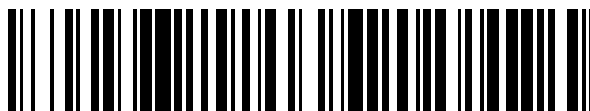


19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 446 732**

51 Int. Cl.:

**C08J 3/18** (2006.01)

**C08K 5/00** (2006.01)

**C09D 201/00** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **23.05.2002 E 02726474 (6)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **12.02.2014 EP 1400572**

54 Título: **Composición de plastisol y objeto moldeado y artículo obtenidos a partir de la misma**

30 Prioridad:

**23.05.2001 JP 2001154246**

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

**10.03.2014**

73 Titular/es:

**MITSUBISHI RAYON CO., LTD. (100.0%)  
6-41, KONAN 1-CHOME, MINATO-KU  
TOKYO 108-8506, JP**

72 Inventor/es:

**SAIKI, SHINJI y  
KASAI, TOSHIHIRO**

74 Agente/Representante:

**DE ELZABURU MÁRQUEZ, Alberto**

**ES 2 446 732 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 plastisol y objeto moldeado y artículo obtenidos a partir de la misma

### Campo técnico

5 La presente invención se refiere a una composición de plastisol y a productos moldeados y artículos que se obtienen usándola. Más particularmente, la invención se refiere a una composición de plastisol que tiene estabilidad en el almacenamiento satisfactoria, que no sufre exudación del plastificante después del calentamiento y que da productos moldeados con propiedades mecánicas excelentes. La invención también se refiere a productos moldeados y artículos que se obtienen usando la composición de plastisol.

### Técnica anterior

10 Las composiciones de plastisol que se obtienen dispersando partículas finas de polímero en un plastificante, conocidas como resinas en pasta, se usan ampliamente en la actualidad en la industria para numerosos usos tales como revestimientos para automóviles, materiales para suelos, papeles pintados, láminas de acero y similares o como materiales de moldeo para moldeo por colada, moldeo por inmersión y moldeo por rotación, y los que se usan más comúnmente son soles de cloruro de vinilo que emplean resinas de cloruro de vinilo como las partículas finas de polímero.

15 Sin embargo, las resinas de cloruro de vinilo se asocian con el problema de la producción de la sustancia tóxica dioxina cuando se incinera a temperaturas bajas. A fin de evitar este problema, se han propuesto soles acrílicos, que usan resinas de base acrílica como las partículas finas de polímero, como composiciones sustitutas de plastisol en lugar de los soles de cloruro de vinilo.

20 Por ejemplo, la publicación de patente japonesa pendiente de examen N° 7-233299 describe partículas finas de polímero, que se usan en una composición de sol acrílico, que son partículas que tienen una estructura núcleo/corteza con una sección de núcleo compatible con plastificante y una sección de corteza incompatible con plastificante.

25 Se han propuesto porque las partículas que tienen una estructura de ese tipo ofrecen estabilidad en el almacenamiento mejorada en estado de sol, y cuando la composición de sol se aplica para revestimiento y se calienta para que se forme una película gelificada, la morfología de las partículas finas de polímero se altera de una manera tal que mejoran las propiedades mecánicas de los productos moldeados que se obtienen tras el calentamiento.

30 Sin embargo, en los últimos años, las especificaciones de las propiedades mecánicas de los productos moldeados que se obtienen usando composiciones de plastisol han llegado a ser aún más exigentes.

La publicación de patente japonesa pendiente de examen N° 9-77950 propone un sol acrílico que comprende partículas de polímero compuestas de un copolímero que consiste en un metacrilato que contiene grupo hidroxilo y un monómero diferente copolimerizable, pero todavía no ha sido posible conseguir revestimientos con propiedades mecánicas suficientes aun usando este sol acrílico.

35 Por lo tanto, aunque se han propuesto soles acrílicos que usan partículas finas de polímero con diversas estructuras, la situación todavía es que no se han obtenido aun composiciones de plastisol que no se basen en cloruro de vinilo con propiedades mecánicas realmente excelentes, y que puedan sustituir a los soles de cloruro de vinilo.

### Descripción de la invención

40 Un objeto de la presente invención es resolver los problemas anteriormente mencionados de la técnica anterior proporcionando una composición de plastisol novedosa que no produce gases nocivos cuando se incinera, exhibe estabilidad en el almacenamiento satisfactoria y da productos moldeados en caliente con excelentes propiedades mecánicas.

45 Como resultado de una investigación muy activa sobre los problemas anteriormente mencionados, los inventores de la presente han llevado a cabo la invención con el descubrimiento de que, usando partículas finas de polímero que comprenden un polímero que se somete a una reacción química tras calentamiento de modo que se convierte de la incompatibilidad a la compatibilidad con el plastificante, es posible mejorar cumplidamente las propiedades mecánicas de los revestimientos y de los productos moldeados que se obtienen mediante la formación de película en caliente de la composición de plastisol.

50 Específicamente, la presente invención proporciona una composición de plastisol que comprende (A) partículas finas de polímero que comprenden un polímero (a1) que se somete a una reacción química tras calentamiento de modo que se convierte de la incompatibilidad a la compatibilidad con un plastificante (B), (B) un plastificante, y (C) un componente reactivo que reacciona químicamente con el polímero (a1) tras el calentamiento para convertir el polímero (a1) de la incompatibilidad a la compatibilidad con el plastificante (B), así como productos moldeados y artículos que se obtienen usando la composición de plastisol.

**Mejor modo de llevar a cabo la invención**

Las partículas poliméricas finas (A) que se usan para la invención son partículas que comprenden un polímero (a1) que se somete a una reacción química tras calentamiento de modo que se convierte de la incompatibilidad a la compatibilidad con el plastificante (B).

- 5 Dado que las partículas poliméricas finas (A) son partículas finas de polímero para una composición de plastisol, tienen que ser incompatibles con el plastificante (B) al menos a temperatura ambiente. Esto es necesario para conseguir estabilidad en el almacenamiento de la composición de plastisol en la que están combinadas las partículas poliméricas finas (A) y el plastificante (B).

Según la invención, la norma para juzgar la compatibilidad del polímero (a1) con el plastificante (B) es como sigue.

- 10 Se combinan el polímero (a1) y el plastificante (B) en una relación en peso de 100:100 y se aplican como revestimiento sobre una placa de vidrio como una película para obtener un revestimiento, y se evalúa visualmente la superficie del revestimiento después de dejarlo en reposo a temperatura ambiente durante 24 horas. Si no se observa exudación del plastificante de la superficie del revestimiento, se juzga que el polímero (a1) es "compatible", y si se observa exudación del plastificante de la superficie del revestimiento, se juzga que el polímero (a1) es "incompatible".

La confirmación de la conversión de polímero (a1) de la incompatibilidad a la compatibilidad con un plastificante (B), mediante reacción química tras calentamiento se hace sobre la base de la siguiente norma.

- 20 Se combinan el polímero (a1) y el plastificante (B) en una relación en peso de 100:100 y se añade el componente reactivo (C) en una cantidad equimolar con el grupo funcional reactivo del polímero (a1), a continuación la mezcla se aplica como revestimiento sobre una placa de vidrio y se calienta en las condiciones de la reacción química para obtener un revestimiento, y a continuación se evalúa visualmente la superficie del revestimiento después de dejarlo en reposo a temperatura ambiente durante 24 horas. Si no se observa exudación del plastificante de la superficie del revestimiento, se juzga que el polímero (a1) "se ha convertido a compatible", y si se observa exudación del plastificante de la superficie del revestimiento, se juzga que el polímero (a1) "no se ha convertido a compatible".

- 25 Las "condiciones de la reacción química" anteriormente mencionadas son las condiciones necesarias para que transcurra la reacción química entre el polímero (a1) y el componente reactivo (C).

El avance del proceso de la reacción química normalmente será de aproximadamente 40% o mayor, aunque esto variará dependiendo de la combinación del polímero (a1) y el componente reactivo (C) seleccionados. Por lo tanto, algunas veces será necesario que la reacción química transcurra hasta aproximadamente 70-80%.

- 30 Las condiciones para el proceso de la reacción química también variarán dependiendo de la combinación del polímero (a1) y el componente reactivo (C) seleccionados, y por lo tanto, no se pueden especificar.

- 35 Como un ejemplo específico, cuando se usa un polímero con grupos epoxi como el polímero (a1) y un agente nucleófilo o electrófilo como el componente reactivo (C), las condiciones de reacción se pueden establecer en 140-180°C durante 10-30 minutos para la reacción química entre el polímero (a1) y el componente reactivo (C) para que transcurra hasta el 50% aproximadamente.

Cuando las partículas poliméricas finas (A) tienen estructura multicapa tal como una estructura núcleo/corteza, se preparan separadamente polímeros con estructuras simples que tienen los mismos componentes y composiciones en cada capa, y la compatibilidad o incompatibilidad con el plastificante se juzga para cada capa sobre la base de la norma de juicio anteriormente mencionada.

- 40 El tipo de polímero que compone las partículas poliméricas finas (A) no se restringe particularmente siempre que comprenda el polímero (a1), pero es preferiblemente un polímero del que no se generan gases nocivos tras la incineración del revestimiento que se obtiene calentando la composición de plastisol.

- 45 Ejemplos de polímeros que se pueden usar como componentes constituyentes de las partículas poliméricas finas (A) incluyen polímeros que se emplean ampliamente tales como polímeros acrílicos, polímeros a base de estireno, polímeros a base de butadieno, polímeros a base de acetato de vinilo y similares. Además, también se pueden usar sus copolímeros, tales como copolímeros de estireno-butadieno, copolímeros de acrilonitrilo-butadieno, copolímeros de ácido acrílico-acetato de vinilo y similares. Los polímeros se pueden seleccionar dependiendo del comportamiento y uso que se deseen para el revestimiento.

- 50 Se prefieren los polímeros acrílicos y copolímeros de ácido acrílico-acetato de vinilo debido a su excelente compatibilidad con plastificantes y mínima carga sobre el medioambiente. En los casos en que se requiere alta elasticidad de caucho, se prefiere usar copolímero de estireno-butadieno solo o en combinación con un polímero acrílico o un copolímero de ácido acrílico-acetato de vinilo.

Según la invención, el polímero (a1) en las partículas poliméricas finas (A) puede ser cualquier polímero con un tipo de grupo funcional reactivo al menos, y si es necesario puede ser un polímero con dos o más grupos funcionales

reactivos.

El polímero (a1) en las partículas poliméricas finas (A) es incompatible con el plastificante (B), pero tras el calentamiento se somete a una conversión química en un componente que es compatible con el plastificante.

5 El uso de partículas finas de polímero que comprenden el polímero (a1), que es incompatible con el plastificante a temperatura ambiente, producirá una composición de plastisol con excelente estabilidad en el almacenamiento, y como el calentamiento convierte al polímero (a1) de un compuesto incompatible a uno compatible, desaparece el componente incompatible en el revestimiento, mejorando con ello notablemente la retención de plastificante del revestimiento obtenido y potenciando cumplidamente las propiedades mecánicas.

10 Aunque se puede usar como el polímero (a1) cualquiera de los polímeros anteriormente mencionados sin restricciones particulares, se prefieren los polímeros de base acrílica para facilitar la introducción del grupo funcional reactivo necesario para la conversión química del polímero (a1) para compatibilidad con el plastificante, y debido a sus detalles prácticos.

15 Como ejemplos específicos del polímero (a1) se pueden mencionar polímeros simples de compuestos que tienen un grupo funcional reactivo (a1-1) o sus copolímeros con compuestos distintos de los compuestos que tienen un grupo reactivo (a1-1), y copolimerizables con el mismo (a1-2).

El compuesto que tiene un grupo funcional reactivo (a1-1) al que se ha hecho mención aquí no está restringido particularmente, y es un compuesto que tiene al menos un grupo funcional reactivo.

20 Como ejemplos específicos del compuesto que tiene un grupo funcional reactivo (a1-1) se pueden mencionar los monómeros que contienen grupo epoxi tal como (met)acrilato de glicidilo, monómeros que contienen grupo carboxilo tales como ácido metacrílico, ácido acrílico, ácido itacónico, ácido crotonico, ácido maleico, ácido fumárico, metacrilato de 2-succiniloiloxietilo-ácido 2-metacrililoiloxietilsuccínico, metacrilato de 2-maleiniloiloxietilo-ácido 2-metacrililoiloxietilmaleico, metacrilato de 2-ftaloiloxietilo-ácido 2-metacrililoiloxietilftálico, y metacrilato de 2-hexahidroftaloiloxietilo-ácido 2-metacrililoiloxietilhexahidroftálico, los monómeros que contienen grupo ácido sulfónico tal como ácido alilsulfónico, los (met)acrilatos que contienen grupo carbonilo tal como (met)acrilato de acetoacetoxietilo, los (met)acrilatos que contienen grupo hidroxilo tales como (met)acrilato de 2-hidroxietilo y (met)acrilato de 2-hidroxipropilo, los (met)acrilatos que contienen grupo éter cíclico tal como (met)acrilato de tetrahidrofurfurilo, los (met)acrilatos que contienen grupo amino tal como (met)acrilato de N-dimetilaminoetilo, o como acrilamidas y sus derivados, por ejemplo diacetonaacrilamida, N-metilolacrilamida, N-metoximetilacrilamida, N-etoximetilacrilamida y N-butoximetilacrilamida, así como acrilatos modificados con uretano, acrilatos modificados con epoxi, acrilatos modificados con silicona y similares.

25

30

Estos se pueden usar solos o en combinaciones de dos o más. Se pueden seleccionar apropiadamente según lo que se desee.

35 Según la invención, se prefieren particularmente los monómeros que contienen grupo epoxi y los (met)acrilatos que contienen grupo hidroxilo en términos de sus detalles prácticos industriales, porque pueden reaccionar fácilmente para su conversión a la compatibilidad y porque están disponibles prontamente.

Por otra parte, el compuesto copolimerizable (a1-2) distinto del compuesto (a1-1) no está restringido particularmente siempre que sea un compuesto que se copolimerice con el compuesto que tiene un grupo funcional reactivo (a1-1), y por ejemplo, se puede copolimerizar un conocido metacrilato de alquilo y/o monómero de acrilato de alquilo para producir un polímero distinto del polímero (a1).

40 Como ejemplos específicos del compuesto (a1-2) se pueden mencionar conocidos metacrilato de alquilo y/o monómeros de acrilato de alquilo que incluyen (met)acrilatos de alcoholes de alquilo lineales tales como (met)acrilato de metilo, (met)acrilato de etilo, (met)acrilato de n-butilo, (met)acrilato de i-butilo, (met)acrilato de hexilo, (met)acrilato de 2-etilhexilo y (met)acrilato de octilo, (met)acrilatos de alcoholes de cicloalquilo tales como (met)acrilato de ciclohexilo, y (met)acrilatos polifuncionales tales como di(met)acrilato de poli(etilenglicol), di(met)acrilato de propilenglicol, di(met)acrilato de 1,6-hexanodiol y tri(met)acrilato de trimetilopropano.

45

Estos se pueden usar solos o en combinaciones de dos o más. Además, los monómeros que son útiles para la invención no se limitan a los monómeros mencionados arriba.

El término "(met)acrilato" según se usa en toda la extensión de la presente memoria de patente se refiere a metacrilato y a acrilato.

50 Se prefieren particularmente según la invención (met)acrilato de metilo, (met)acrilato de n-butilo, (met)acrilato de i-butilo y (met)acrilato de 2-etilhexilo, porque producen revestimientos con excelentes propiedades mecánicas, están disponibles prontamente, y tienen alta utilidad práctica en la industria.

Mediante una apropiada selección de estos conocidos (met)acrilatos de alquilo sobre la base de su compatibilidad con los plastificantes, también se pueden utilizar como monómeros para la producción de partículas finas de

polímero que tengan una estructura multicapa, tal como una estructura de núcleo/corteza compuesta de un polímero de núcleo y un polímero de corteza como se describe a continuación.

Las partículas poliméricas finas (A) que se usan para la invención, si es necesario, pueden contener un polímero distinto del polímero (a1).

- 5 Para obtener un polímero distinto del polímero (a1), se puede seleccionar apropiadamente para polimerización cualquiera de los conocidos monómeros de metacrilato de alquilo y/o acrilato de alquilo.

Según la invención, no hay restricciones particulares sobre la combinación de polímero (a1) con el componente reactivo (C) para la reacción química que convierte el polímero (a1) de la incompatibilidad a la compatibilidad con el plastificante, y se puede seleccionar apropiadamente para que sea adecuado para una reacción química conocida.

- 10 Por ejemplo, desde el punto de vista de la conveniencia o productividad para uso industrial, se prefiere emplear una reacción de adición entre un grupo epoxi y un agente nucleófilo o electrófilo, o una reacción de adición entre un grupo hidroxilo y un isocianato.

- 15 Específicamente, en el caso de la primera reacción de adición, la composición de plastisol se puede producir seleccionando un polímero con un grupo epoxi de cadena lateral como polímero (a1) y un agente nucleófilo o electrófilo como el componente reactivo (C).

En el caso de la última reacción de adición, la composición de plastisol se puede producir seleccionando un polímero con un grupo hidroxilo de cadena lateral como polímero (a1) y un isocianato como el componente reactivo (C).

- 20 No hay restricciones particulares sobre el grado de copolimerización del compuesto con un grupo funcional reactivo en el polímero (a1), pero es preferiblemente al menos 5 por ciento molar y más preferiblemente al menos 10 por ciento molar para una excelente reactividad con el componente reactivo (C).

Aun cuando no se ponen restricciones particulares sobre el límite superior, preferiblemente no es mayor de 80 por ciento molar y más preferiblemente no es mayor de 50 por ciento molar desde el punto de vista de la productividad para polimerización en emulsión.

- 25 Además, no hay restricciones particulares sobre las condiciones para la conversión química del polímero (a1) de la incompatibilidad a la compatibilidad con el plastificante.

Específicamente, las condiciones no están restringidas particularmente siempre que el polímero (a1) que es incompatible con el plastificante a temperatura ambiente se convierta a ser compatible con el plastificante por medio de alguna reacción química a una temperatura desde aproximadamente 30°C hasta aproximadamente 100°C.

- 30 La temperatura para la reacción química preferiblemente es al menos 50°C y más preferiblemente al menos 80°C desde el punto de vista de la estabilidad en el almacenamiento de la composición de plastisol. Desde el punto de vista de que se permita que la reacción química se produzca simultáneamente con la formación de la película de la composición de plastisol, preferiblemente la temperatura no es superior a 200°C y más preferiblemente no superior a 160°C.

- 35 La estructura de las partículas poliméricas finas (A) que se usan para la invención no está restringida particularmente, y se puede seleccionar apropiadamente en consideración a conseguir tanto la compatibilidad con el plastificante como la estabilidad en el almacenamiento de la composición de sol.

- 40 Como ejemplos específicos de estructuras particulares se pueden mencionar estructuras simples en las que los componentes y la composición son homogéneas, una estructura compuesta de dos capas de un polímero de núcleo y un polímero de corteza, una estructura multicapa compuesta de 3 o más capas, o una estructura de tipo gradiente con capas extremadamente delgadas para un cambio casi continuamente gradual de la composición.

Se prefieren partículas finas de polímero con una estructura simple o partículas finas de polímero con una estructura de núcleo/corteza desde el punto de vista de la facilidad para preparar las partículas finas de polímero.

Según la invención, la capa más externa de las partículas poliméricas finas (A) preferiblemente consiste en polímero (a1) desde el punto de vista de la estabilidad en el almacenamiento de la composición de plastisol.

- 45 Específicamente, por ejemplo, en el caso de una estructura simple de las partículas finas de polímero, las partículas finas de polímero pueden consistir en polímero (a1) solo, o en caso de una estructura multicapa de dos o más capas, las partículas finas de polímero pueden comprender una sección de núcleo que es compatible con el plastificante, consistiendo al menos la capa más externa en el polímero (a1).

- 50 No hay restricciones particulares sobre la naturaleza de las partículas poliméricas finas (A), que pueden ser partículas primarias, o como alternativa las partículas primarias pueden tener una estructura secundaria o superior para obtener una estructura diseñada según el propósito y los requisitos.

- 5 Específicamente, pueden tener una estructura secundaria tal como la de partículas secundarias compuestas de partículas primarias débilmente agregadas, partículas secundarias compuestas de partículas primarias fuertemente agregadas, o partículas secundarias compuestas de partículas primarias fusionadas conjuntamente mediante calentamiento. Las partículas secundarias de este tipo pueden tener adicionalmente una estructura de orden incluso superior que se obtiene mediante tratamiento tal como granulación. Las partículas poliméricas finas (A) con una estructura de orden superior son particularmente adecuadas cuando se desea prevenir la pulverulencia de las partículas finas de polímero, mejorar la manejabilidad mediante el aumento de la fluidez y similares o mejorar las propiedades físicas para una mejor dispersión de las partículas finas de polímero en el plastificante.
- 10 El método para producir las partículas poliméricas finas (A) para la invención no está restringido particularmente, y se puede emplear cualquier método conocido. Específicamente, las partículas se pueden producir usando técnicas de polimerización tales como, por ejemplo, polimerización en emulsión, polimerización en emulsión con siembra, polimerización sin jabón, polimerización en suspensión, polimerización en microsuspensión o similares, en medio acuoso. En lugar de polimerización en medio acuoso, se puede utilizar polimerización en dispersión en un medio orgánico o polimerización en dispersión en un medio mixto acuoso/orgánico, o polimerización con precipitación en un medio orgánico. Dependiendo del propósito, estas técnicas de polimerización también se pueden usar en diversas combinaciones.
- 15 La polimerización en emulsión, polimerización en emulsión con siembra y polimerización sin jabón son prácticas para su uso cuando se desea controlar la estructura de partícula tal como para partículas de núcleo/corteza. Estos métodos se prefieren desde el punto de vista de obtener partículas finas de polímero de peso molecular alto y producir revestimientos con propiedades físicas satisfactorias. La polimerización en microsuspensión también se prefiere desde el punto de vista de obtener de un modo relativamente fácil partículas finas de polímero con un área superficial específica en el intervalo óptimo, y desde el punto de vista de permitir la introducción de una estructura de núcleo/corteza en las partículas poliméricas finas (A) mediante post-tratamiento tal como hidrólisis alcalina después de la polimerización.
- 20 No hay restricciones particulares sobre el método de recuperar el polímero de la dispersión de polimerización que se obtiene mediante las técnicas de polimerización de este tipo, y se pueden emplear métodos comunes tales como secado por pulverización, coagulación, liofilización, separación centrífuga y filtración. El secado por pulverización es superior desde el punto de vista de facilitar el control de las propiedades de partícula y aumentar la productividad.
- 25 El plastificante (B) que se usa para la invención no está restringido particularmente, y se puede usar cualquier plastificante conocido. Como ejemplos específicos del plastificante (B) se pueden mencionar los plastificantes a base de ftalatos de dialquilo tales como ftalato de dibutilo, ftalato de dihexilo, ftalato de dioctilo, ftalato de diisononilo y ftalato de diisododecilo, ftalatos de alquibencilo tal como ftalato de butilbencilo, ftalatos de alquilarilo, ftalatos de dibencilo, ftalatos de diarilo, ésteres de ácido alquilsulfónico, fosfatos de triarilo tal como fosfato de tricresilo, fosfatos de triarilo, fosfatos de alquilarilo, ésteres de ácido benzoico, ésteres de ácido adípico, poliésteres, aceites de haba de soja tales como aceite de haba de soja epoxidado, y polímeros líquidos. Estos plastificantes se pueden usar solos o en combinación de dos o más, dependiendo del propósito.
- 30 La composición de plastisol deseada se puede obtener mediante apropiada selección de las propiedades del plastificante, tales como resistencia a las temperaturas bajas, retardo de la llama, resistencia al aceite, viscosidad baja y tixotropía baja. Se prefieren los plastificantes a base de éster de ácido ftálico, a base de éster de ácido alquilsulfónico, y a base de poliéster por razones prácticas, que incluyen disponibilidad comercial y economía, así como manejabilidad.
- 35 El componente reactivo (C) que se usa para la invención es un componente esencial para la reacción química con el grupo funcional reactivo sobre la cadena lateral del polímero (a1) en las partículas poliméricas finas (A) tras el calentamiento para convertir el polímero (a1) de incompatibilidad a compatibilidad con el plastificante (B).
- 40 El componente reactivo (C) no está restringido particularmente siempre que sea un componente que reaccione químicamente con el grupo funcional reactivo sobre la cadena lateral del polímero (a1), pero se usa preferiblemente un compuesto monofuncional para una retención superior de plastificante del revestimiento obtenido.
- 45 Como ejemplos específicos del componente reactivo (C) se pueden mencionar los agentes nucleófilos o electrófilos, tales como ácidos carboxílicos, aminas secundarias y tioles, así como isocianatos.
- 50 Más específicamente, cuando se usan partículas poliméricas finas (A) que comprenden un polímero (a1) con un grupo epoxi como el grupo funcional reactivo, por ejemplo, se puede usar como el componente reactivo (C) un agente nucleófilo o electrófilo que reacciona químicamente con el grupo epoxi.
- 55 No hay restricciones particulares sobre el agente nucleófilo o electrófilo, pero se prefieren ácidos carboxílicos, aminas secundarias y tioles desde el punto de vista de la reactividad con el grupo epoxi, entre los que se prefieren especialmente ácidos grasos superiores tales como ácido 2-etilhexanoico, ácido 3,5,5-trimetilhexanoico, ácido oleico y ácido isoesteárico o aminas secundarias tales como dibutilamina y di-(2-etilhexil)amina.
- Cuando se usan partículas poliméricas finas (A) que comprenden un polímero (a1) con un grupo hidroxilo como el

grupo funcional reactivo, se prefiere usar un isocianato que reaccione químicamente con el grupo hidroxilo, como el componente reactivo (C). El isocianato en este caso no está restringido particularmente, pero desde el punto de vista de la estabilidad en el almacenamiento de la composición de plastisol se prefiere usar un isocianato bloqueado que tenga protegido el grupo isocianato con un agente de bloqueo.

- 5 Según la invención, la composición de plastisol puede comprender dos o más grupos funcionales reactivos sobre las cadenas laterales del polímero (a), y dos o más componentes reactivos (C).

Específicamente, la composición de plastisol puede contener (A) partículas finas de polímero que tienen un grupo epoxi y un grupo hidroxilo como grupos funcionales reactivos en el polímero (a1), (B) un plastificante, y un ácido carboxílico, amina secundaria, tiol o isocianato como componente reactivo (C).

- 10 Cuando se calienta una composición de plastisol de este tipo en condiciones de reacción química, se produce una reacción de adición entre el grupo epoxi como el grupo funcional reactivo de las partículas poliméricas finas (A) y el ácido carboxílico como el componente (C), produciéndose un grupo hidroxilo. El grupo hidroxilo producido también se puede utilizar como un componente reactivo (C) que reacciona químicamente con un isocianato en las partículas poliméricas finas (A).

- 15 Si es necesario, la composición de plastisol de la invención puede contener según sea apropiado un catalizador de reacción que se añade para acelerar la reacción entre el componente (a1) de polímero y el componente reactivo (C), o un catalizador de disociación que se añade cuando se utiliza un isocianato bloqueado.

- 20 Dependiendo del propósito del uso, la composición de plastisol de la invención puede incluir también otros diversos agentes o materiales de adición. Por ejemplo, se pueden añadir opcionalmente materiales de relleno tales como carbonato de calcio, hidróxido de aluminio, barita, arcilla, sílice coloidal, polvo de mica, arena de sílice, tierra de diatomeas, caolín, talco, bentonita, polvo de vidrio u óxido de aluminio, pigmentos tales como óxido de titanio o negro de carbono, diluyentes tales como terpenos minerales o sustancias volátiles minerales así como agentes desespumantes, agente contra el mildiu, desodorantes, agentes antibacterianos, tensioactivos, lubricantes, absorbedores de radiación ultravioleta, sustancias aromáticas, agentes espumantes, agentes de nivelación, adhesivos y similares.

25 Se explicarán ahora los productos moldeados y artículos según la invención.

- 30 Un producto moldeado según la invención es un producto moldeado que se obtiene moldeando en caliente la composición de plastisol anteriormente descrita. El método de moldeo que se usa no está restringido particularmente, y se puede utilizar un método conocido tal como moldeo por inmersión, moldeo por colada, moldeo por rotación, moldeo por vertido, moldeo por inundación, o similares.

Como ejemplos específicos de productos moldeados se pueden mencionar cuero de imitación, películas, guantes, juguetes, mercancías varias, piezas industriales, piezas de aislamiento eléctrico, materiales para el interior de automóviles y similares.

- 35 Un artículo según la invención es un artículo que tiene un revestimiento que se obtiene calentando la composición de plastisol anteriormente descrita.

- 40 Como ejemplos de artículos revestidos se pueden mencionar, específicamente, piezas de automóviles revestidas con la composición de plastisol anteriormente mencionada como un material impermeabilizante, como un adhesivo de capota transparente, como un compuesto protector del umbral de la puerta o como una pasta de soldadura por puntos, así como para otros usos de adhesivo. También se puede mencionar el uso de la composición de plastisol en la industria del embalaje, como un tapón corona que se usa para precintar los cierres de recipientes, o como un junta cerradora para latas.

La composición de plastisol también se puede utilizar para otros propósitos industriales numerosos, tales como cubierta de paredes, material de acabado de suelos, o como un adhesivo para vidrio estratificado.

- 45 No hay restricciones particulares sobre el método de aplicar la composición de plastisol a un objeto para obtener un artículo según la invención, y por ejemplo, se pueden mencionar métodos conocidos tales como revestimiento con rasqueta, revestimiento con rodillo de coma, rotograbado, revestimiento con rodillo, impresión por serigrafía rotatoria, revestimiento inverso, pintura por pulverización, revestimiento con rejilla y similares.

La presente invención se explicará ahora con mayor detalle a través de los siguientes ejemplos. Las "partes" en los ejemplos se refieren a partes en peso. Las evaluaciones se realizaron según los siguientes métodos.

- 50 Viscosidad

Se ajustó la composición de plastisol obtenida a una temperatura de 25°C en un baño termostático de agua, y se usó un viscosímetro BM (rotor N° 3, producto de Toki Sangyo Co., Ltd.) para medir la viscosidad a 6 rpm (unidades: Pa ·s).

Estabilidad en el almacenamiento

- 5 Se mantuvo aislada la composición de plastisol en una cámara termostática a 30°C durante 1 semana y luego se retiró, y se midió otra vez la viscosidad a 20°C (viscosímetro BM (rotor N° 3, 6 rpm, producto de Toki Sangyo Co., Ltd.). Se calculó el grado de espesamiento de la composición de plastisol según la siguiente fórmula, y se evaluó la estabilidad en el almacenamiento sobre la base de la siguiente escala (unidades:%).

$$\{(viscosidad\ después\ de\ almacenamiento/viscosidad\ inicial)-1\} \times 100 \text{ (\%)}$$

⊙: <40

†: ≥40 y < 60

Δ: ≥60 y < 100

- 10 X: ≥100

Retención de plastificante

Se calentó una muestra de prueba de una placa de vidrio revestida con la composición de plastisol, y el revestimiento que se obtuvo por gelificación se enfrió a temperatura ambiente y se dejó en reposo durante 24 horas y a continuación se evaluó visualmente.

- 15 †: Retención de plastificante satisfactoria, sin exudación apreciable del plastificante sobre la superficie del revestimiento.

X: Exudación observable del plastificante sobre la superficie del revestimiento.

Resistencia

- 20 El revestimiento obtenido se peló de la placa de vidrio y se cortó con forma de mancuerna del N°. 3 según el procedimiento de JIS K-7113 para preparar una muestra de prueba, y se midió la resistencia del revestimiento con un instrumento de medida Tensilon (unidades: MPa). La velocidad de la prueba fue de 200 mm/min, la graduación de la célula de carga fue 980 N, y la temperatura ambiente para la medición fue 25°C.

Elasticidad del caucho

- 25 La composición de plastisol se aplicó como revestimiento sobre una placa de vidrio con un grosor de 2 mm, y se calentó y se gelificó para obtener una película uniforme. A continuación se cortó esta en muestras de prueba de 100 mm x 15 mm para una prueba repetida de estiramiento usando un instrumento de medida Tensilon con una distancia de separación entre mordazas de 50 mm, una velocidad de prueba de 50 mm/min y una longitud del tirón de 20 mm. Se calculó la elasticidad del caucho desde la curva de histéresis del 2º ciclo de la curva desplazamiento-tensión resultante según la siguiente fórmula, y se hizo la evaluación sobre la base de la escala siguiente (unidades:%).

- 30 (Trabajo durante la restauración/trabajo durante el tirón) x 100 (%)

⊙ : ≥70

†: ≥50 y <70

Δ: ≥40 y <50

X: <30

- 35 **Ejemplo de producción 1**

Preparación de partículas finas de polímero (A1)

- 40 Después de colocar 500 g de agua purificada en un matraz de 4 bocas de 2 litros provisto de un termómetro, un tubo de introducción de gas nitrógeno, una varilla de agitación, un embudo de goteo y un tubo refrigerante, se burbujeó suficientemente gas de nitrógeno por la misma durante 30 minutos para intercambiar el oxígeno disuelto en el agua purificada con nitrógeno. Después de agitar a 200 rpm mientras se burbujeaba gas de nitrógeno, la temperatura se elevó a 80°C. Una vez que la temperatura interna alcanzó 80°C, se añadieron de una vez a la misma 0,25 g de persulfato de potasio disueltos en 10 g de agua purificada.

A continuación, se añadió a la misma gota a gota una emulsión de monómeros (una mezcla emulsionada, agitada de 340,6 g de metacrilato de metilo, 159,4 g de metacrilato de glicidilo, 5 g de dioctilsulfosuccinato de sodio (PELEX O-



TP, nombre comercial de Kao Corp.) y 250,0 g de agua purificada) a lo largo de un período de 5 horas, y se continuó la agitación a 80°C durante 1 hora para obtener una dispersión de polímero.

- 5 Después de enfriar a temperatura ambiente la dispersión de polímero obtenida, se utilizó un secador por pulverización (Modelo L-8 de Okawara Kakoki Co., Ltd.) para secar por pulverización a una temperatura de entrada de 170°C, una temperatura de salida de 75°C y una velocidad del atomizador de 25.000 rpm, para obtener partículas finas de polímero (A1). La Tabla 1 muestra los resultados de evaluar las partículas finas de polímero (A1) que se obtuvieron.

#### Ejemplos de producción 2-4

Preparación de partículas finas de polímero (A2)-(A4)

- 10 Se repitió el procedimiento que se ha descrito en el Ejemplo de producción 1, excepto que los monómeros de la emulsión de monómeros que se añadía gota a gota tenían las composiciones respectivas que se muestran en la Tabla 1 en 500 g, para obtener partículas finas de polímero (A2)-(A4). La Tabla 1 muestra los resultados de evaluar las partículas finas de polímero obtenidas (A2)-(A4).

#### Ejemplo de producción 5

- 15 Preparación de partículas finas de polímero (A5)

20 Después de colocar 500 g de agua purificada en un matraz de 4 bocas de 2 litros provisto de un termómetro, un tubo de introducción de gas nitrógeno, una varilla de agitación, un embudo de goteo y un tubo refrigerante, se burbujó suficientemente gas de nitrógeno por la misma durante 30 minutos para intercambiar el oxígeno disuelto en el agua purificada con nitrógeno. Después de cambiar a flujo de gas de nitrógeno, se añadieron 12,9 g de metacrilato de metilo y 12,1 g de metacrilato de n-butilo y se elevó la temperatura a 80°C mientras se agitaba a 200 rpm. Una vez que la temperatura interna alcanzó 80°C, se añadieron de una vez a la misma 0,25 g de persulfato de potasio disueltos en 10 g de agua purificada, y se comenzó la polimerización sin jabón. Se continuó la agitación a 80°C durante 60 minutos para obtener una dispersión de partículas de siembra.

- 25 A continuación, se añadió a la dispersión de partículas de siembra gota a gota una emulsión de monómeros (una mezcla emulsionada, agitada de 146,2 g de metacrilato de metilo, 103,8 g de metacrilato de n-butilo, 2,05 g de dioctilsulfosuccinato de sodio y 87,5 g de agua purificada) a lo largo de un período de 2,5 horas, y se continuó luego la agitación a 80°C durante 1 hora para obtener una dispersión de polímero de partículas de núcleo.

30 A continuación, se añadió a la dispersión de polímero gota a gota una emulsión de monómeros (una mezcla emulsionada, agitada de 184,5 g de metacrilato de metilo, 32,7 g de metacrilato de n-butilo, 32,7 g metacrilato de glicidilo, 1,25 g de dioctilsulfosuccinato de sodio, 5,00 g polietileno lauril éter (EMULGEN 106, nombre comercial de Kao Corp.) y 87,5 g de agua purificada) a lo largo de un período de 2,5 horas, y se continuó luego la agitación a 80°C durante 1 hora para obtener una dispersión de polímero en partículas de núcleo/corteza.

- 35 Después de enfriar la dispersión de polímero obtenida a temperatura ambiente, se usó un secador por pulverización para secar por pulverización a una temperatura de entrada de 170°C, una temperatura de salida de 75°C y una velocidad del atomizador de 25.000 rpm, para obtener partículas finas de polímero (A5). La Tabla 1 muestra los resultados de evaluar las partículas finas de polímero (A5) que se obtuvieron.

#### Ejemplo de producción 6

Preparación de partículas finas de polímero (A6)

- 40 Se repitió el procedimiento que se ha descrito en el Ejemplo de producción 5, excepto que el monómero de la emulsión de monómeros que se añadía gota a gota tenía la composición que se muestra en la Tabla 1 en 250 g de cada una, para obtener partículas finas de polímero (A6).

La Tabla 1 muestra los resultados de evaluar las partículas finas de polímero obtenidas (A6).

Tabla 1

Partículas finas de polímero	Composición de núcleo (% en moles)	Composición de corteza (% en moles)	Copolimerización de monómero con grupo funcional	Peso molecular medio en peso
A1	MMA/GMA = 70/30	-	30	802.000
A2	MMA/n-BMA/GMA = 60/20/20	-	20	884.000
A3	MMA/n-BMA/GMA = 80/10/10	-	10	916.000
A4	MMA/n-BMA = 60/40	-	0	764.000
A5	MMA/n-BMA = 60/40	MMA/n-BMA/GMA = 80/10/10	Núcleo: 0 Corteza: 10	784.000
A6	MMA/n-BMA = 60/40	MMA/GMA = 70/30	Núcleo: 0 Corteza: 30	835.000

Las abreviaturas de la tabla son como sigue.

MMA: Metacrilato de metilo

5 GMA: Metacrilato de glicidilo

n-BMA: Metacrilato de n-butilo

#### Ejemplo de referencia 1

10 Después de añadir 100 partes de ftalato de diisononilo (de aquí en adelante, DINP) como plastificante a 100 partes de partículas finas de polímero (A1), se agitó la mezcla con un mezclador de dispersión, se desespumó a presión reducida y a continuación se calentó en una estufa a 140°C durante 30 minutos; como resultado, las partículas finas de polímero (A1) no se disolvieron pero fueron incompatibles con el DINP.

15 A continuación, se añadieron 51 partes de di-(2-etilhexil)amina como componente reactivo (C) para conversión química a la compatibilidad y 151 partes de DINP a 100 partes de las partículas finas de polímero (A1), y se agitó la mezcla con un mezclador de dispersión y se desespumó a presión reducida para obtener una composición homogénea de plastisol. Los resultados de la evaluación se muestran en la Tabla 2.

La composición de plastisol que se obtuvo se aplicó como revestimiento en una placa de vidrio a un grosor de 2 mm y se calentó a 140°C durante 30 minutos para su gelificación hasta obtener un revestimiento uniforme. Los resultados de la evaluación se muestran en la Tabla 2.

#### Ejemplo de referencia 2

20 Después de añadir 100 partes de DINP como plastificante a 100 partes de partículas finas de polímero (A2), se agitó la mezcla con un mezclador de dispersión, se desespumó a presión reducida y a continuación se calentó en una estufa a 140°C durante 30 minutos; como resultado, las partículas finas de polímero (A2) no se disolvieron pero fueron incompatibles con el DINP.

25 A continuación, se añadieron 40 partes de ácido oleico como componente reactivo (C) para conversión química a la compatibilidad, 2 partes de bromuro de tributilaluminio como catalizador de reacción y 140 partes de DINP a 100 partes de las partículas finas de polímero (A2), y se agitó la mezcla con un mezclador de dispersión y se desespumó a presión reducida para obtener una composición homogénea de plastisol.

Se obtuvo entonces un revestimiento uniforme de la misma manera que en el Ejemplo de referencia 1.

#### Ejemplo de referencia 3

30 Después de añadir 100 partes de DINP como plastificante a 100 partes de partículas finas de polímero (A2), se agitó la mezcla con un mezclador de dispersión, se desespumó a presión reducida y a continuación se calentó en una estufa a 140°C durante 30 minutos; como resultado, las partículas finas de polímero (A2) no se disolvieron pero fueron incompatibles con el DINP.

A continuación, se añadieron 40 partes de ácido isoesteárico (DIALDOL 18GA, nombre comercial de Mitsubishi

Chemical Co., Ltd.) como componente reactivo (C) para conversión química a la compatibilidad, 2 partes de bromuro de tributilaluminio como catalizador de reacción y 140 partes de DINP como plastificante a 100 partes de las partículas finas de polímero (A2), y se agitó la mezcla con un mezclador de dispersión y se desespumó a presión reducida para obtener una composición homogénea de plastisol.

5 Se obtuvo entonces un revestimiento uniforme de la misma manera que en el Ejemplo de referencia 1.

#### Ejemplo 4

Después de añadir 100 partes de DINP como plastificante a 100 partes de partículas finas de polímero (A3) que tenían los mismos componentes y composición que el componente de la capa más exterior de las partículas finas de polímero (A5), se agitó la mezcla con un mezclador de dispersión, se desespumó a presión reducida y a  
10 continuación se calentó en una estufa a 140°C durante 30 minutos; como resultado, las partículas finas de polímero (A3) no se disolvieron pero fueron incompatibles con el DINP.

A continuación, se añadieron 10 partes de ácido oleico como componente reactivo (C) para conversión química a la compatibilidad, 1 parte de 1,2-dimetilimidazol como catalizador de reacción y 110 partes de DINP a 100 partes de  
15 partículas finas de polímero (A5), y se agitó la mezcla con un mezclador de dispersión y se desespumó a presión reducida para obtener una composición homogénea de plastisol.

Se obtuvo entonces un revestimiento uniforme de la misma manera que en el Ejemplo de referencia 1.

#### Ejemplo 5

Se repitió el procedimiento que se ha descrito en el Ejemplo de producción 4, excepto que las condiciones para el calentamiento y la gelificación de la composición de plastisol fueron 160°C durante 20 minutos, para obtener un  
20 revestimiento uniforme. Los resultados de la evaluación se muestran en la Tabla 2.

#### Ejemplo 6

Se repitió el procedimiento que se ha descrito en el Ejemplo de producción 4, excepto que las condiciones para el calentamiento y la gelificación de la composición de plastisol fueron 180°C durante 10 minutos, para obtener un  
revestimiento uniforme. Los resultados de la evaluación se muestran en la Tabla 2.

#### Ejemplo 7

Después de añadir 100 partes de un plastificante a base de éster de ácido benzoico (B-510, nombre comercial de Toho Rika Kogyo Co., Ltd.) a 100 partes de partículas finas de polímero (A1) que tenían los mismos componentes y composición que el componente de la capa más exterior de las partículas finas de polímero (A6), se agitó la mezcla  
30 con un mezclador de dispersión, se desespumó a presión reducida y a continuación se calentó en una estufa a 140°C durante 30 minutos; como resultado, las partículas finas de polímero (A1) no se disolvieron pero fueron incompatibles con el plastificante a base de éster de ácido benzoico.

A continuación, se añadieron 30 partes de ácido oleico como componente reactivo (C) para conversión química a la compatibilidad, 1 parte de 1,2-dimetilimidazol como catalizador de reacción y 130 partes del plastificante a base de éster de ácido benzoico a 100 partes de partículas finas de polímero (A6), y se agitó la mezcla con un mezclador de  
35 dispersión y se desespumó a presión reducida para obtener una composición homogénea de plastisol.

Se obtuvo entonces un revestimiento uniforme de la misma manera que en el Ejemplo de referencia 1.

#### Ejemplo 8

Después de añadir 100 partes de un alquilsulfonato de fenilo (MESAMOLL, nombre comercial de Bayer AG) como plastificante a 100 partes de partículas finas de polímero (A1) que tenían los mismos componentes y composición  
40 que el componente de la capa más exterior de las partículas finas de polímero (A6), se agitó la mezcla con un mezclador de dispersión, se desespumó a presión reducida y a continuación se calentó en una estufa a 140°C durante 30 minutos; como resultado, las partículas finas de polímero (A1) no se disolvieron pero fueron incompatibles con el MESAMOLL.

A continuación, se añadieron 30 partes de ácido oleico como componente reactivo (C) para conversión química a la compatibilidad, 1 parte de 1,2-dimetilimidazol como catalizador de reacción y 130 partes de MESAMOLL a 100  
45 partes de partículas finas de polímero (A6), y se agitó la mezcla con un mezclador de dispersión y se desespumó a presión reducida para obtener una composición homogénea de plastisol.

Se obtuvo entonces un revestimiento uniforme de la misma manera que en el Ejemplo de referencia 1.

**Ejemplo comparativo 1**

Después de añadir 100 partes de DINP1 como plastificante a 100 partes de partículas finas de polímero (A5), se agitó la mezcla con un mezclador de dispersión y se desespumó a presión reducida a continuación para obtener una composición homogénea de plastisol.

- 5 Se obtuvo entonces un revestimiento uniforme de la misma manera que en el Ejemplo de referencia 1.

**Ejemplo comparativo 2**

Después de añadir 100 partes de DINP1 como plastificante a 100 partes de partículas finas de polímero (A4), se agitó la mezcla con un mezclador de dispersión y se desespumó a presión reducida a continuación para obtener una composición homogénea de plastisol. La composición se gelificó durante la prueba de estabilidad en el almacenamiento, y por lo tanto exhibió estabilidad en el almacenamiento deficiente.

- 10

Se obtuvo entonces un revestimiento uniforme de la misma manera que en el Ejemplo de referencia 1.

**Ejemplo comparativo 3**

Después de añadir 100 partes de DINP1 como plastificante a 100 partes de partículas finas de polímero (A1), se agitó la mezcla con un mezclador de dispersión y se desespumó a presión reducida a continuación para obtener una composición homogénea de plastisol.

- 15

La composición de plastisol que se obtuvo se aplicó como revestimiento en una placa de vidrio a un grosor de 2 mm y a continuación se calentó a 160°C durante 30 minutos y se gelificó. Cuando se enfrió a temperatura ambiente el revestimiento obtenido y se dejó en reposo durante 24 horas, se observó exudación del plastificante, lo que indicó retención de plastificante deficiente.

		Composición de plastisol				Condiciones de calentamiento	Resultados de evaluación					
	Partículas poliméricas finas (A)	Plastificante	Componente reactivo (C)	Polímero		Evaluación de la compatibilidad con plastificante Arriba: condiciones sin cambio químico Abajo: condiciones con cambio químico (Ej. comp. 1-3 solo arriba)	Composición de plastisol		Retención de plastificante	Revestimiento		
				Estabilidad en el almacenamiento	Viscosidad inicial (Pa s)		Grado de espesamiento (%)	Juicio		Resistencia (MPa)	Elasticidad de caucho (%)	Juicio
Ejemplo Ref.1	100 partes A1 100 partes A1	100 partes DNP 151 partes DNP	- 51 partes di-(2-etilhexil) amina	140°C, 30 min 140°C, 30 min	Incompatible Compatible	0,8	25	+	3,5	62	+	
Ejemplo Ref.2	100 partes A2 100 partes A2	100 partes DNP 140 partes DNP	- 40 partes ácido oleico	140°C, 30 min 140°C, 30 min	Incompatible Compatible	1,3	28	⊙	2,8	59	+	
Ejemplo Ref.3	100 partes A3 100 partes A5	100 partes DNP 140 partes DNP	- 40 partes ácido iso-esteárico	140°C, 30 min 140°C, 30 min	Incompatible Compatible	3,1	32	+	3,3	64	+	
Ejemplo 4	100 partes A3 100 partes A5	100 partes DNP 110 partes DNP	- 10 partes ácido oleico	140°C, 30 min 140°C, 30 min	Núcleo:compatible Corteza:incompatible	1,2	32	+	1,2	71	⊙	
Ejemplo 5	100 partes A3 100 partes A5	100 partes DNP 110 partes DNP	- 10 partes ácido oleico	160°C, 20 min 160°C, 20 min	Núcleo:compatible Corteza:incompatible	1,2	32	+	0,9	73	⊙	
Ejemplo 6	100 partes A3 100 partes A5	100 partes DNP 110 partes DNP	- 10 partes ácido oleico	180°C, 10 min 180°C, 10 min	Núcleo:compatible Corteza:incompatible	1,2	32	+	1,0	73	⊙	
Ejemplo 7	100 partes A1 100 partes A6	100 partes B-510 100 partes B-510	- 30 partes ácido oleico	140°C, 30 min 140°C, 30 min	Núcleo:compatible Corteza:incompatible	1,5	42	+	1,1	69	+	
Ejemplo 8	100 partes A1 100 partes A1	100 partes MESAMOLL 130 partes MESAMOLL	- 30 partes ácido oleico	140°C, 30 min 140°C, 30 min	Núcleo:compatible Corteza:incompatible	2,6	25	+	1,1	70	⊙	
Ej. comp. 1	100 partes A5	100 partes DNP	-	140°C, 30 min	Núcleo:compatible Corteza:incompatible	1,8	38	+	3,1	23	+	
Ej. comp. 2	100 partes A4	100 partes DNP	-	140°C, 30 min	Compatible	gelifica	*1	+	0,8	75	⊙	
Ej. comp. 3	100 partes A1	100 partes DNP	-	160°C, 30 min	Incompatible	1,6	18	+	*1	*1	*	

Las abreviaturas de la tabla son como sigue.

A1: Partículas finas de polímero que se obtienen en el Ejemplo de producción 1

A2: Partículas finas de polímero que se obtienen en el Ejemplo de producción 2

A3: Partículas finas de polímero que se obtienen en el Ejemplo de producción 3

5 A4: Partículas finas de polímero que se obtienen en el Ejemplo de producción 4

A5: Partículas finas de polímero que se obtienen en el Ejemplo de producción 5

A6: Partículas finas de polímero que se obtienen en el Ejemplo de producción 6

DINP: Ftalato de diisnonilo

B-510: Plastificante a base de éster de ácido benzoico (B-510, nombre comercial de Toho Rika Kogyo Co., Ltd.)

10 MESAMOLL: Alquilsulfonato de fenilo (MESAMOLL, nombre comercial de Bayer AG)

\*1: No medible

15 Los Ejemplos de referencia 1 a 3 son ejemplos del uso de partículas estructuradas homogéneamente que contienen grupo epoxi como las partículas finas de polímero, que se convierten a compatibilidad mediante reacción de una amina secundaria o un ácido carboxílico con el grupo epoxi. Cuando no se incluye grupo reactivo, el calentamiento no produce película, y como resultado la totalidad de las partículas era incompatible con los plastificantes. Por el contrario, las composiciones de plastisol que se obtuvieron añadiendo componentes reactivos con el grupo epoxi exhibieron un grado de espesamiento bajo y satisfactoria estabilidad en el almacenamiento. Además, los revestimientos que se obtuvieron mediante formación de película en caliente exhibieron satisfactoria elasticidad de caucho.

20 Los Ejemplos 4 a 8 emplearon partículas finas de polímero con estructura de núcleo/corteza que no fue homogénea. Las porciones de corteza como las capas más exteriores de las partículas finas de polímero fueron incompatibles con los plastificantes. Las composiciones de plastisol que se obtuvieron añadiendo componentes reactivos con el grupo epoxi exhibieron un grado de espesamiento bajo y satisfactoria estabilidad en el almacenamiento. Además, los revestimientos que se obtuvieron mediante formación de película en caliente exhibieron satisfactoria elasticidad de caucho.

25 El Ejemplo comparativo 1 es un ejemplo de una composición de plastisol que emplea partículas finas de polímero con una estructura de núcleo/corteza. La estabilidad en el almacenamiento de esta composición de plastisol fue satisfactoria. Sin embargo, el revestimiento que se obtuvo mediante formación de película en caliente de la composición de plastisol contenía residuo del componente que era incompatible con el plastificante, y por lo tanto, la elasticidad de caucho del revestimiento fue insatisfactoria.

30 El Ejemplo comparativo 2 es un ejemplo de una composición de plastisol que emplea partículas finas de polímero con una estructura homogénea que era compatible con el plastificante. Las propiedades físicas del revestimiento que se obtuvo mediante formación de película en caliente de esta composición de plastisol fueron satisfactorias, pero la composición de plastisol se gelificó durante la evaluación de la estabilidad en el almacenamiento, indicando con ello una deficiente estabilidad en el almacenamiento.

35 El Ejemplo comparativo 3 es un ejemplo de una composición de plastisol que emplea partículas finas de polímero con una estructura homogénea que incluye cadenas laterales con grupos epoxi. Aunque la estabilidad en el almacenamiento de esta composición de plastisol fue satisfactoria, el revestimiento que se obtuvo mediante formación de película en caliente contenía residuo del componente que era incompatible con el plastificante, y por lo tanto, se observó exudación del plastificante después de la formación de la película y no se obtuvo revestimiento uniforme.

### Aplicabilidad industrial

45 Según la invención, es posible proporcionar una composición de plastisol que emplea un polímero no halogenado que no emite sustancias tales como gas de cloruro de hidrógeno o dioxinas durante la incineración y que tiene propiedades satisfactorias de estabilidad en el almacenamiento y del producto moldeado, y el efecto es por tanto notable en términos de progreso industrial y conservación ambiental.

**REIVINDICACIONES**

- 5 1. Una composición de plastisol que comprende partículas poliméricas finas (A) que comprenden un polímero (a'1) y un plastificante (B), en donde el polímero (a'1) se obtiene calentando un polímero (a1) con un componente reactivo (C), siendo el polímero (a1) incompatible con el plastificante (B) y siendo el polímero (a'1) compatible con el plastificante (B), donde
- las partículas poliméricas finas (A) están compuestas por un polímero que se selecciona entre polímeros de ácido acrílico y copolímeros de ácido acrílico-acetato de vinilo, o copolímero de estireno-butadieno solo o en combinación con un polímero acrílico o copolímero de ácido acrílico-acetato de vinilo,
- 10 las partículas poliméricas finas (A) tienen una estructura de núcleo/corteza, con la porción de núcleo compuesta del polímero (a'1) y la porción de corteza compuesta del polímero (a1),
- el polímero (a1) tiene un grupo epoxi como grupo funcional,
- el polímero (a1) contiene un monómero copolimerizado que tiene el grupo funcional en una cantidad de al menos 10% en moles y no mayor que 50% en moles, y
- 15 el plastificante (B) se selecciona entre plastificantes a base de éster de ácido ftálico, a base de éster de ácido alquilsulfónico, o a base de poliéster.
2. Una composición de plastisol según la reivindicación 1, en donde la capa más externa de las partículas poliméricas finas (A) consiste en polímero (a1).
3. Una composición de plastisol según la reivindicación 1 o la 2, en donde las partículas poliméricas finas (A) están compuestas por un polímero de base acrílica.
- 20 4. Un producto moldeado que se obtiene moldeando en caliente una composición de plastisol según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3.
5. Un artículo que tiene un revestimiento que se obtiene calentando una composición de plastisol según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4.