(19) OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

(11) Número de publicación: **2 551 745**

(51) Int. CI.:

C08L 27/06 (2006.01)
C08K 5/09 (2006.01)
C08L 29/04 (2006.01)

(12) TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA T3

(96) Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **24.12.2009 E 09834937 (6)**

(97) Fecha y número de publicación de la concesión europea: **12.08.2015 EP 2371899**

(54) Título: **Composición de resina de cloruro de polivinilo y su método de fabricación**

(30) Prioridad:

26.12.2008 JP 2008332032

(45) Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
23.11.2015

(73) Titular/es:

KURARAY CO., LTD. (100.0%)
1621, Sakazu
Kurashiki-shi, Okayama 710-0801, JP

(72) Inventor/es:

NAKAMAE, MASATO;
TSUBOI, AKIRA y
KUSUDOU, TAKESHI

(74) Agente/Representante:

AZNÁREZ URBIETA, Pablo

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 cloruro de polivinilo y su método de fabricación

La presente invención se refiere a una composición de resina de cloruro de polivinilo que se utiliza preferentemente en aplicaciones para alimentos, uso médico, enseres domésticos y similares. En particular se refiere a una composición de resina de cloruro de polivinilo con alta estabilidad térmica, poca coloración y fácil de procesar en fusión.

Para su conformación, las resinas de cloruro de polivinilo se procesan mezclando con el mismo un estabilizador de base Ca-Zn, de base Ba-Zn y similares, y son muy utilizadas como materiales de moldeo general y también como materiales para productos adecuados para alimentos, usos médicos y similares. Sin embargo, dado que los artículos conformados obtenidos únicamente mezclando estos estabilizadores tienen muy mala capacidad para inhibir el deterioro térmico, solían tener desventajas, como el deterioro de la coloración inicial de los artículos conformados y la falta de una estabilidad térmica suficiente de los artículos conformados. Por consiguiente, como medio para mejorar estas desventajas se han propuesto composiciones de resina de cloruro de polivinilo a las que se añade un antioxidante o un compuesto que tiene un grupo hidroxilo.

El Documento de Patente 1 (JP 50-92947A) da a conocer un método que consiste en añadir jabón de calcio, jabón de zinc, un poliol o un derivado de éstos, y una sal de calcio inorgánica neutra a una resina clorada. El Documento de Patente 2 (JP 54-81359A) da a conocer un método que consiste en añadir un polímero soluble en agua a un polímero clorado. El Documento de Patente 3 (JP 57-147552A) da a conocer un método que consiste en añadir un producto de reacción de condensación de dipentaeritritol y un ácido dicarboxílico, óxido de zinc, carbonato de zinc o zinc de ácido graso, e hidrotalcita a una resina clorada.

El Documento de Patente 4 (JP 60-238345A) da a conocer un método que consiste en la adición de 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. El Documento de Patente 5 (JP 1-178543A) da a conocer un método que consiste en añadirun jabón metálico y un producto saponificado de un copolímero de etileno-acetato de vinilo conun contenido en etileno del 20 al 75 mol% y un grado de saponificación

de una parte de acetato de vinilo del 50 mol% o más, a una resina termoplástica halogenada.

El Documento de Patente 6 (JP 6-287387A) da a conocer un método que consiste en añadir una sal metálica de un ácido orgánico y un alcohol polivinílicoacetilado a una resina basada en cloruro de vinilo. El Documento de Patente 7 (JP 9-3286A) da a conocer 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. El Documento de Patente 8 (JP 9-31281A) da a conocer un método que consiste en la adición de un compuesto de zinc, hidrotalcitas, un alcohol polivinílico y metacrilato de polimetilo a una resina basada en cloruro de vinilo.

El Documento No de Patente 1 (JapaneseJournal of Polymer Science and Technology, vol. 47, nº 3, p. 197 (1990)) da a conocer un método que consiste en la adición de un jabón de complejo de estearato de zinc-estearato de calcio y un alcohol polivinílico completamente saponificado con un grado de polimerización de 600 o más a cloruro de polivinilo. El Documento No de Patente 2 (JapaneseJournal of Polymer Science and Technology, vol. 47, nº 6, p. 509 (1990)) da a conocer un método que consiste en añadirun 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.

El Documento No de Patente 3 (JapaneseJournal of Polymer Science and Technology, vol. 50, nº 2, p. 65 (1993)) da a conocer un método que consiste en añadir un 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 4 (Polymers&PolymerComposites, vol. 11, p. 649 (2003)) da a conocer un método que consiste en la adición de jabón de complejo de estearato de zinc-estearato de calcio y un 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 5 (Journal of theAdhesion Society of Japan, vol. 43, nº 2, p. 43 (2007)) da a conocer un método que consiste en la adición de 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 1.700 y con un grado de saponificación del 78 mol% o más, y metacrilato de polimetilo, a cloruro de polivinilo.

Sin embargo, las composiciones de resina de cloruro de polivinilo descritas en los Documentos de Patente 1 a 8 y en los Documentos de No Patente 1 a 5 tienen los problemas de que no presentan suficiente estabilidad térmica a largo plazo y adquieren coloración. Además, los artículos conformados de cloruro de polivinilo después del proceso de fusión solían tener problemas de superficie rugosa y falta de transparencia.

El documento WO 2008/015739 A1 describe un estabilizador de dispersión para polimerización en suspensión de un compuesto basado en vinilo que comprende una resina basada en un alcohol polivinílico que incluye un componente 1,2-diol en una cadena lateral y que presenta un grado de saponificación del 65 al 87 mol%.

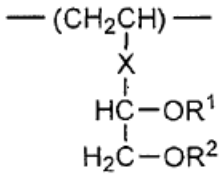
Documento de Patente 1: JP 50-92947A.
Documento de Patente 2: JP 54-81359A.
Documento de Patente 3: JP 57-147552A.
Documento de Patente 4: JP 60-238345A.
Documento de Patente 5: JP 1-178543A.
Documento de Patente 6: JP 6-287387A.
Documento de Patente 7: JP 9-3286A.
Documento de Patente 8: JP 9-31281A.

DocumentoNo de Patente 1: Japanese Journal of Polymer Science and Technology, vol. 47, nº 3, p. 197 (1990).
Documento No de Patente2: Japanese Journal of Polymer Science and Technology, vol. 47, nº 6, p. 509 (1990).
Documento No de Patente3: Japanese Journal of Polymer Science and Technology, vol. 50, nº 2, p. 65 (1993).
Documento No de Patente 4: Polymers&PolymerComposites, vol. 11, p. 649 (2003).
Documento No de Patente5: Journal of the Adhesion Society of Japan, vol. 43, nº 2, p. 43 (2007).

Un objeto de la presente invención es proporcionar una composición de resina de cloruro de polivinilo que presente buena estabilidad térmica, que adquiera menos coloración, que tenga una superficie menos rugosa y que presente poca pérdida de transparencia después del proceso de fusión.

Como resultado de intensos estudios, los presentes inventores han descubierto que es posible mantener una suficiente estabilidad térmica durante la conformación y además producir un artículo conformado a partir de ésta que adquiere menos coloración y tiene una superficie menos rugosa mezclando cantidades específicas de un alcohol polivinílico (que en adelante se puede abreviar como APV) que presenta unidades estructurales específicas y un compuesto de zinc a una resina de cloruro de polivinilo, y en consecuencia han completado la presente invención.

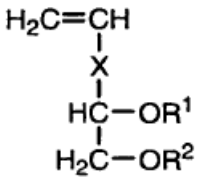
Así, la presente invención es una composición de resina de cloruro de polivinilo que comprende: de 0,04 a 5 partes en peso de un alcohol polivinílico que tiene unidades estructurales representadas por la fórmula (1); y de 0,01 a 5 partes en peso de un compuesto de zinc, con respecto a 100 partes en peso de una resina de cloruro de polivinilo.



(1)

R^1 y R^2 representan independientemente un átomo de hidrógeno, un grupo alquilo o un grupo acilo, respectivamente. X representa un enlace simple o un grupo alquileno de 1 a 3 carbonos, que puede contener un átomo de oxígeno.

En este momento es preferible obtener el alcohol polivinílico saponificando un copolímero de un monómero de éster vinílico y un compuesto representado por la fórmula (2).



(2)

R^1, R^2 y X tienen el mismo significado que en la fórmula (1).

Preferentemente, el compuesto representado por la fórmula (2) es de un tipo seleccionado de entre el grupo consistente en 3,4-dihidroxi-1-buteno, 3,4-dialcoxi-1-buteno, 3,4-diaciloxi-1-buteno, 4,5-dihidroxi-1-penteno, 4,5-dialcoxi-1-penteno, 4,5-diaciloxi-1-penteno, 5,6-dihidroxi-1-hexeno, 5,6-dialcoxi-1-hexeno, 5,6-diaciloxi-1-hexeno, gicerolmonoaliléter, gilcerolmonoviniléter, (2-hidroxi-3-alcoxipropil)alil éter y (2-hidroxi-3-alcoxipropil)vinil éter.

También es preferible que el alcohol polivinílico tenga un grado de polimerización media de viscosidad de 800 o menos y un grado de saponificación del 70 mol% o más. También es preferible que el contenido de unidades estructurales representadas por la fórmula (1) en el alcohol polivinílico sea del 10 mol% o menos.

Además, la presente invención es un método para producir una composición de resina de cloruro de polivinilo que consiste en añadir de 0,04 a 5 partes en peso de un alcohol polivinílico que tiene unidades estructurales representadas por la fórmula (1) y de 0,01 a 5 partes en peso de un compuesto de zinc, con respecto a 100 partes en peso de una resina de cloruro de polivinilo.

En este momento es preferible obtener el alcohol polivinílico saponificando un copolímero de un monómero de éster vinílico y un compuesto representado por la fórmula (2).

Preferentemente, el compuesto representado por la fórmula (2) es de un tipo seleccionado de entre el grupo consistente en 3,4-dihidroxi-1-buteno, 3,4-dialcoxi-1-buteno, 3,4-diaciloxi-1-buteno, 4,5-dihidroxi-1-penteno, 4,5-dialcoxi-1-penteno, 4,5-diaciloxi-1-penteno, 5,6-dihidroxi-1-hexeno, 5,6-dialcoxi-1-hexeno, 5,6-diaciloxi-1-hexeno, glicerol monmoaliléter, glicerilmonoviniléter, (2-hidroxi-3-alcoxipropil)alil éter y (2-hidroxi-3-alcoxipropil)vinil éter.

La composición de resina de cloruro de polivinilo de la presente invención se caracteriza porque tiene una excelente estabilidad térmica, porque un artículo conformado a partir de la misma adquiere menos coloración y tiene una superficie menos rugosa y porque tiene un valor industrial sumamente alto.

Una resina de cloruro de polivinilo utilizada en la presente invención puede ser un holopolímero de cloruro de vinilo y también puede ser un copolímero formado por un 50% en peso o más de cloruro de vinilo y un monómero copolimerizable con éste. El monómero copolimerizado con cloruro de vinilo puede incluir ésteres vinílicos, como acetato de vinilo y propionato de vinilo; ésteres (met)acrílicos, como acrilato de metilo y acrilato de etilo; olefinas, como etileno y propileno; anhídrido maleico; acrilonitrilo; estireno, cloruro de vinilideno; y similares.

Como método para producir la resina de cloruro de polivinilo utilizando estos monómeros preferentemente es posible emplear un método de polimerización en suspensión del monómero en presencia de un iniciador de polimerización. En este caso se utiliza un estabilizador de dispersión de uso normal, esto es, por ejemplo un polímero soluble en agua, como un éter de celulosa soluble en agua, como metilcelulosa, hidroxietilcelulosa, hidroxipropilcelulosa, hidroxipropilmetilcelulosa,

o similares, un alcohol polivinílico, o gelatina; un emulsionante soluble en aceite, como monolaurato de sorbitano, trioleato de sorbitano, triestearato de glicerina, y un copolímero en bloques de óxido de etileno-óxido de propileno; un emulsionante soluble en agua, como monolaurato de polioxietilen-sorbitano, oleato de polioxietilen-glicerina, o laurato de sodio; y similares. Entre éstos, preferiblemente se utiliza un alcohol polivinílico con un grado de saponificación del 65 al 99 mol% y con un grado de polimerización de 500 a 4.000. Éste se añade preferentemente en una cantidad entre 0,01 y 2,0 partes en peso, con respecto a 100 partes en peso de cloruro de vinilo. Aunque el estabilizador de dispersión para la polimerización en suspensión se puede utilizar individualmente, también se puede emplear conjuntamente un alcohol polivinílico con un grado de polimerización de 100 a 4.000 y con un grado de saponificación del 30 al 99 mol%, que normalmente se utiliza en combinación para polimerización en suspensión con un compuesto de vinilo, como cloruro de vinilo, en un medio acuoso. Aunque la cantidad a añadir del mismo no está sometida a ninguna limitación particular, ésta oscila preferentemente entre 0,01 y 2,0 partes en peso, con respecto a 100 partes en peso de un compuesto de vinilo, como cloruro de vinilo.

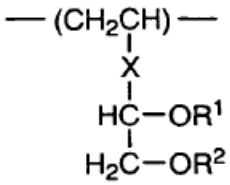
Como iniciador para la polimerización se puede usar un iniciador de polimerización soluble en aceite o agua convencional para la polimerización de cloruro de vinilo o similares. El iniciador de polimerización soluble en aceite puede incluir, por ejemplo, compuestos percarbonato tales como peroxidicarbonato de diisopropilo, peroxidicarbonato de di-2-etilhexilo y peroxidicarbonato de dietoxietilo; compuestos peréster tales como peroxineodecanoato de t-butilo, peroxipivalato de t-butilo, peroxipivalato de t-hexilo y peroxineodecanoato de α-cumilo; peróxidos tales como peróxido de acetil-ciclohexil-sulfonilo, 2,4,4-trimetilpentil-2-peroxifenoxiacetato, peróxido de 3,5,5-trimetilhexanoílo y peróxido de lauroílo; azocompuestos tales como azo-bis(2,4-dimetilvaleronitrilo) y azo-bis(4-metoxi-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, hidroperóxido de cumeno y similares. Estos iniciadores de polimerización solubles en aceite o en agua se pueden utilizar individualmente o en una combinación de dos o más tipos.

En la polimerización se pueden añadir otros aditivos diversos al sistema de reacción de polimerización en la medida necesaria. Los aditivos pueden incluir, por ejemplo, reguladores de polimerización tales como aldehídos, halohidrocarburos y mercaptanos; inhibidores de polimerización tales como compuestos fenólicos, compuestos de azufre y compuestos N-óxido y similares.

Además, también es posible añadir arbitrariamente un regulador de pH, un reticulante y similares.

En esta polimerización, la temperatura de polimerización no está sometida a ninguna limitación particular. Se puede ajustar a una temperatura baja de aproximadamente 20ºC y también a una temperatura alta de más de 90ºC. Una de las realizaciones preferentes consiste en utilizar un recipiente de polimerización con un condensador de reflujo para aumentar la eficiencia de disipación del calor del sistema de reacción de polimerización. Para la polimerización se pueden utilizar arbitrariamente, en la medida necesaria, aditivos, como los antisépticos, fungicidas, agentes antibloqueo, antiespumantes, agentes antiincrustantes y antiestáticos normalmente utilizados.

La composición de resina de cloruro de polivinilo de la presente invención contiene un APV con unidades estructurales representadas por la fórmula (1). Por consiguiente, la composición de resina de cloruro de polivinilo presenta una excelente estabilidad térmica y a partir de la misma se obtiene un artículo conformado que adquiere menos coloración y presenta una superficie menos rugosa.



(1)

R^1 y R^2 representan independientemente un átomo de hidrógeno, un grupo alquilo o un grupo acilo, respectivamente. X representa un enlace simple o un grupo alquileno de 1 a 3 carbonos, que puede contener un átomo de oxígeno.

Preferentemente, el APV utilizado en la presente invención tiene un grado de saponificación del 70 al 99,9 mol%. De forma especialmente preferente, el límite inferior del grado de saponificación es del 80 mol%. En caso de un grado de saponificación inferior al 70 mol% existe la posibilidad de que disminuya la estabilidad térmica a largo plazo. El grado de saponificación del APV es un valor medido de acuerdo con JIS K6726.

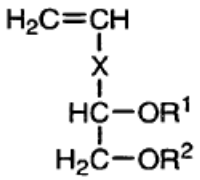
El APV tiene preferentemente un grado de polimerización media de viscosidad (que en adelante se puede designar simplemente como grado de polimerización) de 800 o menos, de forma especialmente preferente 700 o menos, de forma todavía más preferente 600 o menos, y de forma particularmente preferente 550 o menos. Si el grado de polimerización media de viscosidad es mayor de 800, la estabilidad térmica a largo plazo a veces disminuye gravemente y la superficie de

un artículo conformado a partir del APV a veces se vuelve gravemente rugosa. El grado de polimerización media de viscosidad es preferentemente de 100 o más desde el punto de vista de la producción del APV, de forma especialmente preferente 150 o más y de forma todavía más preferente 200 o más.

El grado de polimerización media de viscosidad del APV es un valor medido de acuerdo con JIS K6726. Es decir, es un valor obtenido mediante la siguiente ecuación utilizando una viscosidad de limitación [η] que se mide en agua a 30ºC después de resaponificar el APV hasta un grado de saponificación del 99,5 mol% o más y a continuación purificarlo.

$$P = ([\eta] \times 1.000 / 8{,}29)^{(1/0{,}62)}$$

El APV utilizado en la presente invención, que tiene unidades estructurales representadas por la fórmula (1), se obtiene saponificando un copolímero de un monómero de éster vinílico y un compuesto representado por la fórmula (2).



(2)

R^1, R^2 y X tienen el mismo significado que en la fórmula (1).

El compuesto representado por la fórmula (2) puede incluir 3,4-dihidroxi-1-buteno, 3,4-dialcoxi-1-buteno, 3,4-diaciloxi-1-buteno, 4,5-dihidroxi-1-penteno, 4,5-dialcoxi-1-penteno, 4,5-diaciloxi-1-penteno, 5,6-dihidroxi-1-hexeno, 5,6-dialcoxi-1-hexeno, 5,6-diaciloxi-1-hexeno, glicerol monoaliléter, glicerol monoviniléter, (2-hidroxi-3-alcoxipropil) alil éter, (2-hidroxi-3-alcoxipropil) vinil éter y similares. Entre ellos, el 3,4-diaciloxi-1-buteno es preferente desde el punto de vista de la productividad industrial.

El APV se puede producir copolimerizando un monómero de éster vinílico y el compuesto representado por la fórmula (2) mediante un proceso convencional conocido, como polimerización en masa, polimerización en solución, polimerización en suspensión, polimerización en emulsión y polimerización en dispersión, y saponificando el copolímero de éster vinílico así obtenido. Procesos de polimerización preferentes desde el punto de vista industrial son la polimerización en solución, en emulsión y en dispersión. Para la operación de polimerización se puede emplear cualquier sistema de polimerización seleccionado de entre procesos por lotes, por semilotes o continuos. El

monómero de éster vinílico que puede emplearse para la polimerización puede incluir, por ejemplo, acetato de vinilo, formiato de vinilo, propionato de vinilo, caprilato de vinilo, versatato de vinilo y similares. Entre éstos, el acetato de vinilo es preferente desde el punto de vista industrial.

En la polimerización es posible copolimerizar el monómero de éster vinílico con otro monómero siempre que ello no afecte al espíritu de la presente invención.

Las unidades estructurales representadas por la fórmula (1) están contenidas en el APV preferiblemente en una cantidad del 10 mol% o inferior. De forma todavía más preferente, están contenidas en una cantidad del 8 mol% o menos. Además, preferentemente están contenidas en una cantidad de un 1 mol% o más. Si el contenido de las unidades estructurales es inferior al 1 mol%, el punto de fusión del APV es alto, de modo que en algunos casos es difícil conformar la composición de resina de polivinilo así obtenida a una temperatura que no provoque una descomposición térmica (normalmente 210ºC o menos). Si dicho contenido es superior al 10 mol%, en algunos casos disminuye la estabilidad térmica durante el moldeo en fusión. La introducción de una cantidad predeterminada de las unidades estructurales representadas por la fórmula (1) en el APV permite reducir el punto de fusión del APV y también aumentar el número de grupos hidroxilo. Esto permite conformar la composición de resina de cloruro de polivinilo a una temperatura cercana al punto de fusión manteniendo al mismo tiempo una buena estabilidad térmica, obteniéndose un artículo conformado con una superficie menos rugosa y de alta transparencia.

En la polimerización del monómero de éster vinílico también se puede utilizar conjuntamente un agente de transferencia de cadena para ajustar el grado de polimerización del APV así obtenido. El agente de transferencia de cadena puede incluir aldehídos, como acetaldehído, propionaldehído, butilaldehído y benzaldehído; cetonas, como acetona, metil etil cetona, hexanona y ciclohexanona; mercaptanos, como 2-hidroxietanotiol; e hidrocarburos halogenados, como tricloroetileno y percloroetileno, y entre todos éstos preferiblemente se utilizan aldehídos y cetonas. Aunque la cantidad del agente de transferencia de cadena a añadir se determina de acuerdo con la constante de transferencia de cadena del agente de transferencia de cadena a añadir y el grado de polimerización previsto del APV, en general es deseable que oscile entre el 0,1 y el 10% en peso con respecto al monómero de éster vinílico.

En la presente invención también es posible utilizar un APV con un alto contenido de enlaces de 1,2-glicol en la cadena principal, obtenido polimerizando el monómero de éster vinílico a una temperatura superior a la de la polimerización

normal. En este caso, el contenido de enlaces de 1,2-glicol es preferiblemente del 1,9 mol% o más, de forma especialmente preferente del 2,0 mol% o más, y de forma todavía más preferente del 2,1 mol% o más.

Para la reacción de saponificación del éster polivinílico se puede emplear una reacción de alcohólisis o hidrólisis utilizando catalizadores básicos convencionales, como hidróxido de sodio, hidróxido de potasio y metóxido de sodio; o catalizadores ácidos, como ácido p-toluensulfónico. El disolvente utilizado para la reacción de saponificación puede incluir alcoholes, como metanol y etanol; ésteres, como acetato de metilo y acetato de etilo; cetonas, como acetona y metil etil cetona; e hidrocarburos aromáticos, como benceno y tolueno, que pueden utilizarse individualmente o en una combinación de dos o más de estos tipos. Entre todos éstos, resulta conveniente y preferible llevar a cabo la reacción de saponificación utilizando metanol o un disolvente mixto de metanol y acetato de metilo en presencia de hidróxido de sodio como catalizador básico.

El contenido del APV en la composición de resina de cloruro de polivinilo oscila entre 0,04 y 5 partes en peso, con respecto a 100 partes en peso de la resina de cloruro de polivinilo, y preferentemente entre 0,04 y 3 partes en peso. Si el contenido es inferior a 0,04 partes en peso, la estabilidad térmica a largo plazo de la composición de resina de cloruro de polivinilo así obtenida no es suficiente, y si el contenido es superior a 5 partes en peso, a veces se producen problemas de coloración, superficie rugosa y similares en un artículo conformado a partir de la composición de resina, por lo que dichos contenidos no son preferentes.

En la producción de la composición de resina de cloruro de polivinilo de la presente invención, el método para incluir un APV no está sometido a ninguna limitación particular. Esto se debe a que, dado que el APV actúa como un estabilizador de dispersión en el método de adición del APV durante la polimerización de cloruro de vinilo, el APV puede influir, o a veces también afectar negativamente, a la calidad de la resina de cloruro de polivinilo así obtenida, como el diámetro medio de partícula y la absorbencia del plastificante. Esto también se debe a que, dado que la mayoría del APV se elimina por lavado de la resina de cloruro de polivinilo después de producir la resina en el método de adición del APV durante la polimerización de cloruro de vinilo, el contenido de APV cae por debajo de 0,04 partes en peso, con respecto a 100 partes en peso de la resina de cloruro de polivinilo, por lo que no se obtiene el efecto como estabilizador térmico. El APV se puede añadir a la resina de cloruro de polivinilo en polvo o disuelto en agua o un disolvente orgánico. Si se añade en forma de polvo, el efecto como estabilizador térmico es mejor cuando el tamaño de partícula es menor en

algunos casos, y normalmente de utiliza un APV con un tamaño de partícula de 12 a 200mesh.

La composición de la resina de cloruro de polivinilo de la presente invención también puede contener un ácido con una pKa a 25ºC de 3,5 a 5,5 y/o una sal metálica del mismo. El tipo de ácido no está sometido a ninguna limitación particular, incluyendo como ejemplos específicos ácido acético (pKa 4,76), ácido propiónico (pKa 4,87), ácido butírico (pKa 4,63), ácido octanoico (pKa 4,89), ácido adípico (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), ácido ciclohexanoico (pKa 4,70) y similares. Los ácidos utilizados de forma particularmente preferente son los ácidos acético, propiónico y láctico. También se pueden incluir sales metálicas de los ácidos arriba indicados. Aunque el tipo de sal metálica no está sometido a ninguna limitación particular, normalmente se utiliza una sal de metal alcalino, como sodio o potasio, o una sal de metal alcalinotérreo, como magnesio o calcio.

El contenido de ácido con un pKa de 3,5 a 5,5 y/o la sal metálica del mismo oscila preferentemente entre 0,05 y 5 partes en peso, con respecto a 100 partes en peso del APV, de forma especialmente preferente entre 0,1 y 3 partes en peso, y de forma todavía más preferente entre 0,15 y 2 partes en peso. Si el contenido del ácido y/o de su sal metálica es inferior a 0,05 partes en peso con respecto al APV, existe la posibilidad de que disminuya la estabilidad térmica a largo plazo, y si dicho contenido es superior a 5 partes en peso, existe la posibilidad de que se produzca una coloración de la resina de cloruro de polivinilo. El método para incluir el ácido y/o una sal metálica del mismo en una cantidad predeterminada no está sometido a ninguna limitación particular. Por ejemplo, puede incluir un método para ajustar el tipo, la cantidad y características similares del catalizador alcalino para la saponificación cuando se produce el APV, un método para añadir o retirar el ácido y/o una sal metálica del mismo después de producir el APV.

El compuesto de zinc utilizado en la presente invención puede incluir sales de zinc de ácidos orgánicos, como carboxilatos alifáticos de zinc, estearato de zinc, laurato de zinc y oleato de zinc; carboxilatos aromáticos de zinc, como benzoato de zinc y p-terc-butilbenzoato de zinc, una sal de zinc de aminoácido y una sal de zinc fosfato; sales de zinc inorgánicas, como óxido de zinc y carbonato de zinc; y similares. El compuesto de zinc se añade en una cantidad entre 0,01 y 5 partes en peso, con respecto a 100 partes en peso de la resina de cloruro de polivinilo, y preferentemente entre 0,05 y 3 partes en peso. La estabilidad térmica a largo plazo de la composición de resina de cloruro de polivinilo así obtenida no es

suficiente cuando la cantidad a añadir es inferior a 0,01 partes en peso o cuando ésta es superior a 5 partes en peso, y por lo tanto dichas cantidades no son preferentes. Al producir la composición de resina de cloruro de polivinilo de la presente invención, el compuesto de zinc se puede incluir, después de obtener una resina de cloruro de polivinilo mediante una reacción de polimerización, añadiéndolo a la resina de cloruro de polivinilo.

Junto con la composición de resina de cloruro de polivinilo de la presente invención es posible utilizar estabilizadores, antioxidantes fenólicos, antioxidantes fosforosos, fotoestabilizadores, absorbedores ultravioleta, agentes antivaho, antiestáticos, retardantes de llama, modificadores, refuerzos, pigmentos, agentes esponjantes, plastificantes y similares, normalmente utilizados. La composición de resina de cloruro de polivinilo de la presente invención se puede mezclar con otra resina siempre que ello no afecte de forma negativa a las propiedades mecánicas.

El estabilizador se puede seleccionar de entre estabilizadores bien conocidos y puede incluir específicamente sales metálicas orgánicas, como jabones de metales alcalinotérreos, incluyendo jabón de calcio y jabón de bario, jabón de aluminio, y sales metálicas de ácidosórgano-fosfóricos; sales metálicas inorgánicas, como óxido metálico, hidróxido metálico, carbonato metálico y sales metálicas complejas inorgánicas incluyendo zeolita; sales de oxiácidos halogenados, como clorato de bario, perclorato de bario y perclorato de sodio; y estabilizadores no metálicos tales como β-dicetona, poliol y compuestos epoxi.

El plastificante puede incluir, por ejemplo, plastificantes basados en éster, como ésteres de ácidos incluyendo los ácidos ftálico, trimelítico, piromelítico, adípico, sebácico y azelaico, y un alcanol simple lineal o ramificado, o una mezcla de éstos, 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 láurico, alcohol miristílico, alcohol palmítico y alcohol estearílico, y un éster de butanodiol y ácido adípico; plastificantes basados en epoxi como aceite de soja epoxidado, aceite de linaza epoxidado, aceite de ricino epoxidado, butilo-ácido graso de aceite de linaza epoxidado, epoxiestearato de octilo, epoxi triglicéridos, epoxi-hexahidroftalato de diisodecilo, o un producto de reacción de bajo peso molecular de epiclorohidirina con bisfenol A; y plastificantes basados en fosfato, como fosfato de tricresilo, fosfato de trixilenilo, fosfato de monobutildixilenilo y fosfato de trioctilo.

El antioxidante fenólico puede ser cualquiera de los antioxidantes fenólicos normalmente utilizados y puede incluir, por ejemplo, 2,6-di-terc-butil-p-cresol, 2,6-

difenil-4-octadeciloxifenol, (3,5-di-terc-butil-4-hidroxifenil)propionato de estearilo, (3,5-di-terc-butil-4-hidroxibencil)fosfonato de diestearilo, bis[(3,5-di-terc-butil-4-hidroxifenil)propionato] de tiodietilenglicol, bis[(3,5-di-terc-butil-4-hidroxifenil)propionato] de 1,6-hexametileno, 1,6-hexametileno amida de ácido bis[(3,5-di-terc-butil-4-hidroxifenil)propiónico], 4,4'-tiobis(6-terc-butil-m-cresol), 2,2'-metilen-bis(4-metil-6-terc-butilfenol), 2,2'-metilen-bis(4-etil-6-terc-butilfenol), éster glicólico de ácido bis[3,3-bis(4-hidroxi-3-terc-butilfenil)butírico], 2,2'-etiliden-bis(4,6-di-terc-butilfenol), 2,2'-etiliden-bis(4-sec.butil-6-terc.butilfenol), 1,1,3-tris(2-metil-4-hidroxi-5-terc-butilfenil)butano, bis[2-terc-butil-4-metil-6-(2-hidroxi-3-terc-butil-5-metilbencil)fenil]tereftalato, 1,3,5-tris(3,5-di-terc-butil-4-hidroxibencil)-2,4,6-trimetilbenceno, 1,3,5-tris[(3,5-di-terc-butil-4-hidroxifenil)propioniloxietil]-isocianurato, tetraquis[metilen-3-(3,5-diterc-butil-4-hidroxifenil)propionato]metano, 2-terc-butil-4-metil-6-(2-acriloiloxi-3-terc-butil-5-metilbencil)fenol, 3,9-bis[1,1-dimetil-2-{(3-terc-butil-4-hidroxi-5-metilfenil)propioniloxi}etil]-2,4,8,10-tetraoxaspiro-[5.5]undecano y trietilenglicol bis[(3-terc-butil-4-hidroxi-5-metilfenil)propionato]. El antioxidante fenólico se añade preferentemente en una cantidad entre 0,01 y 5 partes en peso, con respecto a 100 partes en peso de la resina de cloruro de polivinilo, y de forma especialmente preferente entre 0,1 y 3 partes en peso,

El antioxidante fosforoso puede ser cualquiera de los antioxidantes fosforosos normalmente utilizados y puede incluir, por ejemplo, trisnonilfenil fosfito, tris(2,4-diterc-butilfenil)fosfito, tris[2-terc-butil-4-(3-terc-butil-4-hidroxi-5-metilfeniltio)-5-metilfenil]fosfito, tridecil fosfito, octil difenil fosfito, di(decil) monofenil fosfito, di(tridecil)pentaeritritol difosfito, diestearilpentaeritritoldifosfito, di(nonilfenil)pentaeritritoldifosfito, bis(2,4-diterc-butilfenil)pentaeritritoldifosfito, bis(2,6-diterc-butil-4-metilfenil)pentaeritritoldifosfito, bis(2,4,6-tri-terc-butilfenil)pentaeritritoldifosfito, tetra(tridecil)isopropilidenodifenoldifosfito, tetra(tridecil)-4,4'-n-butilidenobis(2-terc-butil-5-metilfenol) difosfito, hexa(tridecil)-1,1,3-tris(2-metil-4-hidroxi-5-terc-butilfenil)butano trifosfito, tetraquis(2,4-di-terc-butilfenil)bifenilenodifosfonito, 9,10-dihidro-9-oxa-10-fosfafenantreno-10-óxido, y 2,2'-metilenobis(4-metil-6-terc-butilfenil)-2-etilhexil fosfito. El antioxidante fosforoso se añade preferentemente en una cantidad entre 0,001 y 5 partes en peso, con respecto a 100 partes en peso de la resina de cloruro de polivinilo, y de forma especialmente preferente entre 0,005 y 3 partes en peso.

Los absorbentes ultravioleta puede incluir, por ejemplo, 2-hidroxibenzofenonas, como 2,4-dihidroxibenzofenona, 2-hidroxi-4-metoxibenzofenona, 2-hidroxi-4-octoxibenzofenona y 5,5'-metilenobis(2-hidroxi-4-metoxibenzofenona); 2-(2-hidroxifenil)benzotriazoles, como 2-(2-hidroxi-5-terc-octilfenil)benzotriazol, 2-(2-

hidroxi-3,5-di-terc-butilfenil)-5-clorobenzotriazol, 2-(2-hidroxi-3-terc-butil-5-metilfenil)-5-clorobenzotriazol, 2-(2-hidroxi-3,5-dicumilfenil)benzotriazol, 2,2'-metilen-bis(4-terc-octil-6-benzotriazolil)fenol, y un éster polietilenglicólico de 2-(2-hidroxi-3-terc-butil-5-carboxifenil)benzotriazol; benzoatos, como fenil salicilato, resorcinolmonobenzoato, 2,4-di-terc-butilfenil-3,5-di-terc-butil-4-hidroxibenzoato, y hexadecil-3,5-di-terc-butil-4-hidroxibenzoato; oxanilidas sustituidas, como 2-etil-2'-etoxioxanilida, y 2-etoxi-4'-dodeciloxanilida; y cianoacrilatos, como etil-α-ciano-β,β-difenilacrilato y metil-2-ciano-3-metil-3-(p-metoxifenil)acrilato. El absorbente ultravioleta se añade preferentemente en una cantidad 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 de cloruro de polivinilo, y de forma especialmente preferente entre 0,01 y 5 partes en peso.

Los fotoestabilizadores pueden incluir, por ejemplo, compuestos de amina impedida, 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)butano-tetracarboxilato, tetraquis(1,2,2,6,6-pentametil-4-piperidil)butanotetracarboxilato, bis(1,2,2,6,6-pentametil-4-piperidil)-di(tridecil)-1,2,3,4-butanotetracarboxilato, bis(1,2,2,6,6-pentametil-4-hidroxibencil)malonato, un producto de policondensación de 1-(2-hidroxietil)-2,2,6,6-tetrametil-4-piperidinol/dietilsuccinato, 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-terc-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 fotoestabilizador se añade preferentemente en una cantidad entre 0,001 y 5 partes en peso, con respecto a 100 partes en peso de la resina de cloruro de polivinilo, y de forma especialmente preferente entre 0,05 y 3 partes en peso.

Los lubricantes pueden incluir hidrocarburos, como parafina líquida, parafina natural, microcera y cera de polietileno; ácidos grasos, como ácido esteárico y ácido láurico; amidas de ácido graso, como amida esteárica, amida palmítica, metilen-bis-estearoamida y etilen-bis-estearoamida; ésteres de ácido graso de

monoalcoholes, como estearato de butilo; ésteres de ácido graso de polioles, como aceite de ricino hidrogenado, monoestearato de etilenglicol, y monoestearato de glicerina; alcoholes, como alcohol cetílico y alcohol estearílico. Entre todos, si se utiliza un polioléster de ácido graso, a veces el efecto de la presente invención se manifiesta incluso más intensamente. El lubricante se añade preferentemente en una cantidad entre 0,001 y 10 partes en peso, con respecto a 100 partes en peso de la resina de cloruro de polivinilo, y de forma especialmente preferente entre 0,05 y 5 partes en peso.

Un método para procesar la composición de resina de cloruro de polivinilo de la presente invención puede incluir procesamiento por extrusión, procesamiento por calandria, moldeo por soplado, procesamiento en prensa, moldeo de polvo, moldeo por inyección y similares.

Ejemplos

La presente invención se describe a continuación con mayor detalle por medio de Ejemplos. En los siguientes Ejemplos y Ejemplos Comparativos, las partes y porcentajes representan partes en peso y porcentajes en peso, respectivamente, a no ser que se especifique otra cosa.

Ejemplo 1

Producción de Resina de Cloruro de Polivinilo

Un alcohol polivinílico con un grado de polimerización de 850 y un grado de saponificación del 72 mol%, en una cantidad equivalente a 600 ppm con respecto al cloruro de vinilo, se disolvió en 40 partes de agua desionizada para preparar un estabilizador de dispersión. El estabilizador de dispersión así obtenido se dispuso en un autoclave con revestimiento de vidrio al que se aplicó un agente antivaho, NOXOL WSW (de CIRS Inc.) para obtener un contenido de sólidos de a 0,3 g/m^3. Después se introdujeron en el autoclave 0,04 partes de una solución de peroxodicarbonato de diisopropilo al 70% en tolueno y, después de eliminar el oxígeno por desgasificación hasta que la presión del autoclave llegó a 0,0067 MPa, se añadieron 30 partes de cloruro de vinilo y el contenido del autoclave se calentó a 57ºC con agitación para iniciar la polimerización. Al comienzo de la polimerización, la presión del autoclave era de 0,83 MPa. Siete horas después del comienzo de la polimerización, la polimerización finalizó en el momento en el que la presión del autoclave era de 0,44 MPa, y después se retiró el cloruro de polivinilo no reaccionado y se recogió el producto de reacción de polimerización para secarlo a 65ºC durante una noche, con lo que se obtuvo una resina de cloruro de polivinilo (PVC).

Producción de APV con Unidades Estructurales expresadas por la Fórmula (1)

En un recipiente de reacción (6 l) provisto de un condensador de reflujo, un embudo de adición y un agitador se cargaron 1.081 g de acetato de vinilo (VAM), 2.400 g de metanol (MeOH) y 137,98 g de 3,4-diacetoxi-1-buteno (comonómero) y el interior del recipiente de reacción se purgó con nitrógeno mediante gasificación con nitrógeno. El recipiente de reacción se activó para aumentar su temperatura y mientras la temperatura interna se mantenía a 60ºC se añadieron al recipiente de reacción 7,8 g de 2,2'-azo-bis-isobutironitrilo (AIBN) junto con 19 g de metanol para iniciar la polimerización. La temperatura se mantuvo a 60ºC durante la polimerización y, en el momento de la conversión de polimerización de un 70% (concentración de contenido sólido del 23,7%), se añadieron 10,7 g de ácido sórbico como inhibidor de polimerización junto con 1.000 g de metanol para finalizar la polimerización. A continuación, los monómeros de acetato de vinilo no reaccionados se retiraron bajo presión reducida con adición puntual de metanol a 30ºC bajo presión reducida, y además se llevó a cabo tres veces una operación de destilación bajo presión reducida mediante adición de metanol, con lo que se obtuvo una solución en metanol de un copolímero de acetato de vinilo (cAPV-1).

En un vaso de precipitados se cargaron una solución del copolímero de acetato de vinilo (cAPV-1) en metanol, metanol y agua destilada y la temperatura de la solución se ajustó a 40ºC. Después se añadió una solución de hidróxido de sodio en metanol con una concentración de un 9% en peso para obtener una relación molar alcalina (una relación entre el número de moles de hidróxido de sodio y el número de moles de las unidades de acetato de vinilo en el copolímero de acetato de vinilo) igual a 0,0065 con el fin de iniciar una reacción de saponificación. Las cantidades de metanol y agua destilada a añadir se ajustaron respectivamente para obtener una concentración del copolímero de acetato de vinilo de un 50% en peso y un contenido en agua del sistema de reacción de saponificación del 1,0% en peso durante la reacción de saponificación. Después de añadir hidróxido de sodio, el APV gelificado se recuperó y molió y, una hora después de añadir hidróxido de sodio, el APV obtenido se sumergió en acetato de metilo para neutralizarlo. Después de la neutralización, el APV obtenido se secó a 60ºC durante un día para obtener un alcohol polivinílico (APV-1).

El grado de polimerización y el grado de saponificación del APV-1 se midieron de acuerdo con JIS K6726, siendo el grado de polimerización igual a 300 y el grado de saponificación igual a 81,2 mol%. La cantidad de 3,4-diacetoxi-1-buteno

introducido se calculó midiendo un 1H-RMN (patrón interno: tetrametilsilano, disolvente: DMSO-d6), obteniéndose como resultado un 6,0 mol%.

Fabricación de una Lámina de Composición de Resina

Cien partes en peso de la resina de cloruro de polivinilo se mezclaron con 1 parte en peso de estearato de zinc, 2 partes en peso de estearato de calcio y 0,4 partes en peso de APV-1 (paso de malla 16). Esta composición de resina de cloruro de vinilo se amasó a 190ºC durante cinco minutos con un rodillo de ensayo a 190ºC durante cinco minutos para producir una lámina con un espesor de 0,45 mm.

Estado de la Superficie de la Lámina

La superficie de la lámina obtenida con el rodillo de ensayo se observó visualmente y se evaluó de acuerdo con los siguientes índices:

A: La superficie es lisa y prácticamente no hay rugosidad.
B: La superficie es ligeramente rugosa.
C: La superficie es muy rugosa.

Ensayo de Estabilidad Térmica

La lámina obtenida con el rodillo de ensayo se cortó con unas dimensiones de 50 x 70 mm para producir una muestra. La muestra se dispuso en un horno de envejecimiento Geer y se midió el tiempo necesario para que se ennegreciera por completo a una temperatura de 180ºC como un índice de la estabilidad térmica a largo plazo.

Ensayo de Coloración

La lámina obtenida con el rodillo de ensayo se cortó con unas dimensiones de 45 x 30 mm y varias piezas de lámina así obtenidas se apilaron y prensaron a 185ºC durante cinco minutos para producir una muestra con un espesor de 5 mm, y se comparó visualmente y determinó la coloración de acuerdo con los siguientes criterios.

A: Prácticamente no coloreado
B: Ligeramente coloreado
C: Marrón amarillento

Ejemplos 3 a 4, Ejemplos Comparativos 1 a 3

Del mismo modo que en el Ejemplo 1, excepto que se fabricó una lámina de composición de resina modificando la cantidad de APV-1 añadido en el Ejemplo 1, se observó el estado de la superficie de la lámina y se evaluaron la estabilidad

térmica a largo plazo y la coloración. Los resultados de la evaluación se muestran en la Tabla 1.

Ejemplos 5 a 6, Ejemplos Comparativos 4 a 5

Del mismo modo que en el Ejemplo 1, excepto que se fabricó una lámina de composición de resina modificando la cantidad de estearato de zinc añadido en el Ejemplo 1, se observó el estado de la superficie de la lámina y se evaluaron la estabilidad térmica a largo plazo y la coloración. Los resultados de la evaluación se muestran en la Tabla 1.

Ejemplos 7 a 11

Del mismo modo que en el Ejemplo 1, excepto que se modificaron las cantidades de acetato de vinilo, metanol, 3,4-diacetoxi-1-buteno y similares cargadas en el método de producción del Ejemplo 1, se obtuvo un copolímero de acetato de vinilo (cAPV-2 a cAPV-6) y éste se saponificó del mismo modo para obtener un alcohol polivinílico (APV-2 a APV-6). Las condiciones de producción y las diversas propiedades se muestran en la Tabla 12. Utilizando el APV así obtenido del mismo modo que en el Ejemplo 1, se observó el estado de la superficie de la lámina y se evaluaron la estabilidad térmica a largo plazo y la coloración. Los resultados de la evaluación se muestran en la Tabla 1.

Ejemplo Comparativo 6

Del mismo modo que en el Ejemplo 1, excepto que se utilizó un APV no modificado (APV-7: grado de polimerización igual a 300 y grado de saponificación del 80,0 mol%) en lugar del APV-1 en el Ejemplo 1, se observó el estado de la superficie de la lámina y se evaluaron la estabilidad térmica a largo plazo y la coloración.

Los resultados de la evaluación se muestran en la Tabla 1.

Tabla 1

	APV		Estearato de zinc a añadir (partes en peso) *1	Estado de la superficie de la lámina	Ensayo de estabilidad térmica (período de tiempo hasta ennegrecer, min)	Ensayo de coloración
	Tipo	Cantidad a añadir (partes en peso) *1				
Ejemplo 1	APV-1	0,4	1,0	A	100	A
Ejemplo 3	APV-1	2,5	1,0	A	100	A
Ejemplo 4	APV-1	5,0	1,0	A	100	B

	APV		Estearato de zinc a añadir (partes en peso) *1	Estado de la superficie de la lámina	Ensayo de estabilidad térmica (período de tiempo hasta ennegrecer, min)	Ensayo de coloración
	Tipo	Cantidad a añadir (partes en peso) *1				
Ejemplo Comp. 1	APV-1	0	1,0	A	40	C
Ejemplo Comp. 2	APV-1	0,0025	1,0	A	40	C
Ejemplo Comp. 3	APV-1	7,0	1,0	C	90	C
Ejemplo 5	APV-1	0,4	0,01	A	70	A
Ejemplo 6	APV-1	0,4	5,0	A	100	A
Ejemplo Comp. 4	APV-1	0,4	0,0	A	20	C
Ejemplo Comp. 5	APV-1	0,4	7,0	A	60	B
Ejemplo 7	APV-2	0,4	1,0	A	90	A
Ejemplo 8	APV-3	0,4	1,0	A	90	A
Ejemplo 9	APV-4	0,4	1,0	B	70	A
Ejemplo 10	APV-5	0,4	1,0	A	90	A
Ejemplo 11	APV-6	0,4	1,0	B	100	A
Ejemplo Comp. 6	APV-7	0,4	1,0	B	60	B
*1: Cantidad a añadir basada en 100 partes en peso de la resina de cloruro de vinilo						

Tabla 2

Ej. de síntesis	Acetato de polivinilo (cAPV)							Condiciones de concentración de saponificación			Alcohol polivinílico (APV		
		VAM (g)	MeOH (g)	Como-nómero (g)	AIBN (g)	Tiempo polimeri-zación (h)	Conver. polimeri-zación (%)	Conc. de saponi-ficación[1] (%)	Relación molar alcalina[2]	Conte-nido de agua (%)	Grado de saponi-ficación (mol%)	Grado de polimeri-zación	Conte-nido[3] (mol%)
APV-1	cAPV-1	1081	2419	137,98	7,8	6	70	50	0,0065	1,0	81,2	300	6,0
APV-2	cAPV-2	1621	1879	206,96	5,6	4	65	40	0,0063	1,0	80,4	500	6,0
APV-3	cAPV-3	2072	1428	264,48	5,2	4	60	35	0,0060	1,0	79,8	700	6,0
APV-4	cAPV-4	2414	1086	308,16	4,2	4	50	30	0,0059	1,0	80,6	900	6,0
APV-5	cAPV-5	1018	2482	62,98	5,1	6	70	50	0,0046	1,0	70,6	300	3,0
APV-6	cAPV-6	1156	2344	228,64	9,5	6	70	50	0,0150	0,5	95,3	300	9,0

1) Concentración de cAPV durante la reacción de saponificación (% en peso)

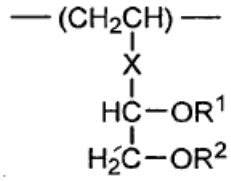
2) Relación entre la cantidad de moles de hidróxido de sodio y la cantidad de moles de las unidades de acetato de vinil en el cAPV

3) Contenido de las unidades estructurales de la fórmula (1) (% en moles)

REIVINDICACIONES

1. Composición de resina de cloruro de polivinilo que comprende:

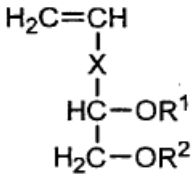
de 0,04 a 5 partes en peso de un alcohol polivinílico que tiene unidades estructurales representadas por la fórmula (1); y de 0,01 a 5 partes en peso de un compuesto de zinc, con respecto a 100 partes en peso de una resina de cloruro de polivinilo



(1)

R^1 y R^2 representan independientemente un átomo de hidrógeno, un grupo alquilo o un grupo acilo, respectivamente; X representa un enlace simple o un grupo alquileno de 1 a 3 carbonos, que puede contener un átomo de oxígeno.

2. Composición de resina de cloruro de polivinilo según la reivindicación 1, caracterizada porque el alcohol polivinílico se obtiene saponificando un copolímero de un monómero de éster vinílico y un compuesto representado por la fórmula (2)



(2)

R^1, R^2 y X tienen el mismo significado que en la fórmula (1).

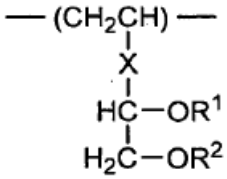
3. Composición de resina de cloruro de polivinilo según la reivindicación 2, caracterizada porque el compuesto representado por la fórmula (2) es de al menos un tipo seleccionado entre el grupo consistente en 3,4-dihidroxi-1-buteno, 3,4-dialcoxi-1-buteno, 3,4-diaciloxi-1-buteno, 4,5-dihidroxi-1-penteno, 4,5-dialcoxi-1-penteno, 4,5-diaciloxi-1-penteno, 5,6-dihidroxi-1-hexeno, 5,6-dialcoxi-1-hexeno, 5,6-diaciloxi-1-hexeno, gelicerolmonoaliléter, glñicerolmonoviniléter, (2-hidroxi-3-alcoxipropil)alil éter y (2-hidroxi-3-alcoxipropil)vinil éter.

4. Composición de resina de cloruro de polivinilo según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizada porque el alcohol polivinílico tiene un

grado de polimerización media de viscosidad de 800 o menos y un grado de saponificación del 70 mol% o más.

5. Composición de resina de cloruro de polivinilo según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizada porquelas unidades estructurales representadas por la fórmula (1) en el alcohol polivinílico están contenidas en un 10 mol% o menos.

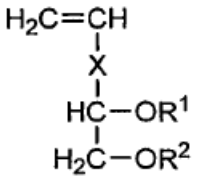
6. Método para producir una composición de resina de cloruro de polivinilo, que consiste en añadir de 0,04 a 5 partes en peso de un alcohol polivinílico que tiene unidades estructurales representadas por la fórmula (1) y de 0,01 a 5 partes en peso de un compuesto de zinc, con respecto a 100 partes en peso de una resina de cloruro de polivinilo



(1)

R^1 y R^2 representan independientemente un átomo de hidrógeno, un grupo alquilo o un grupo acilo, respectivamente; X representa un enlace simple o un grupo alquileno de 1 a 3 carbonos, que puede contener un átomo de oxígeno.

7. Método para producir una composición de resina de cloruro de polivinilo según la reivindicación 6, caracterizado porque el alcohol polivinílico se obtiene saponificando un copolímero de un monómero de éster vinílico y un compuesto representado por la fórmula (2)



(2)

R^1, R^2 y X tienen el mismo significado que en la fórmula (1).

8. Método para producir una composición de resina de cloruro de polivinilo según la reivindicación 7, caracterizado porqueel compuesto representado por la fórmula (2) es de al menos un tipo seleccionado entre el grupo consistente en 3,4-dihidroxi-1-buteno, 3,4-dialcoxi-1-buteno, 3,4-diaciloxi-1-buteno, 4,5-dihidroxi-1-penteno, 4,5-dialcoxi-1-penteno, 4,5-diaciloxi-1-penteno, 5,6-dihidroxi-1-hexeno, 5,6-dialcoxi-1-hexeno, 5,6-diaciloxi-1-hexeno, glicerol monoaliléter, glicerol monoviniléter, (2-hidroxi-3-alcoxipropil)alil éter y (2-hidroxi-3-alcoxipropil)vinil éter.