

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 461 600**

51 Int. Cl.:

**C08L 27/04** (2006.01)

**C08L 33/00** (2006.01)

**C08K 3/26** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **06.12.2010 E 10813104 (6)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **12.02.2014 EP 2510050**

54 Título: **Uso de copolímeros anfifílicos como agentes que mejoran la estabilidad térmica y la resistencia a los rayos ultravioleta de materiales termoplásticos clorados y cargados, y proceso de fabricación de dichos materiales**

30 Prioridad:

**07.12.2009 FR 0905901**  
**17.12.2009 US 287215 P**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:  
**20.05.2014**

73 Titular/es:

**OMYA INTERNATIONAL AG (100.0%)**  
**Baslerstrasse 42**  
**4665 Oftringen, CH**

72 Inventor/es:

**MONGOIN, JACQUES;**  
**SOUZY, RENAUD;**  
**GANE, PATRICK A. C. y**  
**BURI, MATTHIAS**

74 Agente/Representante:

**CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel**

**ES 2 461 600 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**

Uso de copolímeros anfifílicos como agentes que mejoran la estabilidad térmica y la resistencia a los rayos ultravioleta de materiales termoplásticos clorados y cargados, y proceso de fabricación de dichos materiales.

5 La presente invención se refiere al sector de los materiales termoplásticos clorados que contienen una carga mineral. La misma se refiere a un agente de compatibilidad entre la carga y la resina, que posee la doble función de mejorar la estabilidad térmica y la resistencia a los rayos UV del material final.

10 Los materiales termoplásticos clorados y especialmente aquellos a base de PVC tienen numerosas aplicaciones como la fabricación de tubos (abastecimiento de agua, desagüe, irrigación, forros para el paso de los cables) de los materiales de construcción exteriores y/o interiores (perfiles de ventanillas, persianas, puertas, revestimientos, falsos plafones) o de piezas industriales.

Los mismos contienen una carga mineral tal como el talco, aluminio, dióxido de titanio, óxido de magnesio, sulfato de bario, sílice, caolín o aún el carbonato de calcio natural o sintético, cargas que están indicadas en el documento JP 50-028105 que describe los materiales rígidos obtenidos a partir de la mezcla de una o varias de estas cargas con el PVC.

15 El carbonato de calcio es una carga privilegiada para los materiales termoplásticos clorados, porque permite mejorar ciertas de sus propiedades físicas, como su rigidez, el tiempo de enfriamiento en el transcurso de la extrusión, o aún el depósito a la salida de la hilera ("acumulación en el troquel"). Esto es reportado en el documento "El uso del carbonato de calcio para mejorar las propiedades físicas de los productos de vinilo rígidos" (Society of Plastic Engineering, Conf., 12-14 octubre 1999).

20 Según los conocimientos básicos del experto en el arte, la resina que compone estos materiales es un medio hidrofóbico en el cual el carbonato de calcio se dispersa mal: esto significa que los granos del material mineral no se reparten de manera natural y homogénea en la resina. Esta mala repartición o este mal estado de dispersión o aún esta mala compatibilidad ocasionan una degradación de las propiedades mecánicas y ópticas de la composición final.

25 También, el experto en el arte ha puesto a punto métodos de tratamiento del carbonato de calcio, con el objeto de mejorar su compatibilidad con las resinas termoplásticas en general, y las resinas termoplásticas cloradas tales como especialmente el PVC. Los documentos FR 1 047 087, WO 00/20336 y US 4 151 136 describen los tratamientos de la superficie del carbonato de calcio por medio de las ceras y los ácidos grasos que tienen de 8 a 22 átomos de carbono. El ácido esteárico y sus sales son utilizados comúnmente en nuestros días: se encuentran 30 aplicaciones en los documentos WO 02/55596, WO 04/09711 y WO 01/32787.

35 Para auxiliar o aumentar el efecto de la estearina, el experto en el arte ha desarrollado entonces estructuras poliméricas particulares, llamadas débilmente iónicas y del tipo con forma de peine. Por medio de esta expresión, se designa un copolímero constituido de un esqueleto esencialmente lineal y de naturaleza (met)acrílica, sobre la cual son injertados al menos 2 segmentos laterales constituidos al menos de un "macromonomero" del tipo de óxido de polialquileno.

40 Los documentos WO 2007/052122 y WO 2008/053296 demuestran la influencia benéfica de tales polímeros sobre la resistencia al impacto y la brillantez de una composición de PVC cargada, propiedades que se sabe que constituyen una prueba directa de una mejor compatibilidad de la carga con la resina. Esta relación ha sido establecida especialmente en las publicaciones "Estudio sobre las propiedades de relleno y mecanismos de refuerzo de los rellenos compuestos de wolastonita y carbonato de calcio molido" (Zhongguo Fenti Jishu, 2002, 8 (1), pp. 1-5), "Reciclaje de plásticos incompatibles con compatibilizadores reactivos" (Publicación especial – Royal Society of Chemistry, 1997, 199 Aspectos Químicos del Reciclaje de los Plásticos, pp. 170-179) y "Método de ahorro de trabajo para la prueba de la dispersabilidad de los pigmentos de dióxido de titanio" (FATIPEC Congress (1988), Vol. III(19/a.), 307-19).

45 Entre las estructuras del tipo de peine descritas precedentemente, la Solicitante recientemente ha identificado una familia de polímeros particularmente ventajosa porque, además de su aptitud para reforzar la compatibilidad de la carga mineral con la resina, los mismos mejoran la estabilidad térmica de la composición final, propiedad fundamental cuando se sabe que esta composición está destinada a sufrir las operaciones de transformación por extrusión, inyección, prensado, moldeo tal como el moldeo por inyección, o calandrado, a temperaturas elevadas 50 (más de 150 °C). Los polímeros en cuestión están caracterizados por la presencia simultánea de 2 grupos de óxido de etileno y de óxido de propileno sobre la cadena lateral. Esto constituye el objeto de la solicitud de patente francesa todavía no publicada que lleva el número de depósito FR 08 58748.

Pero estas últimas estructuras no proporcionan todavía una satisfacción total. En efecto, se ha observado una coloración de las composiciones cargadas cuando las mismas son sometidas a temperaturas elevadas o a los rayos UV. Este fenómeno es generador de un color rosa más o menos marcado a la superficie de la composición, lo que plantea un problema de estética para el usuario final.

- 5 También, la búsqueda de una solución técnica con objeto de mantener una buena compatibilidad entre la carga mineral y la resina clorada en la cual la misma es introducida, mejorando la estabilidad térmica de la composición y su resistencia a los rayos UV, la Solicitante ha puesto a punto la utilización de ciertos copolímeros anfifílicos lineales, que presentan un peso molecular dado un cierto índice de polimolecularidad. Además de su aptitud de hacer a la carga compatible con la resina en la cual la misma es introducida, estos polímeros disponen de una función del agente que mejora la estabilidad térmica y la resistencia a los rayos UV de la composición final así cargada.
- 10

Los resultados obtenidos con tales estructuras han resultado particularmente interesantes:

- se mantiene un buen estado de dispersión de la carga en la resina: esta propiedad está relacionada directamente con una mejora de las propiedades ópticas (brillantez) y mecánicas (resistencia al impacto) de la composición cargada,
- 15 - se mejora la estabilidad térmica de la composición cargada, tal como se mide por DHC o a través de las curvas de gelificación,
- se mejora la resistencia a los rayos UV de la composición cargada, lo que reduce el fenómeno de la coloración, como es demostrado por medio de mediciones de la blancura después de la exposición a una radiación de UV directa, o después de un tratamiento térmico,

20 y por esto, con respecto a la misma composición cargada:

- no contienen un agente de compatibilización diferente que el ácido esteárico,
- contiene además del ácido esteárico un agente compatibilizante del tipo de peine, como es enseñado por el arte previo,
- 25 - contiene además del ácido esteárico un agente de compatibilización del tipo anfifílico pero no lineal y/o que no presenta las características del peso molecular y del índice de polimolecularidad de la presente invención.

Así, un primer objeto de la invención consiste en el uso, en una composición termoplástica clorada y cargada que contiene al menos una resina termoplástica clorada y al menos una carga mineral, como el agente que mejora la estabilidad térmica y la resistencia a los rayos UV de la composición, de un copolímero anfifílico lineal caracterizado porque:

- 30 - está constituido de al menos un comonomero hidrofílico y al menos un comonomero hidrofóbico,
- posee una masa molar promedio en peso comprendida entre 5 000 g/mol y 20 000 g/mol y un índice de polimolecularidad inferior o igual a 3, y preferentemente una masa molar promedio en peso comprendida entre 10 000 g/mol y 15 000 g/mol y un índice de polimolecularidad inferior o igual a 2,5.

35 Por lineal, la Solicitante entiende que el copolímero anfifílico es esencialmente lineal, es decir que puede comprender una minoría de ramificaciones aleatorias que resultan de una polimerización por radicales.

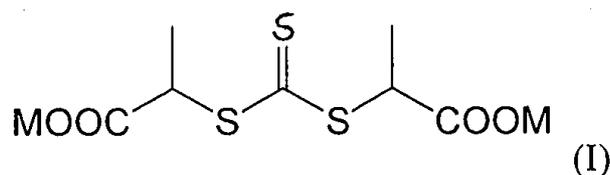
Este uso también está caracterizado porque el copolímero anfifílico lineal contiene, en % en mol de cada comonomero, entre 60 % y 95 % del comonomero hidrofílico y de 5 % hasta 40 % del comonomero hidrofóbico, preferentemente entre 70 % y 90 % del comonomero hidrofílico y de 10 % al 30 % del comonomero hidrofóbico.

40 Este uso también está caracterizado porque el comonomero hidrofílico es elegido entre el ácido acrílico, el ácido metacrílico, y las mezclas de estos comonomeros.

Este uso también está caracterizado porque el comonomero hidrofóbico es elegido entre los estirenos y los acrilatos de alquilo y sus mezclas, aún más particularmente el estireno y el acrilato de butilo respectivamente.

Este uso también está caracterizado porque el copolímero anfifílico lineal posee una estructura estadística o una estructura de bloques.

- 45 En virtud de esto, el copolímero utilizado según la invención es obtenido por la copolimerización del ácido acrílico y/o metacrílico con los monómeros hidrofóbicos tales como el acrilato de butilo o el estireno. El mismo ha sido sintetizado exclusivamente en agua por la polimerización por radicales, controlada, utilizando un agente de transferencia de la cadena particular que es una sal del ácido propanoico del 2,2'-[carbonotioilbis(tio)]bis, y especialmente son la sal de sodio (N° CAS 864970-33-2). La fórmula general de esta sal es la siguiente:



M designa el átomo de hidrógeno, una sal de amina, de amonio o un catión alcalino, y más preferentemente el catión de sodio.

- 5 Este copolímero obtenido bajo la forma ácida, puede ser igualmente neutralizado parcial o totalmente por uno o varios agentes de neutralización que disponen de un catión monovalente o polivalente, los agentes son elegidos preferentemente entre el amoníaco o entre los hidróxidos y/o los óxidos de calcio, de magnesio, o entre los hidróxidos de sodio, de potasio, de litio, y de manera preferible porque el agente de neutralización es el hidróxido de sodio.
- 10 Dicho copolímero puede ser tratado y separado eventualmente, antes o después de su neutralización, en varias fases, según los procesos estáticos o dinámicos conocidos por el experto en el arte, por uno o varios solventes polares que pertenecen especialmente al grupo constituido por el agua, metanol, etanol, propanol, isopropanol, butanoles, acetona, tetrahidrofurano o sus mezclas. Una de las fases corresponde entonces al polímero utilizado según la invención.
- 15 Según otra variante, el copolímero también puede ser secado.

Este uso también está caracterizado porque la composición termoplástica clorada y cargada contiene, con respecto a su peso total:

- (a). de 0,1 a 99 % en peso seco de al menos una resina termoplástica clorada,
- (b). de 0,1 hasta 90 %, preferentemente de 5 a 50 %, en peso seco de al menos una carga mineral,
- 20 (c). de 0,01 hasta 5 %, preferentemente de 0,1 hasta 3 % en peso seco del copolímero anfifílico lineal,
- (d). de 0 a 20 %, preferentemente de 5 a 20 % en peso seco de un estabilizante térmico y/o de un estabilizante de los rayos UV y/o de un lubricante y/o de un modificador de la reología y/o de un modificador de impacto y/o de un agente de procesabilidad, que no es el copolímero anfifílico,
- 25 (e). de 0 a 3 %, preferentemente de 0 a 1 %, más preferentemente de 0 a 0,5 %, de manera extremadamente preferible de 0 a 0,2 % en peso seco con respecto al peso seco de la carga mineral, de otro agente de compatibilidad diferente que el copolímero anfifílico, este agente de compatibilidad es preferentemente un ácido graso que tiene de 8 a 20 átomos de carbono, el ácido es elegido preferentemente entre el ácido esteárico y sus sales.

- 30 Este uso también está caracterizado porque la resina termoplástica clorada es elegida entre el PVC, el policloruro de vinilo sobreclorado (PVCC), el polietileno clorado, los copolímeros del tipo de PVC-poliacetato de vinilo (PVC-PVAC), y sus mezclas.

Este uso también está caracterizado porque la carga mineral es elegida entre el carbonato de calcio natural o sintético, las dolomitas, las calizas, el caolín, el talco, y sus mezclas, y preferentemente es un carbonato de calcio natural o sintético.

- 35 Este uso también está caracterizado porque el copolímero anfifílico lineal es utilizado en el momento de una etapa de molienda de la carga mineral, la molienda es una molienda en seco o una molienda por la vía húmeda seguido de un secado, y preferentemente se utiliza en una molienda en húmedo de la carga mineral seguido de un secado.

Este uso también está caracterizado porque la carga mineral tiene un diámetro promedio, medido por un aparato Sedigraph™ 5100, comprendido entre 0,5 y 5 μm, y preferentemente entre 0,6 μm y 1,5 μm.

- 40 Este uso también está caracterizado porque la carga mineral tiene un porcentaje en peso de las partículas que tienen un diámetro inferior a 2 μm, medido por un aparato Sedigraph™ 5100, comprendido entre 10 % y 99 %, preferentemente entre 50 % y 95 %, y más preferentemente entre 60 % y 90 %.

Este uso también está caracterizado porque la composición termoplástica clorada y cargada es formada por un proceso que utiliza al menos una etapa de la mezcla en seco de los componentes (a) a (e).

Este uso también está caracterizado porque la composición termoplástica clorada y cargada es formada por un proceso que utiliza al menos una etapa de transformación por extrusión o moldeo por inyección.

5 Este uso también está caracterizado porque la composición termoplástica clorada y cargada es formada por un proceso que utiliza al menos una etapa a una temperatura entre 150 y 250 °C, y preferentemente entre 180 a 220 °C.

Otro objeto de la invención consiste en un proceso de fabricación de una composición termoplástica clorada y cargada que contiene al menos una resina termoplástica clorada y al menos una carga mineral, que comprende:

- 10 a) al menos una etapa de molienda de la carga mineral,  
b) seguido al menos de una etapa de incorporación en la resina termoplástica de la carga mineral molida obtenida en la etapa a),

caracterizado porque se utiliza, en el transcurso de la etapa a), un copolímero anfifílico lineal:

- 15 - constituido al menos de un monómero hidrofílico y de al menos un monómero hidrofóbico,  
- y que posee una masa molar promedio en peso comprendida entre 5 000 g/mol y 20 000 g/mol y un índice de polimolecularidad inferior o igual a 3, y preferentemente una masa molar promedio en peso comprendida entre 10 000 g/mol y 15 000 g/mol y un índice de polimolecularidad inferior o igual a 2,5.

Este proceso también está caracterizado porque el copolímero anfifílico contiene, en % en mol de cada monómero, entre 60 % y 95 % del monómero hidrofílico y de 5 % a 40 % del monómero hidrofóbico, preferentemente entre 70 % y 90 % del monómero hidrofílico y de 10 % a 30 % del monómero hidrofóbico.

20 Este proceso también está caracterizado porque el comonomero hidrofílico es elegido entre el ácido acrílico, ácido metacrílico y las mezclas de estos monómeros.

Este proceso también está caracterizado porque el comonomero hidrofóbico es elegido entre los estirenos y los acrilatos de alquilo y sus mezclas, aún más particularmente el estireno y el acrilato de butilo respectivamente.

Este proceso también está caracterizado porque el copolímero anfifílico lineal posee una estructura estadística o una estructura de bloques.

25 Este proceso también está caracterizado porque la composición termoplástica clorada y cargada contiene, con respecto a su peso total:

- 30 (a) de 0,1 a 99 % en peso seco de al menos una resina termoplástica clorada,  
(b) de 0,1 hasta 90 %, preferentemente de 5 a 50 %, en peso seco de al menos una carga mineral,  
(c) de 0,01 hasta 5 %, preferentemente de 0,1 hasta 3 % en peso seco del copolímero anfifílico lineal,  
(d) de 0 a 20 %, preferentemente de 5 a 20 % en peso seco de un estabilizante térmico y/o de un estabilizante de los rayos UV y/o de un lubricante y/o de un modificador de la reología y/o de un modificador de impactos y/o de un agente de procesabilidad, que no es el copolímero anfifílico,  
35 (e) de 0 a 3 %, preferentemente de 0 a 1 %, más preferentemente de 0 a 0,5 %, de manera extremadamente preferible de 0 a 0,2 % en peso seco con respecto al peso seco de la carga mineral, de otro agente de compatibilidad diferente que el copolímero anfifílico, este agente de compatibilidad es preferentemente un ácido graso que tiene de 8 a 20 átomos de carbono, el ácido es elegido preferentemente entre el ácido esteárico y sus sales.

40 Este proceso también está caracterizado porque la resina termoplástica clorada es elegida entre el PVC, el policloruro de vinilo sobreclorado (PVCC), el polietileno clorado, los copolímeros del tipo de PVC-poliacetato de vinilo (PVC-PVAC), y sus mezclas.

Este proceso también está caracterizado porque la carga mineral es elegida entre el carbonato de calcio natural o sintético, las dolomitas, las calizas, el caolín, el talco, y sus mezclas, y preferentemente es un carbonato de calcio natural o sintético.

45 Este proceso también está caracterizado porque la etapa a) es una etapa de molienda en seco o de molienda por la vía húmeda seguido de un secado, y preferentemente de molienda por la vía húmeda, seguido de un secado.

Este proceso también está caracterizado porque la carga mineral tiene un diámetro promedio, medido por un aparato Sedigraph<sup>TM</sup> 5100, comprendido entre 0,5 y 5 µm, y preferentemente entre 0,6 µm y 1,5 µm.

Este proceso también está caracterizado porque la carga mineral tiene un porcentaje en peso de las partículas que tienen un diámetro inferior a 2  $\mu\text{m}$ , medido por un aparato Sedigraph<sup>TM</sup> 5100, comprendido entre 10 % y 99 %, preferentemente entre 50 % y 95 %, y más preferentemente entre 60 % y 90 %.

5 Este proceso también está caracterizado porque la etapa b) es seguida por al menos una etapa c) de transformación por extrusión o moldeo por inyección.

Este proceso también está caracterizado porque la etapa c) es realizada a una temperatura entre 150 y 250 °C, y preferentemente entre 180 a 220 °C.

El último objeto de la invención consiste en una composición termoplástica clorada y cargada, obtenida por el proceso según la invención.

10 El alcance y el interés de la invención serán mejor percibidos gracias a los ejemplos siguientes que de ninguna manera serán limitativos.

### Ejemplos

En todos los ejemplos, la masa molar promedio en peso, nombrada Mw, y el índice de polimolecularidad, llamado Ip, son determinados:

- 15
- según el método descrito en el documento WO 02/070571, para los copolímeros lineales,
  - y según el método descrito en el documento WO 2008/107787, para los copolímeros del tipo de peine.

### EJEMPLO 1

20 Este ejemplo ilustra la fabricación de las composiciones a base de PVC y que contienen carbonato de calcio, para las cuales se ha medido la resistencia al impacto, la brillantez, la estabilidad térmica y la resistencia a los rayos UV, en diferentes ejemplos concretos:

- en la ausencia del agente de compatibilización (ensayo N° 1),
- en la presencia de un agente de compatibilización que es un polímero del tipo de peine según el arte previo (ensayos N° 2 y 3),
- en la presencia de un copolímero anfifílico del tipo de peine (ensayos N° 4 a 7),
- 25 - en la presencia de un copolímero anfifílico lineal, que no presenta las características del peso molecular y el índice de polimolecularidad de la invención (Ensayo N° 8),
- en la presencia de un copolímero anfifílico lineal, que presenta las características del peso molecular y del índice de polimolecularidad de la invención (ensayos 9 a 13).

### Composición de PVC cargada:

- 30
- 2200 gramos de una resina de PVC comercializada por la sociedad ARKEMA<sup>TM</sup> bajo el nombre Lacovyl<sup>TM</sup> S110P
  - 110 gramos de dióxido de titanio comercializado por la sociedad KRONOS<sup>TM</sup> bajo el nombre Kronos<sup>TM</sup> 2200
  - 132 gramos de un aditivo modificador de impactos, orgánico, del tipo de núcleo-capa externa comercializado por la sociedad ARKEMA<sup>TM</sup> bajo el nombre Durastrength<sup>TM</sup> 320
  - 35 - 55 gramos de un estabilizante térmico comercializado por la sociedad BARLOCHER<sup>TM</sup> bajo el nombre de One Pack Baeropan<sup>TM</sup>
  - 1,1 gramos de un lubricante comercializado por la sociedad LAPASSE ADDITIVES CHEMICALS<sup>TM</sup> bajo el nombre Lacowax<sup>TM</sup> EP
  - 352 gramos del carbonato de calcio bajo la forma de polvo, que resulta del secado de Hydrocarb 90 OG comercializado por la sociedad OMYA<sup>TM</sup>.

### 40 Obtención de los polvos secados del carbonato de calcio

La suspensión denominada Hydrocarb 90 OG es una suspensión de caliza que tiene un porcentaje en peso de partículas que tienen un diámetro inferior a 2  $\mu\text{m}$ , medido por un aparato Sedigraph<sup>TM</sup> 5100, del 90 % y de un diámetro promedio, medido por un aparato Sedigraph<sup>TM</sup> 5100, de 0,7  $\mu\text{m}$ .

45 El producto Hydrocarb 90 OG ha sido secado por medio de una fuente secadora del tipo de Niro Minor Mobile 2000 comercializado por la sociedad NIROTM. Las características de este secado son:

- temperatura de entrada del gas: 350 °C
- temperatura de salida del gas: 102-105 °C

- ventilación abierta al 99 %
- presión del aire: 4 bares.

El secado es realizado en la presencia de, expresado con respecto al peso seco del carbonato de calcio:

- 0,90 % en peso seco del ácido esteárico,
- 5 - y 0,45 % en peso seco del ácido esteárico cuando se trata de un agente compatibilizante según el arte previo o según la invención, 0,7 % en peso seco del agente es unido entonces.

#### Fabricación de las mezclas secas de PVC

10 Para cada uno de los ensayos, se comienza por realizar la mezcla de los diferentes constituyentes que entran en la composición de los materiales termoplásticos clorados. Tales mezclas son realizadas según los métodos bien conocidos por el experto en el arte.

#### Extrusión de las mezclas secas de PVC

Todas las mezclas secas han sido extruidas con un sistema Thermoelectron Polylib™ 600/610 P, equipado de tornillos gemelos y de una hilera de forma plana (25 mm x 3 mm).

15 Los perfiles de PVC son calibrados enseguida a 15 °C en un baño de agua y laminados sobre un sistema Yvroud. Los parámetros de extrusión son:

- temperatura de las 4 zonas: 170 °C
- velocidad de los tornillos: 30 revoluciones por minuto.

#### Mediciones de la resistencia al impacto

20 Las mediciones de la resistencia al impacto son realizadas según la norma del Estándar Británico BS 7413 : 2003. Las mediciones han sido promediadas sobre lotes de 10 probetas fabricadas con la máquina Diadisc™ 4200 comercializados por la sociedad MUTRONICTM.

Este parámetro será llamado "impacto" y será expresado en kJ/m<sup>2</sup>.

#### Mediciones de brillantez

25 Las mediciones de la brillantez han sido realizadas a 60° por medio de un espectrómetro Tri-Gloss comercializado por la sociedad BYK-GARDNERTM.

Este parámetro será llamado "brillantez 60", y es adimensional.

#### Medición de la estabilidad térmica

El fenómeno de estabilidad térmica es obtenido gracias a 2 métodos diferentes. El primero radica sobre la DHC, el segundo sobre las curvas de gelificación.

30 La medición de DHC permite determinar la velocidad de deshidrocloración de las muestras de PVC a 200 °C. La misma es representativa de la estabilidad térmica de estas muestras. Las muestras de 0,5 g de PVC aproximadamente son colocadas en un aparato del tipo de Metrohm 763 PVC Thermomat a 200 °C. La cantidad de vapor de HCl extraída por las muestras es introducida en una solución de 60 ml de agua bipermutada que han surgido de la evolución de la conductividad. El tiempo de estabilización, llamado "tDHC" (min), es el tiempo a partir  
35 del cual la conductividad de la solución acuosa logra un valor de 50 µS/cm. Mientras más se elevada este tiempo, mejor es la estabilidad de las muestras.

Las curvas de gelificación son realizadas sobre las mezclas secas de PVC que sufren un tratamiento térmico particular. Estas mezclas secas de PVC son introducidas en un mezclador interno (Thermoelectron Rheomix 600/610P) con los parámetros siguientes:

- 40 - velocidad de 30 revoluciones/minuto,
- temperatura de 190 °C
- volumen de 69 cm<sup>3</sup>.

- Se traza una curva del par del mezclador en función del tiempo. Esta curva permite visualizar la evolución de la viscosidad de la mezcla seca de PVC durante el transcurso del tiempo a una temperatura de 190 °C. En este sentido, y con la diferencia de la parte denominada “extrusión de las mezclas secas de PVC”, el dispositivo Thermoelectron es utilizado como un mezclador: se someten las mezclas secas de PVC a un cierto tratamiento térmico, en el transcurso del cual se deduce la evolución de la viscosidad de la mezcla. Después de un primer período de aumento de la viscosidad de la mezcla seca de PVC, seguido de una fuerte reducción que corresponde a la fase de gelificación del PVC, se observa enseguida una fase de estabilización del par hasta un tiempo de 10 minutos aproximadamente que corresponde a la fase normal de extrusión de este material. Se observa enseguida, en función de las características de la carga tratada, una nueva evolución del par del mezclador interno que corresponde a la degradación térmica del material de PVC. Después de 16 minutos, se pueden discriminar de manera sensible las formulaciones de PVC que serán fuertemente degradadas de aquellas que serán dejadas estables. Se mide entonces el valor del par en este instante, llamado el “par” (N.m2). Mientras más reducido es este valor, mejor es la estabilidad de la mezcla.

#### Medida de la coloración

- 15 El fenómeno de la coloración es obtenido por medio de la medición del parámetro a (medición del enrojecimiento, en la posición observada bien conocida de las coordenadas L, a, b) sobre las muestras de PVC que provienen directamente del extrusor y cortadas en bandas de 20 x 0,9 cm (los parámetros de extrusión han sido indicados anteriormente).

Este parámetro será llamado simplemente “a”. Mientras más reducido es su valor, más tenue es la coloración.

- 20 Se aprecia igualmente por medio de la variación de a, después de haber expuesto las muestras de PVC que provienen del extrusor, cortadas en bandas de 20 x 0,9 cm, a lámparas de mercurio (200 – 450 nm), durante 500 horas a 60 °C en una cámara Sepap 12/24.

Este parámetro será llamado “ $\Delta a_{uv}$ ”. Mientras más grande es este valor, más se aproxima al rosa el color de la muestra.

- 25 Los polímeros utilizados son listados en las páginas que siguen, y los resultados de aplicación figuran en la tabla 1.

#### Ensayo N° 1

Este ensayo constituye una referencia y no utiliza un agente de compatibilización.

#### Ensayo N° 2

Este ensayo ilustra el arte previo y utiliza un polímero del tipo de peine, constituido en peso de:

- 30 - 82,0 % de ácido acrílico,  
- 18,0 % del metacrilato de metoxi polietilenglicol (Mw = 5 000 g/mol), con Mw = 65 000 g/mol e IP = 2,8.

#### Ensayo N° 3

Este ensayo ilustra el arte previo y utiliza un polímero del tipo de peine, constituido en peso de:

- 35 - 84,0 % de ácido metacrílico,  
- 16,0 % de metacrilato de hidroxipolialquilenglicol (Mw = 3 000 g/mol), con Mw = 65 000 g/mol e Ip = 2,8.

#### Ensayo N° 4

Este ensayo ilustra la invención y utiliza un copolímero anfifílico de bloques de ácido acrílico/metacrilato de metoxipolietilenglicol (Mw = 2000 g/mol) con un comonomero hidrofóbico (el acrilato de butilo), en el agua. El copolímero anfifílico de poli((AA-co-MAMPEG 2000)-bloque-Abu) está constituido en moles de:

- 40 - 55,1 % de ácido acrílico,  
- 22,8 % del metacrilato de metoxipolietilenglicol (Mw = 2 000 g/mol),  
- 22,1 % de acrilato de butilo,

con Mw = 33 800 g/mol e Ip = 3,93.

## ES 2 461 600 T3

En un reactor de 2 l provisto de una agitación mecánica y de un calentamiento del tipo de baño de aceite, se introducen 600 g de agua y 37,05 g del agente de transferencia de la fórmula (I) (M designa el catión de sodio) a 21,70 % en el agua.

5 Bajo agitación, se calienta enseguida el pie de cuba a una temperatura igual a 65 °C, y se introduce en paralelo durante 1H las 3 soluciones siguientes:

- 22,5 g de acrilato de butilo,
- una solución acuosa constituida de 6,45 g de  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$  y 75 g de agua,
- una solución acuosa constituida de 1,95 g de  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$  y 75 g de agua.

Siempre bajo agitación, se introducen enseguida en paralelo a 65 °C durante 1H30, las 3 soluciones siguientes:

- 10
- 31,5 g del ácido acrílico y 360 g de metacrilato de metoxi polietilenglicol de  $M_w = 2\,000$  g/mol diluido en 240 g de agua,
  - una solución acuosa constituida de 3,75 g de  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$  y 37,5 g de agua,
  - una solución acuosa constituida de 1,05 g de  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$  y 37,5 g de agua.

- 15
- Después de un tratamiento con una solución acuosa de agua oxigenada (0,92 g de  $\text{H}_2\text{O}_2$  al 35 % en 15 g de agua), la solución obtenida es neutralizada enseguida a 90 °C con la sosa hasta un pH = 12. Un último post-tratamiento con  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$  es efectuado. Se obtiene una solución estable en el agua que contiene el copolímero de bloques neutralizado, sodio, ácido acrílico y metacrilato de metoxi polietilenglicol 2000 con el acrilato de butilo, un comonomero hidrofóbico.

### Ensayo N° 5

- 20
- Este ensayo ilustra la invención y utiliza un copolímero anfifílico de bloques del ácido acrílico/metacrilato de metoxi polietilenglicol ( $M_w = 2000$  g/mol) con un comonomero hidrofóbico (el estireno), en el agua. El copolímero anfifílico de poli((AA-co-MAMPEG 2000)-bloque-Sty) está constituido en moles de:

- 25
- 55,1 % de ácido acrílico,
  - 22,7 % del metacrilato de metoxi polietilenglicol ( $M_w = 2\,000$  g/mol),
  - 22,2 % de estireno

con  $M_w = 23\,100$  g/mol e  $I_p = 3,32$ .

En un reactor de 2 l provisto de una agitación mecánica y de un calentamiento del tipo de baño de aceite, se introducen 600 g de agua y 37,05 g del agente de transferencia de la fórmula (I) (M designa el catión de sodio) al 21,70 % en el agua.

- 30
- Bajo agitación, se calienta enseguida el pie de cuba a una temperatura igual a 65 °C, y se introducen en paralelo durante 1H las 3 soluciones siguientes:

- 18,30 g de estireno,
- una solución acuosa constituida de 6,45 g de  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$  y 75 g de agua,
- una solución acuosa constituida de 1,95 g de  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$  y 75 g de agua.

- 35
- Siempre bajo agitación, se introducen enseguida en paralelo a 65 °C durante 1H30, las 3 soluciones siguientes:

- 31,5 g del ácido acrílico y 360 g de metacrilato de metoxi polietilenglicol ( $M_w = 2\,000$  g/mol) diluido en 240 g de agua,
- una solución acuosa constituida de 3,75 g de  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$  y 37,5 g de agua,
- una solución acuosa constituida de 1,05 g de  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$  y 37,5 g de agua.

- 40
- Después de un tratamiento con una solución acuosa de agua oxigenada (0,92 g de  $\text{H}_2\text{O}_2$  al 35 % en 15 g de agua), la solución obtenida es neutralizada enseguida a 90 °C con la sosa hasta un pH = 12. Un último post-tratamiento con  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$  es efectuado. Se obtiene una solución estable en el agua que contiene el copolímero de bloques neutralizado, sodio, ácido acrílico y metacrilato de metoxi polietilenglicol 2000 con el estireno, un comonomero hidrofóbico.

45

Ensayo N° 6

Este ensayo ilustra la invención y utiliza un copolímero anfifílico de bloques del ácido acrílico/metacrilato de metoxi polietilenglicol ( $M_w = 5000$  g/mol) con un comonomero hidrofóbico (el estireno), en el agua. El copolímero anfifílico de poli((AA-co-MAMPEG 2000)-*bloque*-Sty) está constituido en moles de:

- 5
- 55,2 % de ácido acrílico,
  - 22,7 % de metacrilato de metoxi polietilenglicol ( $M_w = 5\ 000$  g/mol),
  - 22,1 % de estireno

con  $M_w = 29\ 400$  g/mol e  $I_p = 2,63$ .

- 10
- En un reactor de 2 l provisto de una agitación mecánica y de un calentamiento del tipo de baño de aceite, se introducen 600 g de agua y 37,05 g del agente de transferencia de la fórmula (I) (M designa el catión de sodio) al 21,70 % en el agua.

Bajo agitación, se calienta enseguida el pie de cuba a una temperatura igual a 65 °C, y se introducen en paralelo durante 1H las 3 soluciones siguientes:

- 15
- 18,24 g de estireno,
  - una solución acuosa constituida de 6,45 g de  $Na_2S_2O_8$  y 75 g de agua,
  - una solución acuosa constituida de 1,95 g de  $Na_2S_2O_5$  y 75 g de agua.

Siempre bajo agitación, se introducen enseguida en paralelo a 65 °C durante 1H30, las 3 soluciones siguientes:

- 20
- 31,5 g del ácido acrílico y 360 g de metacrilato de metoxi polietilenglicol ( $M_w = 5\ 000$  g/mol) diluido en 240 g de agua,
  - una solución acuosa constituida de 3,75 g de  $Na_2S_2O_8$  y 37,5 g de agua,
  - una solución acuosa constituida de 1,05 g de  $Na_2S_2O_5$  y 37,5 g de agua.

- 25
- Después de un tratamiento con una solución acuosa de agua oxigenada (0,92 g de  $H_2O_2$  al 35 % en 15 g de agua), la solución obtenida es neutralizada enseguida a 90 °C con sosa hasta un pH = 12. Un último post-tratamiento con  $Na_2S_2O_8$  es efectuado. Se obtiene una solución estable en el agua que contiene el copolímero de bloques neutralizado, sodio, ácido acrílico y metacrilato de metoxi polietilenglicol 5000 con el estireno, un comonomero hidrofóbico.

Ensayo N° 7

- 30
- Este ensayo ilustra la invención y utiliza un copolímero anfifílico de bloques del ácido acrílico/metacrilato de metoxi polietilenglicol ( $M_w = 5000$  g/mol) con un comonomero hidrofóbico (el acrilato de butilo), en el agua. El copolímero anfifílico de poli((AA-co-MAMPEG 5000)-*bloque*-ABu) está constituido en moles de:

- 55,2 % de ácido acrílico,
- 22,7 % de metacrilato de metoxi polietilenglicol ( $M_w = 5\ 000$  g/mol),
- 22,1 % de acrilato de butilo,

con  $M_w = 51\ 800$  g/mol e  $I_p = 3,39$ .

- 35
- En un reactor de 2 l provisto de una agitación mecánica y de un calentamiento del tipo de baño de aceite, se introducen 600 g de agua y 37,05 g del agente de transferencia de la fórmula (I) (M designa el catión de sodio) al 21,70 % en el agua.

Bajo agitación, se calienta enseguida el pie de cuba a una temperatura igual a 65 °C, y se introducen en paralelo durante 1H las 3 soluciones siguientes:

- 40
- 22,50 g de acrilato de butilo,
  - una solución acuosa constituida de 6,45 g de  $Na_2S_2O_8$  y 75 g de agua,
  - una solución acuosa constituida de 1,95 g de  $Na_2S_2O_5$  y 75 g de agua.

Siempre bajo agitación, se introducen enseguida en paralelo a 65 °C durante 1H30, las 3 soluciones siguientes:

- 45
- 31,5 g del ácido acrílico y 360 g de metacrilato de metoxi polietilenglicol ( $M_w = 5\ 000$  g/mol) diluido en 240 g de agua,

## ES 2 461 600 T3

- una solución acuosa constituida de 3,75 g de  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$  y 37,5 g de agua,
- una solución acuosa constituida de 1,05 g de  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$  y 37,5 g de agua.

5 Después de un tratamiento con una solución acuosa de agua oxigenada (0,92 g de  $\text{H}_2\text{O}_2$  al 35 % en 15 g de agua), la solución obtenida es neutralizada enseguida a 90 °C con sosa hasta un pH = 12. Un último post-tratamiento con  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$  es efectuado. Se obtiene una solución estable en el agua que contiene el copolímero de bloques neutralizado, sodio, ácido acrílico y metacrilato de metoxi polietilenglicol 5000 con el acrilato de butilo, un comonomero hidrofóbico.

### Ensayo N° 8

10 Este ensayo está fuera de la invención y utiliza un copolímero anfifílico estadístico del ácido acrílico con comonomero hidrofóbicos (el acrilato de butilo), en el agua. El copolímero anfifílico de poli((AA-co-Abu) está constituido en moles de:

- 90,0 % de ácido acrílico,
- 10,0 % de acrilato de butilo,

con  $M_w = 12\ 000$  g/mol e  $I_p = 3,4$ .

15 En un reactor de 2 l provisto de una agitación mecánica y de un calentamiento del tipo de baño de aceite, se introducen 219,6 g de agua y 293,43 g de isopropanol y 1,4 g del AZDN. Bajo agitación, se calienta enseguida el pie de cuba a una temperatura a reflujo, y se introducen durante 2H00, 226,96 g de ácido acrílico, 44,84 g de acrilato de butilo y 175,2 g de agua.

20 El medio es destilado enseguida (eliminación del isopropanol) y se neutraliza con la sosa hasta un pH = 12,8. Se obtiene una solución estable en el agua que contiene el copolímero estadístico "convencional" neutralizado, sodio, ácido acrílico, con el acrilato de butilo, un comonomero hidrofóbico.

### Ensayo N° 9

Este ensayo ilustra la invención y utiliza un copolímero anfifílico de bloques del ácido acrílico con un comonomero hidrofóbico (el estireno), en el agua. El copolímero anfifílico de poli((AA-bloque-Sty) está constituido en moles de:

- 25
- 90,0 % de ácido acrílico,
  - 10 % de estireno,

con  $M_w = 9\ 600$  g/mol e  $I_p = 2,0$ .

30 En un reactor de 2 l provisto de una agitación mecánica y de un calentamiento del tipo de baño de aceite, se introducen 600 g de agua y 83,1 g del agente de transferencia de la fórmula (I) (M designa el catión de sodio) a 21,70 % en el agua.

Bajo agitación, se calienta enseguida el pie de cuba a una temperatura igual a 65 °C, y se introducen en paralelo durante 1H las 3 soluciones siguientes:

- 35
- 17,25 g de estireno,
  - una solución acuosa constituida de 12,90 g de  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$  y 150 g de agua,
  - una solución acuosa constituida de 3,90 g de  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$  y 150 g de agua.

Siempre bajo agitación, se introducen enseguida en paralelo a 65 °C durante 1H30, las 3 soluciones siguientes:

- 105 g del ácido acrílico diluido en 75 g de agua,
- una solución acuosa constituida de 1,5 g de  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$  y 75 g de agua,
- una solución acuosa constituida de 0,42 g de  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$  y 75 g de agua.

40 Después de un tratamiento con una solución acuosa de agua oxigenada (1,83 g de  $\text{H}_2\text{O}_2$  al 35 % en 15 g de agua), la solución obtenida es neutralizada enseguida a 90 °C con sosa hasta un pH = 12. Un último post-tratamiento con  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$  es efectuado. Se obtiene una solución estable en el agua que contiene el copolímero de bloques neutralizado, sodio, ácido acrílico, con el estireno, un comonomero hidrofóbico.

Ensayo N° 10

Este ensayo ilustra la invención y utiliza un copolímero anfifílico de bloques del ácido acrílico con un comonomero hidrofóbico (el acrilato de butilo), en el agua. El copolímero anfifílico de poli((AA-bloque-ABu) está constituido en moles de:

- 5
- 90,0 % de ácido acrílico,
  - 10,0 % de acrilato de butilo,

con  $M_w = 14\ 800$  g/mol e  $I_p = 2,5$ .

10 En un reactor de 2 l provisto de una agitación mecánica y de un calentamiento del tipo de baño de aceite, se introducen 800 g de agua y 110,8 g del agente de transferencia de la fórmula (I) (M designa el catión de sodio) a 19,35 % en el agua.

Bajo agitación, se calienta enseguida el pie de cuba a una temperatura igual a 65 °C, y se introducen en paralelo durante 1H las 3 soluciones siguientes:

- 15
- 30 g de acrilato de butilo,
  - una solución acuosa constituida de 17,2 g de  $Na_2S_2O_8$  y 100 g de agua,
  - una solución acuosa constituida de 5,2 g de  $Na_2S_2O_5$  y 100 g de agua.

Siempre bajo agitación, se introducen enseguida en paralelo a 65 °C durante 1H30, las 3 soluciones siguientes:

- 20
- 140 g del ácido acrílico diluido en 100 g de agua,
  - una solución acuosa constituida de 2 g de  $Na_2S_2O_8$  y 50 g de agua,
  - una solución acuosa constituida de 0,56 g de  $Na_2S_2O_5$  y 50 g de agua.
- Después de un tratamiento con una solución acuosa de agua oxigenada (1,2 g de  $H_2O_2$  al 35 % en 20 g de agua), la solución obtenida es neutralizada enseguida a 90 °C con sosa hasta un pH = 12. Un último post-tratamiento con  $Na_2S_2O_8$  es efectuado. Se obtiene una solución estable en el agua que contiene el copolímero de bloques neutralizado, sodio, ácido acrílico, con el acrilato de butilo, un comonomero hidrofóbico.

Ensayo N° 11

25 Este ensayo ilustra la invención y utiliza un copolímero anfifílico de bloques del ácido acrílico con un comonomero hidrofóbico (el acrilato de butilo), en el agua. El copolímero anfifílico de poli((AA-bloque-ABu) está constituido en moles de:

- 80,0 % de ácido acrílico,
- 20,0 % de acrilato de butilo,

30 con  $M_w = 8\ 600$  g/mol e  $I_p = 2,3$ .

En un reactor de 2 l provisto de una agitación mecánica y de un calentamiento del tipo de baño de aceite, se introducen 800 g de agua y 368,81 g del agente de transferencia de la fórmula (I) (M designa el catión de sodio) a 21,70 % en el agua.

35 Bajo agitación, se calienta enseguida el pie de cuba a una temperatura igual a 65 °C, y se introducen en paralelo durante 1H las 3 soluciones siguientes:

- 56,6 g de acrilato de butilo,
- una solución acuosa constituida de 51,6 g de  $Na_2S_2O_8$  y 150 g de agua,
- una solución acuosa constituida de 15,6 g de  $Na_2S_2O_5$  y 100 g de agua.

Siempre bajo agitación, se introducen enseguida en paralelo a 65 °C durante 1H30, las 3 soluciones siguientes:

- 40
- 125,3 g del ácido acrílico diluido en 114 g de agua,
  - una solución acuosa constituida de 6 g de  $Na_2S_2O_8$  y 50 g de agua,
  - una solución acuosa constituida de 1,68 g de  $Na_2S_2O_5$  y 50 g de agua.

Después de un tratamiento con una solución acuosa de agua oxigenada (3,6 g de  $H_2O_2$  al 35 % en 20 g de agua), la solución obtenida es neutralizada enseguida a 90 °C con sosa hasta un pH = 12. Un último post-tratamiento con

## ES 2 461 600 T3

$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$  es efectuado. Se obtiene una solución estable en el agua que contiene el copolímero de bloques neutralizado, sodio, ácido acrílico, con el acrilato de butilo, un comonomero hidrofóbico.

### Ensayo N° 12

5 Este ensayo ilustra la invención y utiliza un copolímero anfifílico de bloques del ácido acrílico con comonomeros hidrofóbicos (el acrilato de butilo y el metacrilato de estearilo), en el agua. El copolímero anfifílico de poli((AA-bloque-(Abu-co-Met. de estearilo)) está constituido en moles de:

- 80,0 % de ácido acrílico,
- 10 % de acrilato de butilo,
- 10 % de metacrilato de estearilo,

10 con  $M_w = 12\ 600$  g/mol e  $I_p = 2,3$ .

En un reactor de 2 l provisto de una agitación mecánica y de un calentamiento del tipo de baño de aceite, se introducen 800 g de agua y 123,22 g del agente de transferencia de la fórmula (I) (M designa el catión de sodio) a 21,70 % en el agua.

15 Bajo agitación, se calienta enseguida el pie de cuba a una temperatura igual a 65 °C, y se introducen en paralelo durante 1H las 3 soluciones siguientes:

- 28 g de acrilato de butilo y 74,86 g de metacrilato de estearilo,
- una solución acuosa constituida de 17,2 g de  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$  y 100 g de agua,
- una solución acuosa constituida de 5,2 g de  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$  y 100 g de agua.

Siempre bajo agitación, se introducen enseguida en paralelo a 65 °C durante 1H30, las 3 soluciones siguientes:

- 20
- 125,3 g del ácido acrílico diluido en 114 g de agua,
  - una solución acuosa constituida de 2 g de  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$  y 50 g de agua,
  - una solución acuosa constituida de 0,56 g de  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$  y 50 g de agua.

25 Después de un tratamiento con una solución acuosa de agua oxigenada (1,2 g de  $\text{H}_2\text{O}_2$  al 35 % en 20 g de agua), la solución obtenida es neutralizada enseguida a 90 °C con sosa hasta un pH = 12. Un último post-tratamiento con  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$  es efectuado. Se obtiene una solución estable en el agua que contiene el copolímero de bloques neutralizado, sodio, ácido acrílico, con el acrilato de butilo y el metacrilato de estearilo, los comonomeros hidrofóbicos.

### Ensayo N° 13

30 Este ensayo ilustra la invención y utiliza la síntesis de un copolímero anfifílico con una estructura estadística y a un  $I_p$  controlado del ácido acrílico con un comonomero hidrofóbico (el acrilato de butilo), en el agua. El copolímero anfifílico de poli((AA-bloque-Abu) está constituido en moles de:

- 90,0 % de ácido acrílico,
- 10 % de acrilato de butilo,

con  $M_w = 12\ 700$  g/mol e  $I_p = 2,5$ .

35 En un reactor de 2 l provisto de una agitación mecánica y de un calentamiento del tipo de baño de aceite, se introducen 500 g de agua y 57,75 g del agente de transferencia de la fórmula (I) (M designa el catión de sodio) a 21,70 % en el agua.

Bajo agitación, se calienta enseguida el pie de cuba a una temperatura igual a 90 °C, y se introducen en paralelo durante 1H30 las 3 soluciones siguientes:

- 40
- 315,9 g de ácido acrílico, 62,4 g de acrilato de butilo y 72,1 g de agua,
  - una solución acuosa constituida de 31,32 g de  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$  y 100 g de agua,
  - una solución acuosa constituida de 8,93 g de  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$  y 100 g de agua.

45 Después de un tratamiento con una solución acuosa de agua oxigenada (1,2 g de  $\text{H}_2\text{O}_2$  al 35 % en 20 g de agua), la solución obtenida es neutralizada enseguida a 90 °C con sosa hasta un pH = 12. Un último post-tratamiento con  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$  es efectuado. Se obtiene una solución estable en el agua que contiene el copolímero con  $I_p$  controlado,

## ES 2 461 600 T3

neutralizado, sodio, ácido acrílico, con el acrilato de butilo, un comonomero hidrofóbico.

REF/AA/HI/IN Nº de ensayo de estructura polimérica	REF 1	AA 2 del tipo de peine	AA 3 del tipo de peine	HI 4 anfifílico tipo peine	HI 5 anfifílico tipo peine	HI 6 anfifílico tipo peine	HI 7 anfifílico tipo peine
AA		82,0		55,1	55,1	55,2	55,2
AMA			84,0				
MAMPEG2000				22,7	22,7		
MAMPEG5000		18,0				22,7	22,7
MAMPEG3000			16,0				
Abu estireno m. estearilo				22,7	22,1	22,1	22,1
Mw				33 800	23 100	29 400	51 800
Ip				3,93	3,32	2,63	3,39
Impacto	22,2	23,2	23,6	25,3	25,8	25,5	24,1
Brillantez 60	37,5	46,1	51,4	52,0	49,1	52,1	50,9
TDHC (min.)	45,6	45,4	47,0	46,7	46,2	42,9	42,9
Par (N.m2)	21,5	26,2	23,3	24,8	23,4	27,0	23,5
coloración a	5,4	9,4	7,0	9,1	8,5	8,1	8,2
coloración $\Delta$ auv	3,8	4,2	3,5	4,6	3,6	3,7	4,3

**Tabla 1**

REF/AA/HI/IN Nº de ensayo de estructura polimérica	HI 8 anfifílico estadístico	HI 9 anfifílico bloques	HI 10 anfifílico bloques	HI 11 anfifílico bloques	HI 12 anfifílico bloques	HI 13 anfifílico estadístico
AA	90	90	90	80	80	90
AMA						
MAMPEG2000						
MAMPEG5000						
MAMPEG3000						
Abu estireno m. estearilo	10	10	10	20	10	10
Mw	12 000	9 600	14 800	8 600	12 600	12 700
Ip	3,4	2	2,5	2,3	2,3	2,5
Impacto	25,0	25,1	24,5	24,7	25,0	25,4
Brillantez 60	51,0	52,3	52,4	53,1	53,1	53,9
TDHC (min.)	45,0	49,8	48,0	49,2	49,5	54,6
Par (N.m2)	23,7	19,8	20,5	21,6	20,7	21,4

REF/AA/HI/IN	HI	HI	HI	HI	HI	HI
Nº de ensayo de estructura polimérica	8 anfifílico estadístico	9 anfifílico bloques	10 anfifílico bloques	11 anfifílico bloques	12 anfifílico bloques	13 anfifílico estadístico
coloración a	7,5	4,4	3,5	3,9	3,5	3,2
coloración $\Delta_{\text{auv}}$	4,0	2,8	2,9	3,0	2,9	2,6

**Tabla 1 (continuación)**

En la tabla 1, se indica que las abreviaturas siguientes designan (las otras son evidentes o ya ha sido explicadas por otros):

- 5 REF: referencia  
AA: Arte previo  
HI: Fuera de la invención  
IN: Invención

- 10 MAMPEG2000: metacrilato de metoxi polietilenglicol (Mw = 2000 g/mol)  
MAMPEG5000: metacrilato de metoxi polietilenglicol (Mw = 5000 g/mol)  
MAHPAG3000: metacrilato de hidroxipolialquilenglicol (Mw = 3000 g/mol)

- 15 En primer lugar, la lectura de esta tabla demuestra la influencia positiva del agente de compatibilización (dependiendo del caso de que se trate) sobre la resistencia al impacto y la brillantez de las muestras. Este agente desempeña su papel de compatibilización entre la carga y la resina, mejorando la dispersión de la primera en el seno de la segunda: las propiedades mecánicas de resistencia al impacto y de brillantez se encuentran que son mejoradas, como es esperado.

- 20 Al nivel de la estabilidad térmica de las muestras, se constata que el polímero del tipo de peine no anfifílico según el ensayo Nº 3 – que pertenece al arte previo – es más funcional que su homólogo según el ensayo Nº 2, lo que es esperado: es precisamente por esta función de estabilización térmica que el polímero según el ensayo 3 ha sido reivindicado en la solicitud de patente francesa todavía no publicada que lleva el número FR 08 58748. Además, se constata que este polímero del tipo de peine, no anfifílico, conduce a una estabilidad térmica mejorada, con respecto a los valores obtenidos con los copolímeros del tipo de peine anfifílicos fuera de la invención. Estos son auténticamente los copolímeros lineales anfifílicos según la invención que conducen a los mejores resultados: una estabilidad térmica ampliamente mejorada, tanto desde el punto de vista de la DHC como de las curvas de gelificación.

- 25 Por último, por lo que se refiere a la coloración, son sin duda los copolímeros según la invención los que conducen a los mejores resultados. En resumen, estos polímeros no alteran la compatibilidad de la carga mineral con la resina (manteniendo las propiedades de resistencia al impacto y la brillantez), pero los mismos mejoran significativamente la estabilidad térmica de los materiales cargados reduciendo su tendencia a la coloración.

**REIVINDICACIONES**

1. El uso, en una composición termoplástica clorada y cargada que contiene al menos una resina termoplástica clorada y al menos una carga mineral, como un agente que mejora la estabilidad térmica y la resistencia a los rayos ultravioleta de la composición, de un copolímero anfifílico lineal, caracterizado porque:
- 5 - está constituido de al menos un monómero hidrofílico y al menos un monómero hidrofóbico,  
 - posee una masa molar promedio en peso comprendida entre 5 000 g/mol y 20 000 g/mol y un índice de polimolecularidad inferior o igual a 3, y preferentemente una masa molar promedio en peso comprendida entre 10 000 g/mol y 15 000 g/mol y un índice de polimolecularidad inferior o igual a 2,5.
- 10 2. El uso, de conformidad con la reivindicación 1, caracterizado porque el copolímero anfifílico lineal contiene, en % en mol de cada comonómero, entre 60 % y 95 % del monómero hidrofílico y de 5 % hasta 40 % del monómero hidrofóbico, preferentemente entre 70 % y 90 % del monómero hidrofílico y de 10 % al 30 % del monómero hidrofóbico.
3. El uso, de conformidad con cualquiera de las reivindicaciones 1 o 2, caracterizado porque el comonómero hidrofílico es elegido entre el ácido acrílico, el ácido metacrílico, y las mezclas de estos monómeros.
- 15 4. El uso, de conformidad con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado porque el comonómero hidrofóbico es elegido entre los estirenos y los acrilatos de alquilo y sus mezclas, aún más particularmente el estireno y el acrilato de butilo respectivamente.
5. El uso, de conformidad con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado porque el copolímero anfifílico lineal posee una estructura estadística o una estructura de bloques.
- 20 6. El uso, de conformidad con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado porque la composición termoplástica clorada y cargada contiene, con respecto a su peso total:
- (a) de 0,1 a 99 % en peso seco de al menos una resina termoplástica clorada,  
 (b) de 0,1 hasta 90 %, preferentemente de 5 a 50 %, en peso seco de al menos una carga mineral,  
 (c) de 0,01 hasta 5 %, preferentemente de 0,1 hasta 3 % en peso seco del copolímero anfifílico lineal,  
 25 (d) de 0 a 20 %, preferentemente de 5 a 20 % en peso seco de un estabilizante térmico y/o de un estabilizante de los rayos UV y/o de un lubricante y/o de un modificador de la reología y/o de un modificador de impactos y/o de un agente de procesabilidad, que no es el copolímero anfifílico,  
 (e) de 0 a 3 %, preferentemente de 0 a 1 %, más preferentemente de 0 a 0,5 %, de manera extremadamente preferible de 0 a 0,2 % en peso seco con respecto al peso seco de la carga mineral, de otro agente de compatibilidad diferente que el copolímero anfifílico, este agente de compatibilidad es preferentemente un ácido graso que tiene de 8 a 20 átomos de carbono, el ácido es elegido preferentemente entre el ácido esteárico y sus sales.
- 30 7. El uso, de conformidad con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, caracterizado porque la resina termoplástica clorada es elegida entre el PVC, el policloruro de vinilo sobreclorado (PVCC), el polietileno clorado, los copolímeros del tipo de PVC-poliacetato de vinilo (PVC-PVAC), y sus mezclas.
- 35 8. El uso, de conformidad con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, en donde la carga mineral es elegida entre el carbonato de calcio natural o sintético, las dolomitas, las calizas, el caolín, el talco, y sus mezclas, y preferentemente es un carbonato de calcio natural o sintético.
- 40 9. El uso, de conformidad con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, caracterizado porque el copolímero anfifílico lineal es utilizado en la etapa de molienda de la carga mineral, la molienda es una molienda en seco o una molienda por la vía húmeda seguido de un secado, y preferentemente se utiliza una molienda en húmedo de la carga mineral, seguido de un secado.
- 45 10. El uso, de conformidad con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, caracterizado porque la carga mineral tiene un diámetro promedio, medido por un aparato Sedigraph™ 5100, comprendido entre 0,5 y 5 µm, y preferentemente entre 0,6 µm y 1,5 µm.
11. El uso, de conformidad con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10, caracterizado porque la carga mineral tiene un porcentaje en peso de las partículas que tienen un diámetro inferior a 2 µm, medido por un aparato Sedigraph™ 5100, comprendido entre 10 % y 99 %, preferentemente entre 50 % y 95 %, y más preferentemente entre 60 % y 90 %.

12. El uso, de conformidad con la reivindicación 6, caracterizado porque la composición termoplástica clorada y cargada es formada por un proceso que utiliza al menos una etapa de mezclado en seco de los componentes (a) a (e).
- 5 13. El uso, de conformidad con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 12, caracterizado porque la composición termoplástica clorada y cargada es formada por un proceso que utiliza al menos una etapa de transformación por extrusión o moldeo por inyección.
14. El uso, de conformidad con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 13, caracterizado porque la composición termoplástica clorada y cargada es formada por un proceso que utiliza al menos una etapa a una temperatura entre 150 y 250 °C, y preferentemente entre 180 a 220 °C.
- 10 15. Un proceso de fabricación de una composición termoplástica clorada y cargada que contiene al menos una resina termoplástica clorada y al menos una carga mineral, que comprende:
- a) al menos una etapa de molienda de la carga mineral,  
 b) seguido al menos de una etapa de incorporación en la resina termoplástica de la carga mineral molida obtenida en la etapa a),
- 15 caracterizado porque se utiliza, en el transcurso de la etapa a), un copolímero anfifílico lineal:
- constituido al menos de un monómero hidrofílico y de al menos un monómero hidrofóbico,
  - y que posee una masa molar promedio en peso comprende entre 5 000 g/mol y 20 000 g/mol y un índice de polimolecularidad inferior o igual a 3, y preferentemente una masa molar promedio en peso comprendida entre 10 000 g/mol y 15 000 g/mol y un índice de polimolecularidad inferior o igual a 2,5.
- 20 16. El proceso de conformidad con la reivindicación 15, caracterizado porque el copolímero anfifílico contiene, en % en mol de cada monómero, entre 60 % y 95 % del monómero hidrofílico y de 5 % a 40 % del monómero hidrofóbico, preferentemente entre 70 % y 90 % del monómero hidrofílico y de 10 % a 30 % del monómero hidrofóbico.
17. El proceso de conformidad con cualquiera de las reivindicaciones 15 o 16, caracterizado porque el comonómero hidrofílico es elegido entre el ácido acrílico, ácido metacrílico y las mezclas de estos monómeros.
- 25 18. El proceso de conformidad con cualquiera de las reivindicaciones 15 a 17, caracterizado porque el comonómero hidrofóbico es elegido entre los estirenos y los acrilatos de alquilo y sus mezclas, aún más particularmente el estireno y el acrilato de butilo respectivamente.
19. El proceso de conformidad con cualquiera de las reivindicaciones 15 a 18, caracterizado porque el copolímero anfifílico lineal posee una estructura estadística o una estructura de bloques.
- 30 20. El proceso de conformidad con cualquiera de las reivindicaciones 15 a 19, caracterizado porque la composición termoplástica clorada y cargada contiene, con respecto a su peso total:
- (a) de 0,1 a 99 % en peso seco de al menos una resina termoplástica clorada,  
 (b) de 0,1 hasta 90 %, preferentemente de 5 a 50 %, en peso de al menos una carga mineral,  
 (c) de 0,01 hasta 5 %, preferentemente de 0,1 hasta 3 % en peso seco del copolímero anfifílico lineal,  
 35 (d) de 0 a 20 %, preferentemente de 5 a 20 % en peso seco de un estabilizante térmico y/o de un estabilizante de los rayos UV y/o de un lubricante y/o de un modificador de la reología y/o de un modificador de impactos y/o de un agente de procesabilidad, que no es el copolímero anfifílico,  
 (e) de 0 a 3 %, preferentemente de 0 a 1 %, más preferentemente de 0 a 0,5 %, de manera extremadamente preferible de 0 a 0,2 % en peso seco con respecto al peso seco de la carga mineral, de otro agente de compatibilidad diferente que el copolímero anfifílico, este agente de compatibilidad es preferentemente un ácido graso que tiene de 8 a 20 átomos de carbono, el ácido es elegido preferentemente entre el ácido esteárico y sus sales.
- 40 21. El proceso de conformidad con cualquiera de las reivindicaciones 15 a 20, caracterizado porque la resina termoplástica clorada es elegida entre el PVC, el policloruro de vinilo sobreclorado (PVCC), el polietileno clorado, los copolímeros del tipo de PVC-poliacetato de vinilo (PVC-PVAC), y sus mezclas.
- 45 22. El proceso de conformidad con cualquiera de las reivindicaciones 15 a 21, caracterizado porque la carga mineral es elegida entre el carbonato de calcio natural o sintético, las dolomitas, las calizas, el caolín, el talco, y sus mezclas, y preferentemente es un carbonato de calcio natural o sintético.

23. El proceso de conformidad con cualquiera de las reivindicaciones 15 a 22, caracterizado porque la etapa a) es una etapa de molienda en seco o de molienda por la vía húmeda seguido de un secado, y preferentemente de molienda por la vía húmeda de la carga mineral, seguido de un secado.
- 5 24. El proceso de conformidad con cualquiera de las reivindicaciones 15 a 23, caracterizado porque la carga mineral tiene un diámetro promedio, medido por un aparato Sedigraph™ 5100, comprendido entre 0,5 y 5  $\mu\text{m}$ , y preferentemente entre 0,6  $\mu\text{m}$  y 1,5  $\mu\text{m}$ .
- 10 25. El proceso de conformidad con cualquiera de las reivindicaciones 15 a 24, caracterizado porque la carga mineral tiene un porcentaje en peso de las partículas que tienen un diámetro inferior a 2  $\mu\text{m}$ , medido por un aparato Sedigraph™ 5100, comprendido entre 10 % y 99 %, preferentemente entre 50 % y 95 %, y más preferentemente entre 60 % y 90 %.
26. El proceso de conformidad con cualquiera de las reivindicaciones 15 a 25, caracterizado porque la etapa b) es seguida por al menos una etapa c) de transformación por extrusión o moldeo por inyección.
27. El proceso de conformidad con la reivindicación 26, caracterizado porque la etapa c) es realizada a una temperatura entre 150 y 250 °C, y preferentemente entre 180 a 220 °C.
- 15 28. Una composición termoplástica clorada y cargada, caracterizado porque es obtenida por el proceso de conformidad con cualquiera de las reivindicaciones 15 a 27.