

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 616 140**

51 Int. Cl.:

C08J 3/00 (2006.01)

C08L 51/00 (2006.01)

C08F 265/04 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **11.02.2013 PCT/EP2013/052657**

87 Fecha y número de publicación internacional: **14.08.2014 WO2014121852**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **11.02.2013 E 13704083 (8)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **07.12.2016 EP 2954007**

54 Título: **Artículo exento de plastificante constituido por copolímeros de injerto de PVC**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
09.06.2017

73 Titular/es:
**VESTOLIT GMBH (100.0%)
Paul-Baumann-Str. 1
45772 Marl, DE**

72 Inventor/es:
**BRIZZOLARA, DAVIDE;
FISCHER, INGO;
GEHRKE, JAN-STEPHAN;
POLTE, DIETER;
STIENEKER, AXEL y
STURM, HARALD**

74 Agente/Representante:
ARIAS SANZ, Juan

ES 2 616 140 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

Artículo exento de plastificante constituido por copolímeros de injerto de PVC

La invención se refiere a mezclas de copolímeros de injerto de cloruro de vinilo, así como al procedimiento de producción de dichos copolímeros de injerto de cloruro de vinilo y sus mezclas. La invención se refiere también a cuerpos moldeados producidos usando las mezclas según la invención.

El poli(cloruro de vinilo) (PVC) plastificado no pertenece al grupo de los elastómeros termoplásticos (TPE), aunque tiene propiedades de TPE (PVC-Handbook, Charles E. Wilkes, James W. Summers, Charles Anthony Daniels - 2005, página 14). Debido a los reducidos costes de las materias primas, la diversidad de propiedades de procesamiento y las buenas propiedades del producto, adopta una posición especial entre los elastómeros termoplásticos. El PVC blando tiene, debido a la formación de microcristales y de interacciones dipolares entre átomos de cloro y de hidrógeno, una dilatabilidad y una resistencia a la tracción muy buenas. Mediante la proporción de plastificante en el PVC puede ajustarse muy fácilmente la dureza y la flexibilidad de un producto. Esto tiene grandes ventajas logísticas para el fabricante, dado que puede fabricar una pluralidad de productos a partir de unos pocos ingredientes. Solo la capacidad de migración del plastificante de bajo peso molecular se puede considerar una desventaja. Debido a la migración del plastificante el material se vuelve frágil, lo que produce un deterioro de las propiedades mecánicas.

Desde hace muchos años se usan diferentes plastificantes oligoméricos y poliméricos que, debido a su elevado peso molecular, presentan una tendencia a la migración reducida o nula (Domininghaus - Kunststoffe, 7ª edición revisada y ampliada, 2008). Ejemplos conocidos son copolímeros constituidos por etileno-acetato de vinilo-cloruro de vinilo (EVA-VC), etileno-acetato de vinilo (EVA, Levapren®), acrilonitrilo-butadieno (NBR), estireno-butadieno (SBR), etileno-acetato de vinilo-monóxido de carbono (Elvaloy®), estireno-butadieno-estireno (SBS, Kraton®) etc. Los plastificantes de alto peso molecular se mezclan con el PVC o se injertan en una polimerización en suspensión con PVC. Estos productos se usan solo en caso de requerimientos especiales (flexibilidad en frío, migración reducida, resistencia a grasas, etc.), dado que si no prevalecerán desventajas tales como, por ejemplo, un plastificado más reducido, un procesamiento más complejo, peor resistencia al desgarre progresivo, etc. Se considera una desventaja particularmente importante que los cuerpos moldeados que se han producido a partir de una mezcla de PVC y de la mayor parte de los plastificantes poliméricos (elastómeros), sean opacos.

Los copolímeros de injerto PBA-g-PVC descritos en el estado de la técnica que se producen en procedimientos en emulsión o en suspensión solo se pueden procesar obteniéndose cuerpos moldeados de traslúcidos a opacos.

Los ésteres de poli(ácido acrílico) (PAE) reticulados pueden usarse para mejorar el valor de resiliencia de PVC duro (documento EP 0472852). En el documento DE 3803036 se describe un procedimiento en suspensión mediante el que puede obtenerse un PVC con una proporción del 65 % en peso de un PAE reticulado. El producto puede usarse como modificador de la resistencia al impacto o como plastificante polimérico para PVC.

En el documento EP 0647663 se describe un procedimiento de fabricación de copolimerizados de injerto termoplásticamente elastoméricos de PVC con poliacrilatos reticulados como base de injerto. No se proporciona ningún dato sobre transparencia o sobre el tamaño de partícula del copolimerizado de injerto.

En el documento DE 10121580 se describe un procedimiento de producción de un PVC con hasta el 80 % en peso de elastómero. Dicho elastómero es un poli(acrilato de butilo) reticulado que se injerta en una polimerización en emulsión mediante cloruro de vinilo. En una forma de realización preferida se produce en primer lugar un látex de poli(acrilato de butilo) reticulado con un diámetro de partícula de 205 nm. En una segunda etapa el látex de poli(acrilato de butilo) se carga previamente y se injerta con cloruro de vinilo. El látex de núcleo-coraza se precipita y se seca. Debido a la precipitación, en caso de un contenido residual de cloruro de vinilo de entre el 5 y el 10 % en peso, el modificador producido de este modo ofrece la ventaja de que en el procesamiento de PVC en suspensión (S-PVC), con una proporción de aproximadamente el 10 % en peso del modificador según la invención, se produce una masa que se puede plastificar de forma particularmente rápida. Esta ventaja es solo relevante para la extrusión de PVC duro con rendimientos elevados, si se usan solo cantidades pequeñas de copolímeros de injerto, para mejorar el valor de resiliencia.

En el estado de la técnica se describe como único procedimiento conocido por nosotros para la fabricación de artículos de PVC modificados con poliacrilato transparentes por medio de procedimientos tales como extrusión, moldeo por inyección o calandrado el uso de copolímeros de injerto que contienen una determinada proporción de poliestireno en la fase de poliacrilato. La proporción de poliestireno compensa, debido a su mayor índice de refracción ($n_D^{20} = 1,60$), la diferencia del índice de refracción de poli(acrilato de butilo) y PVC (Domininghaus - Kunststoffe, 7ª edición revisada y ampliada, 2008, capítulo 2.1.2.2.1 Erhöhung der Schlagzähigkeit - Polyacrylate als Modifiziermittel für transparente PVC-Artikel, página 372). Debido a la elevada temperatura de transición vítrea del poliestireno, este principio solo es adecuado para PVC duro, ya que la proporción de poliestireno aumenta el efecto plastificante de los poliacrilatos. Además, por medio de la proporción de poliestireno se empeora la estabilidad UV y a fenómenos meteorológicos del artículo de PVC.

La invención se basa en el objetivo de proporcionar materiales sin la adición de plastificantes externos en diversos

grados de dureza (Shore A 70 a Shore D 80) a base de cloruro de vinilo que puedan procesarse para dar láminas y piezas moldeadas (dado el caso también transparentes) con propiedades termoplásticamente elastoméricas.

5 Un objeto de la presente invención son mezclas que contienen al menos dos copolímeros de injerto de cloruro de vinilo producidos mediante polimerización en emulsión diferentes, conteniendo los al menos dos copolímeros de injerto diferentes en cada caso una base de injerto y una fase de copolímero injertada constituida al menos parcialmente por cloruro de vinilo, caracterizada por que los copolímeros de injerto se diferencian por su distribución porcentual en peso de base de injerto y fase de copolímero injertada, y siendo en cada uno de los copolímeros de injerto la temperatura de transición vítrea T_g de la base de injerto inferior a la temperatura de transición vítrea T_g de la fase de copolímero injertada.

10 Una ventaja de los copolímeros de injerto según la invención consiste en que las mezclas de copolímeros de injerto, que contienen proporciones diferentes de la base de injerto blanda, pueden procesarse para dar láminas y cuerpos moldeados con distintos grados de dureza. Con ello puede ajustarse muy fácilmente, a partir de dos copolímeros de injerto con diferentes proporciones de PBA, mediante variación de las proporciones de la mezcla, el grado de dureza del cuerpo moldeado en un intervalo amplio. Una ventaja sorprendente de las mezclas según la invención es que
15 pueden producirse por lo tanto también láminas y cuerpos moldeados transparentes con diferente grado de dureza. Esta ventaja es fundamental, dado que las placas de prensado que se han producido a partir de una mezcla de copolímeros de injerto transparentes con PVC homopolimérico, son opacas.

20 En una forma de realización preferida de la invención, los al menos dos copolímeros de injerto diferentes presentan en cada caso independientemente entre sí una temperatura de transición vítrea T_g de la fase de copolímero injertada en el intervalo de más de 20 a 120 °C y/o una temperatura de transición vítrea T_g de la base de injerto en el intervalo de -80 a 20 °C. En una forma de realización preferida de la invención la temperatura de transición vítrea T_g de la fase de copolímero injertada se encuentra entre 40 y 90 °C. En una forma de realización preferida la T_g de la base de injerto se encuentra entre -60 y -20 °C. Las T_g de la fase de copolímero injertada y de la base de injerto son resultado de la composición de los monómeros usados correspondientes.

25 En otra forma de realización preferida de la invención contiene a) al menos uno de los distintos copolímeros de injerto del 41 al 70 % en peso de una base de injerto y del 30 al 59 % en peso de una fase de copolímero, en cada caso con respecto al copolímero de injerto, y/o b) al menos uno de los distintos copolímeros de injerto del 26 al 40 % en peso de una base de injerto y del 60 al 74 % en peso de una fase de copolímero injertado, en cada caso con respecto al copolímero de injerto, y/o c) al menos uno de los distintos copolímeros de injerto del 5 al 25 % en peso
30 de una base de injerto y del 75 al 95 % en peso de una fase de copolímero injertado, en cada caso con respecto al copolímero de injerto.

Son particularmente preferidas las mezclas que contienen

35 A) del 1 al 99 % en peso, con respecto a la mezcla, de un copolímero de injerto de cloruro de vinilo A que contiene del 30 al 59 % en peso, con respecto al copolímero de injerto de cloruro de vinilo A, de una fase de copolímero injertada producida al menos parcialmente a partir de cloruro de vinilo con una temperatura de transición vítrea T_g en el intervalo de más de 20 a 120 °C y del 41 al 70 % en peso, con respecto al copolímero de injerto de cloruro de vinilo A, de una base de injerto con una temperatura de transición vítrea T_g en el intervalo de -80 a 20°C, y/o

40 B) del 1 al 99 % en peso, con respecto a la mezcla, de un copolímero de injerto de cloruro de vinilo B que contiene del 60 al 74 % en peso, con respecto al copolímero de injerto de cloruro de vinilo B, de una fase de copolímero injertada producida al menos parcialmente a partir de cloruro de vinilo con una temperatura de transición vítrea T_g en el intervalo de más de 20 a 120 °C y del 26 al 40 % en peso, con respecto al copolímero de injerto de cloruro de vinilo B, de una base de injerto con una temperatura de transición vítrea T_g en el intervalo de -80 a 20 °C, y/o

45 C) del 1 al 99 % en peso, con respecto a la mezcla, de un copolímero de injerto de cloruro de vinilo C que contiene del 75 al 95 % en peso, con respecto al copolímero de injerto de cloruro de vinilo C, de una fase de copolímero injertada producida al menos parcialmente a partir de cloruro de vinilo con una temperatura de transición vítrea T_g en el intervalo de más de 20 a 120 °C y del 5 al 25 % en peso, con respecto al copolímero de injerto de cloruro de vinilo C, de una base de injerto con una temperatura de transición vítrea T_g en el intervalo de -80 a 20 °C, y

D) del 0 al 75 % en peso, con respecto a la mezcla, de otros componentes,

50 debiendo estar contenidos al menos dos de los copolímeros de injerto indicados en A), B) y C) y siendo la suma de A), B) y C) al menos el 25 % en peso y la suma de A), B), C) y D) el 100 % en peso.

En el marco de la presente invención la base de injerto correspondiente de uno o de dos o de todos los diferentes copolímeros de injerto de cloruro de vinilo puede producirse mediante copolimerización de compuestos de vinilo.

55 Los copolímeros de injerto de cloruro de vinilo se producen en un procedimiento en emulsión. En una forma de realización preferida se puede producir la fase de copolímero injertada correspondiente de uno o de dos o de todos los distintos copolímeros de cloruro de vinilo a partir del 60 al 100 % en peso, preferiblemente del 80 al 100 % en peso, de cloruro de vinilo y a partir del 0 al 40 % en peso, preferiblemente del 0 al 20 % en peso, de otros

compuestos de vinilo polimerizables.

En otra forma de realización preferida la base de injerto correspondiente de uno o de dos o de todos los diferentes copolímeros de injerto de cloruro de vinilo está reticulada y, opcionalmente, la fase de copolímero injertada de uno o de dos o de todos los diferentes copolímeros de injerto de cloruro de vinilo está reticulada.

- 5 En un estudio sistemático se ha encontrado también que el tamaño de partícula y la reticulación del copolímero de injerto producido en un modo de procedimiento en emulsión tienen una gran influencia sobre la transparencia de los cuerpos moldeados producidos a partir del mismo. Mediante la reducción del diámetro de partícula de un polimerizado de injerto con base de injerto reticulada y coraza de injerto no reticulada o con base de injerto reticulada y coraza de injerto reticulada por debajo de unos valores determinados, la transparencia de una placa de prensado producida a partir del mismo se mejora enormemente.

Un objeto de la presente invención son, por lo tanto, también mezclas que pueden obtenerse mediante un procedimiento que comprende las etapas:

- 15 a) para cada uno de los distintos copolímeros de injerto de cloruro de vinilo la base de injerto se produce mediante polimerización, ajustándose mediante elección de los monómeros usados la temperatura de transición vítrea T_g de la base de injerto,
- 20 b) para cada una de las bases de injerto producidas en a) se injerta mediante polimerización en emulsión la fase de copolímero correspondiente obteniéndose el látex de copolímero de injerto de cloruro de vinilo correspondiente, ajustándose mediante la elección de los monómeros y, dado el caso, comonómeros usados la temperatura de transición vítrea T_g de la fase de copolímero injertada correspondiente y ajustándose mediante la elección de las condiciones de polimerización correspondientes el tamaño de partícula de cada uno de los copolímeros de injerto de cloruro de vinilo a un valor inferior a 300 nm, preferiblemente inferior a 200 nm, de forma particularmente preferida inferior a 150 nm y de forma muy particularmente preferida inferior a 100 nm,
- 25 c) aislar los copolímeros de injerto de cloruro de vinilo correspondientes como sólidos de los látices correspondientes,
- d) mezclar los sólidos de copolímero de injerto de cloruro de vinilo correspondientes obteniéndose la mezcla según una de las reivindicaciones anteriores.

Además, un objeto de la presente invención es un procedimiento para la producción de una mezcla que contiene al menos dos copolímeros de injerto de cloruro de vinilo producidos mediante polimerización en emulsión diferentes, conteniendo los al menos dos diferentes copolímeros de injerto en cada caso una base de injerto y una fase de copolímero injertada constituida al menos parcialmente por cloruro de vinilo, que comprende las etapas:

- 30 a) para cada uno de los distintos copolímeros de injerto de cloruro de vinilo se produce una base de injerto mediante polimerización, ajustándose mediante la elección de los monómeros usados la temperatura de transición vítrea T_g de la base de injerto, y
- 35 b) para cada una de las bases de injerto producidas en a) se injerta mediante polimerización en emulsión una fase de copolímero correspondiente, obteniéndose en cada caso un látex de copolímero de injerto de cloruro de vinilo, ajustándose mediante la elección de los monómeros usados y dado el caso de los comonómeros usados la temperatura de transición vítrea T_g de la fase de copolímero injertada correspondiente de modo que la temperatura de transición vítrea T_g de la base de injerto correspondiente sea inferior a la temperatura de transición vítrea T_g de la fase de copolímero injertada correspondiente y ajustándose mediante la elección de las condiciones de polimerización correspondientes el tamaño de partícula de cada uno de los copolímeros de injerto de cloruro de vinilo a un valor inferior a 300 nm, preferiblemente inferior a 200 nm, de forma particularmente preferida inferior a 150 nm y de forma muy particularmente preferida inferior a 100 nm, y
- 40 c) aislar los copolímeros de injerto de cloruro de vinilo correspondientes como sólidos a partir de los látices de copolímero de injerto de cloruro de vinilo correspondientes, y
- 45 d) mezclar los sólidos de copolímero de injerto de cloruro de vinilo correspondientes y dado el caso otros componentes obteniéndose la mezcla, produciéndose los distintos copolímeros de injerto de cloruro de vinilo de modo que se diferencien mediante su distribución en peso porcentual de fase de copolímero injertada y base de injerto.

La polimerización en emulsión se lleva a cabo preferiblemente de forma semicontinua. En la producción de la base de injerto pueden cargarse previamente y dosificarse parcialmente agua, iniciadores, monómeros, emulsionantes y otros agentes auxiliares. En una forma de realización preferida se cargan previamente agua y las cantidades totales de emulsionantes, y los monómeros y los iniciadores se dosifican. La velocidad de alimentación de las dosificaciones se basa en la velocidad de reacción. La duración de la polimerización se ajusta mediante la cantidad de iniciador usado a de una a tres horas. Al finalizar la polimerización se procesa la base de injerto y se carga previamente para la producción del copolímero de injerto. Se dosifican cloruro de vinilo y dado el caso otros compuestos de vinilo

- polimerizables en un periodo de 10 min a 180 min. En una forma de realización preferida se distribuye la cantidad de CV en una cantidad inicial y una cantidad que se va a dosificar. A este respecto se cargan previamente 5 - 20 partes de CV (en un lote), se polimerizan hasta la caída de la presión y se inicia la dosificación de la cantidad remanente de CV. La temperatura se adapta para ajustar el valor de K deseado. Para promover inicialmente la polimerización, se dosifica paralelamente iniciador. Se puede añadir emulsionante, para aumentar la estabilidad de la dispersión. El contenido de sólidos de la dispersión polimerizada se encuentra entre el 20 y el 60 % en peso y preferiblemente entre el 30 y el 55 % en peso.
- Los compuestos de vinilo para la base de injerto son, por ejemplo, ésteres de ácido acrílico o ésteres de ácido metacrílico (abreviado: ésteres de ácido (met)acrílico). También pueden usarse butadieno, 2-cloro-butadieno, 1-buteno, isopreno, cloruro de vinilideno, acetato de vinilo, vinilalquiléter, etc., como compuesto de vinilo.
- Para el injerto se usa preferiblemente solo cloruro de vinilo. También pueden homopolimerizarse o copolimerizarse, no obstante, ésteres de ácido (met)acrílico con uno a 12 átomos de carbono en la cadena de alquilo del alcohol lineal, ramificado o cíclico esterificado, tales como, por ejemplo, acrilato de metilo, acrilato de etilo, acrilato de propilo, acrilato de butilo, acrilato de terc-butilo, acrilato de pentilo, acrilato de iso-pentilo, acrilato de ciclohexilo, acrilato de etilhexilo, metacrilato de metilo, metacrilato de etilo, metacrilato de propilo, metacrilato de butilo, metacrilato de terc-butilo, metacrilato de pentilo, metacrilato de iso-pentilo, metacrilato de ciclohexilo, metacrilato de etilhexilo, etc.
- En la etapa b) del procedimiento según la invención la fase de copolímero se injerta normalmente usándose al menos un emulsionante mediante polimerización en emulsión, cargándose previamente preferiblemente del 60 al 100 % en peso de la cantidad del emulsionante con respecto a la cantidad de emulsionante total.
- La temperatura de polimerización en la producción de cada una de las bases de injerto se encuentra normalmente entre 20 y 90 °C, preferiblemente entre 60 y 85 °C.
- La temperatura de polimerización en la producción de cada una de las fases de copolímero se encuentra normalmente entre 45 y 90 °C, preferiblemente entre 55 y 75 °C.
- Emulsionantes iónicos adecuados son sulfonatos de alquilo, sulfonatos de arilo, sulfatos de alquilo, etersulfatos de alquilo, sales de ácidos grasos, sulfonatos de diarilo, etc. También pueden usarse emulsionantes no iónicos tales como, por ejemplo, eteralcoholes alquílicos con dos a 20 átomos de C en la cadena de alquilo y una a 20 unidades de etilenglicol, alcoholes grasos, etc. solos o en combinación con emulsionantes iónicos. La cantidad total de emulsionantes se encuentra entre el 0,1 y el 5 % en peso con respecto a la cantidad de monómero usada.
- Los iniciadores adecuados son peróxidos hidrosolubles que solos forman radicales mediante la descomposición térmica o en combinación con un agente reductor y dado el caso un catalizador producen la descomposición. La cantidad de los iniciadores usados se encuentra según la experiencia entre el 0,01 y el 0,5 % en peso con respecto a los monómeros usados.
- En una forma de realización preferida de la invención el tamaño de partícula del copolímero de injerto se ajusta a un valor inferior a 300 nm, preferiblemente inferior a 200 nm, de modo particularmente preferido inferior a 150 nm y de modo muy particularmente preferido inferior a 100 nm y la base de injerto se reticula mediante copolimerización con uno o varios monómeros diferentes, que contienen dos o más enlaces dobles etilénicamente insaturados no conjugados entre sí. Opcionalmente, también puede reticularse adicionalmente la fase de copolímero injertada mediante copolimerización con uno o varios monómeros diferentes que contengan dos o más enlaces dobles etilénicamente insaturados no conjugados entre sí.
- En otra particularmente preferida de la invención a) no se reticula la base de injerto ni la coraza de injerto o b) la base de injerto no se reticula y la coraza de injerto se reticula. Con respecto a la transparencia puede ajustarse en esta forma de realización de la invención el tamaño de partícula del copolímero de injerto discrecionalmente, dado que este solo tiene una influencia secundaria sobre la transparencia de un cuerpo moldeado producido a partir del mismo.
- Compuestos adecuados para la reticulación son ftalato de dialilo, metacrilato de alilo, acrilato de alilo, dimetacrilato de etilenglicol, dimetacrilato de propilenglicol, diacrilato de butilenglicol, diacrilato de trimetilenglicol, metacrilato de glicidilo, acrilato de glicidilo, etc.
- En el procedimiento según la invención se obtiene por medio de polimerización en emulsión un látex que contiene copolímero de injerto de cloruro de vinilo. El sólido se separa después o bien mediante adición de un electrolito, coagulación y procedimientos de separación mecánicos tales como filtración, decantación, centrifugación del látex con secado posterior o bien mediante secado por pulverización.
- Un objeto de la presente invención es también el procesamiento de la mezcla según la invención de copolímeros de injerto de cloruro de vinilo, que se diferencian en el contenido de base de injerto blanda, para dar artículos o cuerpos moldeados con propiedades elastoméricas termoplásticos y, opcionalmente, una buena transparencia.

Los artículos preferidos según la invención presentan una transmitancia de al menos el 65 %, preferiblemente al menos el 75 % y de modo particularmente preferido al menos el 85%, y/o un índice de opacidad de como máximo 60, preferiblemente de como máximo 50 y de modo particularmente preferido de como máximo 40.

5 Un objeto de la invención es también el uso de la mezcla según la invención para ajustar el grado de blandura de un artículo de PVC, así como el uso de las mezclas descritas anteriormente para la producción de un artículo, preferiblemente para la producción de láminas mediante extrusión y/o calandrado o para producir cuerpos moldeados por medio de extrusión o moldeo por inyección.

En los ejemplos siguientes se describe el procedimiento según la invención para la producción de copolimerizados de injerto de cloruro de vinilo con una transparencia elevada.

10 **Ejemplos**

Ejemplo 1

Base de injerto:

15 En un reactor con agitación de 10 l con una camisa doble refrigerada con agua y equipado con un agitador de paletas planas se cargaron previamente 1166 g de agua desionizada, 68,6 g de acrilato de butilo, 3088 g de solución de miristato de potasio y 0,63 g de peroxodisulfato de potasio y se calentaron a 80 °C. Después de iniciarse la reacción, se comenzó con la dosificación de 686 g de una solución de peroxodisulfato de potasio acuosa al 0,3 % en peso en un periodo de 180 min. Paralelamente se dosificaron 1990 g de acrilato de butilo en 180 min. Después de finalizar la dosificación se mantuvo aún la temperatura interna del reactor durante 60 min y después se enfrió. Se descargaron 6894 g de dispersión con un contenido de sólidos del 30 % en peso, una tensión superficial de 51,6 mN/m y un valor del pH de 7,6. El diámetro de partícula promedio con respecto al volumen fue de 12 nm.

Copolímero de injerto:

25 En un autoclave de 10 l con una camisa doble refrigerada con agua y agitador de paletas planas se cargaron previamente 124 g de agua, 1937 g de una solución de miristato de potasio al 1 %, 3500 g de base de injerto y 1283 g de cloruro de vinilo y se calentaron a 68 °C. Al alcanzar la temperatura de polimerización se inició la dosificación de peroxodisulfato de potasio y de ácido ascórbico. La velocidad de dosificación se adaptó de modo que la diferencia entre la temperatura interior y la temperatura de alimentación de la camisa fuera de aproximadamente 10 °C. Después de una caída de la presión de 400 kPa, la preparación se dispuso para la refrigeración y se despresurizó. La dispersión se descargó. El contenido de sólidos de la dispersión era del 31,3 % en peso, la tensión superficial era de 56,6 mN/m y el valor del pH de 8,3. El diámetro medio de partícula con respecto al volumen fue de 68 nm. La preparación se precipitó con cloruro de calcio y se filtró con succión. El residuo se secó a 30 °C en un secador por aire circulante hasta una humedad residual < 0,3 % y se molió finamente con el molino centrifugador ZM 200 de Retsch. La proporción de PBA se determinó mediante un análisis de oxígeno que era el 48,6 % en peso.

Ejemplo 2

Base de injerto:

35 La base de injerto se produjo en conformidad con el ejemplo 1. Se descargaron 6936 g de dispersión con un contenido de sólidos del 30 % en peso, una tensión superficial de 49 mN/m y un valor del pH de 7,5. El diámetro de partícula promedio con respecto al volumen fue de 14 nm.

Copolímero de injerto:

40 Se cargaron previamente 407 g de agua, 2471 g de una solución de miristato de potasio, 2330 g de la base de injerto y 1633 g de cloruro de vinilo y se polimerizaron en conformidad con el ejemplo 1. La dispersión se descargó. El contenido de sólidos de la dispersión era del 31,3 % en peso, la tensión superficial de 57,8 mN/m y el valor del pH de 8,8. El diámetro medio de partícula con respecto al volumen fue de 64 nm. La preparación se precipitó con cloruro de calcio y se filtró con succión. El residuo se secó a 30°C en un secador por aire circulante hasta una humedad residual < 0,3 % y se molió finamente con el molino centrifugador ZM 200 de Retsch. La proporción de PBA se determinó mediante un análisis de oxígeno que era el 34,4 % en peso.

Ejemplo 3:

Base de injerto:

50 En un reactor con agitación de 10 l se cargaron previamente 4156 g de agua desionizada, 0,4 g de metacrilato de alilo, 78 g de acrilato de butilo, 705,9 g de miristato de potasio (concentración: 5 % en peso) y 0,720 g de peroxodisulfato de potasio y se calentaron a 80 °C. Después de iniciarse la reacción, se comenzó con la dosificación de 784,3 g de una solución de peroxodisulfato de potasio acuosa al 0,3 % en peso en un periodo de 180 min. Paralelamente se dosificaron 11,36 g de metacrilato de alilo y 2263 g de acrilato de butilo en un periodo de 180 min. Después de finalizar la dosificación se mantuvo aún la temperatura interna del reactor durante 60 min y después se

enfrío.

Se obtuvieron 7911 g de la dispersión. El contenido de sólidos fue del 29,8 % en peso, la tensión superficial de 52,2 mN/m y el valor del pH de 7,6. El diámetro medio de partícula con respecto al volumen fue de 12 nm.

Copolímero de injerto:

- 5 En un autoclave de 10 l con una camisa doble refrigerada con agua y agitador de paletas planas se cargaron previamente 1367 g de agua, 332 g de una solución de miristato de potasio al 5 %, 3.087 g de la base de injerto, 4,32 g de ftalato de dialilo y 1076 g de cloruro de vinilo y se calentaron a 68 °C. Al alcanzar la temperatura de polimerización se inició la dosificación de peroxodisulfato de potasio y de ácido ascórbico. La velocidad de dosificación se adaptó de modo que la diferencia entre la temperatura interior y la temperatura de alimentación de la
- 10 camisa fuera de aproximadamente 10 °C. Después de una caída de la presión de 400 kPa, la preparación se dispuso para la refrigeración y se despresurizó. La dispersión se descargó. El contenido de sólidos fue del 30,7 % en peso, la tensión superficial de 56,7 mN/m y el valor del pH de 7,7. El diámetro medio de partícula con respecto al volumen fue de 61 nm. La preparación se precipitó con cloruro de calcio y se filtró con succión. El residuo se secó a 30 °C en un secador por aire circulante hasta una humedad residual < 0,3 % y se molió finamente con el molino
- 15 centrifugador ZM 200 de Retsch. La proporción de PBA se determinó mediante un análisis de oxígeno que era el 46,9 % en peso.

Ejemplo 4:

Base de injerto:

Se usó la base de injerto del ejemplo 3.

20 Copolímero de injerto:

- En un autoclave de 10 l con una camisa doble refrigerada con agua y agitador de paletas planas se dispusieron 2365 g de agua, 387,3 g de una solución de miristato de potasio al 5 %, 2.506 g de la base de injerto, 6,347 g de ftalato de dialilo y 1.580 g de cloruro de vinilo y se calentaron a 68°C. Al alcanzar la temperatura de polimerización se inició la dosificación de peroxodisulfato de potasio y de ácido ascórbico. La velocidad de dosificación se adaptó de modo que la diferencia entre la temperatura interior y la temperatura de alimentación de la camisa fuera de
- 25 aproximadamente 10 °C. Después de una caída de la presión de 400 kPa, la preparación se dispuso para la refrigeración y se despresurizó. La dispersión se descargó. El contenido de sólidos de la dispersión fue del 30,5 % en peso, la tensión superficial de 58,5 mN/m, el valor del pH de 8,0. El diámetro medio de partícula con respecto al volumen fue de 58 nm. La preparación se precipitó con cloruro de calcio y se filtró con succión. El residuo se secó a 30 °C en un secador por aire circulante hasta una humedad residual < 0,3 % y se molió finamente con el molino
- 30 centrifugador ZM 200 de Retsch. La proporción de PBA se determinó mediante un análisis de oxígeno en el 33 % en peso.

Ejemplo 5:

Base de injerto:

- 35 Se repitió la preparación del ejemplo 3. Se descargaron 7909 g de una dispersión acuosa. El contenido de sólidos de la dispersión fue del 30 % en peso, la tensión superficial de 54,4 mN/m, el valor del pH de 7,4. El diámetro medio de partícula con respecto al volumen fue de 12 nm.

Copolímero de injerto:

- 40 Se cargaron previamente 3144 g de agua, 387,3 g de una solución de miristato de potasio, 1400 g de la base de injerto, 1906 g de cloruro de vinilo y 7,63 g de ftalato de dialilo y se polimerizaron en conformidad con el ejemplo 3. La dispersión se descargó. El contenido sólido de la dispersión fue del 29,6 % en peso, la tensión superficial de 51,9 mN/m, el valor del pH de 8,1. El diámetro medio de partícula con respecto al volumen fue de 56 nm. La preparación se precipitó con cloruro de calcio y se filtró con succión. El residuo se secó a 30°C en un secador por aire circulante hasta una humedad residual < 0,3 % y se molió finamente con el molino centrifugador ZM 200 de Retsch. La
- 45 proporción de PBA se determinó mediante un análisis de oxígeno que era el 19,2 % en peso.

Los polvos de los copolímeros de injerto se procesaron en un laminador de dos rodillos para dar hojas laminadas y se prensaron. En la tabla 1 siguiente se indican la proporción de poli(acrilato de butilo), la reticulación, el tamaño de partícula de los copolímeros de injerto, así como las propiedades ópticas (transmitancia, opacidad) de las placas de prensado.

50 **Realización experimental:**

Medición del tamaño de partícula:

Las distribuciones del tamaño de partícula se midieron con un Microtrac Blue-Wave de la serie S 3500 de Particle-

- 5 Metrix. El intervalo de medición permitido se encontraba entre 0,01 y 2000 mm. Para la medición se estableció un procedimiento estándar para dispersiones, en el que se depositaron determinadas propiedades físicas de la dispersión. Antes de la medición se añadieron tres gotas de Hellmanex® de la empresa Hellmanex-Analytics con una pipeta de una vía de 3 ml al agua desionizada dentro de la unidad de circulación. La limpieza del sistema de medición se validó por medio de una medición de línea base. Se añadió cuidadosamente dispersión a la unidad de muestra hasta alcanzar un factor de carga de aproximadamente 0,004. En general, esto se traduce en 1 a 2 gotas de dispersión. La duración de la medición es de 30 s. La evaluación de la medición se realiza automáticamente. Se usa el diámetro de partícula promedio con respecto al volumen.

Herramienta de laminación de dos rodillos (incluidas condiciones de procesamiento y fórmula)

- 10 Para determinar valores mecánicos y propiedades ópticas deben proporcionarse cuerpos de muestra. La producción de hojas de caucho se realiza en las condiciones siguientes.

Fórmula (mezcla de espátula)

- 100 phr (partes por cien) de polímero
 1,5 phr de estabilizante de BaZn (Baerostab UBZ 171)
 15 3,0 phr de aceite de soja expoxidado (Edenol D 81)
 0,1 phr de estearato de isotridecilo (Loxiol G 40)
 0,2 phr de éster de múltiples componentes de alto peso molecular (Loxiol G 72)
 0,1 phr de estearato de calcio (Ceasit SW)

Herramienta de laminación (Schwabenthan)

- 20 Material de los rodillos: superficies cromadas

Diámetro de los rodillos: 150 mm

Relación de giro: 17/21 1/min

Temperatura de los rodillos: 140 °C

Duración de la laminación: 5 min

- 25 Realización:

El compuesto en polvo se dispone sobre el rodillo para la formación de una masa cohesiva (hoja). Después de la formación de la hoja, la hoja se "corta" y se "invierte" durante 3 min. Después, la densidad de la hoja laminada se ajusta a 1,1 mm y la hoja se plastifica durante otros 2 min sin cortar ni invertir sobre el rodillo. Después del tiempo de laminación especificado, la hoja laminada se retira.

- 30 Prensa

Prensa de laboratorio de 30 t (Werner & Pfleiderer URH 30)

Superficie de la prensa: 350 x 350 mm

Platos de la prensa: superficies cromadas

Marco de prensado: 220 x 220 x 1,0 mm

- 35 Realización:

Para la fabricación de placas de prensado se cortan las hojas laminadas preparadas correspondientemente al tamaño de marco usado, se introducen en el marco y se disponen conjuntamente con los platos de prensa que forman las superficies exteriores en la prensa de laboratorio. Las hojas se conforman en las condiciones que se indican a continuación para dar una placa de prensado.

- 40 Temperatura de la prensa: 150 °C

Presión de la prensa BP: 3000 kPa Tiempo de prensado BP: 2 min

Presión de la prensa AP: 20000 kPa Tiempo de prensado AP: 3 min

Temperatura de desmoldeo: 40 °C

ES 2 616 140 T3

Presión de enfriamiento: 20000 kPa Tiempo de enfriamiento: aproximadamente 8 min

Transmitancia y opacidad (dispersión de ángulo amplio)

Para evaluar la transparencia de una lámina se consideran dos valores:

- 5 - La transmitancia total (en el presente documento: "transmitancia"), que representa la relación entre la luz transmitida y la luz incidente y que depende de las propiedades de absorción, así como de las condiciones superficiales
- la dispersión de ángulo amplio (opacidad), que es una medida de la opacidad.

Medición:

- 10 La medición de la transmitancia, así como la determinación de la dispersión de ángulo amplio de los productos semiacabados producidos con rodillos/prensas se realiza con el aparato medidor de la transparencia Haze-Guard Dual de la empresa Byk-Gardner.

- 15 La muestra que se va a medir se ilumina perpendicularmente y la luz transmitida se mide en una esfera integrada fotoeléctricamente. A este respecto, la luz transmitida perpendicularmente se mide para evaluar la transparencia y la luz dispersada en un ángulo de 2° con respecto al eje de irradiación se mide para evaluar la opacidad. Las mediciones se llevan a cabo según la norma ISO 13468, con lo que se garantiza que las condiciones de medición en la calibración y en la medición son iguales.

Tabla 1: Resumen de ejemplos de ensayo y placas de prensado producidas a partir de losmismos

Ejemplos de patente	Proporción de PBA (% en peso)	Microtrac MV (nm)	Dureza Shore A	Dureza Shore D	Espesor de placa de prensado (nm)	Transmitancia (%)	Opacidad	Comentario
Ejemplo 1	48,6	58	88	28	1,46	84,7	11,2	Base de injerto y coraza de injerto no reticuladas
Ejemplo 2	34,4	64		53	1,46	77,2	36,5	
Ejemplo 3	46,9	61	85	26	1,50	84	13,2	Base de injerto y coraza de injerto reticuladas y TGV < 150 nm
Ejemplo 4	33	58	97	46	1,68	80,7	6,92	
Ejemplo 5	19,2	56	97	59	1,74	74,8	9,08	
Ejemplo de mezcla 1	29,6		94	59	1,67	75,4	16,4	0,75 de ejemplo 4 +0,25 de ejemplo 5
Ejemplo de mezcla 2	41,5			41	1,56	78,4	24,4	0,50 de ejemplo 1 +0,50 de ejemplo 2
Ejemplo de mezcla 3	40,		92	38	1,49	69,9	93,2	0,75 de ejemplo 3 +0,25 de ejemplo 5
Vinnolit VK 710	aprox. 50		85	28	1,48	78,0	65,8	Muestra de la competencia
Vinnolit K 707 E	aprox. 50		79	25	1,81	53,9	68,8	

Las mezclas constituidas por los copolímeros de injerto según la invención, que se diferencian en el contenido en PBA, presentan una transparencia elevada. Esto representa una gran ventaja frente a mezclas de un copolímero de injerto transparente con S-PVC, que son opacas. La placa de prensado del copolímero de injerto transparente del ejemplo 3, debido a su proporción del 25 % en peso de S-PVC, es opaca.

REIVINDICACIONES

1. Mezcla que contiene al menos dos copolímeros de injerto de cloruro de vinilo diferentes producidos mediante polimerización en emulsión, en la que los al menos dos copolímeros de injerto diferentes contienen en cada caso una base de injerto y una fase de copolímero injertada constituida al menos parcialmente por cloruro de vinilo, caracterizada por que los copolímeros de injerto se diferencian por su distribución porcentual en peso de base de injerto y fase de copolímero injertada, y siendo en cada uno de los copolímeros de injerto la temperatura de transición vítrea Tg de la base de injerto inferior a la temperatura de transición vítrea Tg de la fase de copolímero injertada.
2. Mezcla según una de las reivindicaciones anteriores,
- a) en la que al menos uno de los distintos copolímeros de injerto contiene del 41 al 70 % en peso de una base de injerto y del 30 al 59 % en peso de una fase de copolímero injertada, en cada caso con respecto al copolímero de injerto, y/o
- b) en la que al menos uno de los distintos copolímeros de injerto contiene del 26 al 40 % en peso de una base de injerto y del 60 al 74 % en peso de una fase de copolímero injertado, en cada caso con respecto al copolímero de injerto, y/o
- c) en la que al menos uno de los distintos copolímeros de injerto contiene del 5 al 25 % en peso de una base de injerto y del 75 al 95 % en peso de una fase de copolímero injertado, en cada caso con respecto al copolímero de injerto.
3. Mezcla según una de las reivindicaciones anteriores, que contiene
- A) del 1 al 99 % en peso, con respecto a la mezcla, de un copolímero de injerto de cloruro de vinilo A que contiene del 30 al 59 % en peso, con respecto al copolímero de injerto de cloruro de vinilo A, de una fase de copolímero injertada producida al menos parcialmente a partir de cloruro de vinilo con una temperatura de transición vítrea Tg en el intervalo de más de 20 a 120 °C y del 41 al 70 % en peso, con respecto al copolímero de injerto de cloruro de vinilo A, de una base de injerto con una temperatura de transición vítrea Tg en el intervalo de -80 a 20 °C, y/o
- B) del 1 al 99 % en peso, con respecto a la mezcla, de un copolímero de injerto de cloruro de vinilo B que contiene del 60 al 74 % en peso, con respecto al copolímero de injerto de cloruro de vinilo B, de una fase de copolímero injertada producida al menos parcialmente a partir de cloruro de vinilo con una temperatura de transición vítrea Tg en el intervalo de más de 20 a 120 °C y del 26 al 40 % en peso, con respecto al copolímero de injerto de cloruro de vinilo B, de una base de injerto con una temperatura de transición vítrea Tg en el intervalo de -80 a 20 °C, y/o
- C) del 1 al 99 % en peso, con respecto a la mezcla, de un copolímero de injerto de cloruro de vinilo C que contiene del 75 al 95 % en peso, con respecto al copolímero de injerto de cloruro de vinilo C, de una fase de copolímero injertada producida al menos parcialmente a partir de cloruro de vinilo con una temperatura de transición vítrea Tg en el intervalo de más de 20 a 120 °C y del 5 al 25 % en peso, con respecto al copolímero de injerto de cloruro de vinilo C, de una base de injerto con una temperatura de transición vítrea Tg en el intervalo de -80 a 20 °C, y
- D) del 0 al 75 % en peso, con respecto a la mezcla, de otros componentes,
- debiendo estar contenidos al menos dos de los copolímeros de injerto mencionados en A), B) y C) y siendo la suma de A), B) y C) al menos el 25 % en peso y la suma de A), B), C) y D) el 100 % en peso.
4. Mezcla según una de las reivindicaciones anteriores, pudiendo producirse la base de injerto correspondiente de uno o de dos o de todos los diferentes copolímeros de injerto de cloruro de vinilo mediante copolimerización de compuestos de vinilo.
5. Mezcla según una de las reivindicaciones anteriores, pudiendo producirse la fase de copolímero injertada correspondiente de uno o de dos o de todos los diferentes copolímeros de injerto de cloruro de vinilo a partir del 60 al 100 % en peso de cloruro de vinilo y a partir del 0 al 40 % en peso de otros compuestos de vinilo polimerizables.
6. Mezcla según una de las reivindicaciones anteriores, estando reticulada la base de injerto correspondiente de uno o de dos o de todos los diferentes copolímeros de injerto de cloruro de vinilo y, opcionalmente, estando reticulada la fase de copolímero injertada de uno o de dos o de todos los diferentes copolímeros de injerto de cloruro de vinilo.
7. Mezcla según una de las reivindicaciones anteriores, que puede obtenerse mediante un procedimiento que comprende las etapas:
- a) para cada uno de los distintos copolímeros de injerto de cloruro de vinilo la base de injerto se produce mediante polimerización, ajustándose mediante elección de los monómeros usados la temperatura de transición vítrea Tg de la base de injerto,
- b) para cada una de las bases de injerto producidas en a) se injerta mediante polimerización en emulsión la fase

- de copolímero correspondiente obteniéndose el látex de copolímero de injerto de cloruro de vinilo correspondiente, ajustándose mediante la elección de los monómeros y, dado el caso, comonómeros usados la temperatura de transición vítrea Tg de la fase de copolímero injertada correspondiente y ajustándose mediante la elección de las condiciones de polimerización correspondientes el tamaño de partícula de cada uno de los copolímeros de injerto de cloruro de vinilo a menos de 300 nm,
- 5
- c) aislar los copolímeros de injerto de cloruro de vinilo correspondientes como sólidos de los látices correspondientes,
- d) mezclar los sólidos de copolímero de injerto de cloruro de vinilo correspondientes obteniéndose la mezcla según una de las reivindicaciones anteriores.
- 10 8. Procedimiento para la producción de una mezcla que contiene al menos dos copolímeros de injerto de cloruro de vinilo diferentes producidos mediante polimerización en emulsión, en la que los al menos dos distintos copolímeros de injerto contienen en cada caso una base de injerto y una fase de copolímero injertada constituida al menos parcialmente por cloruro de vinilo, que comprende las etapas:
- 15 a) para cada uno de los distintos copolímeros de injerto de cloruro de vinilo se produce una base de injerto mediante polimerización, ajustándose mediante elección de los monómeros usados la temperatura de transición vítrea Tg de la base de injerto, y
- 20 b) para cada una de las bases de injerto producidas en a) se injerta mediante polimerización en emulsión una fase de copolímero, obteniéndose en cada caso un látex de copolímero de injerto de cloruro de vinilo, ajustándose mediante elección de los monómeros usados y de los comonómeros dado el caso usados la temperatura de transición vítrea Tg de la fase de copolímero injertada correspondiente de modo que la temperatura de transición vítrea Tg de la base de injerto correspondiente sea inferior a la temperatura de transición vítrea Tg de la fase de copolímero injertada correspondiente y ajustándose mediante la elección de las condiciones de polimerización correspondientes el tamaño de partícula de cada uno de los copolímeros de injerto de cloruro de vinilo a menos de 300 nm, y
- 25 c) aislar los copolímeros de injerto de cloruro de vinilo correspondientes como sólidos a partir de los látices de copolímero de injerto de cloruro de vinilo correspondientes, y
- d) mezclar los sólidos de copolímero de injerto de cloruro de vinilo correspondientes y dado el caso otros componentes obteniéndose la mezcla,
- 30 produciéndose los distintos copolímeros de injerto de cloruro de vinilo de modo que se diferencien por su distribución en peso porcentual de fase de copolímero injertada y base de injerto.
9. Procedimiento según la reivindicación 8, injertándose en la etapa b) la fase de copolímero mediante polimerización en emulsión usándose al menos un emulsionante, cargándose previamente preferiblemente del 60 al 100 % en peso de la cantidad del emulsionante con respecto a la cantidad de emulsionante total.
- 35 10. Procedimiento según una de las reivindicaciones 8 a 9, siendo la temperatura de polimerización durante la producción de cada una de las bases de injerto entre 20 y 90 °C.
11. Procedimiento según una de las reivindicaciones 8 a 10, siendo la temperatura de polimerización durante la producción de cada una de las fases de copolímero entre 45 y 90 °C.
12. Artículo producido usando una mezcla según una de las reivindicaciones 1 a 7 o una mezcla producida según un procedimiento según una de las reivindicaciones 8 a 11.
- 40 13. Artículo según la reivindicación 12, presentando el artículo una transmitancia de al menos el 65 % y/o un índice de opacidad de como máximo 60.
14. Uso de una mezcla según una de las reivindicaciones 1 a 7 o una mezcla producida según un procedimiento según una de las reivindicaciones 8 a 11 para ajustar el grado de blandura de un artículo de PVC.
- 45 15. Uso de una mezcla según una de las reivindicaciones 1 a 7 o una mezcla producida según un procedimiento según una de las reivindicaciones 8 a 11 para la producción de un artículo, preferiblemente para la producción de láminas por medio de extrusión y/o calandrado o para la fabricación de cuerpos moldeados por medio de extrusión o moldeo por inyección.