

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 549 631**

51 Int. Cl.:

C08L 27/06 (2006.01)

C08L 29/04 (2006.01)

C08K 5/053 (2006.01)

C08K 3/18 (2006.01)

C08K 5/098 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **22.09.2011** **E 11872763 (5)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **29.07.2015** **EP 2636702**

54 Título: **Composición de resina halogenada, proceso para su producción y artículo moldeado obtenido a partir de la misma**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
30.10.2015

73 Titular/es:
KURARAY CO., LTD. (100.0%)
1621, Sakazu
Kurashiki-shi, Okayama 710-0801, JP

72 Inventor/es:
KUSUDOU, TAKESHI;
TSUBOI, AKIRA;
NAKAMAE, MASATO;
KUMAKI, YOUSUKE y
MAKI, HIDEKI

74 Agente/Representante:
AZNÁREZ URBIETA, Pablo

ES 2 549 631 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 halogenada, proceso para su producción y artículo moldeado obtenido a partir de la misma.

CAMPO TÉCNICO

- 5 La presente invención se refiere a una composición de resina halogenada utilizada adecuadamente en aplicaciones comunes como alimentos, aplicaciones médicas y necesidades cotidianas, a un proceso para producirla y a un artículo moldeado obtenido a partir de la misma. En particular, la presente invención se refiere a una composición de resina halogenada térmicamente estable que puede proporcionar un artículo moldeado con menos coloración, a un proceso para producirla y a un artículo moldeado obtenido a partir de la misma.

ESTADO DE LA TÉCNICA

- 10 Una resina halogenada representada por una resina de cloruro de polivinilo se mezcla con un estabilizador basado en Ca-Zn o Ba-Zn antes de moldearla, y estos artículos moldeados son muy utilizados para uso general y también para aplicaciones alimentarias y médicas.

- 15 Sin embargo, dado que estos estabilizadores pueden inhibir de forma insuficiente el deterioro térmico de una resina halogenada, tienen desventajas, tales como la coloración de un artículo moldeado inmediatamente después del moldeo y una estabilidad térmica insuficiente durante el moldeo. Por ello, como medios para eliminar estos inconvenientes se han propuesto composiciones de resina halogenadas que contienen un antioxidante y/o un compuesto que contiene hidroxilo.

La Patente de Referencia nº 1 (JP 50-92947A) describe un método que consiste en añadir jabón de calcio, jabón de zinc, un poliol o un derivado del mismo y una sal de calcio inorgánica neutra a una resina clorada.

- 20 La Patente de Referencia nº 2 (JP 54-81359A) describe un método que consiste en añadir un polímero soluble en agua a un polímero clorado.

La Patente de Referencia nº 3 (JP57-147552A) describe un método que consiste en añadir un producto de condensación de dipentaeritritol con un ácido dicarboxílico, un compuesto de zinc e hidrotalcita a una resina clorada.

- 25 La Patente de Referencia nº 4 (JP 60-238345A) describe un método que consiste en añadir un producto saponificado de un copolímero de etileno-acetato de vinilo con un contenido en unidades etileno del 20 al 50% y un grado de saponificación de una unidad de acetato de vinilo del 96% o más, y un compuesto basado en hidrotalcita a una resina termoplástica tal como un cloruro de polivinilo.

- 30 La Patente de Referencia nº 5 (JP 1-178543A) describe un método que consiste en añadir jabón metálico y un producto saponificado de un copolímero de etileno-acetato de vinilo con una composición de copolímero con un contenido en etileno del 20 al 75 mol% y un grado de saponificación de una unidad de acetato de vinilo del 50 mol% o más, a una resina termoplástica halogenada.

La Patente de Referencia nº 6 (JP 6-287387A) describe un método que consiste en añadir una sal metálica de un ácido orgánico y alcohol polivinílico acetilado a una resina basada en cloruro de vinilo.

- 35 La Patente de Referencia nº 7 (JP 9-3286A) describe un método que consiste en añadir un alcohol polivinílico parcialmente saponificado con un grado de saponificación del 70 al 95 mol%, un grado de polimerización media de 300 a 2.000 y un grupo terminal mercapto, a una resina basada en cloruro de vinilo.

La Patente de Referencia nº 8 (JP 9-31281A) describe un método que consiste en añadir un compuesto de zinc, hidrotalcitas, alcohol polivinílico y metacrilato de polimetilo a una resina basada en cloruro de vinilo.

- 40 La Patente de Referencia nº 9 (E.P 2348070 A1) describe un método que consiste añadir un alcohol polivinílico con un grado de polimerización de 100 a 3.000, estearato de zinc y monoestearato de glicerina a una resina basada en cloruro de vinilo.

- 45 El Documento no de patente de Referencia nº 1 (Japanese Journal of Polymer Science and Technology, vol. 47, nº 3, p. 197 (1990)) da a conocer un método que consiste en añadir jabón de complejo de estearato de zinc-estearato de calcio y alcohol polivinílico completamente saponificado con un grado de polimerización de 600 o más a cloruro de polivinilo.

El Documento no de patente de Referencia nº 2 (Japanese Journal of Polymer Science and Technology, vol. 47, nº 6, p. 509 (1990)) da a conocer un método que consiste en añadir jabón de complejo de estearato de zinc-estearato de calcio y alcohol polivinílico parcialmente saponificado con un grado de polimerización de 500 y un grado de saponificación del 73,6 mol% a cloruro de polivinilo.

- 50 El Documento no de patente de Referencia nº 3 (Japanese Journal of Polymer Science and Technology, vol. 50, nº 2, p. 65 (1993)) da a conocer un método que consiste en añadir jabón de complejo de estearato de zinc-estearato de

calcio y un copolímero de etileno-alcohol vinílico con un contenido en etileno del 29 mol% o más a cloruro de polivinilo.

El Documento no de patente de Referencia nº 4 (Polymers & Polymer Composites, vol. 11, p. 649 (2003)) da a conocer un método que consiste en añadir jabón de complejo de estearato de zinc-estearato de calcio y alcohol polivinílico con un grado de polimerización de 500 y con un grado de saponificación del 98,5 mol% o un copolímero de etileno-alcohol vinílico con un contenido en etileno del 29 mol% o más a cloruro de polivinilo.

El Documento no de patente de Referencia nº 5 (Journal of the Adhesion Society of Japan, vol. 43, nº 2, p. 43 (2007)) da a conocer un método que consiste en añadir un alcohol polivinílico con un grado de polimerización de 500 y con un grado de saponificación del 88 mol%, o un alcohol polivinílico con un grado de polimerización de 1700 y con un grado de saponificación del 78 mol% o más, y metacrilato de polimetilo, a cloruro de polivinilo.

Las composiciones de resina halogenadas descritas en las Patentes de Referencia nº 1 a 8 y en los El Documento no de patente de Referencia nº 1 a 5 tienen los problemas indicados a continuación.

Específicamente, cuando se añade un poliol de bajo peso molecular, el poliol de bajo peso molecular sale a la superficie durante el moldeo, lo que tiende a provocar problemas, como la adhesión de un material amasado a la superficie de un husillo dentro de una extrusora o similar durante el amasado. Además, los artículos moldeados tienden a presentar problemas tales como la volatilización del poliol, la aparición de un bloqueo, la reducción de la transparencia y la reducción de la adhesividad y la adherencia.

Cuando se añade un poliol de alto peso molecular, la dispersabilidad del poliol de alto peso molecular en una composición de resina halogenada es insuficiente, lo que conduce a una estabilidad térmica insuficiente, en particular en caso de moldeo a temperaturas relativamente bajas.

REFERENCIAS DEL ESTADO ANTERIOR DE LA TÉCNICA

Referencias de Patentes

Patente de Referencia nº 1: JP 50-92947A.

Patente de Referencia nº 2: JP 54-81359A.

Patente de Referencia nº 3: JP 57-147552A.

Patente de Referencia nº 4: JP 60-238345A.

Patente de Referencia nº 5: JP 1-178543A.

Patente de Referencia nº 6: JP 6-287387A.

Patente de Referencia nº 7: JP 9-3286A.

Patente de Referencia nº 8: JP 9-31281A.

Patente de Referencia nº 9: EP 2348070 A1

Documentos no de patente de Referencia

El Documento no de patente de Referencia nº 1: Japanese Journal of Polymer Science and Technology, vol. 47, nº 3, p. 197 (1990).

El Documento no de patente de Referencia nº 2: Japanese Journal of Polymer Science and Technology, vol. 47, nº 6, p. 509 (1990).

El Documento no de patente de Referencia nº 3: Japanese Journal of Polymer Science and Technology, vol. 50, nº 2, p. 65 (1993).

El Documento no de patente de Referencia nº 4: Polymers & Polymer Composites, vol. 11, p. 649 (2003).

El Documento no de patente de Referencia nº 5: Journal of the Adhesion Society of Japan, vol. 43, nº 2, p. 43 (2007).

SUMARIO DE LA INVENCION

PROBLEMA A RESOLVER MEDIANTE LA INVENCION

Un objetivo de la presente invención es proporcionar una composición de resina halogenada que sea térmicamente estable durante el moldeo y que pueda proporcionar un artículo moldeado con coloración reducida, un proceso para producirla y un artículo moldeado obtenido a partir de la misma.

MEDIOS PARA RESOLVER EL PROBLEMA

Como resultado de una intensa investigación, hemos descubierto que una composición de resina halogenada obtenida mediante la adición de un alcohol polivinílico particular, un poliol particular y un compuesto de zinc, en cantidades determinadas, a una resina halogenada, tiene una estabilidad térmica satisfactoria incluso cuando se moldea a una temperatura baja y el moldeo de la composición de resina halogenada produce un artículo moldeado con coloración reducida. Después de continuar la investigación en base a estos descubrimientos, hemos llegado a la presente invención.

Los problemas arriba indicados se pueden resolver mediante una composición de resina halogenada que comprende 100 partes en peso de una resina halogenada; de 0,01 a 2,5 partes en peso de un alcohol polivinílico con un grado de saponificación del 60 al 99,9 mol% y un grado de polimerización de viscosidad media de 100 a 1.000; de 0,01 a 2,5 partes en peso de un poliol con un peso molecular de 2.000 o menos y un contenido en hidroxilo del 10% en peso o más; y de 0,01 a 5 partes en peso de un compuesto de zinc.

Preferentemente, la relación en peso entre el alcohol polivinílico y el poliol cumple la siguiente condición: (peso del alcohol polivinílico) / (peso del poliol) = 30/70 a 90/10.

Preferentemente, el grado de polimerización de viscosidad media del alcohol polivinílico es de 100 a 450.

Preferentemente, la composición de resina halogenada contiene el alcohol polivinílico, el poliol y el compuesto de zinc mediante la adición de los mismos a la resina halogenada.

Los problemas arriba indicados también se pueden resolver proporcionando un proceso para producir una composición de resina halogenada, que consiste en la adición de 0,01 a 2,5 partes en peso de un alcohol polivinílico con un grado de saponificación del 60 al 99,9 mol% y un grado de polimerización de viscosidad media de 100 a 1.000; de 0,01 a 2,5 partes en peso de un poliol con un peso molecular de 2.000 o menos y un contenido en hidroxilo del 10% en peso o más; y de 0,01 a 5 partes en peso de un compuesto de zinc, a 100 partes en peso de una resina halogenada.

Los problemas arriba indicados también se pueden resolver mediante un artículo moldeado producido con la composición de resina halogenada.

VENTAJAS DE LA INVENCION

La composición de resina halogenada de la presente invención presenta suficiente estabilidad térmica incluso cuando se moldea a temperatura baja, reduciéndose también el material pegajoso, por ejemplo sobre el interior de una extrusora, durante el moldeo. Además, los artículos moldeados producidos mediante el moldeo de la composición de resina halogenada tienen menor coloración.

FORMA DE REALIZACION DE LA INVENCION

A continuación se describe una composición de resina halogenada de acuerdo con la presente invención, un proceso para producirla y un artículo moldeado obtenido a partir de la misma.

Resina halogenada

Los ejemplos de resinas halogenadas utilizadas en la presente invención incluyen resinas cloradas tales como cloruro de polivinilo, cloruro de polivinilideno, cloruros de polivinilo clorados, poliolefinas cloradas y copolímeros de cloruro de vinilo-acetato de vinilo; así como resinas bromadas tales como poliolefinas bromadas. Estas resinas se pueden utilizar individualmente o en una combinación de dos o más, dependiendo de la aplicación del artículo moldeado, aunque, dependiendo de la disponibilidad, las propiedades físicas, etc., es preferible una resina clorada, de forma especialmente preferente cloruro de polivinilo o cloruro de polivinilideno, y de forma particularmente preferente cloruro de polivinilo.

Un monómero inicial para la producción del cloruro de polivinilo puede ser un monómero de cloruro de vinilo, solo o como una mezcla de un 50% o más de monómero de cloruro de vinilo y otro monómero copolimerizable con éste. Ejemplos de otros monómeros copolimerizables con cloruro de vinilo incluyen ésteres vinílicos tales como acetato de vinilo y propionato de vinilo; ésteres (met)acrílicos tales como acrilato de metilo y acrilato de etilo; olefinas tales como etileno y propileno; anhídrido maleico; acrilonitrilo; estireno; cloruro de vinilideno.

Un método adecuado para producir cloruro de polivinilo utilizando estos monómeros puede ser, pero no de forma limitativa, la polimerización en suspensión de los monómeros en presencia de un iniciador de polimerización. En este método se puede utilizar adecuadamente un estabilizador de dispersión, incluyendo un polímero soluble en agua tal como un éter de celulosa soluble en agua, incluyendo metilcelulosa, hidroxietilcelulosa, hidroxipropilcelulosa e hidroxipropilmetilcelulosa, un alcohol polivinílico y gelatina; un emulsionante soluble en aceite tal como monolaurato de sorbitano, trioleato de sorbitano, triestearato de glicerina y un copolímero en bloque de óxido de etileno-óxido de propileno, un emulsionante soluble en agua tal como monolaurato de polioxietileno- sorbitano, oleato de polioxietileno-glicerina y laurato de sodio. Entre éstos se puede utilizar preferentemente un alcohol polivinílico.

Un iniciador de polimerización puede ser un iniciador de polimerización soluble en aceite o soluble en agua utilizado convencionalmente para la polimerización de monómeros de cloruro de vinilo. Ejemplos de iniciadores de polimerización solubles en aceite incluyen compuestos de percarbonato tales como peroxidicarbonato de diisopropilo, peroxidicarbonato de di-2-etilhexilo y peroxidicarbonato dietoxietilo; compuestos peréster tales como peroxineodecanoato de t-butilo, peroxipivalato de t-butilo, peroxipivalato de t-hexilo y peroxineodecanoato de α -cumilo; peróxidos como peróxido de acetil-ciclohexil-sulfonilo, 2,4,4-trimetilpentil-2-peroxifenoxiacetato, peróxido de 3,5,5-trimetilhexanoilo y peróxido de lauroilo; azocompuestos tales como azobis(2,4-dimetilvaleronitrilo) y azobis(4-metoxi-2,4-dimetilvaleronitrilo). Ejemplos de iniciadores de polimerización solubles en agua incluyen persulfato de potasio, persulfato de amonio, persulfato de hidrógeno, hidroperóxido de cumeno. Estos iniciadores de polimerización solubles en aceite o en agua se pueden utilizar individualmente o en una combinación de dos o más.

En la polimerización se pueden añadir otros diversos aditivos a un sistema de reacción de polimerización en la medida necesaria. Ejemplos de estos aditivos incluyen reguladores de polimerización tales como aldehídos, halohidrocarburos y mercaptanos; inhibidores de polimerización tales como compuestos fenólicos, compuestos de azufre y compuestos de N-óxido; un regulador de pH; un reticulante; un agente antiséptico; un fungicida; un agente antibloqueo; un antiespumante; un agente antiincrustante; y un agente antiestático.

En la polimerización, la temperatura de polimerización se puede regular, de forma no limitativa, a una temperatura baja de aproximadamente 20°C y a una temperatura alta de más de 90°C. En una realización preferente se utiliza un recipiente de polimerización equipado con un condensador de reflujo para mejorar la eficiencia de disipación del calor del sistema de reacción de polimerización.

Alcohol polivinílico

Se incluye adecuadamente un alcohol polivinílico (en adelante denominado a veces simplemente como "APV") en la composición de resina halogenada de la presente invención añadiéndolo a la resina halogenada obtenida después de polimerizar un monómero para preparar la resina halogenada. El APV se puede añadir en forma de polvo o en forma de solución en agua o en un disolvente orgánico a la resina halogenada. Si el APV se añade antes de la polimerización del monómero para formar la resina halogenada o durante la misma, el APV actúa como dispersante para el monómero y la resina halogenada obtenida, lo que puede influir negativamente en la calidad de la resina halogenada en cuanto al tamaño medio de partícula y la capacidad de absorción de plastificante. Además, la mayor parte del APV se puede eliminar por lavado de la resina después de producir la resina halogenada, lo que conduce a una reducción del APV en la composición de resina halogenada y, en consecuencia, a una estabilidad térmica insuficiente.

El grado de saponificación del APV es del 60 al 99,9 mol%, preferentemente del 65 al 99 mol%, de forma especialmente preferente del 70 al 99 mol%. Si el grado de saponificación es inferior al 60 mol% o superior al 99,9 mol, la estabilidad a largo plazo se deteriora. El grado de saponificación del APV se determina de acuerdo con JIS K6726.

El grado de polimerización de viscosidad media del APV (en adelante denominado a veces simplemente como "grado de polimerización") oscila entre 100 y 1.000, preferentemente entre 150 y 800, de forma especialmente preferente entre 200 y 700. En particular, el límite superior del grado de polimerización del APV es preferiblemente de 450 con el fin de una mayor estabilidad térmica incluso cuando el moldeo se lleva a cabo a baja temperatura y una mayor inhibición de la adhesión de un material pegajoso en el interior de una extrusora durante el moldeo. Si el grado de polimerización del APV es superior a 1.000, la estabilidad a largo plazo se deteriora. Técnicamente no es posible producir un APV con un grado de polimerización inferior a 100. El grado de polimerización del APV se determina de acuerdo con JIS K6726. Específicamente se puede determinar mediante la siguiente ecuación a partir de una viscosidad limitante $[\eta]$ (unidad: decilitro/g) medida en agua a 30°C para el APV después de resaponificarlo hasta un grado de saponificación del 99,5 mol% o más y a continuación purificarlo.

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

El APV se puede producir polimerizando un monómero de éster vinílico con un proceso convencionalmente conocido, como polimerización en masa, en solución, en suspensión, en emulsión y en dispersión, y saponificando después el éster polivinílico obtenido. Procesos de polimerización preferentes desde el punto de vista industrial son la polimerización en solución, en emulsión y en dispersión. La polimerización se puede llevar a cabo mediante procesos por lotes, por semilotes o continuos.

Ejemplos de monómeros de éster vinílico que pueden utilizarse para la polimerización incluyen acetato de vinilo, formiato de vinilo, propionato de vinilo, caprilato de vinilo y versatato de vinilo, y, entre éstos, el acetato de vinilo es preferente desde el punto de vista industrial.

Para la polimerización del monómero de éster vinílico, el monómero de éster vinílico se puede copolimerizar con otro monómero siempre que ello no afecte al espíritu de la presente invención. Ejemplos de otros monómeros que pueden utilizarse incluyen α -olefinas tales como etileno, propileno, n-buteno e isobuteno; ácido acrílico y 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 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; acrilamida; derivados de acrilamida tales como N-metilacrilamida, N-etilacrilamida, N,N-dimetilacrilamida, diacetona-acrilamida, acrilamida de ácido propanosulfónico y una sal del mismo, acrilamida propil dimetilamina y sales o sales cuaternarias de la misma, y N-metilolacrilamida y sus derivados; metacrilamida; derivados de metacrilamida tales como N-metilmecacrilamida, N-etilmecacrilamida, metacrilamida de ácido propanosulfónico y sales del mismo, metacrilamida propil dimetilamina y sales o sales cuaternarias de la misma, y N-metilolmetacrilamida y sus derivados; éteres vinílicos tales como metil viniléter, etil vinil éter, n-propil vinil éter, i-propil vinil éter, n-butil vinil éter, i-butil vinil éter, t-butil vinil éter, dodecil viniléter 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 sales o ésteres de los mismos; compuestos vinilsililo tales como viniltrimetoxisilano; y acetato de isopropenilo.

En la polimerización del monómero de éster vinílico se puede incorporar un agente de transferencia de cadena para regular el grado de polimerización del APV obtenido. Ejemplos de agentes de transferencia de cadena incluyen aldehídos tales como acetaldehído, propionaldehído, butanal y benzaldehído; cetonas tales como acetona, metil etil cetona, hexanona y ciclohexanona; mercaptanos tales como 2-hidroxietanotiol; ácidos tiocarboxílicos tales como ácido tioacético; e hidrocarburos halogenados tales como tricloroetileno y percloroetileno, y, entre éstos, se pueden utilizar adecuadamente aldehídos y cetonas. La cantidad de agente de transferencia de cadena añadido varía en función de la constante de transferencia de cadena del agente de transferencia de cadena añadido y del grado de polimerización previsto del APV; en general oscila entre el 0,1 y el 10% en peso de monómero de éster vinílico utilizado. Cuando se utiliza un ácido tiocarboxílico o similar como agente de transferencia de cadena, se puede introducir y saponificar un grupo funcional derivado del agente de transferencia de cadena en el terminal del polímero de éster vinílico para obtener un APV con un grupo SH terminal. Sin embargo, el uso de un APV de este tipo no es significativamente eficaz para mejorar la estabilidad térmica de la composición de resina de cloruro de polivinilo obtenida. Por ello no es deseable utilizar un ácido tiocarboxílico como agente de transferencia de cadena. Además, es preferible que el APV esté libre de grupos SH terminales.

En la presente invención también es posible utilizar un APV con un alto contenido en enlaces 1,2-glicol, obtenido mediante polimerización del monómero de éster vinílico bajo unas condiciones de temperatura mayor a las de la polimerización normal. En este caso, el contenido en enlace 1,2-glicol del APV es preferiblemente del 1,9 mol% o más, de forma especialmente preferente del 2,0 mol% o más, y de forma particularmente preferente del 2,1 mol% o más. El límite superior del contenido en enlace 1,2-glicol es, por ejemplo, del 3,0 mol%.

A la reacción de saponificación del éster polivinílico se le puede aplicar una reacción de alcoholisis o hidrólisis utilizando un catalizador básico convencionalmente conocido, tal como hidróxido de sodio, hidróxido de potasio y metóxido de sodio, o un catalizador ácido tal como ácido p-toluensulfónico. Ejemplos de disolventes utilizados para la reacción de saponificación incluyen alcoholes como metanol y etanol; éteres como acetato de metilo y acetato de etilo; cetonas como acetona y metil etil cetona; e hidrocarburos aromáticos como benceno y tolueno, que pueden emplearse individualmente o en una combinación de dos o más. Entre éstos, resulta conveniente y preferible llevar a cabo la reacción de saponificación utilizando metanol o una solución mixta de metanol y acetato de metilo como disolvente en presencia de hidróxido de sodio como catalizador básico.

El contenido del APV en la composición de resina halogenada es de 0,01 a 2,5 partes en peso, preferentemente de 0,05 a 2 partes en peso, con respecto a 100 partes en peso de la resina halogenada. Un contenido de APV inferior a 0,01 partes en peso conduce a una estabilidad térmica insuficiente a largo plazo, mientras que un contenido superior a 2,5 partes en peso conduce a una tendencia a la coloración de los artículos moldeados producidos con la composición de resina halogenada.

El APV utilizado puede ser una composición que contiene un ácido con un pKa de 3,5 a 5,5 a 25°C y/o una sal metálica del mismo. No hay ninguna restricción particular en cuanto al tipo de ácido; como ejemplos se incluyen ácido acético (pKa: 4,76), ácido propiónico (pKa: 4,87), ácido butírico (pKa: 4,63), ácido octanoico (pKa: 4,89), ácido adipico (pKa: 5,03), ácido benzoico (pKa: 4,00), ácido fórmico (pKa: 3,55), ácido valérico (pKa: 4,63), ácido heptanoico (pKa: 4,66), ácido láctico (pKa: 3,66), ácido fenilacético (pKa: 4,10), ácido isobutírico (pKa: 4,63) y ácido ciclohexanoico (pKa: 4,70). Entre éstos son preferibles el ácido acético, el ácido propiónico y el ácido láctico. No hay

ninguna restricción particular con respecto al tipo de sal metálica y en general se puede utilizar una sal de un metal alcalino, como sodio y potasio, o una sal de un metal alcalinotérreo, como magnesio y calcio.

5 El contenido del ácido y/o de la sal metálica oscila preferentemente entre 0,05 y 5 partes en peso, de forma especialmente preferente entre 0,1 y 3 partes en peso, y de forma particularmente preferente entre 0,15 y 2 partes en peso. Si el contenido del ácido y/o la sal metálica del mismo es inferior a 0,05 partes en peso con respecto a 100 partes en peso del APV, puede conducir a un deterioro de la estabilidad térmica a largo plazo, mientras que si es superior a 5 partes en peso, puede conducir a la coloración de los artículos moldeados producidos con la composición de resina halogenada.

10 El contenido del ácido y/o de su sal metálica se puede ajustar a un valor dado ajustando el tipo y la cantidad del catalizador alcalino utilizado en la reacción de saponificación del éster polivinílico arriba indicada; o añadiendo o retirando el ácido y/o la sal metálica del mismo después de la producción del APV.

Poliol

15 No hay ninguna restricción particular a este respecto, pero el poliol se incorpora adecuadamente en la composición de resina halogenada de la presente invención añadiéndolo a la resina halogenada obtenida después de la polimerización de un monómero para la preparación de la resina halogenada. El poliol se puede añadir a la resina halogenada en forma de polvo o líquido viscoso, o alternativamente en forma de solución en agua o en un disolvente orgánico.

20 En la composición de resina halogenada de la presente invención, el poliol tiene un peso molecular de 2.000 o menos, preferentemente 1.500 o menos, de forma particularmente preferente 1.000 o menos. Un peso molecular superior a 2.000 conduce a un deterioro de su estabilidad térmica a largo plazo. El límite inferior de su peso molecular es preferentemente, pero no de forma limitativa, igual a 100 con el fin de prevenir su salida o volatilización de la composición de resina halogenada.

25 En la composición de resina halogenada de la presente invención, el contenido en hidroxilo de la molécula de poliol es del 10% en peso o más, preferentemente el 15% en peso o más, de forma especialmente preferente el 20% en peso o más. Un contenido en hidroxilo inferior al 10% en peso conduce a un deterioro de la estabilidad térmica a largo plazo. El contenido en hidroxilo es generalmente del 60% o inferior. El contenido en hidroxilo (% en peso) de un poliol se puede determinar a partir de la siguiente ecuación:

$$(\text{Contenido de hidroxilo}) = \{(\text{peso total de átomos de hidrógeno y oxígeno que forman grupos hidroxilo contenidos en la molécula de poliol}) / (\text{peso molecular del poliol})\} \times 100$$

30 Los ejemplos de polioles contenidos en una composición de resina halogenada de la presente invención incluyen glicerol, diglicerol, un poliglicerol con tres o más unidades de glicerol que se repiten, un carboxilato alifático de glicerol, un carboxilato alifático de diglicerol, un carboxilato alifático de un poliglicerol con tres o más unidades de glicerol que se repiten, un alquil glicerol éter, alquil diglicerol éter, un alquil poliglicerol éter con tres o más unidades de glicerol que se repiten, eritritol, xilitol, sorbitol, manitol, pentaeritritol, un carboxilato alifático de pentaeritritol, dipentaeritritol, un carboxilato alifático de dipentaeritritol, ribosa, desoxirribosa, glucosa, fructosa, galactosa y trehalosa. Entre estos polioles, el sorbitol, el diglicerol, un poliglicerol con tres o más unidades de glicerol que se repiten y el dipentaeritritol son preferibles para mantener una excelente estabilidad térmica durante un período prolongado, y el sorbitol y el dipentaeritritol son especialmente preferentes para la manipulabilidad. Los ésteres y éteres arriba mencionados como poliol son productos de esterificación o eterificación parcial de múltiples grupos hidroxilo en una molécula de poliol antes de la esterificación o la eterificación, que en consecuencia tienen múltiples grupos hidroxilo.

45 El contenido del poliol en la composición de resina halogenada oscila entre 0,01 y 2,5 partes en peso, preferentemente entre 0,05 y 2 partes en peso, con respecto a 100 partes en peso de la resina halogenada. Un contenido de poliol inferior a 0,01 partes en peso conduce a una estabilidad térmica insuficiente a largo plazo, mientras que un contenido superior a 2,5 partes en peso conduce a una tendencia a la coloración de los artículos moldeados producidos a partir de la composición de resina halogenada, o a su volatilización de la composición de resina halogenada o a su salida a la superficie del artículo moldeado.

50 Una característica de la composición de resina halogenada de la presente invención es que contiene el poliol arriba descrito en combinación con el APV indicado. Así, la composición de resina halogenada puede tener suficiente estabilidad térmica incluso si se moldea a baja temperatura. Esto permite ampliar el intervalo de temperaturas aplicable en el proceso de moldeo. Además, cuando la composición de resina halogenada contiene el poliol en combinación con el APV arriba indicado se reduce la adhesión de material pegajoso en el interior de la extrusora durante el moldeo y también se reduce la coloración de los artículos moldeados obtenidos.

55 No hay ninguna restricción particular en cuanto a la relación en peso entre el APV y el poliol, pero la relación preferentemente cumple la siguiente condición: (peso del APV) / (peso del poliol) = 30/70 a 90/10, preferiblemente de 35/65 a 85/15, de forma especialmente preferente de 40/60 a 80/20, de forma particularmente preferente de 45/55 a 80/20 y de forma totalmente preferente de 50/50 a 80/20 para lograr un mayor aumento de la estabilidad

térmica aunque el moldeo se lleve a cabo a baja temperatura y una mayor prevención de la adhesión de material pegajoso en el interior de la extrusora durante el moldeo.

Compuesto de zinc

5 No hay ninguna restricción particular a este respecto, pero se incorpora un compuesto de zinc adecuado en la composición de resina halogenada de la presente invención añadiéndolo a la resina halogenada obtenida después de la polimerización de un monómero para la preparación de la resina halogenada. El compuesto de zinc se puede añadir a la resina halogenada en forma de polvo, o en forma de solución y/o dispersión de agua o en un disolvente orgánico.

10 En la composición de resina halogenada de la presente invención, el compuesto de zinc puede ser una sal de zinc de un ácido orgánico y una sal de zinc inorgánica. Ejemplos de sales de zinc de ácidos orgánicos incluyen sales de zinc de ácidos carboxílicos alifáticos, tales como estearato de zinc, laurato de zinc y oleato de zinc; sales de zinc de ácidos carboxílicos aromáticos tales como benzoato de zinc y p-t-butilbenzoato de zinc; sales de zinc de aminoácidos; y sales de zinc de un monoéster de ácido fosfórico o un diéster de ácido fosfórico. Como ejemplos de sales de zinc inorgánicas se incluyen óxido de zinc y carbonato de zinc. Entre éstas son preferibles las sales de zinc de ácidos carboxílicos alifáticos, el estearato de zinc es especialmente preferente.

15 El contenido del compuesto de zinc en la composición de resina halogenada oscila entre 0,01 y 5 partes en peso, preferentemente entre 0,05 y 3 partes en peso, con respecto a 100 partes en peso de la resina halogenada. Un contenido de zinc inferior a 0,01 partes en peso conduce a un efecto de estabilización térmica insuficiente, mientras que un contenido superior a 5 partes en peso no es deseable, ya que los artículos moldeados producidos con la composición de resina halogenada se ennegrecen.

Para incorporar el APV, el poliol y el compuesto de zinc en la resina halogenada es apropiado añadir el APV, el poliol y el compuesto de zinc a la resina halogenada. De este modo, la presente invención puede ser más eficaz.

25 Aunque la composición de resina halogenada de la presente invención puede consistir en la resina halogenada, el APV, el poliol y el compuesto de zinc, también puede contener otros aditivos habituales, tales como lubricantes, estabilizadores, plastificantes, antioxidantes fenólicos, antioxidantes fosforosos, absorbentes ultravioleta, fotoestabilizadores, agentes antivaho, antiestáticos, retardantes de llama, modificadores, refuerzos, pigmentos y agentes esponjantes. Además, la composición de resina halogenada de la presente invención puede contener resinas adicionales diferentes a las arriba descritas.

30 La proporción del total entre la resina halogenada, el APV, el poliol y el compuesto de zinc con respecto a la composición de resina halogenada de la presente invención oscila preferentemente entre el 50 y el 100% en peso, de forma especialmente preferente entre el 70 y el 100% en peso y de forma particularmente preferente entre el 80 y el 100% en peso.

35 Ejemplos de lubricantes incluyen hidrocarburos tales como parafina líquida, parafina natural, microcera y cera de polietileno; ácidos grasos tales como ácido esteárico y ácido láurico; amidas de ácido graso tales como amida esteárica, amida palmítica, metilen-bisestearoamida y etilen-bisestearoamida; ésteres de ácido graso de monoalcohol tales como estearato de butilo; ésteres de ácido graso de un poliol con un contenido en hidroxilo inferior al 10% en peso, como aceite de ricino hidrogenado, monoestearato de etilenglicol, monoestearato de glicerina y di-2-etilhexanoato de trietilenglicol; y alcoholes tales como alcohol cetílico y alcohol estearílico. Entre éstos, preferiblemente se utiliza un éster de ácido graso de un poliol con un contenido en hidroxilo inferior a un 10% en peso. Este compuesto preferentemente es un monoéster de ácido graso de un poliol, de forma especialmente preferente un monoéster de ácido graso de glicerol. El ácido graso en el éster de ácido graso de un poliol tiene preferentemente de 8 a 22 átomos de carbono, de forma especialmente preferente es ácido esteárico. Entre estos compuestos, el monoestearato de glicerol es particularmente adecuado. El contenido del lubricante arriba indicado oscila preferentemente entre 0,001 y 10 partes en peso, de forma especialmente preferente entre 0,05 y 5 partes en peso, basado en 100 partes en peso de la resina halogenada.

45 El estabilizador se puede seleccionar de entre los estabilizadores conocidos. Ejemplos específicos incluyen sales metálicas orgánicas tales como jabones de metal alcalinotérreo, incluyendo jabón de calcio y jabón de bario, jabón de aluminio, y sales metálicas de ácido fosfórico orgánico; sales metálicas inorgánicas tales como óxidos metálicos, hidróxidos metálicos, carbonatos metálicos y sales metálicas complejas inorgánicas incluyendo zeolita; sales de oxiácidos halogenados tales como clorato de bario, perclorato de bario y perclorato de sodio; y estabilizadores no metálicos tales como β -dicetona y compuestos epoxi.

50 Ejemplos de plastificantes incluyen plastificantes basados en éster, como éster de un ácido, incluyendo los ácido ftálico, trimelítico, piromelítico, adipico, sebácico y azelaico, y un alcohol alquílico simple lineal o ramificado, o una mezcla de éstos, incluyendo n-propanol, isopropanol, n-butanol, isobutanol, t-butanol, n-pentanol, isopentanol, t-pentanol, n-hexanol, isohexanol, n-heptanol, isoheptanol, n-octanol, isooctanol, 2-etilhexanol, n-nonanol, isononanol, n-decanol, isodecanol, alcohol láurico, alcohol miristílico, alcohol palmítico y alcohol estearílico, y un éster de butanodiol y ácido adipico; plastificantes basados en epoxi como aceite de soja epoxidado, aceite de linaza epoxidado, aceite de ricino epoxidado, butil ácidos grasos de aceite de linaza epoxidado, epoxiestearato de octilo,

epoxi triglicéridos, epoxi-hexahidroftalato de diisodecilo, o un 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 monobutil-dixilenilo y fosfato de trioctilo.

El antioxidante fenólico puede ser cualquiera de los antioxidantes fenólicos normalmente utilizados, incluyendo 2,6-di-t-butil-p-cresol, 2,6-difenil-4-octadeciloxifenol, (3,5-di-t-butil-4-hidroxifenil)propionato de estearilo, (3,5-di-t-butil-4-hidroxibencil)fosfonato de diestearilo, bis[(3,5-di-t-butil-4-hidroxifenil)propionato] de tiodietilenglicol, bis[(3,5-di-t-butil-4-hidroxifenil)propionato] de 1,6-hexametileno, 1,6-hexametilen-amida de ácido bis[(3,5-di-t-butil-4-hidroxifenil)propiónico], 4,4'-tiobis(6-t-butil-m-cresol), 2,2'-metilen-bis(4-metil-6-t-butilfenol), 2,2'-metilen-bis(4-etil-6-t-butilfenol), glicol éster de ácido bis[3,3-bis(4-hidroxi-3-t-butilfenil)butírico], 2,2'-etiliden-bis(4,6-di-t-butilfenol), 2,2'-etiliden-bis(4-s-butil-6-t-butilfenol), 1,1,3-tris(2-metil-4-hidroxi-5-t-butilfenil)butano, bis[2-t-butil-4-metil-6-(2-hidroxi-3-t-butil-5-metilbencil)fenil]tereftalato, 1,3,5-tris(3,5-di-t-butil-4-hidroxibencil)-2,4,6-trimetilbenceno, 1,3,5-tris[(3,5-di-t-butil-4-hidroxifenil)propioniloxietil]isocianurato, tetraquis[metilen-3-(3,5-di-t-butil-4-hidroxifenil)propionato]metano, 2-t-butil-4-metil-6-(2-acriloiloxi-3-t-butil-5-metilbencil)fenol, 3,9-bis[1,1-dimetil-2-[(3-t-butil-4-hidroxi-5-metilfenil)propioniloxi]etil]-2,4,8,10-tetraoxaspiro[5.5]undecano y trietilenglicol bis[(3-t-butil-4-hidroxi-5-metilfenil)propionato]. El contenido del antioxidante fenólico oscila preferentemente entre 0,01 y 5 partes en peso, de forma especialmente preferente entre 0,1 y 3 partes en peso, con respecto a 100 partes en peso de la resina halogenada.

El antioxidante fosforoso puede ser cualquiera de los antioxidantes fosforosos normalmente utilizados, incluyendo trisnonilfenil-fosfito, tris(2,4-di-t-butilfenil)fosfito, tris[2-t-butil-4-(3-t-butil-4-hidroxi-5-metilfenil)-5-metilfenil]fosfito, tridecil-fosfito, octil difenil fosfito, di(decil) monofenil fosfito, di(tridecil)pentaeritritol difosfito, diestearil pentaeritritol difosfito, di(nonilfenil)pentaeritritol-difosfito, bis(2,4-di-t-butilfenil)pentaeritritol difosfito, bis(2,6-di-t-butil-4-metilfenil)-pentaeritritol-difosfito, bis(2,4,6-tri-t-butilfenil)pentaeritritol-difosfito, tetra(tridecil)isopropilidenodifenol-difosfito, tetra(tridecil)-4,4'-n-butilidenobis(2-t-butil-5-metilfenil)-difosfito, hexa(tridecil)-1,1,3-tris(2-metil-4-hidroxi-5-t-butilfenil)-butano-trifosfito, tetraquis(2,4-di-t-butilfenil)bifenileno-difosfonito, 9,10-dihidro-9-oxa-10-fosfafenantreno-10-óxido, y 2,2'-metilen-bis(4-metil-6-t-butilfenil)-2-etilhexil-fosfito. El contenido de antioxidante fosforoso oscila preferentemente entre 0,001 y 5 partes en peso, de forma especialmente preferente entre 0,005 y 3 partes en peso, con respecto a 100 partes en peso de la resina halogenada.

Ejemplos de absorbentes ultravioleta incluyen 2-hidroxibenzofenonas tales como 2,4-dihidroxibenzofenona, 2-hidroxi-4-metoxibenzofenona, 2-hidroxi-4-octoxibenzofenona, y 5,5'-metilen-bis(2-hidroxi-4-metoxibenzofenona); 2-(2-hidroxifenil)benzotriazoles tales como 2-(2-hidroxi-5-t-octilfenil)benzotriazol, 2-(2-hidroxi-3,5-di-t-butilfenil)-5-clorobenzotriazol, 2-(2-hidroxi-3-t-butil-5-metilfenil)-5-clorobenzotriazol, 2-(2-hidroxi-3,5-dicumilfenil)benzotriazol, 2,2'-metilen-bis(4-t-octil-6-benzotriazolil)fenol, y polietilenglicoléster de 2-(2-hidroxi-3-t-butil-5-carboxifenil)benzotriazol; benzoatos tales como salilato de fenilo, monobenzoato deresorcinol, 2,4-di-t-butilfenil-3,5-di-t-butil-4-hidroxibenzoato y hexadecil-3,5-di-t-butil-4-hidroxibenzoato; oxanilidas sustituidas tales como 2-etil-2'-etoxioxanilida, 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. El contenido de absorbente ultravioleta oscila preferentemente entre 0,005 y 10 partes en peso, de forma especialmente preferente entre 0,01 y 5 partes en peso, con respecto a 100 partes en peso de la resina halogenada.

Ejemplos de fotoestabilizadores incluyen compuestos de amina impedida 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, 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)butano-tetracarboxilato, tetraquis(1,2,2,6,6-pentametil-4-piperidil)butano-tetracarboxilato, bis(1,2,2,6,6-pentametil-4-piperidil)-di(tridecil)-1,2,3,4-butano-tetracarboxilato, bis(1,2,2,6,6-pentametil-4-hidroxibencil)malonato, un producto de policondensación de 1-(2-hidroxi-3-t-butil-5-carboxifenil)-2,2,6,6-tetrametil-4-piperidil/dietil succinato, 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-morfolin-s-triazina, un producto de policondensación de 1,6-bis(2,2,6,6-tetrametil-4-piperidilamino)hexano/2,4-dicloro-6-t-octilamino-s-triazina, 1,5,8,12-tetraquis[2,4-bis(N-butil-N-(2,2,6,6-tetrametil-4-piperidil)amino)-s-triazina-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-triazina-6-ilamino]undecano y 1,6,11-tris[2,4-bis(N-butil-N-(1,2,2,6,6-pentametil-4-piperidil)amino)-s-triazina-6-ilamino]undecano. El contenido de fotoestabilizador oscila preferentemente entre 0,001 y 5 partes en peso, de forma especialmente preferente entre 0,05 y 3 partes en peso, con respecto a 100 partes en peso de la resina halogenada.

La composición de resina halogenada de la presente invención se puede procesar mediante procesamiento por extrusión, procesamiento por calandria, moldeo por soplado, procesamiento en prensa, moldeo de polvo o moldeo por inyección.

Los artículos moldeados de la presente invención están producidos con la composición de resina halogenada arriba indicada. Las formas posibles del artículo moldeado incluyen, de forma no limitativa, pastillas, películas, láminas, tuberías, tubos y otras configuraciones tridimensionales diversas.

Ejemplos

La presente invención se describe más detalladamente con referencia a los Ejemplos. En los Ejemplos y Ejemplos Comparativos abajo descritos, las partes y % representan partes en peso y % en peso, respectivamente, a no ser que se indique otra cosa.

5 Método analítico para un APV

A no ser que se indique otra cosa, se analizó el APV de acuerdo con JIS K6726.

Ejemplo 1:

Producción de cloruro de polivinilo

10 Se disolvió en agua desionizada un alcohol polivinílico con un grado de polimerización de 850 y un grado de saponificación del 72 mol% a la cantidad equivalente a 600 ppm de cloruro de vinilo para preparar un estabilizador de dispersión. El estabilizador de dispersión así preparado se dispuso en un autoclave con revestimiento de vidrio donde se aplicó un agente antivaho, NOXOL WSW (de CIRS Inc.) a $0,3 \text{ g/m}^3$ en forma sólida. Después se introdujeron en el autoclave 0,04 partes de una solución al 70% de peroxodicarbonato de diisopropilo en tolueno, y éste se desgasificó hasta una presión interna de 0,0067 MPa para eliminar oxígeno, se añadieron 30 partes de cloruro de vinilo y el contenido del autoclave se calentó a 57°C con agitación para iniciar la polimerización. Al comienzo de la polimerización, la presión interna del autoclave era de 0,83 MPa. Siete horas después del comienzo de la polimerización, la presión interna del autoclave era de 0,44 MPa, y en ese momento se finalizó la polimerización. Después se eliminó el cloruro de polivinilo no reaccionado y se recogió una mezcla de reacción de polimerización, que se secó a 65°C a lo largo de una noche para obtener un cloruro de polivinilo (PVC).

20 *Producción de un APV*

En un reactor de 6 litros equipado con agitador, entrada de nitrógeno, entrada de aditivo y entrada de iniciador se introdujeron 900 g de acetato de vinilo y 2.100 g de metanol, y después la mezcla se calentó a 60°C, la atmósfera del sistema se sustituyó por nitrógeno mediante la gasificación por burbujeo de nitrógeno en el sistema durante 30 minutos. La temperatura interna del recipiente de reacción arriba indicado se reguló a 60°C y después se añadieron 2,3 g de 2,2'-azobis(4-metoxi-2,4-dimetilvaleronitrilo) para iniciar la polimerización. Durante la polimerización, la temperatura de polimerización se mantuvo a 60°C y después de 54 horas se había alcanzado una conversión por polimerización de un 70%, momento en el que el sistema se enfrió para finalizar la polimerización. Después, el acetato de vinilo no reaccionado se eliminó bajo presión reducida para obtener una solución de acetato de polivinilo (PVAc) en metanol. A una solución de APV con una concentración ajustada de un 30% se le añadió una solución de NaOH en metanol (concentración: 10%) de modo que la relación molar alcalina (número molar de NaOH / número molar de una unidad de éster vinílico en el PVAc) era de 0,006 para la saponificación. El APV obtenido se lavó con metanol. Mediante el proceso arriba indicado se obtuvo un APV con un grado de polimerización de 320 y un grado de saponificación de un 80 mol%.

Producción de una composición de cloruro de polivinilo y un artículo moldeado (lámina) a partir de la misma

35 En un vaso de precipitados magnético se introdujeron 100 partes del cloruro de polivinilo arriba producido, 0,75 partes del APV arriba producido, 0,25 partes de sorbitol comercial, 1 parte de estearato de zinc comercial y 0,5 partes de estearato de calcio comercial, y estos componentes se mezclaron para obtener una composición de cloruro de polivinilo.

40 La composición de cloruro de polivinilo así preparada se amasó mediante un rodillo de ensayo a 160°C durante 5 minutos para producir una lámina con un espesor de 0,45 mm.

Ensayo de estabilidad térmica

45 La lámina arriba producida se cortó en una pieza de 50 x 70 mm, que se dispuso en un horno de envejecimiento Geer y se calentó a una temperatura de 180°C, midiendo el tiempo necesario para que toda la pieza se volviera negra (tiempo de ennegrecimiento) como un indicador de la estabilidad térmica. La Tabla 1 muestra los resultados de la evaluación.

Ensayo de coloración

50 La lámina arriba producida se cortó en piezas de 45 x 30 mm y de 12 a 14 piezas así obtenidas se apilaron y prensaron a 185°C durante 5 minutos para producir una muestra con un espesor de 5 mm, se compararon visualmente en cuanto a la coloración y se evaluaron de acuerdo con los siguientes criterios. La Tabla 1 muestra los resultados de la evaluación.

A: básicamente no coloreado

B: ligeramente coloreado

C: amarillo

D: marrón amarillento

Evaluación de la adhesión de material pegajoso

5 Para evaluar el grado de adhesión de material pegajoso en el interior de la extrusora o similar durante el amasado de la composición de cloruro de polivinilo arriba producida, la superficie del rodillo de ensayo utilizado para el amasado de la composición de cloruro de polivinilo se observó visualmente y el grado de adhesión de material pegajoso a la superficie del rodillo de ensayo se evaluó de acuerdo con los siguientes criterios. La Tabla 1 muestra los resultados de la evaluación.

A: ninguna adhesión

10 B: ligera adhesión

C: mucha adhesión

Ejemplos 2 a 8

15 Se produjo un cloruro de polivinilo y se conformó en una lámina tal como se describe en el Ejemplo 1, excepto que se cambiaron el tipo de poliol utilizado y los contenidos de APV, poliol y estearato de zinc tal como muestra la Tabla 1. La lámina se sometió a un ensayo de estabilidad térmica, un ensayo de coloración y una evaluación de adhesión de material pegajoso tal como se describe en el Ejemplo 1. La Tabla 1 muestra los resultados de la evaluación.

Ejemplos Comparativos 1 a 14

20 Se produjo un cloruro de polivinilo y se conformó en una lámina tal como se describe en el Ejemplo 1, excepto que se cambiaron el tipo de poliol utilizado y los contenidos de APV, poliol y estearato de zinc tal como muestra la Tabla 1. La lámina se sometió a un ensayo de estabilidad térmica, un ensayo de coloración y una evaluación de adhesión de material pegajoso tal como se describe en el Ejemplo 1. La Tabla 1 muestra los resultados de la evaluación.

Tabla 1

	APV			Poliol				Estearato de zinc	Resultados de evaluación		
	Grado de polimeriz.	Grado de saponific. (mol%)	Contenido ¹⁾ (partes en peso)	Identidad	Peso molec.	Cont. en hidroxilo ²⁾ (% en peso)	Contenido ¹⁾ (partes en peso)		Estabilidad térmica (tiempo de ennegrec. /min)	Coloración	Evaluación adhesión de material pegajoso
Ej. 1	320	80	0,75	Sorbitol	182	56	0,25	1	120	B	A
Ej. 2	320	80	0,25	Sorbitol	182	56	0,75	1	120	B	B
Ej. 3	320	80	15	Sorbitol	182	56	0,5	2	150	B	A
Ej. 4	320	80	0,75	Diglicerol	166	41	0,25	1	105	B	A
Ej. 5	320	80	0,75	Poliglicerol (decámero de glicerol)	759	27	0,25	1	105	A	A
Ej. 6	320	80	1	Poliglicerol (eicosámero de glicerol)	1500	25	1	2	105	A	B
Ej. 7	320	80	0,75	Dipentaeritrita	254	40	0,25	1	105	A	A
Ej. 8	320	80	1,5	Dipentaeritrita	254	40	1	2,5	150	A	B
Ej. Comp. 1	320	80	0,75	-	-	-	-	1	30	B	A
Ej. Comp. 2	320	80	2	-	-	-	-	2	45	B	A
Ej. Comp. 3	-	-	-	Sorbitol	182	56	0,25	1	45	C	B
Ej. Comp. 4	320	80	3	Sorbitol	182	56	1	2	120	C	B
Ej. Comp. 5	320	80	1	Sorbitol	182	56	3	2	120	D	C
Ej. Comp. 6	320	80	0,005	Sorbitol	182	56	1	1	75	C	C
Ej. Comp. 7	320	80	1	Sorbitol	182	56	0,005	1	30	B	A
Ej. Comp. 8	-	-	-	Diglicerol	166	41	1	1	60	C	C
Ej. Comp. 9	-	-	-	Poliglicerol (decámero de glicerol)	7	27	1	1	30	B	B
Ej. Comp. 10	-	-	-	Dipentaeritrita	254	40	1	1	75	A	B
Ej. Comp. 11	320	80	1	Monosteato de glicerol	359	9	1	2	30	B	B

	APV			Poliol				Estearato de zinc	Resultados de evaluación		
	Grado de polimeriz.	Grado de saponific. (mol%)	Contenido ¹⁾ (partes en peso)	Identidad	Peso molec.	Cont. en hidroxilo ²⁾ (% en peso)	Contenido ¹⁾ (partes en peso)		Estabilidad térmica (tiempo de ennegreci. /min)	Coloración	Evaluación adhesión de material pegajoso
Ejemplo Comp. 12	320	80	1	Poliglicerol (aprox. penta-contámero de glicerol)	aprox. 3700	aprox. 24	1	2	45	B	A
Ej. Comp. 13	320	80	0,75	Sorbitol	182	56	0,25	0,005	15	B	B
Ej. Comp. 14	320	80	0,75	Sorbitol	182	56	0,25	10	45	B	B
Ej. Comp. 15	320	55	0,75	Sorbitol	182	56	0,25	1	45	B	B
¹⁾ Contenido (partes en peso) basado en 100 partes en peso de PVC.											
²⁾ Contenido de hidroxilo (% en peso) en una molécula de un poliol.											

- ra los Ejemplos 1 a 8 se ensayaron composiciones de cloruro de polivinilo que contenían un APV con un grado de saponificación del 80 mol% y un grado de polimerización de 320 y también sorbitol, diglicerol, poliglicerol (decámero o eicosámero de glicerol) o dipentaeritritol como polioli, se muestran sus resultados de la evaluación. Cualquiera de las composiciones de cloruro de polivinilo presentaba suficiente estabilidad térmica y una menor adhesión de material pegajoso sobre la superficie del rodillo de ensayo. Las láminas obtenidas mediante el moldeo de estas composiciones de cloruro de polivinilo estaban menos coloreadas.
- Los Ejemplos Comparativos 1 a 2 muestran los resultados de evaluación de composiciones de cloruro de polivinilo sin polioli. Sin un polioli, el tiempo de ennegrecimiento era corto, lo que indica una estabilidad térmica insuficiente.
- El Ejemplo Comparativo 3 muestra los resultados de la evaluación de una composición de cloruro de polivinilo que estaba libre de APV y que contenía una parte de sorbitol. Sin el APV, el tiempo de ennegrecimiento era corto, lo que indica una estabilidad térmica insuficiente, la lámina adquirió un color amarillo, y se observó la adhesión de mucho material pegajoso en la superficie de un rodillo de ensayo.
- El Ejemplo Comparativo 4 muestra los resultados de la evaluación de una composición de cloruro de polivinilo que contenía 3 partes de APV y una parte de sorbitol. Con 3 partes de APV, el tiempo de ennegrecimiento era suficientemente largo, pero la lámina adquirió un color amarillo.
- El Ejemplo Comparativo 5 muestra los resultados de la evaluación de una composición de cloruro de polivinilo que contenía una parte de APV y 3 partes de sorbitol. Con 3 partes de polioli, el tiempo de ennegrecimiento era suficientemente largo, la lámina adquirió un color marrón amarillento, y se observó la adhesión de mucho material pegajoso en la superficie de un rodillo de ensayo.
- El Ejemplo Comparativo 6 muestra los resultados de la evaluación de una composición de cloruro de polivinilo que contenía 0,005 partes de APV y una parte de sorbitol como polioli. Con 0,005 partes de APV, el tiempo de ennegrecimiento era corto, lo que indica una estabilidad térmica insuficiente, la lámina adquirió un color amarillo, y se observó la adhesión de mucho material pegajoso en la superficie de un rodillo de ensayo.
- El Ejemplo Comparativo 7 muestra los resultados de la evaluación de una composición de cloruro de polivinilo que contenía una parte de APV y 0,005 partes de sorbitol como polioli. Con 0,005 partes de sorbitol, el tiempo de ennegrecimiento era corto, lo que indica una estabilidad térmica insuficiente.
- Los Ejemplos Comparativos 8 a 10 muestran los resultados de la evaluación de composiciones de cloruro de polivinilo que estaban libres de APV y que contenían diglicerol (Ejemplo Comparativo 8), poliglicerol (decámero de glicerol, Ejemplo Comparativo 9) o dipentaeritritol (Ejemplo Comparativo 10) como polioli. En todas las muestras sin APV, el tiempo de ennegrecimiento era corto, lo que indica una estabilidad térmica insuficiente.
- El Ejemplo Comparativo 11 muestra los resultados de la evaluación de una composición de cloruro de polivinilo que contenía una parte de APV y una parte de monoestearato de glicerol como polioli. El monoestearato de glicerol tiene un contenido de hidroxilo de un 9% en peso. Con un contenido de hidroxilo tan bajo en el polioli, el tiempo de ennegrecimiento era corto, lo que indica una estabilidad térmica insuficiente.
- El Ejemplo Comparativo 12 muestra los resultados de la evaluación de una composición de cloruro de polivinilo que contenía una parte de APV y una parte de poliglicerol (aproximadamente pentacontámero de glicerol) como polioli. El poliglicerol (aproximadamente pentacontámero de glicerol) tenía un peso molecular de aproximadamente 3.700. Con un peso molecular tan grande del polioli, el tiempo de ennegrecimiento era corto, lo que indica una estabilidad térmica insuficiente.
- El Ejemplo Comparativo 13 muestra los resultados de la evaluación de una composición de cloruro de polivinilo que contenía 0,75 partes de APV, 0,25 partes de sorbitol como polioli y 0,005 partes de estearato de zinc. Con un contenido de estearato de zinc de 0,005 partes, el tiempo de ennegrecimiento era corto, lo que indica una estabilidad térmica insuficiente.
- El Ejemplo Comparativo 14 muestra los resultados de la evaluación de una composición de cloruro de polivinilo que contenía 0,75 partes de APV, 0,25 partes de sorbitol como polioli y 10 partes de estearato de zinc. Con un contenido de estearato de zinc de 10 partes, el tiempo de ennegrecimiento era corto, lo que indica una estabilidad térmica insuficiente.
- Ejemplo Comparativo 15**
- El APV mostrado en la Tabla 1 se produjo tal como se describe en el Ejemplo 1, excepto que, en la saponificación para la producción del APV, la relación molar alcalina era de 0,003 en lugar de 0,006. El APV se utilizó tal como se ha descrito en el Ejemplo 19 para preparar una composición de cloruro de polivinilo, que se procesó tal como se describe en el Ejemplo 1 para formar una lámina. Después, la muestra se sometió a un ensayo de estabilidad térmica, un ensayo de coloración y una evaluación de adhesión de material pegajoso tal como se ha descrito en el Ejemplo 1. La Tabla 1 muestra los resultados de la evaluación.

El Ejemplo Comparativo 15 muestra los resultados de la evaluación de una composición de cloruro de polivinilo APV con un grado de saponificación del 55 mol% y un grado de polimerización de 320, y sorbitol como poliol. Con un grado de saponificación del 55 mol% en APV, el tiempo de ennegrecimiento era corto, lo que indica una estabilidad térmica insuficiente.

- 5 Tal como muestran los ejemplos arriba mostrados, una composición de resina halogenada de la presente invención presenta suficiente estabilidad térmica incluso durante el moldeo a una temperatura relativamente baja, con lo que el intervalo de temperaturas de moldeo aplicable es amplio. Además es muy importante porque permite inhibir la adhesión de material pegajoso en el interior de una extrusora o similar durante el moldeo y obtener un artículo moldeado menos coloreado.

REIVINDICACIONES

1. Composición de resina halogenada que comprende
100 partes en peso de una resina halogenada;
de 0,01 a 2,5 partes en peso de un alcohol polivinílico con un grado de saponificación determinado de acuerdo con JIS K6726 del 60 al 99,9 mol% y un grado de polimerización de viscosidad media determinado de acuerdo con JIS K6726 de 100 a 1.000;
de 0,01 a 2,5 partes en peso de un poliol con un peso molecular de 2.000 o menos y un contenido en hidroxilo del 10% en peso o más; y
de 0,01 a 5 partes en peso de un compuesto de zinc.
2. Composición de resina halogenada según la reivindicación 1, caracterizada porque la relación en peso entre el alcohol polivinílico y el poliol cumple la siguiente condición: (peso del alcohol polivinílico) / (peso del poliol) = 30/70 a 90/10.
3. Composición de resina halogenada según la reivindicación 1 o 2, caracterizada porque el grado de polimerización de viscosidad media del alcohol polivinílico es de 100 a 450.
4. Proceso para producir una composición de resina halogenada, que comprende añadir de 0,01 a 2,5 partes en peso de un alcohol polivinílico con un grado de saponificación determinado de acuerdo con JIS K6726 del 60 al 99,9 mol% y un grado de polimerización de viscosidad media determinado de acuerdo con JIS K6726 de 100 a 1.000; de 0,01 a 2,5 partes en peso de un poliol con un peso molecular de 2.000 o menos y un contenido en hidroxilo del 10% en peso o más; y de 0,01 a 5 partes en peso de un compuesto de zinc, a 100 partes en peso de una resina halogenada.
5. Artículo moldeado producido con la composición de resina halogenada según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3.