

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 424 870**

51 Int. Cl.:

**C08L 27/06** (2006.01)

**C08L 29/04** (2006.01)

**C08K 5/04** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **18.07.2008** **E 08775212 (7)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **10.07.2013** **EP 2176342**

54 Título: **Poli(alcohol vinílico) como co-estabilizante para PVC**

30 Prioridad:

**19.07.2007 DE 102007033970**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:  
**09.10.2013**

73 Titular/es:

**KURARAY EUROPE GMBH (50.0%)**  
**Phillip-Reis-Strasse 4**  
**65795 Hattersheim, DE y**  
**KURARAY CO., LTD. (50.0%)**

72 Inventor/es:

**MICHEL, SAMUEL;**  
**FUSS, ROBERT W.;**  
**KATO, MASAKI;**  
**NAKAMAE, MASATO, DR. y**  
**TSUBOI, AKIRA**

74 Agente/Representante:

**DE ELZABURU MÁRQUEZ, Alberto**

ES 2 424 870 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

Poli (alcohol vinílico) como co-estabilizante para PVC

### Campo de la invención

5 La presente invención se refiere a mezclas termoplásticas procesables basadas en poli(cloruro de vinilo) (PVC) que se estabilizan con al menos un ion metálico en combinación con poli(alcohol vinílico).

### Fundamento de la invención.

10 Las mezclas termoplásticas procesables basadas en PVC tienen que ser estabilizadas frente al calor y/o la radiación UV con el fin de reducir la descomposición química. Son especialmente útiles para este propósito los iones metálicos, por ejemplo las sales de plomo o de estaño o los compuestos de calcio o de zinc, más ecológicos. Los estabilizantes basados en metal deben tener una buena dispersabilidad dentro de la matriz polimérica sin mostrar aglomeración ni incompatibilidad durante el procesamiento termoplástico de la mezcla de PVC. Además, los estabilizantes no deben migrar a la superficie del material procesado con el fin de evitar lo que se denominan las alteraciones "plate-out" (formación de placa) o "fish eye" (ojo de pez). Por consiguiente, la mayoría de los estabilizantes para PVC contienen una diversidad de componentes como polioles, beta dicetonas, compuestos fenólicos o estabilizantes inorgánicos. Véase, por ejemplo, la patente de EE.UU. nº 5.143.959.

20 Se conoce el uso de poli(alcohol vinílico) (PVA) en mezclas de estabilizantes a base de metal para PVC. Por ejemplo, la patente de EE.UU. nº 5.118.741 describe el uso de PVA parcialmente hidrolizado durante la polimerización de PVC en suspensión en una cantidad de 0,5 partes por cien (phr, por sus siglas en inglés) como máximo, y la estabilización de la mezcla de PVC así obtenida con iones metálicos. No se menciona en esta publicación ningún efecto de co-estabilización del PVA. Además, las cantidades de PVA añadidas son demasiado bajas para que sea de esperar algún efecto co-estabilizante.

El documento DE 272 8 862 describe una mezcla de PVC y sales de Ca/Zn de una  $\beta$ -dicetona con PVA como compuesto de polirol, sin dar ningún detalle del PVA utilizado.

25 La estabilidad térmica de las mezclas de PVC que contienen PVA como co-estabilizante fueron analizadas con más detalle por Ikeda et al. en "Polymers and Polymer Composites", p. 649 a 662, vol. 11 nº 8, 2003. Esta publicación muestra que el PVA no modificado es un co-estabilizante adecuado para las mezclas de PVC estabilizadas con Zn.

Se describe un PVA no modificado de bajo peso molecular como co-estabilizante para PVC estabilizado con Zn/Co en el documento EP 2 135 896 (técnica anterior bajo el Art. 54(1) EPC).

30 Las mezclas estabilizantes que contienen 6PVA conocidas no modificadas para PVC tienen aún deficiencias en cuanto a la estabilidad térmica y/o procesabilidad durante la extrusión de mezclas de PVC.

Por lo tanto, un objeto de la presente invención era proporcionar un poli(alcohol vinílico) modificado que mejore la estabilidad térmica de mezclas de PVC.

35 Sorprendentemente, se encontró que el poli(alcohol vinílico) modificado, tratado especialmente con calor, puede mejorar la estabilidad térmica de mezclas de PVC estabilizadas con iones metálicos y muestra suficiente compatibilidad con la matriz de polímero.

40 Por consiguiente, un aspecto de la invención es una mezcla termoplástica procesable basada en poli(cloruro de vinilo) que contiene un estabilizante que comprende al menos un ion metálico y de 0,1 a 15 partes por 100 partes de poli(cloruro de vinilo) de un poli(alcohol vinílico), mientras que un 0,1 % en peso de solución acuosa del poli(alcohol vinílico) tiene una relación (b)/(a) entre la absorbancia (a) a una longitud de onda de 280 nm y la absorbancia (b) a una longitud de onda de 320 nm de más de 0,25 y la absorbancia (a) es más de 0,1.

45 Preferiblemente, tal poli(alcohol vinílico) se obtiene por tratamiento térmico. Sin vincularse a esta teoría, se supone que durante el tratamiento térmico, se produce la segmentación de los grupos hidroxilo del PVA, lo que tiene por resultado múltiples dobles enlaces conjugados en el esqueleto del polímero y la eliminación de moléculas de agua. La cantidad de dobles enlaces conjugados puede medirse por espectroscopia de UV/VIS por la relación de la absorción a 320 nm (b) a la absorción a 280 nm (a).

La relación de (b)/(a) entre la absorbancia (a) a una longitud de onda de 280 nm (a) y la absorbancia (b) a una longitud de onda de 320 nm está preferiblemente entre 0,25 y 1, más preferible entre 0,4 y 0,75.

50 El PVA usado de acuerdo con la invención tiene una absorbancia (a) a la longitud de onda de 280 nm de más de 0,1; preferentemente esta absorción es más de 0,3 o más de 0,5. La absorbancia (a) puede ser preferiblemente menor que 1,5, más preferiblemente menor que 1,2.

Las mezclas según la invención contienen preferiblemente de 0,1 a 5 partes de poli(alcohol vinílico) por 100 partes de PVC. Preferiblemente de 0,1 a 1 phr, preferiblemente de 0,1 a 0,5 phr.

- El índice de amarilleamiento (Yellowness Index: YI) de una solución acuosa al 1 % en peso del poli(alcohol vinílico) es 80 o inferior, preferiblemente de 60 a 1 y más preferiblemente de 40 a 1. El YI (índice de amarilleamiento) es un valor que indica el grado de color amarillo de un material y se expresa como una cantidad positiva correspondiente al grado hasta el cual el tono se aparta de un color transparente o blanco hacia un color amarillento. Un valor más pequeño de YI significa que el tono es más próximo al transparente o al color blanco. El YI se mide como se describe en los ejemplos.
- El grado de saponificación del poli(alcohol vinílico) es preferiblemente al menos el 60% en moles, más preferiblemente del 65 al 95 % en moles, y lo más preferiblemente del 68 al 90% en moles. Cuando el grado de saponificación del poli(alcohol vinílico) es inferior a 60 % en moles, el polímero de alcohol vinílico tiene una solubilidad en agua más baja y por tanto puede tener unas propiedades inferiores de manejo.
- El grado medio de polimerización del poli(alcohol vinílico) es preferiblemente de 200 a 4000, más preferiblemente de 200 a 1000 y lo más preferiblemente de 200 a 770.
- El PVA usado en la invención puede ser modificado o no modificado.
- El método para producir el poli(alcohol vinílico) no está limitado en particular. En general, se produce usando un método que comprende saponificar un polímero de éster vinílico obtenido por la polimerización de monómeros de éster vinílico. En cuanto al método de polimerización de monómeros de éster vinílico, tales métodos incluyen polimerización en solución, polimerización de bloques, polimerización en suspensión, polimerización en emulsión, etc.
- Los ejemplos de monómeros de éster vinílico incluyen formiato de vinilo, acetato de vinilo, propionato de vinilo, butirato de vinilo, isobutirato de vinilo, pivalato de vinilo, versatato de vinilo, caproato de vinilo, caprilato de vinilo, laurilato de vinilo, palmitato de vinilo, estearato de vinilo, oleato de vinilo, y benzoato de vinilo.
- Entre ellos, el acetato de vinilo es el más preferible. Cuando se usa acetato de vinilo por sí mismo, es también posible obtener un poli(alcohol vinílico) mediante la polimerización de acetato de vinilo para producir poli(acetato de vinilo) y después saponificando el poli(acetato de vinilo).
- Además de los diversos monómeros de éster de vinilo, pueden ser copolimerizados otros monómeros sin apartarse del alcance de la presente invención. La copolimerización de ésteres de vinilo, especialmente acetato de vinilo, con agentes de transferencia de cadena como acetaldehído, propil aldehído, n-butil aldehído, bencil aldehído y aldehído crotonico.
- El poli(alcohol vinílico) así obtenido es entonces opcionalmente tratado térmicamente a una temperatura de 90 a 180 °C, preferiblemente del 95 a 170 °C, y más preferiblemente de 100 a 160 °C. Cuando la temperatura del tratamiento térmico es superior a 180 °C, el polímero de alcohol vinílico puede ser entrecruzado en algunos casos por el tratamiento térmico. El tratamiento térmico se lleva a cabo durante un tiempo de 0,5 a 20 horas, preferiblemente de 1 a 18 horas, y más preferiblemente de 1 a 16 horas.
- El tratamiento térmico puede llevarse a cabo en una atmósfera que contiene oxígeno tal como el aire, o en ausencia de aire (es decir, oxígeno), por ejemplo, bajo una atmósfera protectora de CO<sub>2</sub> o N<sub>2</sub>. En la patente de EE.UU. n° 7.070.731 se describen alcoholes polivinílicos adecuados.
- Antes del tratamiento térmico, el PVA es incoloro (blanco) y cambiará su color a amarillento e incluso a marrón, probablemente debido a dobles enlaces conjugados. Dado que el PVA se utiliza en la matriz de PVC en una cantidad baja, este color no afecta por lo general al color de la mezcla termoplástica.
- El estabilizante de acuerdo con la invención es al menos un ión metálico elegido entre el grupo de bario, zinc, calcio o estaño, especialmente en forma de las correspondientes sales orgánicas o inorgánicas. Preferiblemente se usan "jabones metálicos", es decir, sales de ácidos carbonados que comprenden 1 a 25 átomos de carbono, especialmente estearatos, lauratos, maleatos, oleatos o tereftalatos o sales metálicas de acetil acetonato, mercaptano o β-dicetonas.
- Es especialmente útil una mezcla estabilizante derivada de sales de zinc y de calcio, preferiblemente sales de - dicetonas, acetil acetona o ácidos carboxílicos que comprenden de 1 a 25 átomos de carbono, preferiblemente en una mezcla de 1:1 a 1:4, especialmente 1:2 partes.
- Además, en la industria del PVC, se pueden añadir materiales de relleno comúnmente utilizados, por ejemplo elegidos entre el grupo que consiste en TiO<sub>2</sub>, CaCO<sub>3</sub>, ZrO<sub>2</sub>, caolín, talco, silicatos de K/Al, feldespato, silicato, sulfato de bario, polvo de metal, grafito, sulfato de calcio, partículas de cerámica y vidrio o madera, a la mezcla termoplástica en aproximadamente 5 a 20 partes por cien partes de poli(cloruro de vinilo).
- Es posible la adición de plastificantes comunes conocidos en la industria del procesamiento de PVC como ftalato de dioctilo, ftalato de diisononilo, o sus derivados hidratados, tereftalato de dioctilo, adipatos de alquilo, benzoatos de

alquilo, éster de alquilo epoxidado o aceites vegetales epoxidados como aceite de soja o de linaza epoxidados, cada uno de ellos en 0,1 a 100 partes por 100 partes de PVC.

En el caso de los plastificantes como el aceite de soja epoxidado que también contribuyen a la estabilización térmica del PVC, se puede emplear una concentración más baja y se añadirán en cantidades de aproximadamente 0,01 a 10 phr de PVC.

Otro objeto de la invención es un procedimiento para la fabricación de mezclas termoplásticas procesables basadas en poli(cloruro de vinilo) que comprenden al menos un ion metálico como estabilizante y de 0,1 a 15 partes de un poli(alcohol vinílico) que tiene un grado de polimerización de menos de 700 y un grado de hidrólisis de 75 a 95% en moles por cada 100 partes de poli(cloruro de vinilo) mezclando los componentes a una temperatura de al menos 120 °C, por ejemplo en una extrusora o una amasadora. Preferiblemente, el mezclado puede llevarse a cabo antes o durante un proceso de conformación termoplástica a una temperatura de 180 a 240 °C.

El proceso de conformación termoplástica opcional se lleva a cabo habitualmente con o en una extrusora o calandra, por ejemplo fundiendo en primer lugar los componentes durante el proceso de alimentación a dichas temperaturas y a continuación conformando la mezcla a presión elevada.

El PVA puede ser añadido al PVC en forma de polvo o en forma de solución. Esta solución de PVA se puede preparar con agua o con cualquier disolvente orgánico adecuado (por ejemplo metanol) o cualquier mezcla de dichos disolventes. Las sales metálicas pueden ser añadidas como mezcla seca o también en forma de solución. Alternativamente, todos los aditivos pueden ser añadidos solos o juntos (como "formulación en paquete") al PVC como mezcla seca, por ejemplo en una extrusora, un molino en seco o una amasadora. El uso de dicho PVA como coestabilizante en mezclas termoplásticas procesables basadas en PVC que contiene al menos un ion metálico como estabilizante es un objeto más de la presente invención.

Dependiendo del uso que se pretenda dar a la mezcla termoplástica, pueden usarse diferentes iones metálicos en distintas concentraciones. Típicamente, las mezclas de PVC para botellas, tubos o perfiles pueden contener de 0,3 a 3 phr de iones estaño. Para mezclas de PVC flexibles como plastisoles se usan iones de Ba y Zn en una cantidad total de 1 a 3 phr. Las mezclas de Ca/Zn en una cantidad total de 2 a 3,5 phr se utilizan para revestimientos de suelos. Tales mezclas y las cantidades de iones metálicos se conocen en la industria del PVC. En los casos en los que se emplean aceites vegetales epoxidados puede ser posible incluso reducir la cantidad de PVA y iones metálicos de acuerdo con la invención sin comprometer la estabilización térmica.

Las mezclas termoplásticas procesables de acuerdo con la invención son especialmente útiles para la producción de perfiles para ventanas o para puertas, películas, recubrimientos, láminas, tubos, cables, suelos, botellas o revestimientos para el suelos.

### Ejemplos.

Se prepararon muestras que comprenden los componentes de acuerdo con la tabla 1 mediante las siguientes etapas:

- Se disolvió en agua 1% de PVA.
- Se añadió PVC a la solución, y luego se secó a 50 °C durante 8 horas
- A la mezcla PVC/PVA, se añadieron DOP, Zn-st y Ca-st y se mezclaron en seco
- Se molieron 60 g de la mezcla resultante utilizando un rodillo abierto a 160 °C durante 5 min.

Las mezclas obtenidas se prensaron formando láminas de 50 x 70 mm con un espesor de aproximadamente 0,45 mm. Las láminas se calentaron a continuación a 180 °C en un horno y se midió a temperatura ambiente la blancura de las láminas calentadas utilizando un colorímetro. Los valores de blancura muestran el efecto de co-estabilización del poli(alcohol vinílico) utilizado.

Valores de blancura.

Se usó un colorímetro diferencial (Modelo SM-T-H1 colour computer, Suga Shikenki Co., Ltd) con software SC-T (P), SM-T (P), versión 8.00, montando una ventana portamuestras de 30 mm de diámetro para medir los valores de la blancura.

Absorbancia

Se preparó una solución acuosa al 0,1 % en peso de un polímero de alcohol vinílico como porción de ensayo. Con respecto a esta porción de ensayo, se midió la absorbancia a las longitudes de onda de 280 nm y 320 nm siendo 1 cm la longitud del recorrido óptico. Se utilizó para la medida un espectrofotómetro UV (fabricado por Shimadzu Corporation; UV2100).

## Ejemplo 1

## Producción de polímero de alcohol vinílico

Se describe a continuación un ejemplo de producción de un polímero de alcohol vinílico. En primer lugar, se cargaron 2.400 g de acetato de vinilo, 600 g de metanol, y 32,5 g de acetaldehído en un recipiente reactor. A continuación, la atmósfera del interior del recipiente reactor fue reemplazada con nitrógeno burbujeando gas nitrógeno. Después de ello se elevó la temperatura del recipiente reactor. Cuando su temperatura interior alcanzó 60 °C, se añadió 1,0 g de 2,2'-azobisisobutironitrilo al recipiente reactor y de esta forma se inició la polimerización. Durante la polimerización, la temperatura de la misma se mantuvo en 60 °C. El recipiente se enfrió para detener la polimerización 4 horas después del inicio de la misma. En ese momento, la conversión era del 50 %. A continuación, aunque el metanol se añadió a intervalos, los monómeros de acetato de vinilo sin reaccionar fueron eliminados de la solución de reacción a presión reducida a 30 °C para obtener una solución en metanol de poli(acetato de vinilo) (con una concentración de 50%).

A una parte muestreada de la solución en metanol de poli(acetato de vinilo) se añadió una solución en metanol de hidróxido de sodio cuya concentración era 10%, de forma que se alcanzó una relación molar de álcali (la relación en moles de compuesto alcalino a la unidad de acetato de vinilo en el poli(acetato de vinilo)) de 0,5. Esta se dejó a 60 °C durante cinco horas para permitir que tuviese lugar la saponificación. Después de la finalización de la saponificación, se llevó a cabo la extracción en Soxhlet utilizando metanol durante tres días y después se llevó a cabo el secado bajo presión reducida a 60 °C durante tres días. Así pues, se obtuvo poli(alcohol vinílico) purificado. El grado medio de polimerización del poli(alcohol vinílico) se midió de acuerdo con JIS K6726 y fue 750.

A la solución en metanol anteriormente mencionada de poli(acetato de vinilo) cuya concentración era 50%, se añadieron agua, metanol, acetato de metilo, y una solución en metanol de hidróxido de sodio cuya concentración era 10% de forma que las cantidades de poli(acetato de vinilo), agua, y acetato de metilo fueron 40%, 1%, y 20%, respectivamente, y la relación molar de álcali era 0,018. Así, el poli(acetato de vinilo) se saponificó. El gel de poli(alcohol vinílico) generado se molió y se lavó minuciosamente con metanol y se secó en un secador de aire caliente para dar una resina de poli(alcohol vinílico). Después se midió su grado de saponificación de acuerdo con JIS K6726. El grado de saponificación era 72% en moles. Este poli(alcohol vinílico) fue tratado térmicamente a 110 °C durante 4 horas en aire. En consecuencia, se obtuvo un polímero de alcohol vinílico.

## Ejemplo 2

## Producción de polímero de alcohol vinílico.

Se produjeron polímeros de alcohol vinílico (Ej. 2) de la misma manera que en el Ejemplo de Producción 1 excepto que el poli(alcohol vinílico) obtenido fue tratado térmicamente a 130 °C durante 6 horas en aire.

## Ejemplo Comparativo 1.

## Producción de polímero de alcohol vinílico.

Se produjeron polímeros de alcohol vinílico (Ej. Com.1) de la misma manera que en el Ejemplo de Producción 1, excepto que no se utilizó acetaldehído en la polimerización del acetato de vinilo. Las cantidades de acetato de vinilo y metanol se cambiaron en consecuencia para ajustar el grado de polimerización en 750.

## Ejemplo Comparativo 2.

## Producción de polímero de alcohol vinílico.

Se produjeron polímeros de alcohol vinílico (Ej. Com. 2) de la misma manera que en el Ejemplo de Producción 1, excepto que el poli(alcohol vinílico) obtenido no fue tratado térmicamente.

## Resultado.

Como se puede observar de la tabla 2 el poli(alcohol vinílico) modificado de acuerdo con la invención tiene un mejor efecto estabilizante en comparación con el poli(alcohol vinílico) conocido de la técnica anterior.

Tabla 1

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

# ES 2 424 870 T3

Tabla 2

| Ejemplo   | a     | b    | b/a   | YI   | DP  | DH | Tiempo de calentamiento [min] y nivel de blancura [%] |       |       |      |      |      |     |
|-----------|-------|------|-------|------|-----|----|-------------------------------------------------------|-------|-------|------|------|------|-----|
|           |       |      |       |      |     |    | 0                                                     | 60    | 90    | 105  | 120  | 135  | 150 |
| Ej. 1     | 0,63  | 0,19 | 0,30  | 7,4  | 750 | 72 | 92, 6                                                 | 86,2  | 84,1  | 81,4 | 76,1 | 64,7 | 0   |
| Ej. 2     | 0,60  | 0,39 | 0, 65 | 87,5 | 750 | 72 | 90,2                                                  | 70, 6 | 63, 9 | 57,7 | 20,3 | 0    |     |
| Ej Comp 1 | 0,034 | 0,14 | 0,41  | 3,5  | 750 | 72 | 92                                                    | 83,1  | 66,2  | 20,8 | 0    |      |     |
| Ej Comp 2 | 0, 60 | 0,13 | 0,22  | 3,7  | 750 | 72 | 92,2                                                  | 86,1  | 81,3  | 55,7 | 0    |      |     |

# REIVINDICACIONES

1. Mezcla termoplástica procesable basada en poli(cloruro de vinilo) que contiene un estabilizante que comprende al menos un ion metálico y de 0,1 a 15 partes por 100 partes de poli(cloruro de vinilo), de un poli(alcohol vinílico), caracterizada porque una solución acuosa al 0,1 % en peso del poli(alcohol vinílico) tiene una relación (b)/(a) entre la absorbancia (a) a una longitud de onda de 280 nm y la absorbancia (b) a una longitud de onda de 320 nm de más de 0,25 y la absorbancia (a) es más de 0,1.
2. Mezcla termoplástica procesable según la reivindicación 1ª, caracterizada porque el poli(alcohol vinílico) tiene un grado de polimerización de 200 a 4000.
3. Mezcla termoplástica procesable según la reivindicación 1ª o 2ª, caracterizada porque el poli(alcohol vinílico) tiene un grado de hidrólisis de al menos 60 % en moles.
4. Mezcla termoplástica procesable según la reivindicación 1ª o 2ª, caracterizada porque una solución acuosa al 1 % en peso del poli(alcohol vinílico) tiene un índice de amarilleamiento (YI) de 80 o inferior.
5. Mezcla termoplástica procesable según una de las reivindicaciones 1ª a 4ª, caracterizada porque como estabilizante se utiliza al menos un ion metálico elegido entre el grupo de bario, zinc, calcio o estaño.
6. Mezcla termoplástica procesable según una de las reivindicaciones 1ª a 5ª, caracterizada porque como estabilizante se utiliza una mezcla de sales de zinc y calcio de un ácido carboxílico que comprende de 1 a 25 átomos de carbono, acetil acetona o β-dicetona.
7. Mezcla termoplástica procesable según una de las reivindicaciones 1ª a 6ª, caracterizada porque la mezcla contiene de 5 a 20 partes por 100 partes de poli(cloruro de vinilo), de un material de carga elegido entre el grupo que consiste en TiO<sub>2</sub>, CaCO<sub>3</sub>, ZrO<sub>2</sub>, caolín, talco, silicatos de K/Al, feldespato, silicato, sulfato de bario, polvo metálico, grafito, sulfato de calcio, partículas de cerámica y vidrio o madera.
8. El uso de la mezcla termoplástica procesable según cualquiera de las reivindicaciones 1ª a 7ª para la producción de perfiles para ventanas o puertas, películas, recubrimientos, fundas, tubos, botellas, o revestimientos para el suelo.