolímero de acetato de vinilo-etileno que tiene una composición de copolímero que tiene un contenido de etileno desde 20 a 75 % en mol y un grado de saponificación de una parte de acetato de vinilo de 50% en mol o más a una resina termoplástica que contiene halógeno.

40

El Documento de Patente 6 (JP 6-287387A) expone un método de adición de una sal metálica de un ácido orgánico y alcohol acetalizado de polivinilo a una resina basada en cloruro.

45

El Documento de Patente 7 (JP 9-3286A) expone un método de adición de alcohol de polivinilo parcialmente saponificado que tiene un grado de saponificación desde 70 a 95 % en mol, que tiene un grado promedio de polimerización desde 300 a 2000, y que tiene un grupo mercapto en una cadena molecular terminal a una resina basada en cloruro.

50

El Documento de Patente 8 (JP 9-31281A) expone un método de adición de un compuesto de zinc, hidrotalcitas, alcohol de polivinilo, y polimetacrilato de metilo a una resina basada en cloruro de vinilo.

El Documento No Patente 1 (Japanese Journal of Polymer Science and Technology Vol. 47, No. 3, 197 (1990)) expone un método de adición de un jabón complejo de estearato de zinc y estearato de calcio y de un alcohol de polivinilo completamente saponificado que tiene un grado de polimerización de 600 o más a un policloruro de vinilo.

55

El Documento No Patente 2 (Japanese Journal of Polymer Science and Technology Vol. 47, No. 6, 509 (1990)) expone un método de adición de un jabón complejo de estearato de zinc y estearato de calcio y de un alcohol de polivinilo parcialmente saponificado que tiene un grado de polimerización de 500 y que tiene un grado de saponificación de 73,6 % en mol a policloruro de vinilo.

60

El Documento No Patente 3 (Japanese Journal of Polymer Science and Technology Vol. 50, No. 2, 65 (1993)) expone un método de adición de un jabón complejo de estearato de zinc y estearato de calcio y de un copolímero de alcohol de vinilo-etileno que tiene un contenido de etileno de 29% en mol o más a policloruro de vinilo.

65

El Documento No Patente 4 (Polymers & Polymer Composites, Vol. 11, 649 (2003)) expone un método de adición de un jabón complejo de estearato de zinc y estearato de calcio, y alcohol de polivinilo que tiene un grado de polimerización de 500 y que tiene un grado de saponificación de 98,5% en mol o un copolímero de alcohol de vinilo-etileno que tiene un contenido de etileno de 29% en mol o más a policloruro de vinilo.

El Documento No Patente 5 (Journal of the Adhesion Society of Japan Vol. 43, No. 2, 43 (2007)) expone un método de adición de un alcohol de polivinilo que tiene un grado de polimerización de 500 y que tiene un grado de saponificación de 88% en mol o alcohol de polivinilo que tiene un grado de polimerización de 1700 y que tiene un grado de saponificación de 78% en mol o más, y polimetacrilato de metilo a policloruro de vinilo.

No obstante, las composiciones de resina de policloruro de vinilo que se describen en los Documentos de Patente del 1 al 8 y en los No Patente del 1 al 5 tienen problemas de no ser suficiente la estabilidad térmica a largo plazo y de ser coloreados.

Documentos de la técnica anterior

Documento de Patente 1: JP 50-92947A
 Documento de Patente 2: JP 54-81359A
 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
 Documento de Patente 8: JP 9-31281A
 Documentos No Patente

Documento No Patente 1: Japanese Journal of Polymer Science and Technology Vol. 47, No. 3, 197 (1990)
 Documento No Patente 2: Japanese Journal of Polymer Science and Technology Vol. 47, No. 6, 509 (1990)
 Documento No Patente 3: Japanese Journal of Polymer Science and Technology Vol. 50, No. 2, 65 (1993)
 Documento No Patente 4: Polymers & Polymer Composites, Vol. 11, 649 (2003)
 Documento No Patente 5: Journal of the Adhesion Society of Japan Vol. 43, No. 2, 43 (2007)

Compendio de la invención

Problemas a resolver por la invención

Un objetivo de la presente invención es proporcionar una composición de resina de policloruro de vinilo que sea buena en estabilidad térmica mientras se esta conformando y con lo que se puede obtener un artículo conformado menos coloreado.

Medios para resolver los problemas

Como resultado de estudios intensivos, los presentes inventores han encontrado que es posible mantener una estabilidad térmica suficiente mientras se está conformado y también es posible hacer artículos conformados menos coloreados mediante la mezcla de una cantidad específica de un polímero basado en alcohol de vinilo que tiene un grado de saponificación desde 30 a 99,9 % en mol, que tiene un grado de polimerización medio en viscosidad de 1000 o menos, y que tiene un grupo carboxilo, un grupo de ácido sulfónico, o una sal del mismo en un terminal a una resina de policloruro de vinilo en el caso de añadir un estabilizador de un compuesto de zinc a la composición de resina de policloruro de vinilo, y así tener completa una primera invención.

Es decir, la primera invención es una composición de una resina de policloruro de vinilo que comprende: desde 0,005 a 5 partes en peso de un polímero basado en alcohol de vinilo que tiene un grado de saponificación desde 30 a 99,9 % en mol, que tiene un grado de polimerización medio en viscosidad de 1000 o menos, y que tiene un grupo carboxilo, un grupo ácido sulfónico, o una sal del mismo en un terminal; y desde 0,01 a 5 partes en peso de un compuesto de zinc, basado en 100 partes en peso de una resina de policloruro de vinilo.

En este momento, se prefiere que el polímero basado en alcohol de vinilo y el compuesto de zinc esté contenidos en el mismo mediante la adición de estos a la resina de policloruro de vinilo.

En cada una de las invenciones, se prefiere que comprenda además desde 0,001 a 10 partes en peso de un lubricante basado en 100 partes en peso de la resina de policloruro de vinilo. En este momento, se prefiere que el lubricante sea un ester de ácido graso de polioliol, y particularmente se prefiere que sea monoestearato de glicerina.

El problema se resuelve también por un método de producir una composición de resina de policloruro de vinilo, que comprende añadir: desde 0,005 a 5 partes en peso de un polímero basado en alcohol de vinilo que tiene un grado de saponificación desde 30 a 99,9% en mol, que tiene un grado de polimerización medio en viscosidad de 1000 o

menos, y que tiene un grupo carboxilo, un grupo de ácido sulfónico, o una sal del mismo en un terminal, y desde 0,01 a 5 partes en peso de un compuesto de zinc, basado en 100 partes en peso de una resina de policloruro de vinilo a la resina de policloruro de vinilo.

- 5 A partir de ahora, un polímero basado en alcohol de vinilo se podrá abreviar como PVA. Un polímero basado en alcohol de vinilo que tiene un grupo carboxilo, un grupo de ácido sulfónico, o una sal del mismo en un terminal se podrá abreviar como PVA modificado con ácido.

Efectos de la invención

- 10 Es posible que la composición de resina de la presente invención logre efectos de excelente estabilidad térmica mientras es conformado y que permita obtener artículos conformados menos coloreados.

Modo de llevar a cabo la invención

- 15 Como material para producir resina de policloruro de vinilo utilizada en la presente invención, así como un monómero de cloruro de vinilo, se utiliza una mezcla que tiene un monómero de cloruro de vinilo como principal componente y un monómero que es copolimerizable con el mismo (50 % en peso o mas del monómero de cloruro de vinilo). El monómero copolimerizado con el monómero de cloruro de vinilo puede incluir ésteres de vinilo, como el acetato de vinilo y el propionato de vinilo, ésteres acrílicos o ésteres metacrílicos, como el acrilato de metilo y el acrilato de etilo, olefinas, como el etileno y propileno, anhídrido maleico, acrilonitrilo, estireno, cloruro de vinilideno.
- 20

- Como método para producir la resina de policloruro de vinilo usando estos monómeros, es posible preferiblemente usar un método de suspensión polimerizando el monómero en la presencia de un iniciador de polimerización. En tal caso, se usa un estabilizador de dispersión que se usa normalmente que es, por ejemplo, un polímero soluble en agua, como un éter de celulosa soluble en agua, como metilcelulosa, hidroxiethylcelulosa, hidroxipropilcelulosa, hidroxipropilmetilcelulosa, alcohol de polivinilo, y gelatina; un emulsionador soluble en aceite, como monolaurato de sorbitán, trioleato de sorbitán, triestearato de glicerina, y un copolímero de bloque de óxido de etileno óxido de propileno; un emulsionador soluble en agua, como monolaurato polioxietileno de sorbitán, oleato de polioxietileno de glicerina, y laurato de sodio. Entre ellos, se usa preferiblemente el alcohol de polivinilo que tiene un grado de saponificación de 65 a 99 % en mol y que tiene un grado de polimerización de 500 a 4000, el cual se añade preferiblemente desde 0,01 a 2,0 partes en peso a 100 partes en peso de cloruro de vinilo. Aunque el estabilizador de dispersión para la polimerización en suspensión se puede usar individualmente, se puede usar un polímero basado en alcohol de polivinilo que tiene un grado de polimerización de 100 a 4000 y que tiene un grado de saponificación de 30 a 99 % en mol, el cual se usa normalmente en polimerización en suspensión un compuesto basado en vinilo, como el cloruro de vinilo, en un medio acuoso, se puede usar y se prefiere que sea desde 0,01 a 2,0 partes en peso a 100 partes en peso de un compuesto basado en vinilo, como el cloruro de vinilo aunque la cantidad del mismo a añadir no está particularmente limitada.
- 25
- 30
- 35

- 40 Como iniciador usado para la polimerización, se puede usar un iniciador de polimerización soluble en aceite o soluble en agua que se ha usado para la polimerización de un monómero de cloruro de vinilo o similares convencionalmente. El iniciador de polimerización soluble en aceite puede incluir, por ejemplo, compuestos de percarbonato, como el peroxidicarbonato de diisopropilo, peroxidicarbonato de di-2-etilhexilo, y peroxidicarbonato de dietoxietilo, compuestos de peréster, como peroxineodecanoato de t-butilo, peroxipivalato de t-butilo, peroxipivalato de t-hexilo, y peroxineodecanoato de α -cumilo; peróxidos, como peróxido sulfonil de acetilciclohexilo, 2,4,4-trimetilpentil-2-peroxifenoxiacetato, peróxido de 3,5,5-trimelilhexanonilo, y peróxido de lauroilo, compuestos azoicos, como azobis-2,4-dimetilvaleronitrilo y azobis(4-2,4-dimetilvaleronitrilo), y similares. El iniciador de polimerización soluble en agua puede incluir, por ejemplo, persulfato de potasio, persulfato de amonio, peróxido de hidrógeno e hidroperóxido de cumeno. Estos iniciadores de polimerización solubles en agua o solubles en aceite se pueden usar solos o en combinación de dos o más tipos.
- 45
- 50

- Tras la polimerización, es posible añadir otros diversos aditivos al sistema de la reacción de polimerización como sea necesario. Los aditivos pueden incluir, por ejemplo, reguladores de polimerización, como aldehídos, hidrocarburos halogenados, y mercaptanos, inhibidores de polimerización, como un compuesto de fenol, un compuesto de azufre, y un compuesto N-óxido. Además, es también posible añadir arbitrariamente un ajustador de pH y un reticulante.
- 55

- Tras la polimerización, la temperatura de polimerización no se limita particularmente y se puede también ajustar a bajas temperaturas de aproximadamente 20°C así como a altas temperaturas por encima de 90°C. También es una de las realizaciones preferidas el usar recipientes de polimerización con un condensador de reflujo para mejorar la eficiencia de eliminación de calor del sistema de reacción de polimerización.
- 60

- Para la polimerización, es posible añadir arbitrariamente aditivos, como antisépticos, mildiucidas, agentes antibloqueo, antiespumantes, agentes antiincrustantes, y antiestáticos, que se usan normalmente para la polimerización según se necesiten.
- 65

El PVA modificado que contiene la composición de resina de policloruro de vinilo de la presente invención es un polímero basado en alcohol de vinilo que tiene un grupo carboxilo, un grupo de ácido sulfónico, o una sal del mismo en un terminal. El PVA modificado puede estar contenido en el mismo mediante, por ejemplo, ser añadido a la resina de policloruro de vinilo después de la polimerización para obtener una resina de policloruro de vinilo. El PVA modificado se puede añadir a la resina de policloruro de vinilo en polvo o mediante disolución en agua o en un disolvente orgánico.

Al igual que se añade el PVA modificado mientras se polimeriza para obtener la resina de policloruro de vinilo, el PVA modificado actúa como un dispersante para la resina de policloruro de vinilo, de este modo que puede afectar a la calidad de la resina de policloruro de vinilo obtenida de este modo, tal como al diámetro promedio de partícula y la absorción del plastificante.

Tal PVA modificado tiene un grado de saponificación de 30 a 99,9 % en mol; preferiblemente de 40 a 98,5 % en mol, y particularmente preferible de 50 a 96 % en mol. En el caso de que el grado de saponificación sea inferior a 30 % en mol, la estabilidad térmica a largo plazo disminuirá y por lo tanto no se prefiere. El grado de saponificación del PVA modificado es un valor que se mide en acuerdo con el documento JIS K6726.

El PVA modificado tiene un grado de polimerización medio en viscosidad (de aquí en adelante, se podrá referir para simplificar como grado de polimerización) de 1000 o menos, preferiblemente 800 o menos, y particularmente preferible 700 o menos. Aunque un límite más bajo del grado de polimerización medio en viscosidad no está particularmente limitado, el grado de polimerización medio en viscosidad es preferiblemente 50 o más y más preferiblemente 100 o más desde la perspectiva de producción del PVA modificado. Cuando el grado de polimerización medio en viscosidad es más de 1000, la estabilidad térmica a largo plazo disminuye mucho y por lo tanto no se prefiere. El grado de polimerización medio en viscosidad del PVA modificado es un valor medido de acuerdo con el documento JIS K6726. Es decir, se puede obtener mediante la siguiente expresión usando la viscosidad limitante $[\eta]$ que se mide en agua a 30°C después de resaponificar el PVA modificado a un grado de saponificación de 99,5 % en mol o más y purificarlo.

$$P = ([\eta] \times 1000/8,29)^{(1/0,62)}$$

En la presente invención, el PVA modificado se puede usar solo o también se puede usar mediante la mezcla de dos o más tipos que tienen diferentes propiedades.

El PVA modificado con ácido usado en la invención requiere tener un grupo carboxilo, un grupo de ácido sulfónico, o una sal del mismo en un terminal. No se ha limitado particularmente un método de producir el PVA modificado con ácido y se pueden usar una variedad de métodos, y puede incluir, por ejemplo, (1) un método de polimerizar un ester de vinilo con un compuesto que tiene un grupo funcional, como alcohol, aldehído, y tiol que tienen cada uno un grupo carboxilo o un grupo de ácido sulfónico, coexistiendo como agente de transferencia de cadena y saponificando un polímero de los así obtenidos o (2) un método de introducir un grupo carboxilo o una sal del mismo, o un grupo de ácido sulfónico o una sal del mismo, en un terminal de un polímero basado en alcohol de polivinilo parcialmente saponificado mediante reacción química (referirse al documento WO91/15518).

Como método de obtener el PVA modificado con ácido más económicamente y eficientemente, se prefiere un método de polimerización de esteres de vinilo, como el acetato de vinilo, en la presencia de un agente de transferencia de cadena que tiene un grupo carboxilo, particularmente tiol que tiene un grupo carboxilo y saponificarlo posteriormente. Ejemplos de dicho tiol pueden incluir tiol que tiene un grupo carboxilo, como el ácido tioglicólico, ácido 2-mercaptopropiónico, ácido tiomálico, ácido 2-mercapto benzoico, ácido 3-mercaptopropiónico, ácido 3-mercaptobenzoico, ácido 4-mercaptobenzoico, y 4-etil carboxifenil tiol. El grupo carboxilo puede ser un ester o también puede ser una sal como una sal de un metal alcalino.

Se prefiere un método de polimerización de esteres de vinilo, como el acetato de vinilo, en la presencia de un agente de transferencia de cadena que tiene un grupo de ácido sulfónico, particularmente tiol que tenga un grupo de ácido sulfónico y saponificarlo posteriormente. Ejemplos de dicho tiol pueden incluir tiol que tiene un grupo de ácido sulfónico, como el ácido 2-mercaptoetanosulfónico, ácido 3-mercaptopropanosulfónico, ácido 2-mercaptoetilbencenosulfónico. El grupo de ácido sulfónico puede ser un ester o también puede ser una sal como una sal de un metal alcalino.

Cuando se introduce el agente de transferencia de cadena que tiene un grupo carboxilo o un grupo de ácido carboxilo en un PVA, el grupo carboxilo o el grupo de ácido sulfónico se convierte a veces en una sal de un metal alcalino, como una sal de sodio, después de sufrir un proceso como el de saponificación, y también puede estar en esa forma.

Estos PVAs modificados se pueden producir mediante la polimerización de un monómero basado en ester de vinilo empleando un proceso conocido convencionalmente, como es la polimerización en masa, polimerización en solución, polimerización en suspensión, polimerización en emulsión, y polimerización en dispersión, y la saponificación del polímero basado en ester de vinilo así obtenido. Desde la perspectiva industrial los procesos de

polimerización preferidos son polimerización en solución, polimerización en emulsión, y polimerización en dispersión. Para la operación de polimerización, cualquier sistema de polimerización se puede emplear entre proceso discontinuo, proceso semicontinuo, y proceso continuo.

- 5 El monómero basado en ester de vinilo que se permite usar en la polimerización puede incluir, por ejemplo, acetato de vinilo, formiato de vinilo, propionato de vinilo, caprilato de vinilo, versatato de vinilo, y entre ellos, el acetato de vinilo se prefiere desde una perspectiva industrial.

10 Tras la polimerización del monómero basado en ester de vinilo, aunque se permite copolimerizar el monómero basado en ester de vinilo con otro monómero siempre que no perjudique el espíritu de la presente invención, se prefiere homopolimerizar el monómero basado en ester de vinilo.

15 Tras la polimerización del monómero basado en ester de vinilo, se permite copolimerizar el monómero basado en ester de vinilo con otro monómero siempre que no perjudique el espíritu de la presente invención. Los monómeros que se pueden usar pueden incluir, por ejemplo, α -olefinas, como propileno, n-buteno, e isobutileno; ácido acrílico y sal del mismo, ésteres de ácido acrílico, 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 sal del mismo; ésteres de ácido metacrílico, como metacrilato de metilo, metacrilato de etilo, metacrilato de n-butilo, metacrilato de i-propilo, metacrilato de n-butilo, metacrilato de t-butilo, metacrilato de 2-etilhexilo, metacrilato de dodecilo, y metacrilato de octadecilo; derivados de acrilamida, como acrilamida, N-metilacrilamida, N-etilacrilamida, N,N-dimetilacrilamida, acrilamida de diacetona, ácido propanosulfónico de acrilamida y sal del los mismos, dimetilamina propil de acrilamida y sal del mismo o sal cuaternaria del mismo, y N-metilolacrilamida y un derivado de la misma; derivados de metacrilamida, como metacrilamida, N-metilo metacrilamida, N-etilo metacrilamida, ácido metacrilamida propanosulfónico y una sal de los mismos, dimetilamina propil de metacrilamida y una de sus sales o una sal cuaternaria del mismo, y N-metilolmetacrilamina y sus derivados; éteres de vinilo, como el metil vinil éter, vinil etil éter, vinil n-propil éter, vinil i-propil éter, vinil n-butil éter, vinil i-butil éter, vinil t-butil éter, vinil dodecil éter, y vinil estearil éter; nitrilos, como acrilonitrilo y metacrilonitrilo; haluros de vinilo, como el cloruro de vinilo y fluoruro de vinilo; haluros de vinilideno, como cloruro de vinilideno y fluoruro de vinilideno; compuesto de alilo, como acetato de alilo y cloruro de alilo; ácidos dicarboxílicos insaturados, como el ácido maleico, ácido itacónico y ácido fumárico, y sales de los mismos o ester de los mismos; compuestos de vinil sililo, como trimetoxisilano; monómeros que contienen un grupo oxialquileo, como (met)acrilato de polioxietileno, (met)acrilato de polioxipropileno, (met)acrilamida de polioxietileno, (met)acrilamida de polioxipropileno, (1-(met)acrilamida-1,1-dimetilpropil)éster de polioxietileno, polioxietil(met)alil éter, polioxipropil(met)alil éter, polioxietilenvinil éter, y polioxipropilenvinil éter y acetato de isopropenilo.

20 En la presente invención, es también posible usar un PVA modificado que tiene un alto contenido de enlace 1,2-glicol que se obtiene mediante la polimerización del monómero basado en ester de vinilo a una condición de temperatura mayor que una polimerización normal. En este caso, se prefiere un contenido de enlace 1,2-glicol de 1,9% en mol o mas, más preferiblemente 2,0% o mas, e incluso más preferiblemente 2,1% o mas.

40 A la reacción de saponificación del polímero basado en ester de vinilo, una reacción de alcoholisis o hidrólisis se puede aplicar usando catalizadores básicos conocidos convencionalmente, como hidróxido de sodio, hidróxido de potasio, y metóxido de sodio, o catalizadores ácidos, como el ácido p-toluenosulfónico. El disolvente usado para la reacción de saponificación puede incluir alcoholes, como el metanol y etanol; ester de los mismos, como el acetato de metilo y el acetato de etilo; cetonas, como la acetona y la metil etil cetona; e hidrocarburos aromáticos, como benceno y tolueno, y se pueden usar solos o en combinación de dos o mas tipos. Entre ellos, se prefiere por comodidad llevar a cabo una reacción de saponificación usando metanol o una disolución de mezcla de metanol y acetato de metilo como disolvente en la presencia de hidróxido sódico como catalizador básico.

50 El PVA modificado contenido en la composición de resina de policloruro de vinilo es desde 0,005 a 5 partes en peso basado en 100 partes en peso de la resina de policloruro de vinilo, y preferiblemente de 0,04 a 3 partes en peso. La estabilidad térmica a largo plazo no es suficiente en el caso de menos de 0,005 partes en peso, y en caso de exceder de 5 partes en peso, la resina de policloruro de vinilo se colorea y no se prefiere.

55 En el caso de añadir el PVA modificado usado en la presente invención cuando se polimeriza para obtener la resina de policloruro de vinilo, la mayoría del PVA modificado se elimina mediante lavado de la resina de policloruro de vinilo después de producir la resina, así el contenido del PVA modificado en la composición de resina de policloruro de vinilo se convierte en menos de 0,005 partes en peso y por la tanto el efecto como ayuda termoestabilizadora no se obtiene.

60 En la presente invención, el PVA modificado puede contener también un ácido que tiene un pKa a 25°C desde 3,5 a 5,5 y/o una sal metálica del mismo. El tipo de ácido no se limita particularmente, y los 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 adipico (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), ácido ciclohexanocarboxílico (pKa de 4,70). Particularmente los ácidos preferidos usados

son ácido acético, ácido propiónico, y ácido láctico. Es también posible usar sales metálicas de los ácidos mencionados. Aunque el tipo de sal metálica no está particularmente limitado, se usa normalmente, una sal de un metal alcalino, como sodio, potasio, magnesio, o calcio.

5 El ácido que tiene pKa desde 3,5 a 5,5 y/o una sal del mismo está contenido preferiblemente a una relación desde 0,05 a 5 partes en peso basado en 100 partes en peso del PVA modificado, más preferiblemente desde 0,1 a 3 partes en peso, e incluso más preferiblemente desde 0,15 a 2 partes en peso. La estabilidad térmica a largo plazo disminuye en el caso de que el ácido y/o la sal metálica del mismo este contenida en menos de 0,05 partes en peso de PVA modificado, y en el caso de exceder de las 5 partes en peso, la resina de policloruro de vinilo se colorea y no se prefiere.

10 El método de contener el ácido y/o una sal metálica del mismo en una cantidad predeterminada no se especifica particularmente y puede incluir, por ejemplo, un método de ajuste del tipo, la cantidad de catalizador alcalino usado para la saponificación cuando se produce el PVA modificado, un método de añadir o eliminar el ácido y/o una sal metálica del mismo después de producir el PVA modificado.

15 El compuesto de zinc usado en la presente invención puede incluir carboxilatos alifáticos de zinc, como el estearato de zinc, laurato de zinc, y oleato de zinc, ácido carboxílico aromático de zinc, como el benzoato de zinc y p-terc-butil benzoato de zinc, sales de zinc de un ácido orgánico, como una sal aminoácida de zinc y una sal de fosfato de zinc, sales inorgánicas de zinc, como óxido de zinc y carbonato de zinc. El compuesto de zinc se añade desde 0,01 a 5 partes en peso basado en 100 partes en peso de la resina de policloruro de vinilo, y preferiblemente desde 0,05 a 3 partes en peso. El efecto de estabilidad térmica suficiente no se obtiene en el caso de añadirse en una cantidad menor de 0,01 partes en peso, y en el caso de exceder de 5 partes en peso, un artículo conformado de la composición de resina de cloruro de vinilo se ennegrece y por tanto no se prefiere. El compuesto de zinc se puede contener mediante su adición a la resina de policloruro de vinilo después de polimerizarlo para obtener una resina de policloruro de vinilo.

20 Junto con la composición de resina de policloruro de vinilo de la presente invención, es posible el uso de estabilizadores, antioxidantes fenólicos, antioxidantes de fósforo, estabilizadores de luz, absorbedores de ultravioleta, agentes anti vaho, antiestáticos, retardantes de llama, lubricantes, modificadores, refuerzos, pigmentos, agentes de soplado, plastificadores que son usados normalmente. A la composición de la resina de policloruro de vinilo de la presente invención, otra resina puede también estar mezclada siempre que no perjudique las propiedades mecánicas.

30 Los lubricantes pueden incluir hidrocarburos, como parafina líquida, parafina natural, micro cera, y cera de polietileno; ácidos grasos, como ácido estearato y ácido láurico; amidas de ácido grasos, como amida esteárica, amida palmítica, metilbisestearoamida, y etilbisestearoamida; ésteres de ácido graso de monoalcohol, como el estearato de butilo; ésteres de ácido graso de poliol, como el aceite de castor hidrogenado, monoestearato de etilenglicol, monoestearato de glicerina, y di-2-etilhexanoato de trietilenglicol; alcoholes, como alcohol cetílico y alcohol estearílico. Entre todos, en el caso de usar un ester de ácido graso de poliol, el efecto de la presente invención se muestra incluso más. En este momento, se prefiere que sea un monoester de ácido graso de poliol y también se prefiere que sea un ester de ácido graso de glicerina. Además, el ácido graso del ester de ácido graso preferiblemente tiene un número de carbonos desde 8 a 22 y se prefiere mas incluso un ester de ácido esteárico. Entre ellos, se prefiere particularmente monoestearato de glicerina. El lubricante se añade preferiblemente desde 45 0,001 a 10 partes en peso basado en 100 partes en peso de resina de policloruro de vinilo, se prefiere aún mas desde 0,05 a 5 partes en peso.

50 Como el estabilizador, se pueden usar conocidos y puede incluir especialmente sales orgánicas de metales, como jabón de metales alcalinotérreos, como jabón de calcio y jabón de bario, jabón de aluminio, y sales metálicas de ácido fosfórico orgánico, sales inorgánicas de metales, como óxidos metálicos, hidróxidos metálicos, carbonatos de metales, y sales metálicas de complejos, como zeolita; sales de oxiácido halogenados, como clorato de bario, perclorato de bario, y perclorato de sodio; y estabilizadores no metálicos, como β -dicetona, poliol, y compuestos epoxi.

55 El plastificante puede incluir, por ejemplo, plastificantes basados en ester, como un ester de un ácido, como ácido ftálico, ácido trimelítico, ácido piromelítico, ácido adípico, ácido sebáico, y ácido azeálico, y un alcohol de alquilo lineal simple o ramificado, o una mezcla de los mismos, 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 de laurilo, alcohol de miristilo, alcohol de palmitilo, y alcohol de estarilo, y un ester de butanodiol y ácido adípico; plastificantes basados en epoxis, como el aceite de soja epoxidizado, aceite de lino epoxidizado, aceite de castor epoxidizado, ácido graso de butilo de aceite de lino epoxidizado, estearato de epoxioctilo, epoxitriglicérido, epoxi-hexahidroftalato de diisodécilo, o una resina producto de reacción de bajo peso molecular de bisfenol A con epiclorohidrina; y plastificantes basados en fosfato, como fosfato de tricresilo, fosfato de trihexilo, fosfato de monobutildixilenil y fosfato de trioctilo.

65

El antioxidante fenólico puede ser cualquiera de los usados normalmente, y puede incluir, por ejemplo, 2,6-dibutiloterciario-p-cresol, 2,6-difenil-4-octadeciloxifenol, estearil(3,5-dibutiloterciario-4-hidroxifenil)-propionato, diestearilo(3,5-dibutiloterciario-4-hidroxibencil)fosfonato, tiodietilen glicol bis[(3,5-dibutiloterciario-4-hidroxifenil)propionato], 1,6-hexametileno bis[(3,5-dibutiloterciario-4-hidroxifenil)propionato], amida del ácido 1,6-hexametileno bis[(3,5-dibutiloterciario-4-hidroxifenil)propionico], 4,4'-tiobis(6-butiloterciario-m-cresol), 2,2'-metilen bis(4-metil-6-butiloterciario fenol), 2,2'-metilen bis(4-etil-6-butiloterciario fenol), éster glicólico del ácido bis[3,3-bis(4-hidroxi-3-butiloterciario fenil)butírico], 2,2'-etiliden bis(4,6-dibutiloterciario fenol), 2,2' etiliden bis(4-butilosecundario-6-butiloterciario fenol), 1,1,3-tris(2-metil-4-hidroxi-5-butiloterciario fenol)butano, bis[2-butiloterciario-4-metil-6-(2-hidroxi-3-butiloterciario-5-metilbencil)fenil]tereftalato, 1,3,5-tris(3,5-dibutiloterciario-4-hidroxibencil)-2,4,6-trimetilbenceno, 1,3,5-tris[(3,5-dibutiloterciario-4-hidroxifenil)propioniloxietil]isocianurato, tetraquis[metilen-3-(3,5-dibutiloterciario-4-hidroxifenil)propionato]metano, 2 butiloterciario-4-metil-6-(2-acriloiloxi-3-butiloterciario-5-metilbencil)fenol, 3,9-bis[1,1-dimetil-2-[(3-butiloterciario-4-hidroxi-5-metilfenil)propioniloxi]etil]-2,4,8,10-tetraoxaspiro[5,5]undecano, y trietilen glicol bis[(3-butiloterciario-4-hidroxi-5-metilfenil)propionato].

El antioxidante fenólico se añade preferiblemente desde 0,01 a 5 partes en peso basado en 100 partes en peso de la resina de policloruro de vinilo, e incluso más preferible desde 0,1 a 3 partes en peso.

El antioxidante de fósforo puede ser cualquiera de los usados normalmente, y puede incluir, por ejemplo, fosfito de trisonilfenilo, tris(2,4-dibutiloterciario fenil)fosfito, tris[2-butiloterciario-4-(3-butiloterciario-4-hidroxi-5-metilfenil)-5-metilfenil]fosfito, fosfito de tridecilo, fosfito de octil difenilo, fosfito de di(decil)monofenil, di(tridecil)pentaeritritol difosfito, diestearil pentaeritritol difosfito, di(nonilfenil)pentaeritritol difosfito, bis(2,4-diterciario butilfenil)pentaeritritol difosfito, bis(2,6-diterciario butil-4-metilfenil)pentaeritritol difosfito, bis(2,4,6-tributiloterciario fenil)pentaeritritol difosfito, tetra(tridecil)isopropilodifenol difosfito, tetra(tridecil)-4,4'-n-butilidenbis(2-butiloterciario-5-metilfenil)difosfito, hexa(tridecil)-1,1,3-tris(2-metil-4-hidroxi-5-butiloterciario fenil)butano trifosfito, tetraquis(2,4-dibutiloterciario fenil)bifenileno difosfito, 9,10-dihidro-9-oxa-10-fosfafenantreno-10-óxido, y 2,2'-metilenbis(4-metil-6-terciario butilfenil)-2-etilhexil fosfito. El antioxidante de fósforo se añade preferiblemente desde 0,001 a 5 partes en peso basado en 100 partes en peso de la resina de policloruro de vinilo, e incluso más preferiblemente desde 0,005 a 3 partes en peso.

El absorbedor de ultravioleta puede incluir, por ejemplo, 2-hidroxibenzofenonas, tal como 2,4-dihidroxibenzofenona, 2-hidroxi-4-metoxibenzofenona, 2-hidroxi-4-octoxibenzofenona, y 5,5'-metilenbis(2-hidroxi-4-metoxibenzofenona); 2-(2-hidroxifenil)benzotriazoles, tal como 2-(2-hidroxi-5-octiloterciario fenil)benzotriazol, 2-(2-hidroxi-3,5-dibutiloterciario fenil)-5-clorobenzotriazol, 2-(2-hidroxi-3-butiloterciario-5-metilfenil)-5-clorobenzotriazol, 2-(2-hidroxi-3,5-dicumilfenil)benzotriazol, 2,2'-metilenbis(4-octiloterciario-6-benzotriazolil)fenol, y un éster de polietilenglicol de 2-(2-hidroxi-3-butiloterciario-5-carboxifenil)benzotriazol; benzoatos, tal como monobenzoato resorcinol de salicilato de fenilo, 2,4-dibutiloterciario fenil-3,5-dibutiloterciario-4-hidroxibenzoato, y hexadecil-3,5-dibutiloterciario-4-hidroxibenzoato; oxanilidas substituidas, tal como 2-etil-2'-etoxioxanilida, y 2-etoxi-4'-dodeciloxanilida; y cianoacrilatos, tal como etil- α -ciano- β , β -difenilacrilato y metil-2-ciano-3-metil-3(p-metoxifenil)acrilato. El absorbedor de ultravioleta se añade preferiblemente desde 0,005 a 10 partes en peso basado en 100 partes en peso del cloruro de vinilo, e incluso más preferiblemente desde 0,01 a 5 partes en peso.

El estabilizador de luz puede incluir, por ejemplo, compuestos de amina impedidos, tal como 2,2,6,6-tetrametil-4-piperidil estearato, 1,2,2,6,6-pentametil-4-piperidil estearato, 2,2,6,6-tetrametil-4-piperidil benzoato, bis(2,2,6,6-tetrametil-4-piperidil)sebacato, bis(1,2,2,6,6-pentametil-4-piperidil)sebacato, tetraquis(2,2,6,6-tetrametil-4-piperidil)butanotetracarboxilato, tetraquis(1,2,2,6,6-pentametil-4-piperidil)butanotetracarboxilato, bis(1,2,2,6,6-pentametil-piperidil)di(tridecil)-1,2,3,4-butanotetracarboxilato, bis(1,2,2,6,6-pentametil-4-hidroxibencil)malonato, un producto de policondensación 1-(2-hidroxietil)-2,2,6,6-tetrametil-4-piperidol/dietil succinato, un producto de policondensación 1,6-bis(2,2,6,6-tetraetil-4-piperidilamino)hexano/dibromoetano, un producto de policondensación 1,6-bis(2,2,6,6-tetrametil-4-piperidilamino)hexano/2,4-dicloro-6-morfolino-s-triazina, un producto de policondensación 1,6-bis(2,2,6,6-tetrametil-4-piperidilamino)hexano/2,4-dicloro-6-octiloterciario amino-s-triazina, 1,5,8,12-tetraquis[2,4-bis(N-butyl-N-(2,2,6,6-tetrametil-4-piperidil)amino)-s-triazina-6-il]-1,5,8,12-tetraazodecano, 1,6,11-tris[2,4-bis(N-butyl-N-(2,2,6,6-tetrametil-4-piperidil)amino)-s-triacino-6-ilamino]undecano, y 1,6,11-tris[2,4-bis(N-butyl-N-(1,2,2,6,6-pentametil-4-piperidil)amino)-s-triazina-6-ilamino]undecano. El estabilizador de luz se añade preferiblemente desde 0,001 a 5 partes en peso basado en 100 partes en peso de la resina de policloruro de vinilo, e incluso más preferiblemente desde 0,05 a 3 partes en peso.

Un método de procesamiento la composición de resina de policloruro de vinilo de la presente invención puede incluir procesamiento de extrusión, procesamiento de calandrado, moldeo por soplado, procesamiento de prensado, moldeo de polvos, moldeo por inyección.

Ejemplos

La presente invención se describe a continuación mediante otros Ejemplos en detalle. En los Ejemplos y Ejemplos Comparativos a continuación, partes y % indican partes en peso y % en peso, respectivamente, a menos que se especifique de otra forma.

Ejemplo 1

(Producción de Resina de Policloruro de Vinilo)

5 El alcohol de polivinilo, que tiene un grado de polimerización de 850 y que tiene un grado de saponificación del 72 %
 en mol, en una cantidad equivalente a 600 ppm con respecto al cloruro de vinilo se disolvió en agua desionizada
 para preparar un estabilizador de la dispersión. El estabilizador de la dispersión así obtenido se cargó en un
 autoclave con revestimiento de vidrio en el cual se aplicó un agente antiincrustaciones, NOXOL WSW (producido por
 CIRS) a fin de tener un contenido sólido de 0,3g/m². Más adelante, se cargaron 0,04 partes de una solución de
 10 tolueno de peroxidicarbonato de diisopropilo al 70% en el autoclave con revestimiento de vidrio, y después de
 eliminar el oxígeno mediante desgasificación hasta de que la presión en el autoclave llegara a 0,0067 MPa, se
 cargaron 30 partes de cloruro de vinilo y se elevó la temperatura del contenido en el autoclave a 57°C mientras se
 agitaba para iniciar la polimerización. La presión en el autoclave cuando se inició la polimerización era de 0,83 MPa.
 Después de siete horas desde el comienzo de la polimerización, la polimerización se termina en el momento que la
 presión en el autoclave es de 0,44 MPa, y se eliminó el cloruro de vinilo sin reaccionar, seguido por el secado de los
 15 productos de reacción de polimerización durante la noche a 65°C, y así se obtuvo la resina de policloruro de vinilo
 (PVC).

(Producción de PVA modificado con ácido)

20 En un recipiente de reacción de 6 l equipado con un agitador, un puerto de entrada de nitrógeno, un puerto de
 entrada de aditivo, y un puerto de adición de iniciador, 2400 partes de acetato de vinilo, 600 partes de metanol, y
 0,45 partes de ácido 3-mercapto propiónico (a partir de ahora, referido como 3-MPA) se cargaron y se aumentó su
 temperatura a 60°C, seguido por la purga del interior del sistema con nitrógeno mediante burbujeo de nitrógeno
 durante 30 minutos. La temperatura dentro del recipiente de reacción se ajustó a 60°C y se añadieron 1,2 partes de
 25 2,2'-azobis(4-metoxi-2,4-dimetilvaleronitrilo) para iniciar la polimerización. Se mantuvo la temperatura de
 polimerización a 60°C durante la polimerización, y 24,0 partes de solución de metanol de 3-MPA al 50% se añadió a
 una velocidad constante durante cuatro horas. Después de cuatro horas se enfrió cuando la conversión de la
 polimerización alcanzó 60 % para finalizar la polimerización. Más adelante, se retiró el acetato de vinilo sin
 reaccionar bajo presión reducida para obtener una solución en metanol de poliacetato de vinilo (PVAc). Una solución
 30 en metanol de NaOH (concentración del 10%) se añadió a una solución de PVAc ajustada a 30% para hacer que la
 relación molar alcalina (número de moles de NaOH/numero de moles de la unidad ester de vinilo en PVAc) se
 convierte en 0,004 para la saponificación. Mediante la operación mencionada, se obtuvo un PVA modificado con
 ácido que tiene un grado de saponificación de 63 % en mol. El contenido de acetato de sodio medido mediante
 isotacoforesis fue 1,5%. El PVA modificado con ácido se disolvió en agua pesada para el análisis de resonancia
 35 magnética nuclear, y se confirmó la presencia de un grupo carboxilo (grupo de carboxilato de sodio) en uno de los
 terminales de las moléculas. El grado de polimerización medio en viscosidad del PVA modificado con ácido fue de
 250 y fue medido de acuerdo con un método ordinario del documento JIS K6726.

(Test de Estabilidad Térmica)

40 A 100 partes en peso de la resina de policloruro de vinilo, se mezclaron una cantidad mostrada en la Tabla 1 de PVA
 modificado con ácido, 2 partes en peso de estearato de zinc, 1 parte en peso de estearato de calcio, y 20 partes en
 peso de ftalato de dioctilo. La composición de resina de policloruro de vinilo se amasó a 170°C durante cinco
 minutos con un rodillo de prueba para fabricar una lámina que tiene un espesor de 0,45 mm. La lámina se cortó en
 45 50 x 70 mm. Los trozos de lámina se introdujeron en un horno, y se midió el periodo de tiempo hasta que
 ennegrecieron completamente a una temperatura de 180°C para hacer un índice de estabilidad térmica.

(Test de Coloración)

50 La lámina obtenida del rodillo de prueba se cortó en 45 x 30 mm, y varios trozos de lámina así obtenidos se
 amontonaron y prensaron a 185°C durante cinco minutos para crear un trozo de prueba que tenga un espesor de 5
 mm, y la coloración se comparó visualmente y se determinó en acuerdo con los estándares siguientes.

A: casi no coloreado

B: amarillento

55 C: amarillo-marrón

Ejemplo 2

60 Con el mismo método que en el Ejemplo 1 excepto que usa ácido mercapto 1-propanosulfónico de sodio como
 agente de transferencia de cadena modificando los pesos del acetato de vinilo y metanol cargado tras la
 polimerización y que modificando la relación molar alcalina de la saponificación, se obtuvo un PVA modificado con
 ácido mostrado en Tabla 1. La estabilidad térmica y la coloración se evaluaron del mismo modo que en el Ejemplo
 1. Los resultados de la evaluación se muestran en Tabla 1.

65

Ejemplos 3, 4

Hay ejemplos de adición de 1 parte en peso de monoestearato de glicerina, como un lubricante basado en 100 partes en peso de la resina de policloruro de vinilo. Se mezcló de la misma forma que en el Ejemplo 1 en una formula mostrada en la Tabla 1, y se evaluó la estabilidad térmica y la coloración. Los resultados de la evaluación se muestran en la Tabla 1.

Ejemplo Comparativo 1

Con el mismo método que en el Ejemplo 1 excepto que no usa el agente de transferencia de cadena, modificando los pesos del acetato de vinilo y metanol cargados tras la polimerización y modificando la relación molar alcalina de la saponificación, se obtuvo un PVA no modificado mostrado en Tabla 1. La estabilidad térmica y la coloración se evaluaron de la misma forma que en el Ejemplo 1. Los resultados de la evaluación se muestran en la Tabla 1. La estabilidad térmica a largo plazo no fue suficiente.

Ejemplos Comparativos 2, 3

Del mismo modo que en el Ejemplo 1 excepto que se modifica la cantidad de el PVA modificado con ácido mezclado en el relativo a la resina de policloruro de vinilo (PVC) como muestra la Tabla 1, se evaluaron la estabilidad térmica y la coloración. Los resultados de la evaluación se muestran en la Tabla 1. Se coloreó de amarillo en el caso donde se mezcló demasiado PVA modificado con ácido, y la estabilidad a largo plazo no fue suficiente en el caso de muy poco.

Ejemplo Comparativo 4

Del mismo modo que en Ejemplo 1 excepto que no se añade el PVA modificado con ácido a la resina de policloruro de vinilo, se evaluaron la estabilidad térmica y la coloración. Los resultados de la evaluación se muestran en la Tabla 1. La estabilidad térmica no fue suficiente.

Ejemplos Comparativos 5, 6

Del mismo modo que en el Ejemplo 1 excepto que se modifica la cantidad de estearato de zinc mezclado en el como se muestra en la Tabla 1, se evaluaron la estabilidad térmica y la coloración. Los resultado de la evaluación se muestran en la Tabla 1. Ninguno de ellos fueron insuficientes en la estabilidad térmica y las láminas eran coloreadas.

Ejemplo Comparativo 7

(Producción de PVA con SH en terminal)

En un recipiente de reacción de 6 l equipado con un agitador, un puerto de entrada de nitrógeno, un puerto de entrada de aditivo, y un puerto de adición de iniciador, se cargaron 2450 g de acetato de vinilo y 1050 g de metanol se cargaron y se aumentó su temperatura a 60°C, seguido por la purga del interior del sistema con nitrógeno mediante burbujeo de nitrógeno durante 30 minutos. Como agente de transferencia de cadena, se preparó una disolución de ácido tioacético disuelto en metanol de 15% de concentración y se purgó con nitrógeno mediante burbujeo con gas nitrógeno. La temperatura dentro del recipiente de reacción se ajustó a 60°C y se añadieron 5,6 g de solución en metanol de ácido tioacético preparado con anticipación, y luego se añadieron 2,0 g de 2,2'-azobis(isobutironitilo) para iniciar la polimerización. La temperatura de polimerización se mantuvo en 60°C durante la polimerización, y se continuó añadiendo la solución de metanol de ácido tioacético al 15% a 14,5 ml/h. Se enfrió después de cuatro horas cuando la conversión de la polimerización alcanza 60% para terminar la polimerización. Después, el acetato de vinilo sin reaccionar se retiró a presión reducida para obtener una solución en metanol de poliacetato de vinilo (PVAc). Una solución en metanol de NaOH (10% de concentración) se añadió a una solución de PVAc ajustada a 30% para hacer convertirse la relación molar alcalina (número de moles de NaOH/numero de moles de la unidad ester de vinilo en PVAc) en 0,004 para saponificación. Mediante la operación mencionada, se obtuvo un PVA con SH en un terminal que tiene un grado de polimerización de 250 y que tiene un grado de saponificación de 63 % en mol. El contenido en acetato de sodio medido mediante isotacoforesis fue de 1,5%. Se disolvió el PVA con SH en un terminal en agua pesada para el análisis de resonancia magnética nuclear, y se confirmó la presencia del grupo SH en un terminal de las moléculas.

La estabilidad térmica y la coloración se evaluaron del mismo modo que en Ejemplo 1 excepto que se usó PVA con SH en un terminal en vez de PVA modificado con ácido usado en el Ejemplo 1. Los resultado de la evaluación se muestran en la Tabla 1.

65

Ejemplos Comparativos 8, 9

5 Son ejemplos de adición de 1 parte en peso de monoestearato de glicerina, como un lubricante, basado en 100 partes en peso de la resina de policloruro de vinilo. Se mezcló de la misma forma que en el Ejemplo 1 en una formula mostrada en la Tabla 1, y se evaluó la estabilidad térmica y la coloración. Los resultados de la evaluación se muestran en Tabla 1.

Ejemplo 5 (no es parte de la invención)

10 (Producción de PVA modificado con alquilo)

15 En un recipiente de reacción de 6 l equipado con un agitador, un puerto de entrada de nitrógeno, un puerto de entrada de aditivo, y un puerto de adición de iniciador, se cargaron 2400 partes de acetato de vinilo, 600 partes de metanol, y 0,99 partes de mercaptano de n-dodecilo (a partir de ahora, referido como n-DDM) y se aumentó su temperatura a 60°C, seguido por la purga del interior del sistema con nitrógeno mediante burbujeo de nitrógeno durante 30 minutos. La temperatura dentro del recipiente de reacción se ajustó a 60°C y se añadieron 1,2 partes de 2,2'-azobis(4-metoxi-2,4-dimetilvaleronitrilo) se añadió para iniciar la polimerización. La temperatura de polimerización se mantuvo en 60°C durante la polimerización, y se añadió a velocidad constante durante cinco horas 20 95,6 partes de una solución de viniloacetato de metanol (acetato de vinilo en una concentración de 80%) que contiene 19 partes de n-DDM. Se enfrió después de cinco horas cuando la conversión de la polimerización alcanza 50% para terminar la polimerización. Después, el acetato de vinilo sin reaccionar se retiró a presión reducida para obtener una solución en metanol de poliacetato de vinilo (PVAc). Una solución en metanol de NaOH (10% de concentración) se añadió a una solución de PVAc ajustada a 30% para hacer convertirse la relación molar alcalina (número de moles de NaOH/numero de moles de la unidad ester de vinilo en PVAc) en 0,008 para saponificación. 25 Mediante la operación mencionada, se obtuvo un PVA modificado con alquilo que tiene un grado de saponificación de 88 % en mol. El contenido en acetato de sodio medido mediante isotacoforesis fue de 1,0%. Se lavó el PVA modificado con alquilo con acetato de metilo que contiene una pequeña cantidad de agua bajo recirculación y se purificó mediante extracción soxhlet con metanol durante 48 horas, y luego se disolvió en agua pesada para el análisis de RMN. Así, el protón del grupo metilo de el grupo n-dodecilo se encontró a $\sigma = 0,85 - 1,10$ ppm y se confirmó que era un PVA modificado con alquilo que tiene un grupo $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{11}-\text{S}$ en un terminal de las moléculas. 30 El grado de polimerización medio en viscosidad del PVA modificado con alquilo fue 250 y fue medido de acuerdo con el documento JIS K6726.

(Test de Estabilidad Térmica)

35 A 100 partes en peso de la resina de policloruro de vinilo obtenida del mismo modo que en el Ejemplo 1, se añadió una solución acuosa de PVA modificado con alquilo usando una solución acuosa de PVA modificado con alquilo de 1% de concentración para hacer la cantidad mostrada en la Tabla 1, y se secó a 50°C durante ocho horas mediante un secador de vacío. A la composición de resina de cloruro de vinilo, se mezclaron 2 partes en peso de estearato de zinc, 1 parte en peso de estearato de calcio, y 20 partes en peso de ftalato de dioctilo. Se amasó la composición de resina de cloruro de vinilo a 175°C durante cinco minutos con un rodillo de prueba para fabricar una lámina que tiene un espesor de 0,45 mm. La lámina se cortó en 50 x 70 mm. Los trozos de lámina se introdujeron en un horno, y se midió el periodo de tiempo hasta que ennegrecieron completamente a una temperatura de 180°C para hacer un índice de estabilidad térmica. 40 45

(Test de Coloración)

50 La lámina obtenida del rodillo de prueba se cortó en 45 x 30 mm, y varios trozos de lámina así obtenidos se amontonaron y prensaron a 185°C durante cinco minutos para crear un trozo de prueba que tenga un espesor de 5 mm, y la coloración se comparó visualmente y se determinó de acuerdo con los estándares siguientes.

A: casi no coloreado

B: amarillento

C: amarillo-marrón

55 Ejemplo 6 (no es parte de la invención)

60 Del mismo método que en el Ejemplo 5 excepto que se cambia el tipo de agente de transferencia de cadena por n-octil mercaptano, modificando los pesos del acetato de vinilo, el metanol, y el agente de transferencia de cadena (n-octil mercaptano) cargado tras la polimerización y modificando la relación molar alcalina de la saponificación, se obtuvo un PVA modificado con alquilo mostrado en la Tabla 2. La estabilidad térmica y la coloración se evaluaron de la misma forma que en el Ejemplo 5. Los resultados de la evaluación se muestran en Tabla 2.

Ejemplo 7 (no es parte de la invención)

65 Con el mismo método que en el Ejemplo 5 excepto que se cambia el tipo de agente de transferencia de cadena por n-hexil mercaptano, modificando los pesos del acetato de vinilo, el metanol, y el agente de transferencia de cadena

(n-hexil mercaptano) cargado tras la polimerización y modificando la relación molar alcalina de la saponificación, se obtuvo un PVA modificado con alquilo mostrado en Tabla 2. La estabilidad térmica y la coloración se evaluaron de la misma forma que en el Ejemplo 5. Los resultados de la evaluación se muestran en Tabla 2.

5 Ejemplos del 8 al 10 (no son parte de la invención)

10 Son ejemplos de adición de 1 parte en peso de monoestearato de glicerina, como un lubricante, basado en 100 partes en peso de la resina de policloruro de vinilo. Se mezcló de la misma forma que en el Ejemplo 5 en una fórmula mostrada en la Tabla 2, y se evaluó la estabilidad térmica y la coloración. Los resultados de la evaluación se muestran en Tabla 2.

Ejemplo Comparativo 10

15 Con el mismo método que en el Ejemplo 5 excepto que se cambia el tipo de agente de transferencia de cadena por t-butil mercaptano, modificando los pesos del acetato de vinilo, el metanol, y el agente de transferencia de cadena (t-butil mercaptano) cargado tras la polimerización y modificando la relación molar alcalina de la saponificación, se obtuvo un PVA modificado con alquilo mostrado en Tabla 2. La estabilidad térmica y la coloración se evaluaron de la misma forma que en el Ejemplo 5. Los resultados de la evaluación se muestran en Tabla 2. La estabilidad térmica a largo plazo no fue suficiente.

20 Ejemplos Comparativos 11,12

25 Del mismo modo que en el Ejemplo 5 excepto que se modifica la cantidad del PVA modificado con alquilo mezclado en el relativo a la resina de policloruro de vinilo (PVC) como muestra la Tabla 2, se evaluaron la estabilidad térmica y la coloración. Los resultados de la evaluación se muestran en la Tabla 2. Se coloreó de amarillo en el caso donde se mezcló demasiado PVA modificado con alquilo, y la estabilidad a largo plazo no fue suficiente en el caso de muy poco.

30 Ejemplo Comparativo 13

Del mismo modo que en el Ejemplo 5 excepto que no se añade el PVA modificado con alquilo a la resina de policloruro de vinilo, se evaluaron la estabilidad térmica y la coloración. Los resultados de la evaluación se muestran en la Tabla 2. La estabilidad térmica no fue suficiente.

35 Ejemplo Comparativo 14, 15

40 Del mismo modo que en el Ejemplo 5 excepto que se modifica la cantidad de estearato de zinc mezclado en el como muestra en la Tabla 2, se evaluaron la estabilidad térmica y la coloración. Los resultados de la evaluación se muestran en la Tabla 2. Ninguno de ellos fueron insuficientes en la estabilidad térmica y las láminas eran coloreadas.

Ejemplo Comparativo 16

(Producción de PVA con SH en un terminal)

45 En un recipiente de reacción de 6 l equipado con un agitador, un puerto de entrada de nitrógeno, un puerto de entrada de aditivo, y un puerto de adición de iniciador, se cargaron 2450 g de acetato de vinilo y 1050 g de metanol y se aumentó su temperatura a 60°C, seguido por la purga del interior del sistema con nitrógeno mediante burbujeo de nitrógeno durante 30 minutos. Como agente de transferencia de cadena, se preparó una disolución de ácido tioacético disuelto en metanol de 15% de concentración y se purgó con nitrógeno mediante burbujeo con gas nitrógeno. La temperatura dentro del recipiente de reacción se ajustó a 60°C y se añadieron 5,6 g de solución metanol de ácido tioacético preparado con anticipación, y luego se añadieron 2,0 g de 2,2'-azobis(isobutironitilo) para iniciar la polimerización. La temperatura de polimerización se mantuvo en 60°C durante la polimerización, y se continuó añadiendo la solución en metanol de ácido tioacético al 15% a 14,5 ml/h. Se enfrió después de cuatro horas cuando la conversión de la polimerización alcanza 60% para terminar la polimerización. Después, el acetato de vinilo sin reaccionar se retiró a presión reducida para obtener una solución en metanol de poliacetato de vinilo (PVAc). Una solución en metanol de NaOH (10% de concentración) se añadió a una solución de PVAc ajustada a 30% para hacer convertirse la relación molar alcalina (número de moles de NaOH/número de moles de la unidad ester de vinilo en PVAc) en 0,008 para saponificación. Mediante la operación mencionada, se obtuvo un PVA con SH en un terminal que tiene un grado de polimerización de 250 y que tiene un grado de saponificación de 88 % en mol. El contenido en acetato de sodio medido mediante isotacoforesis fue de 1,0%. Se disolvió el PVA modificado en agua pesada para el análisis de resonancia magnética nuclear, y se confirmó la presencia de un grupo SH en un terminal de las moléculas.

60

La estabilidad térmica y la coloración se evaluaron similarmente excepto que se usó el PVA con SH en un terminal en vez del PVA modificado con alquilo usado en el Ejemplo 5. Los resultado de la evaluación se muestran en la Tabla 2.

5 Ejemplos Comparativos 17 a 18

10 Son ejemplos de adición de 1 parte en peso de monoestearato de glicerina, como un lubricante basado en 100 partes en peso de la resina de policloruro de vinilo. Se mezcló de la misma forma que en el Ejemplo 5 en una formula mostrada en la Tabla 2, y se evaluó la estabilidad térmica y la coloración. Los resultados de la evaluación se muestran en la Tabla 2.

[TABLA 1]

	PVA modificado con ácido			Condiciones de Evaluación y Resultados				
	Grado de polimerización	Grado de Saponificación (% en mol)	Grupo de modificación del Terminal	PVA (partes/100 partes de PVC)	Compuesto de Zinc (partes/100 partes de PVC)	Monoestearato de Glicerina (partes/100 partes de PVC)	Periodo de tiempo para ennegrecer (min)	Coloración
Ejemplo 1	250	63	Carboxilato de Sodio	1	2	0	140	A
Ejemplo 2	250	62	Sulfonato de Sodio	1	2	0	140	A
Ejemplo 3	250	63	Carboxilato de Sodio	1	2	1	160	A
Ejemplo 4	250	62	Sulfonato de sodio	1	2	1	160	A
Ejemplo Comparativo 1	250	62	Sin modificar	1	2	0	110	B
Ejemplo Comparativo 2	250	63	Carboxilato de Sodio	0,001	2	0	90	B
Ejemplo Comparativo 3	250	63	Carboxilato de Sodio	10	2	0	140	C
Ejemplo Comparativo 4	-	-	-	0	2	0	45	A
Ejemplo Comparativo 5	250	63	Carboxilato de Sodio	1	0,001	0	30	A
Ejemplo Comparativo 6	250	63	Carboxilato de Sodio	1	10	0	40	A
Ejemplo Comparativo 7	250	63	SH	1	2	0	100	C
Ejemplo Comparativo 8	250	62	Sin modificar	1	2	1	120	B
Ejemplo Comparativo 9	250	63	SH	1	2	1	110	B

[Tabla 2]

	PVA modificado con alquilo			Condiciones de Evaluación y Resultados					Coloración
	Grado de polimerización	Grado de Saponificación (% en mol)	Número de Carbonos del Alquilmcaptano	PVA (partes/100 partes de PVC)	Compuesto de Zinc (partes/100 partes de PVC)	Monoestearato de Glicerina (partes/100 partes de PVC)	Periodo de tiempo para ennegrecer (min)		
Ejemplo 5*	250	88	12	1	2	0	190	A	
Ejemplo 6*	250	88	8	1	2	0	180	A	
Ejemplo 7*	250	88	6	1	2	0	150	A	
Ejemplo 8*	250	88	12	1	2	1	200	A	
Ejemplo 9*	250	88	8	1	2	1	190	A	
Ejemplo 10*	250	88	6	1	2	1	170	A	
Ejemplo Comparativo 10	250	88	4	1	2	0	100	A	
Ejemplo Comparativo 11	250	88	12	0,001	2	0	85	B	
Ejemplo Comparativo 12	250	88	12	10	2	0	170	C	
Ejemplo Comparativo 13	-	-	-	0	2	0	60	A	
Ejemplo Comparativo 14	250	88	12	1	0,001	0	80	A	
Ejemplo Comparativo 15	250	88	12	1	10	0	95	A	
Ejemplo Comparativo 16	250	88	SH	1	2	0	90	C	
Ejemplo Comparativo 17	250	88	4	1	2	1	110	A	
Ejemplo Comparativo 18	250	88	SH	1	2	1	100	B	

* No parte de la invención

REIVINDICACIONES

- 5 1. Una composición de una resina de policloruro de vinilo que comprende: desde 0,005 a 5 partes en peso de un polímero basado en alcohol de vinilo que tiene un grado de saponificación desde 30 a 99,9 % en mol, que tiene un grado de polimerización medio en viscosidad de 1000 o menos, y que tiene un grupo carboxilo, un grupo ácido sulfónico, o una sal del mismo en un terminal; y desde 0,01 a 5 partes en peso de un compuesto de zinc, basado en 100 partes de peso de una resina de policloruro de vinilo.
- 10 2. Un método para producir una composición de resina de policloruro de vinilo, que comprende añadir: desde 0,005 a 5 partes en peso de un polímero basado en alcohol de vinilo que tiene un grado de saponificación desde 30 a 99,9% en mol, que tiene un grado de polimerización medio en viscosidad de 1000 o menos, y que tiene un grupo carboxilo, un grupo ácido sulfónico, o una sal del mismo en un terminal; y desde 0,01 a 5 partes en peso de un compuesto de zinc, basado en 100 partes en peso de una resina de policloruro de vinilo a la resina de policloruro de vinilo.
- 15 3. La composición de resina de policloruro de vinilo de acuerdo con la reivindicación 1, que comprende además desde 0,001 a 10 partes en peso de un lubricante basado en 100 partes en peso de la resina de policloruro de vinilo.
- 20 4. La composición de resina de policloruro de vinilo de acuerdo con la reivindicación 3, en donde el lubricante es un ester de ácido graso de poliol.
- 25 5. La composición de resina de policloruro de vinilo de acuerdo con la reivindicación 4, en donde el ester de ácido graso de poliol es monoestearato de glicerina.
- 30 6. El método para producir una composición de resina de policloruro de vinilo de acuerdo con la reivindicación 2, que comprende además añadir desde 0,001 a 10 partes en peso de un lubricante basado en 100 partes en peso de la resina de policloruro de vinilo.