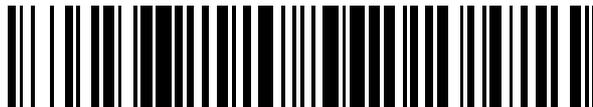


19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 488 829**

51 Int. Cl.:

**C08F 285/00** (2006.01)

**C08F 259/04** (2006.01)

**C08L 51/00** (2006.01)

**C08F 14/06** (2006.01)

**C08F 259/00** (2006.01)

**C08F 8/00** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **26.10.2000 E 00123212 (3)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **21.05.2014 EP 1106632**

54 Título: **Procedimiento de fabricación de materiales termoplásticos para moldear**

30 Prioridad:

**07.12.1999 DE 19958820**

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

**29.08.2014**

73 Titular/es:

**VESTOLIT GMBH & CO. KG (100.0%)  
PAUL-BAUMANN-STRASSE 1  
45772 MARL, DE**

72 Inventor/es:

**NEU, THOMAS, DR.;  
STIENECKER, AXEL, DR.;  
BORDEIANU, RADU, DR.;  
STURM, HARALD, DR. y  
SCHMITT, WILHELM FRIEDRICH, DR.**

74 Agente/Representante:

**ARIAS SANZ, Juan**

ES 2 488 829 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

Procedimiento de fabricación de materiales termoplásticos para moldear

La invención se refiere a la fabricación y procesamiento de materiales termoplásticos a base de polimerizados de cloruro de vinilo con valores de resiliencia sobresalientes. Para la modificación del valor de resiliencia se usa un copolimerizado de injerto de tipo coraza, particularmente con un bajo contenido en caucho, que se añade en forma de un látex polimérico antes o durante la polimerización del cloruro de vinilo. A este respecto, el poli(cloruro de vinilo) (PVC) generado se injerta sobre las partículas de látex del modificador. El componente para la mejora de la resistencia al impacto consiste en un núcleo duro y una coraza blanda de tipo caucho.

El poli(cloruro de vinilo) (PVC) es debido a su buena relación precio-prestaciones y sus múltiples posibilidades de uso uno de los polímeros más ampliamente usados. El PVC solo es, no obstante, para muchas aplicaciones tales como, por ejemplo, perfiles de ventanas, demasiado frágil. Para mejorar la resistencia al impacto del PVC, se han previsto en el pasado polimerizados de cloruro de vinilo con los distintos agentes de modificación. Como ejemplos se pueden mencionar modificadores de impacto poliméricos de tipo butadieno, tales como acrilnitrilo-butadieno-estireno (ABS) y éster metílico del ácido metacrílico-butadieno-estireno (MBS); copolímero de etileno con acetato de vinilo (EVA); poliolefinas cloradas tales como polietileno clorado (CPE); cauchos de etileno-propileno y polímeros del tipo acrilato, tales como homopolímeros y copolímeros de ésteres alquílicos de ácido acrílico. De este modo, por ejemplo, se describe en la solicitud DE 1 082 734 un procedimiento de fabricación de poli(cloruro de vinilo) resistente al impacto. El polímero reivindicado se prepara mediante polimerización de cloruro de vinilo en suspensión acuosa usando estabilizantes de suspensión y activadores orgánicos o inorgánicos, que se caracteriza porque la polimerización del cloruro de vinilo se lleva a cabo en presencia de emulsiones acuosas a temperatura ambiente de polimerizados viscoplásticos, estando presentes los polimerizados, con respecto al sólido, en una cantidad del 2 - 25 % en peso. A este respecto, los polimerizados pueden ser homopolimerizados de ésteres de ácido acrílico o ácido vinílico o polimerizados mixtos con otros compuestos.

La desventaja de este procedimiento es que para fabricar un perfil se necesita una gran cantidad de éster acrílico, que es caro, para lograr un valor de resiliencia lo suficientemente alto, por ejemplo, de un perfil de PVC.

También son conocidos, en principio, modificadores de impacto injertados o de núcleo/coraza con estructura de capas. El documento DE 4 302 552 describe copolimerizados de injerto y de núcleo-coraza con unión de fases mejorada entre la capa base de injerto y la fase polimérica injertada. Los copolimerizados de injerto y de núcleo-coraza se preparan a partir de una fase polimérica que contiene grupos peroxi a), que contiene del 0,01 al 20 % de un compuesto peroxi olefínicamente dos veces insaturado de la fórmula  $H_2C=CH-O-CO-R^1-CO-O-O-CO-R^1-CO-O-CH=CH_2$  y del 80 al 99,99 % en peso de uno o varios comonómeros del grupo de los ésteres de ácido (met)acrílico de alcoholes con 1 a 10 átomos de C, ésteres vinílicos de ácidos carboxílicos alifáticos saturados con 2 a 10 átomos de C, olefinas, compuestos aromáticos de vinilo, haluros de vinilo y/o éteres vinílicos, y una fase polimérica injertada b), que se obtiene mediante injerto de uno o varios comonómeros del grupo de los ésteres de ácido (met)acrílico de alcoholes con 1 a 10 átomos de C, ésteres vinílicos de ácidos carboxílicos alifáticos saturados con 2 a 10 átomos de C, olefinas, compuestos aromáticos de vinilo, haluros de vinilo y/o estireno, así como derivados de estireno de la fase polimérica a) que contiene grupos peroxi. La desventaja de este procedimiento de fabricación de polímeros de núcleo-coraza es que adicionalmente se debe usar un comonómero sensible que contiene grupos peroxi para garantizar la unión de fases entre las fases poliméricas a) y b), con el que se debe tener mucho cuidado para que no se destruyan las funciones peróxido. También se describe en dicho documento el uso de modificadores de impacto en plásticos, de todas las maneras en forma sólida. No obstante, esto representa también una desventaja, ya que esta circunstancia precisa un procedimiento de procesamiento adicional, a saber, el secado. Además, se usa la coraza en forma no reticulada, lo que conduce a un cizallamiento parcial del polímero de coraza durante el proceso de procesamiento y representa una gran desventaja.

Los documentos US 5872155 y EP 0810241 divulgan un procedimiento de fabricación mediante polimerización en microsuspensión de látex polimérico a partir de partículas de copolímeros de núcleo-coraza.

También el documento EP 0 600 478 describe la fabricación de un látex de copolímero de injerto de partículas de dispersión de núcleo-coraza con unión de fases mejorada entre núcleo y coraza en un procedimiento de polimerización en emulsión en dos etapas. En la primera etapa, no obstante, solo es aceptable un polímero elástico de caucho reticulado. Además, el polímero de coraza debe poseer una temperatura de transición vítrea ( $T_v$ ) superior a 20 °C, lo que, de hecho, repercutiría negativamente si se usa como modificador de impacto en plásticos termoplásticos.

También son conocidos modificadores de núcleo-coraza para mejorar el valor de resiliencia del PVC, que disponen de un núcleo duro y una coraza blanda de material de tipo caucho. Así, los documentos US 3 763 279 y DE 3 539 414 describen la fabricación de sistemas poliméricos que poseen un núcleo reticulado duro de poliestireno y una coraza de poliacrilato reticulada blanda. Las desventajas son, por una parte, la mala compatibilidad del núcleo de poliestireno con la matriz de PVC, lo que sobre todo repercute negativamente al soldar el perfil de PVC cortado a medida. Por otra parte, estos procedimientos se han optimizado para tener transparencia, de modo que debe usarse, por ello, poliestireno como material de núcleo. Esto es, sin embargo, económicamente poco adecuado

cuando no es necesaria transparencia en el producto semiacabado fabricado.

El documento US 3290265 describe un procedimiento de fabricación mediante polimerización en suspensión de resina de poli(cloruro de vinilo). El documento US 5232991 divulga un procedimiento de fabricación mediante polimerización en suspensión de copolímeros de injerto de poli(acrilato)/PVC.

- 5 Por lo tanto, se tiene el objetivo de desarrollar un procedimiento que evite las desventajas indicadas. Este objetivo se ha logrado según las reivindicaciones de patente.

10 Se ha hallado ahora, sorprendentemente, que pueden lograrse propiedades mejoradas mediante una proporción de elastómero reducida en el modificador de impacto, que está fabricado con una estructura de núcleo-coraza sustituyendo parcialmente la fase de caucho por un núcleo de PVC, que es económico, en el PVC preparado con resistencia al impacto elevada.

15 Se ha desarrollado según la invención un procedimiento de fabricación de un material para moldear de poli(cloruro de vinilo) termoplástico, modificado con un modificador de núcleo-coraza que contiene elastómeros con resistencia mejorada al impacto y en las esquinas y propiedades ópticas mejoradas, tales como brillo superficial, con, al mismo tiempo, proporciones reducidas del componente elastomérico con respecto al modificador de impacto habitual de una fase.

20 El núcleo de modificador de impacto está constituido por poli(cloruro de vinilo) o copolímeros de cloruro de vinilo y la coraza del modificador de impacto por homopolímeros o copolímeros de acrilato de alquilo o metacrilato de alquilo reticulados. La polimerización por injerto del monómero de cloruro de vinilo se realiza según procedimientos de polimerización conocidos en química y en la técnica en presencia del modificador de núcleo-coraza mencionado anteriormente. La polimerización se inicia con iniciadores por radicales solubles en el monómero, por ejemplo del tipo peróxido o compuestos azoicos. Por ejemplo, como iniciadores de peróxido se pueden mencionar peróxidos de diacilo, de dialquilo, peroxicarbonatos, perésteres de alquilo tales como peróxido de bis(2-metilbenzoilo), peróxido de di-terc-butilo, peróxido de dilauroilo, peróxido de acetilbenzoilo, peróxido de dicuminilo, peroxicarbonato de dicetilo y perpivalato de terc-butilo, y como iniciadores azoicos, azobis(isobutironitrilo). La elección del tipo y cantidad del iniciador se realiza de un modo habitual según el estado de la técnica actual, pudiendo usarse también mezclas de iniciadores. Como agentes de suspensión pueden añadirse coloides de protección primarios en cantidades del 0,05 % en peso al 1 % en peso, con respecto a la cantidad total de la fase orgánica. Por ejemplo, pueden mencionarse los derivados de celulosa muy hidrosolubles con viscosidades (para disoluciones acuosas al 2 %) de 25 a 3000 mPa·s tales como éteres de alquil-, hidroxialquil-, alquilhidroxialquil- y carboxialquil-celulosa, poli(alcohol vinílico), poli(acetato de vinilo) parcialmente saponificado, polimerizados mixtos de vinilpirrolidona y ésteres etilénicamente insaturados y polioxazolinas. Adicionalmente, pueden añadirse los tensioactivos no iónicos conocidos tales como, por ejemplo, etoxilatos de ácidos grasos, ésteres de ácidos grasos de polioles y etoxilatos de alcoholes, o tensioactivos aniónicos tales como, por ejemplo, sulfatos de alquilo, sulfonatos de alquilo o de alquilarilo, monolaurato de sorbitán, ésteres y semiésteres del ácido sulfosuccínico, en cantidades de 0,01 a 1,2 partes en peso, con respecto a la cantidad total de la fase orgánica, como coadyuvantes de suspensión. Adicionalmente, se consideran todos los coadyuvantes conocidos hasta la fecha para la realización de la polimerización (por ejemplo, Encyclopedia of Polymer Science and Technology);

40 El modificador de núcleo-coraza se prepara en dos etapas mediante polimerización en emulsión, siguiendo técnicas conocidas por la literatura (por ejemplo, Kunststoffhandbuch Polyvinylchlorid, Volumen 1 y 2, 2ª edición, Carl-Hanser-Verlag, 1986) en agua en presencia de dispersantes e iniciadores conocidos del estado de la técnica, sintetizándose en la primera etapa el núcleo de homopolímeros o copolímeros de PVC y en la segunda etapa la coraza elastomérica en presencia del núcleo. La polimerización en emulsión puede iniciarse preferentemente con formadores de radicales hidrosolubles adecuados. Según el estado de la técnica, se elevan las cantidades usadas habitualmente del 0,01 al 4 % en peso, con respecto al peso total de los monómeros. Como iniciadores se disgregan, por ejemplo, peróxido de hidrógeno o derivados de peróxido, tales como persulfato o peroxodisulfato de amonio, de sodio o de potasio, térmicamente o usando reductores adecuados (tal como se describe, por ejemplo, en Houben-Weyl, volumen 14/1 páginas 263 a 297). Como reductores se pueden mencionar, por ejemplo, los compuestos siguientes: sulfito de sodio, hidrogenosulfito de sodio, ditionito de sodio y ácido ascórbico. Como dispersantes para la polimerización en emulsión pueden usarse todos los emulsionantes y coloides de protección conocidos del estado de la técnica. Las cantidades son habitualmente de entre el 0,5 y el 5 % en peso, con respecto al peso total de los monómeros. Son adecuados, por ejemplo, tensioactivos aniónicos tales como sulfatos de alquilo con una longitud de cadena de 8 a 20 átomos de C, sulfatos de alquilo o alquilarilo, ésteres o semiésteres del ácido sulfosuccínico. Como tensioactivos no iónicos pueden usarse, por ejemplo, alquilpoliglicoléteres o alquilarilpoliglicoléteres con unidades de óxido de etileno de 1 a 30. Dado el caso, también pueden usarse coloides de protección tales como copolímeros de alcohol vinílico/acetato de vinilo con un contenido del 70 al 100 % en moles de unidades de alcohol vinílico, polivinilpirrolidonas con un peso molecular de 10000 a 350000 g/mol e hidroxialquilcelulosas con un grado de sustitución de 1 a 4. Como aditivos pueden usarse ácidos, bases o sales tamponadoras habituales tales como fosfatos o carbonatos alcalinos que regulan el valor del pH. También pueden usarse los reguladores del peso molecular conocidos tales como mercaptanos, aldehídos o hidrocarburos clorados.

60 En el modificador de impacto la proporción del núcleo de PVC es de entre el 5 y el 80 % en peso, preferentemente

entre el 20 y el 60 % en peso y la proporción de elastómero en la coraza de entre el 20 y el 95 % en peso, preferentemente de entre el 40 y el 80 % en peso .

El diámetro total de la partícula de modificador de núcleo-coraza es de entre 50 y 800 nm, preferentemente de entre 60 y 400 nm.

- 5 El núcleo del modificador está constituido por PVC puro o por un copolímero de VC (cloruro de vinilo) con al menos 50 partes (con respecto a la cantidad total de monómeros) de cloruro de vinilo.

La coraza del modificador de impacto está constituida por un homopolímero o copolímero de acrilato o metacrilato de alquilo con una temperatura de transición vítrea  $< 10\text{ }^{\circ}\text{C}$ , preferentemente  $< -10\text{ }^{\circ}\text{C}$ , reticulado con un comonomero polifuncional con enlaces dobles no conjugados. Como monómeros para la coraza del modificador de impacto se consideran ésteres de ácido acrílico o metacrílico con una longitud de cadena del grupo éster de entre  $\text{C}_2$  y  $\text{C}_{14}$ , preferentemente de entre  $\text{C}_4$  y  $\text{C}_8$ , tales como, por ejemplo, grupos n-butyl-, i-butyl-, n-hexil-, n-octil- o 2-etilhexilo. Como reticulantes pueden usarse en la síntesis del componente elastomérico los compuestos que pueden copolimerizarse con los monómeros de coraza usados en cada caso y presentan al menos dos enlaces dobles no conjugados, tales como, por ejemplo, divinilbenceno, ésteres vinílicos del ácido (met)acrílico, ésteres alílicos del ácido (met)acrílico, ésteres dialílicos del ácido ftálico, del ácido maleico, cianurato de trialilo, di(met)acrilatos de alcoholes polihidroalílicos, tales como, por ejemplo, trimetilolpropano, butanodiol, glicerina.

Sobre la coraza del modificador de impacto de núcleo-coraza se polimeriza una capa de compatibilización adicional, constituida por poli(met)acrilatos con una temperatura de transición vítrea  $> 25\text{ }^{\circ}\text{C}$ , preferentemente  $> 70\text{ }^{\circ}\text{C}$  en una proporción de como máximo el 50 % en peso con respecto a la coraza total.

- 20 La proporción de modificador de núcleo-coraza en el monómero total es de entre el 2 y el 80 % en peso, preferentemente de entre el 3 y el 50 % en peso.

Los polimerizados preparados según la invención son adecuados, de forma particularmente buena, para el procesamiento mediante conformación termoplástica, es decir, la conformación usando calor y presión, por ejemplo mediante calandrado, extrusión, conformación por embutición profunda, moldeo por inyección o compresión, con o sin plastificantes, por ejemplo, para fabricar perfiles para marcos de ventanas, láminas.

Los ejemplos siguientes explican adicionalmente la forma de realización de la presente invención.

### **Ejemplo 1**

En este ejemplo se describe la fabricación de un PVC modificado a una resistencia elevada al impacto a base de un modificador de núcleo-coraza con el 30 % en peso de PVC y el 70 % de poli(acrilato de butilo).

#### 30 1. Síntesis del modificador de impacto

##### 1.1. Síntesis del núcleo de PVC mediante polimerización en emulsión

En un reactor de 235 litros se disponen 79,57 kg de agua desionizada, 978,8 g de una solución de miristato de potasio al 7,5 %, 1,036 g de nitrato de cobre, 3,329 g de sulfito de sodio, 10,82 g de difosfato de tetrasodio y 1,779 kg de una solución de KOH al 1 %.

- 35 El reactor se calienta con agitación mediante una camisa. Después de alcanzar la temperatura de polimerización de  $53\text{ }^{\circ}\text{C}$ , se añaden 21,55 g de peroxodisulfato de potasio. Después el reactor se purga con nitrógeno y se evacua. A continuación se dosifican 86,36 kg de cloruro de vinilo.

La mezcla de reacción se homogeneiza y comienza la dosificación de solución de  $\text{H}_2\text{O}_2$  al 0,25 %. A continuación, se dosifican en continuo y de forma paralela a la dosificación del iniciador durante el proceso de polimerización total 18,56 kg de una solución de miristato de potasio al 7,5 % y 2,712 kg de agua desionizada.

40 La polimerización finaliza después de una caída de presión y 1 h de periodo de agitación. El látex de PVC se desgasifica y se enfría. El contenido de sólidos es del 44,8 %. Mediante microcopia electrónica se mide un tamaño de partícula promedio con respecto al volumen de 110 nm.

##### 1.2. Síntesis del modificador de núcleo-coraza mediante polimerización en emulsión

- 45 En un reactor de 235 l se disponen 56,5 kg de agua desionizada y 33,48 kg del látex de PVC sintetizado en 1.1. con agitación continua. A continuación, el reactor se purga con nitrógeno y se calienta a la temperatura de polimerización de  $80\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Después se inicia simultáneamente la dosificación de 34,12 kg de acrilato de n-butilo, 892,9 g de metacrilato de alilo, 15,0 kg de una solución de miristato de potasio al 1 % y 10 kg de una solución de peroxodisulfato de amonio al 0,5 %. La polimerización finaliza después de 300 min.

- 50 El látex de modificador de núcleo-coraza resultante tiene una proporción en peso núcleo/coraza de 30/70 y un tamaño de partícula promedio con respecto al volumen de aproximadamente 175 nm.

## 2. Síntesis de PVC modificado a resistencia alta al impacto mediante polimerización en suspensión

Un reactor de 150 l se llena con 53,46 kg de agua, 12,59 kg del látex de modificador de núcleo-coraza preparado en 1.2., 119,6 g de metilhidroxipropilcelulosa, 16,91 g de peróxido de lauroilo y 14,1 g de peroxodicarbonato de dicetilo. El reactor se purga con nitrógeno y se evacua, después se conecta la agitación y se calienta a 60 °C. En la fase de calentamiento se añaden 43,76 kg de cloruro de vinilo de una vez.

La polimerización finaliza después de una caída de presión y 1 h de agitación adicional, el reactor se desgasifica y la dispersión de PVC resultante se retira por filtración y se seca en un secador de turbulencia.

El polvo se homogeneiza a continuación, se mezcla con el PVC en suspensión a un contenido de modificador de núcleo/coraza del 6,5 % y se procesa adicionalmente en un recipiente de perfiles de ventanas en una extrusora Krauss-Maffei KMD 90 a una velocidad de giro del tornillo de 15 rpm. Las propiedades medidas en el perfil se resumen en la tabla 1.

### Ejemplo 2

En este ejemplo se describe la fabricación de un PVC modificado a una resistencia elevada al impacto a base de un modificador de núcleo-coraza con el 40 % en peso de PVC y el 60 % de poli(acrilato de butilo).

#### 15 1. Síntesis del modificador de impacto

##### 1.1. Síntesis del núcleo de PVC mediante polimerización en emulsión

En un reactor de 235 litros se disponen 82,45 kg de agua desionizada, 806,1 g de una solución de miristato de potasio al 7,5 %, 1,036 g de nitrato de cobre, 3,329 g de sulfito de sodio, 10,82 g de difosfato de tetrasodio y 1,779 kg de una solución de KOH al 1 %.

El reactor se calienta con agitación mediante una camisa. Después de alcanzar la temperatura de polimerización de 53 °C, se añaden 21,55 g de peroxodisulfato de potasio. Después el reactor se purga con nitrógeno y se evacua. A continuación se añaden 86,36 kg de cloruro de vinilo.

La mezcla de reacción se homogeneiza y comienza la dosificación de solución de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> al 0,25 %. A continuación, se dosifican en continuo y de forma paralela a la dosificación del iniciador durante el proceso de polimerización total 18,56 kg de una solución de miristato de potasio al 7,5 %.

La polimerización finaliza después de una caída de presión y 1 h de periodo de agitación. El látex de PVC se desgasifica y se enfría. El contenido de sólidos es del 44,7 %. Mediante microscopía electrónica se mide un tamaño de partícula promedio con respecto al volumen de 136 nm.

##### 1.2. Síntesis del modificador de núcleo-coraza mediante polimerización en emulsión

En un reactor de 235 l se disponen 50,24 kg de agua desionizada y 44,74 kg del látex de PVC sintetizado en 1.1. con agitación continua. A continuación, el reactor se purga con nitrógeno y se calienta a la temperatura de polimerización de 80 °C. Después se realiza simultáneamente la dosificación de 29,25 kg de acrilato de *n*-butilo, 765,3 g de metacrilato de alilo, 15,0 kg de una solución de miristato de potasio al 1 % y 10 kg de una solución de peroxodisulfato de amonio al 0,5 %. La polimerización finaliza después de 300 min.

El látex de modificador de núcleo-coraza resultante tiene una proporción en peso núcleo/coraza de 40/60 y un tamaño de partícula promedio con respecto al volumen de aproximadamente 170 nm.

## 2. Síntesis de PVC modificado a resistencia alta al impacto mediante polimerización en suspensión

Un reactor de 650 l se llena con 240,5 kg de agua, 53,74 kg del látex de modificador de núcleo-coraza preparado en 1.2., 532,6 g de metilhidroxipropilcelulosa, 53,8 g de peróxido de lauroilo y 44,85 g de peroxodicarbonato de dicetilo. El reactor se purga con nitrógeno y se evacua, después se conecta la agitación y se calienta a 60 °C. En la fase de calentamiento se añaden 194,9 kg de cloruro de vinilo de una vez.

La polimerización finaliza después de una caída de presión y 1 h de agitación adicional, el reactor se desgasifica y la dispersión de PVC resultante se retira por filtración y se seca en un secador de turbulencia.

El polvo se homogeneiza a continuación, se mezcla con el PVC en suspensión a un contenido de modificador de núcleo/coraza del 6,5 % y se procesa adicionalmente en un recipiente de perfiles de ventanas en una extrusora Krauss-Maffei KMD 90 a una velocidad de giro del tornillo de 15 rpm. Las propiedades medidas en el perfil se resumen en la tabla 1.

### Ejemplo 3

En este ejemplo se describe la fabricación de un PVC modificado a una resistencia elevada al impacto a base de un modificador de núcleo-coraza con el 50 % en peso de PVC y el 50 % de poli(acrilato de butilo).

1. Síntesis del modificador de impacto

1.1. Síntesis del núcleo de PVC mediante polimerización en emulsión

El núcleo de PVC se sintetiza como en el ejemplo 1, el contenido en sólidos de la dispersión de PVC se ajusta al 42,5 % en peso.

5 1.2. Síntesis del modificador de núcleo-coraza mediante polimerización en emulsión

En un reactor de 235 l se disponen 41,16 kg de agua desionizada y 58,82 kg del látex de PVC sintetizado en 1.1. con agitación continua. A continuación, el reactor se purga con nitrógeno y se calienta a la temperatura de polimerización de 80 °C. A continuación se inicia simultáneamente la dosificación de 24,37 kg de acrilato de *n*-butilo, 637,7 g de metacrilato de alilo y 10 kg de una solución de peroxodisulfato de amonio al 0,5 %. La polimerización finaliza después de 300 min.

El látex de modificador de núcleo-coraza resultante tiene una proporción en peso núcleo/coraza de 50/50 y un tamaño de partícula promedio con respecto al volumen de aproximadamente 125 nm.

2. Síntesis de PVC modificado a resistencia alta al impacto mediante polimerización en suspensión

15 Un reactor de 650 l se llena con 239,1 kg de agua, 55,21 kg del látex de modificador de núcleo-coraza preparado en 1.2., 852 g de un copolímero de alcohol vinílico/acetato de vinilo, 53,8 g de peróxido de lauroilo y 44,85 g de peroxodicarbonato de dicetilo. El reactor se purga con nitrógeno y se evacua. A continuación se conecta la agitación y el reactor se calienta a 60 °C. En la fase de calentamiento se añaden 239,1 kg de cloruro de vinilo de una vez.

La polimerización finaliza después de una caída de presión y 1 h de agitación adicional, el reactor se desgasifica y la dispersión de PVC resultante se retira por filtración y se seca en un secador de turbulencia.

20 El polvo se homogeneiza a continuación, se mezcla con el PVC en suspensión a un contenido de modificador de núcleo/coraza del 6,5 % y se procesa adicionalmente en un recipiente de perfiles de ventanas en una extrusora Krauss-Maffei KMD 90 a una velocidad de giro del tornillo de 15 rpm. Las propiedades medidas en el perfil se resumen en la tabla 1.

**Ejemplo 4**

25 En este ejemplo se describe la fabricación de un PVC modificado a una resistencia elevada al impacto a base de un modificador de núcleo-coraza con el 30 % en peso de PVC y el 70 % de poli(acrilato de butilo) y una capa compatibilizadora adicional de poli(metacrilato de metilo).

1.1. Síntesis del núcleo de PVC mediante polimerización en suspensión

30 El núcleo de PVC se sintetiza como en el ejemplo 1, el contenido en sólidos de la dispersión de PVC se ajusta al 41,5 % en peso.

1.2. Síntesis del modificador de núcleo-coraza mediante polimerización en emulsión

35 En un reactor de 40 l se disponen 10,2 kg de agua desionizada y 6,265 kg del látex de PVC sintetizado en 1.1. con agitación continua. A continuación, el reactor se purga con nitrógeno y se calienta a la temperatura de polimerización de 80 °C. Después se inicia simultáneamente la dosificación de 5.054 kg de acrilato de *n*-butilo, 123,8 g de metacrilato de alilo, 1,733 kg de una solución de miristato de potasio al 1 % y 1,733 kg de una solución de peroxodisulfato de amonio al 0,5 %. Después de 180 min de tiempo de dosificación el reactor se agita durante otros 60 min, después se añaden 891,8 g de metacrilato de metilo en un periodo de 30 min. La adición del iniciador se extiende al periodo total de polimerización. Después de 330 min finaliza la polimerización.

2. Síntesis de PVC modificado a resistencia alta al impacto mediante polimerización en suspensión

40 Un reactor de 150 l se llena con 53,6 kg de agua, 12,43 kg del látex de modificador de núcleo-coraza preparado en 1.2. (contenido en sólidos: 32,7 %), 124,3 g de un copolímero de alcohol vinílico/acetato de vinilo, 16,91 g de peróxido de lauroilo y 14,1 g de peroxodicarbonato de dicetilo. El reactor se purga con nitrógeno y se evacua. A continuación se conecta la agitación y se calienta a 60 °C. En la fase de calentamiento se añaden 43,76 kg de cloruro de vinilo de una vez.

45 La polimerización finaliza después de una caída de presión y 1 h de agitación adicional, el reactor se desgasifica y la dispersión de PVC resultante se retira por filtración y se seca en un secador de turbulencia.

**Ejemplo comparativo**

En este ejemplo se describe la fabricación de un PVC modificado a resistencia alta al impacto a base de un modificador de poli(acrilato de butilo).

1. Síntesis del modificador de poli(acrilato de butilo) mediante polimerización en suspensión

5 En un reactor de 235 l se disponen 64,77 kg de agua desionizada, 2,09 kg de acrilato de butilo, 20,9 g de ftalato de dialilo, 1,393 kg de una solución de miristato de potasio al 7,5 % y 19,39 g de peroxodisulfato de amonio. El reactor se purga con nitrógeno y la mezcla de reacción se calienta a 80 °C con agitación. Después de 1 h de tiempo de polimerización se dosifican a 80 °C 60,61 kg de acrilato de butilo, 612,4 g de ftalato de dialilo y 52,88 kg de una solución de miristato de potasio al 1 % en 420 min.

Se obtiene como resultado un látex de poli(acrilato de butilo) con un contenido en sólidos del 33,4 % y un tamaño de partícula promedio con respecto al volumen de 175 nm.

2. Síntesis de PVC modificado a resistencia alta al impacto mediante polimerización en suspensión

10 Un reactor de 650 l se llena con 240 kg de agua, 54,22 kg del látex de modificador preparado en 1., 852 g de un copolímero de alcohol vinílico/acetato de vinilo, 53,8 g de peróxido de lauroilo y 44,85 g de peroxodicarbonato de dicetilo. El reactor se purga con nitrógeno y se evacua. A continuación se conecta la agitación y se calienta a 60 °C. En la fase de calentamiento se añaden 194,9 kg de cloruro de vinilo de una vez.

Las propiedades de los polímeros procesados en los ejemplos 1 - 4 se enumeran en la tabla 1.

15

**Tabla 1. Propiedades de tipos de PVC modificados en núcleo-coraza**

Producto de ensayo	Contenido de modificador en el compuesto, %		Propiedades mecánicas						Brillo (DIN 67530)	
	Total	Fase de caucho	Contracción posterior, % (Variación de masa después de almacenamiento con calor, DIN EN 479)		Caída de bola, m (DIN EN 477)	Valor de resiliencia, kJ/m <sup>2</sup> (DIN 53753)	Resistencia en las esquinas, kN (DIN EN 514)	Interior	Exterior	
			Exterior	Interior						
<i>Ejemplo comparativo</i>	6,5	6,5	1,55	1,85	2,0	64	7300	34-37	40-49	
Ejemplo 1	6,5	4,55	1,40	1,50	2,0	70	7630	50-64	49-58	
Ejemplo 2	6,5	3,9	1,20	1,40	2,0	68	7925	61-71	54-68	
Ejemplo 3	6,5	3,25	1,30	1,50	2,0	63	7800	58-68	51-64-	
Ejemplo 4	6,5	3,79	1,30	1,40	2,0	68	7600	58-62	57-69	

**REIVINDICACIONES**

1. Procedimiento de fabricación de un material para moldear de policloruro de vinilo termoplástico modificado con un modificador de núcleo-coraza que contiene elastómeros, con resistencia mejorada al impacto y en las esquinas y brillo superficial mejorado, estando constituido el núcleo del modificador de núcleo-coraza por policloruro de vinilo o copolímeros de cloruro de vinilo y la coraza del modificador de impacto por homopolímeros o copolímeros de acrilato de alquilo o metacrilato de alquilo reticulados, caracterizado porque el modificador de núcleo-coraza se produce mediante polimerización en emulsión en 2 etapas, sintetizándose en la primera etapa el núcleo del homopolímero o copolímero de PVC y en la segunda etapa la coraza elastomérica en presencia del núcleo y realizándose la polimerización por injerto del monómero de cloruro de vinilo por un procedimiento en suspensión en presencia de dicho modificador de núcleo-coraza.
2. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque en el modificador de impacto la proporción del núcleo constituye del 5 al 80 % en peso y la proporción de la coraza constituye del 20 al 95 % en peso.
3. Procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque en el modificador de impacto la proporción del núcleo constituye del 20 al 60 % en peso y la proporción de la coraza constituye del 40 al 80 % en peso.
4. Procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el diámetro total de las partículas del modificador es de entre 50 y 800 nm.
5. Procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el diámetro total de las partículas del modificador es de entre 60 y 400 nm.
6. Procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el núcleo del modificador está constituido por PVC puro o por un copolímero de VC con al menos el 50 % en peso de cloruro de vinilo.
7. Procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque la coraza del modificador de impacto está constituida por un homopolímero o copolímero de acrilato o metacrilato de alquilo con una temperatura de transición vítrea de < 10 °C, reticulado con un comonómero polifuncional con enlaces dobles no conjugados.
8. Procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque la coraza del modificador de impacto está constituida por un homopolímero o copolímero de acrilato o metacrilato de alquilo con una temperatura de transición vítrea de < -10 °C, reticulado con un comonómero polifuncional con enlaces dobles no conjugados.
9. Procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque sobre la coraza del modificador de impacto de núcleo-coraza se polimeriza una capa de compatibilización adicional constituida por polimetacrilatos con una temperatura de transición vítrea de > 25 °C, en una proporción de como máximo el 50 % en peso con respecto a la totalidad de la coraza.
10. Procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque sobre la coraza del modificador de impacto de núcleo-coraza se polimeriza una capa de compatibilización adicional constituida por polimetacrilatos con una temperatura de transición vítrea de > 70 °C, en una proporción de como máximo el 50 % en peso con respecto a la totalidad de la coraza.
11. Material para moldear de PVC termoplástico, que puede obtenerse por un procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque la proporción de modificador de núcleo-coraza en el monómero total es de entre el 2 y el 80 % en peso.
12. Material para moldear termoplástico de PVC según la reivindicación 11, caracterizado porque la proporción de modificador de núcleo-coraza en el monómero total es de entre el 3 y el 50 % en peso.
13. Uso de materiales para moldear que contienen PVC según una de las reivindicaciones 11 y 12 en perfiles de plásticos para la fabricación de marcos de ventanas o tubos.