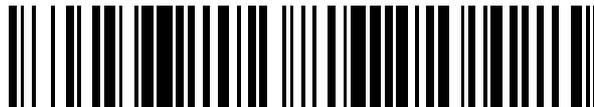


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 678 045**

51 Int. Cl.:

B29C 47/10 (2006.01)

C08J 3/18 (2006.01)

B29C 47/40 (2006.01)

B29K 27/06 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **12.02.2015 PCT/EP2015/053029**

87 Fecha y número de publicación internacional: **20.08.2015 WO15121386**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **12.02.2015 E 15706183 (9)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **02.05.2018 EP 3105030**

54 Título: **Procedimiento para la fabricación de láminas o perfiles de PVC blando listos para el uso**

30 Prioridad:

13.02.2014 EP 14155077

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

08.08.2018

73 Titular/es:

**SIKA TECHNOLOGY AG (100.0%)
Zugerstrasse 50
6340 Baar, CH**

72 Inventor/es:

**WOLF, ULRICH y
FREI, FABIAN**

74 Agente/Representante:

LEHMANN NOVO, María Isabel

ES 2 678 045 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 para la fabricación de láminas o perfiles de PVC blando listos para el uso

Campo técnico

- 5 La presente invención se refiere a la fabricación de compuestos polímeros basados en polivinilcloruro (PVC).

Estado de la técnica

La alta resistencia del PVC a la combustión así como su bajo precio y sus ventajosas propiedades de tratamiento son algunas de las principales razones por las que este material es uno de los tipos de plástico más utilizados en la actualidad. Según el estado de la técnica, el PVC debe mezclarse con estabilizantes antes de que pueda utilizarse para la fabricación de productos acabados o semiacabados, por ejemplo, mediante procedimientos de moldeo por extrusión. El término de "composición" se refiere a una fase de tratamiento separada en la que el PVC en bruto (es decir, el producto que se obtiene directamente de la polimerización del cloruro de vinilo) se calienta y se mezcla con aditivos estabilizantes y, en su caso, plastificantes, productos de relleno y otros aditivos para conseguir un material sustancialmente homogéneo. Este material se vende al usuario final como producto semiacabado, por ejemplo en forma de pellets o granulados.

La composición del PVC requiere cantidades considerables de energía y, por lo tanto, constituye un importante factor de coste en la transformación del PVC. Sin embargo, hasta la fecha sólo se han descrito unos pocos procesos en los que se puede prescindir de la composición. Durante mucho tiempo se partía de la base de que la composición era una necesidad absoluta en la producción de PVC, ya que se temía que el PVC no compuesto se descompondría en gran medida durante la extrusión.

Hoy en día, el PVC se divide en PVC blando y PVC rígido, dependiendo de la aplicación. Entre otras cosas, el PVC rígido se utiliza para producir tubos y perfiles, por ejemplo para ventanas, mientras que el PVC blando, que contiene una proporción significativa de plastificante, se utiliza a menudo como revestimiento de cables. Otras aplicaciones frecuentes del PVC blando son los revestimientos de suelos, las mangueras, las suelas de calzado, las juntas de tejados o los guantes de goma. Como se ha mencionado anteriormente, el PVC blando contiene una parte significativa de plastificantes, que confieren al material por naturaleza duro PVC propiedades plásticas, especialmente una flexibilidad deseable. Durante el procesamiento termoplástico, los plastificantes se depositan entre las cadenas moleculares del PVC y ahuecan así su estructura.

Un factor importante para el PVC blando es la gelificación del material de PVC. La misma tiene efectos decisivos sobre sus propiedades mecánicas así como sobre su soldabilidad. La gelificación comienza normalmente a temperaturas superiores a 130 °C en presencia de PVC y plastificantes y se completa por regla general a temperaturas superiores a 190 °C, a las que se alcanza un grado de gelificación del 100%. La resistencia a la tracción y el alargamiento a la rotura aumentan, por ejemplo, con el aumento del grado de gelificación. Para los productos de PVC técnicamente utilizables, un grado de gelificación del orden del 10 al 50% se considera desfavorable, ya que conduce a propiedades mecánicas relativamente malas que no son adecuadas para la mayoría de las aplicaciones. Sin embargo, un grado de gelificación del orden del 60% y más proporciona propiedades mecánicas que se consideran útiles. Por otra parte, el grado de gelificación no debe ser demasiado alto. Ciertamente, las propiedades mecánicas mejoran con grados de gelificación superiores al 95%, pero el alto grado de gelificación provoca problemas con la soldabilidad del material. El PVC con un grado de gelificación superior al 100% ya no se puede soldar, es decir, el tratamiento sólo se puede realizar a temperaturas que provocan daños térmicos y degradación del material.

La gelificación depende de la temperatura de tratamiento y del tiempo durante el cual el material esté expuesto a dicha temperatura. El factor esencial es en este caso la temperatura. También hay que tener en cuenta que la gelificación no es reversible. Por lo tanto, el grado de gelificación del PVC viene determinado esencialmente por la temperatura máxima durante el tratamiento del material. Los materiales normales de PVC blando se procesan normalmente a una temperatura de entre 170 y 190° C, lo que da lugar a un grado de gelificación del orden del 70 al 100%, y a un buen equilibrio entre las propiedades mecánicas y la soldabilidad.

En la actualidad, los productos de PVC blando se producen generalmente a través de etapas intermedias, por ejemplo, mediante la "Dry Blend" (es decir, una mezcla especial de polvo de PVC) o mediante el uso de pellets de PVC precompuestos. Otra vía es la llamada vía "Direct Compounding", que se explicará con más detalle a continuación:

Producción de "Dry Blends" de PVC:

En este procedimiento, el PVC, los aditivos, los materiales adicionales para el tratamiento, los productos de relleno y los plastificantes se calientan en un mezclador de alta velocidad a temperaturas de entre 100 y 120°C. Según este procedimiento, se obtiene un polvo homogéneo, seco y más o menos fluido. El producto final no se gelifica en esta fase (grado de gelificación en torno al 0 %) y se utiliza como producto intermedio para los siguientes procedimientos A y B.

A) Producción de pellets gelificados

El producto "Dry Blend" se introduce en una extrusora, se calienta para formar una masa fundida homogénea y se moldea después en forma de un granulado o de pellets de tamaño uniforme. Durante el calentamiento, la temperatura suele oscilar entre los 140 y 160°C, por lo que se consigue un grado de gelificación inferior al 100%. Los pellets producidos se introducen a continuación en una segunda extrusora, se calientan y se moldean en forma de banda plana o de perfil.

B) Tratamiento de la "Dry-Blend"

El material de Dry Blend se introduce en una extrusora, se calienta y funde a 170-190°C y se presiona a través de una boquilla para la fabricación de una banda plana o de una boquilla perfilada para formar un perfil.

En el marco de la "Directo Compounding" se suprime la fase intermedia de la producción de la Dry Blend de PVC. En su lugar, las materias primas se introducen en un solo paso en una entrada de una extrusora de doble husillo rotatoria o de rodillos planetarios. Durante este proceso, la mezcla de PVC, aditivos, productos de relleno y plastificantes se calientan juntos. Sin embargo, el procedimiento presenta el inconveniente de que el tiempo de permanencia en las extrusoras descritas es a menudo corto (≤ 30 segundos), lo que lleva a un grado de gelificación relativamente bajo de menos del 50% después de la "composición directa". Esto significa que el producto no se puede transformar directamente en membranas o perfiles. Por lo tanto, el material extruido se transfiere a un bloque de calandrado, que aumenta el tiempo de permanencia a unos 2 a 5 minutos y con el que se puede ajustar un grado de gelificación del 70 al 90%. La tecnología de calandrado permite un aumento del tiempo de permanencia ("Residence Time"), lo que normalmente no es posible con la ayuda de una extrusora. Con una extrusora, el tiempo de permanencia es de sólo 30 segundos a 2 minutos, que se puede aumentar con una calandria hasta los 15 minutos (dependiendo de su tamaño y rendimiento). Además, al salir del bloque de calandrado, el material se desgasifica para evitar burbujas en la membrana acabada. Sin embargo, una desventaja de la composición directa consiste en que no se pueden producir perfiles con la ayuda de este procedimiento.

Los procesos antes descritos tienen en común que, como consecuencia del calentamiento y enfriamiento, en algunos casos repetidos, se necesita una cantidad de energía relativamente elevada para ajustar las propiedades deseadas, especialmente en lo que se refiere al alargamiento de rotura y a la resistencia a la tracción. Así se necesita sólo para la producción de la mezcla seca, por ejemplo, un aporte de energía de entre 0,05 y 0,10 kW*h/kg, medido conforme al valor SEI (Specific Energy Input). El tratamiento posterior de la mezcla seca producida requiere un aporte de energía adicional del orden de 0,10 a 0,40 kW*h/kg, de modo que renecesita en conjunto un aporte de energía del orden de al menos 0,15 kW*h/kg.

En el documento DE 694 10 846 T2 se describe un procedimiento para la producción directa de PVC compuesto con ayuda de una extrusora, en la que se mezclan con el PVC, dentro del proceso de extrusión, componentes añadidos como estabilizantes, productos de relleno y, en su caso, plastificantes, y el PVC se extrusiona directamente en forma de láminas. El procedimiento descrito en esta solicitud prevé que se añadan al material de PVC un plastificante líquido y un producto de relleno mineral. El producto de relleno se añade en una fase relativamente temprana, es decir, antes de la adición del plastificante al material de PVC. Sin embargo, este procedimiento proporciona un PVC blando que presenta propiedades mecánicas relativamente desfavorables, en particular una resistencia a la tracción y un alargamiento de rotura desfavorables.

Por consiguiente, el objetivo y la tarea de la presente invención consisten en superar las desventajas del estado de la técnica y en proponer un procedimiento que, con un consumo de energía lo más reducido posible, proporcione un material de PVC blando con propiedades mecánicas favorables, especialmente con respecto a una resistencia a la tracción y al alargamiento de rotura, y opcionalmente, un grado de gelificación que permita una posterior soldadura de la composición. Además se pretende que el PVC blando se pueda fabricar de forma fácil y rápida y que, en la medida de lo posible, se necesite para ello un único paso de tratamiento. Por otra parte, el proceso debe ser lo suficientemente flexible como para poder producir diversos productos de PVC como bandas planas, láminas, perfiles, etc. Por último, el consumo de energía necesario para este procedimiento debería ser lo más bajo posible a fin de mejorar la rentabilidad frente a los procedimientos actualmente disponibles.

Según la invención se ha comprobado que este objetivo se consigue mediante un procedimiento para la extrusión de un compuesto de polímeros homogéneo, que presenta un grado de gelificación del 60 al 100%, un alargamiento de rotura de al menos un 200% y una resistencia a la tracción de al menos 10 N/mm², de un cloruro de polivinilo no compuesto, caracterizado por que dentro del procedimiento se aporta una cantidad de energía específica (SEI) de 0,03 a 0,20 kWh/kg, en especial de 0,04 a 0,16 kWh/kg, al compuesto de polímeros, estando la composición polimérica formada

(A) en un 30 % al 80 % en peso por cloruro de polivinilo preparado mediante polimerización en suspensión,

(B) en un 0,5 - 5% en peso por un aditivo estabilizador,

(C) en un 0 - 40% en peso por un componente sólido y

(D) en un 5 - 40% en peso por un plastificante para el cloruro de polivinilo, que a temperatura ambiente es líquido,

refiriéndose los datos, expresados en % en peso, respectivamente al peso total de la composición del polímero, aportándose con un dispositivo de extrusión con al menos un rotor, que presenta, como mínimo, tres zonas de

amasado y/o de mezcla y que es capaz tanto de transportar como de mezclar la mezcla, a la que se aporta el policloruro de vinilo (A) no mezclada, y comprendiendo el procedimiento los pasos de

(II) aportación del cloruro de polivinilo (A) y del aditivo estabilizante (B) al dispositivo de extrusión a través de una primera entrada situada cerca de la unidad motriz y adyacente a una primera sección del segmento de transporte de al menos un rotor;

(III) aportación del plastificante al cloruro de polivinilo mezclado con el aditivo estabilizante a través de al menos dos entradas separadas entre sí, añadiéndose el plastificante al cloruro de polivinilo en al menos dos porciones del 30-70% en peso, referido al peso total del plastificante, y previéndose entre la adición de las distintas porciones una zona de amasado y/o de mezcla;

(IV) tratamiento de la mezcla de plastificante/cloruro de polivinilo a una temperatura igual o superior a la temperatura de transición vítrea del cloruro de polivinilo, no rebasando la temperatura de la mezcla los 150°C hasta que el plastificante se haya incorporado por completo al cloruro de polivinilo;

(V) en su caso, aportación del componente sólido al cloruro de polivinilo mezclado con el plastificante en una sección en la que se haya incorporado al menos el 80% en peso de la cantidad total del plastificante al cloruro de polivinilo;

(VI) en su caso, desgasificación y extrusión de la mezcla a través de la boquilla de extrusión.

En el marco de esta invención se entiende por "cloruro de polivinilo no compuesto" PVC en bruto (es decir, el producto que se obtiene directamente de la polimerización de cloruro de vinilo). Aunque éste se pueda mezclar físicamente con un aditivo estabilizador, a diferencia del cloruro de polivinilo compuesto, no se somete a un tratamiento térmico, por ejemplo para permitir la absorción del aditivo estabilizador o del plastificante.

Por "composiciones de polímero homogéneas" se entienden en el marco de la invención composiciones en las que los distintos componentes se distribuyen fundamentalmente de manera homogénea. El experto en la materia comprende con toda claridad que las composiciones de polímeros pueden formar áreas que presentan una proporción ligeramente mayor de un componente que la de otras áreas, y que por regla general no se puede lograr una distribución 100 % homogénea de todos los componentes. Aun así, estas composiciones con distribución "imperfecta" se incluyen en el término de "composiciones de polímero homogéneas" según la presente invención.

La resistencia a la tracción y el alargamiento de rotura se determinan en el marco de la presente invención según DIN EN 12311-2; procedimiento B. El grado de gelificación se determina en el marco de la presente invención con ayuda de un DSC 821e (Mettler-Toledo) según el método de Potente H. *Determination of the Degree of Gelification of PVC with DSC*, Kunststoff-German Plastics, 1987, 77 (4), pág 401-404. A estos efectos se calentaron por medición 10 mg de material con una tasa de calentamiento de 20°C/min de 25 a 220°C con. La proporción del endotérmico de fusión que se produce a temperaturas más bajas con respecto a la suma de los dos endotérmicos de fusión se indica en porcentaje como "grado de gelificación". En relación con este método de determinación se debe señalarse que sólo pueden determinarse grados de gelificación hasta el 100 %. De una sobregelificación (grado de gelificación > 100%) se habla en los casos en los que el PVC se ha calentado por encima de unos 185 °C (por ejemplo, durante más de 1 minuto a 195 °C). Ciertamente, a estas temperaturas la resistencia a la tracción del material aumenta, pero el alargamiento de rotura disminuye. La sobregelificación se nota además por el hecho de que el material ya no se puede soldar.

El procedimiento según la invención se puede realizar, por ejemplo, aportando el plastificante al PVC en dos porciones que se añaden en diferentes momentos, y añadiendo los componentes sólidos como los productos de relleno, colorantes o pigmentos, en su caso con excepción de los aditivos que estabilizan el PVC, sólo en un momento en el que la proporción esencial del plastificante haya sido añadida al PVC y absorbida por éste.

Una característica importante de esta forma de realización de la presente invención consiste, por lo tanto, en que los componentes sólidos sólo se mezclan con el cloruro de polivinilo en un momento en el que haya sido añadida la mayor parte del plastificante al cloruro de polivinilo y absorbida por el mismo. Sorprendentemente, se ha observado que este proceso conduce a una mejora significativa de las propiedades mecánicas, en especial de la resistencia a la tracción y del alargamiento de rotura, y a una mejora de la estabilidad térmica residual.

Los productos de PVC producidos de acuerdo con el procedimiento según la invención presentan una estabilidad térmica residual de al menos 60 minutos, especialmente de al menos 90 minutos y preferiblemente de al menos 100 minutos. Por estabilidad térmica residual se entiende el espacio de tiempo durante el cual el compuesto de PVC blando no muestra descomposición a una temperatura de 180°C bajo disociación del HCl. Por lo tanto, la estabilidad térmica residual es una medida de la estabilidad del material bajo carga térmica y ha sido determinada según DIN 53 381-1.

Los componentes A y B se pueden aportar a la extrusora en forma no mezclada en el paso (II). Sin embargo, por razones de conveniencia, los componentes A y B también se pueden mezclar entre sí sin necesidad de añadir calor antes de añadirlos a la extrusora, lo que sólo influye de manera marginal en el balance energético total del procedimiento. En este caso, el componente (B) es preferiblemente un material sólido a 25 °C. En caso de un estabilizante líquido a 25 °C, se formaría en las partículas de PVC, durante la mezcla con el PVC, un recubrimiento con el aditivo que provocaría la pegajosidad de las partículas. Esto puede causar problemas en el tratamiento posterior del material.

Alternativamente es posible, aunque menos preferido, añadir el aditivo estabilizador al PVC en un momento posterior, por ejemplo junto con el plastificante en el paso (III). En este caso, el aditivo estabilizador es preferiblemente líquido.

5 La temperatura de transición vítrea (T_g) mencionada en el paso (IV) y todas las temperaturas de transición vítrea se determinan en el marco de la presente invención con la ayuda de DSC (Differential Scanning Calorimetry).

En una forma de realización el término de "fundamentalmente por completo" utilizado en el paso (IV) se interpretará en el sentido de que no se observan fases separadas de plastificante y de cloruro de polivinilo y que existe una mezcla homogénea. Mediante la toma de una muestra, por ejemplo, se puede determinar el punto en el que esto ocurre en una extrusora.

10 En una forma de realización preferida, el procedimiento según la invenciones se refiere a la preparación de una composición polimérica formada principalmente por

- (A) un 30 al 80% en peso de cloruro de polivinilo,
- (B) un 0,5 - 5% en peso de un aditivo estabilizador,
- (C) un 0-40% en peso de un componente sólido y

15 (D) un 5 - 40% en peso de un plastificante para un cloruro de polivinilo que a temperatura ambiente es líquido, refiriéndose los datos, expresados en % en peso, respectivamente al peso total de la composición del polímero, aportándose con un dispositivo de extrusión con al menos un rotor, que presenta, como mínimo, tres zonas de amasado y/o de mezcla y que es capaz tanto de transportar como de mezclar la mezcla, a la que se aporta el policloruro de vinilo (A) no mezclada, y comprendiendo el procedimiento los pasos de

20 (II) aportación del cloruro de polivinilo (A) y del aditivo estabilizante (B) al dispositivo de extrusión a través de una primera entrada situada cerca de la unidad motriz y adyacente a una primera sección del segmento de transporte de al menos un rotor;

25 (II) aportación del plastificante al cloruro de polivinilo mezclado con el aditivo estabilizante a través de al menos dos entradas separadas entre sí, añadiéndose el plastificante al cloruro de polivinilo en al menos dos porciones del 20-80% en peso, referido al peso total del plastificante, y previéndose entre la adición de las distintas porciones una zona de amasado y/o de mezcla;

(III) tratamiento de la mezcla de plastificante/cloruro de polivinilo a una temperatura igual o superior a la temperatura de transición vítrea del cloruro de polivinilo, no rebasando la temperatura de la mezcla los 150°C hasta que el plastificante se haya incorporado por completo al cloruro de polivinilo;

30 (IV) en su caso, aportación del componente sólido (D) al cloruro de polivinilo mezclado con el plastificante en una sección en la que se haya incorporado al menos el 80% en peso de la cantidad total del plastificante al cloruro de polivinilo;

(V) en su caso, desgasificación y extrusión de la mezcla a través de la boquilla de extrusión.

Las indicaciones dadas para los pasos (I), (II) y (III) se aplicarán análogamente a los pasos (II), (III) y (IV).

35 Como material de partida (A) para la composición de polímero se puede emplear cualquier cloruro de polivinilo convencional no compuesto y adecuado para la producción de PVC. El PVC no compuesto es un producto comercial en forma de partículas y se puede comprar a varios fabricantes. El término "en forma de partículas" se refiere a cualquier forma sólida de PVC, incluyendo formas pulverulentas, compactadas, fraccionadas y granuladas como, por ejemplo, pellets o perlas. Los límites inferior y superior del 30 % y del 80 % en peso se consideran en este sentido como críticos en la medida en que la calidad del producto final no sería aceptable en caso de menos del 30 % en peso de PVC polimérico, mientras que una proporción superior al 80 % en peso daría lugar a una proporción de plastificante que no es suficiente para la producción de PVC blando. Según la invención, en el caso del cloruro de vinilo a incluir en el procedimiento se trata del cloruro de polivinilo producido por polimerización en suspensión (también conocido como S-PVC). Frente al cloruro de polivinilo producido por la polimerización en suspensión, con el cloruro de polivinilo producido por la polimerización en emulsión (también llamado E-PVC) resulta más difícil fabricar productos con propiedades adecuadas. Por consiguiente, el cloruro de polivinilo a incluir en el procedimiento es preferiblemente uno distinto al E-PVC.

50 Como aditivo estabilizador de PVC (B) se pueden emplea en el procedimiento según la invención compuestos o mezclas adecuadas y conocidas distribuidas comercialmente. Un mínimo de aproximadamente el 0,5% en peso se considera crítico, dado que los aditivos estabilizantes comerciales o las mezclas de estos aditivos no tienen un efecto estabilizador suficientemente prolongado por debajo de este valor. Con más del 5% en peso de la composición total no se producen ventajas estabilizadoras adicionales, mientras que otras propiedades del producto, como la óptica y la mecánica, pueden verse afectadas. Los aditivos estabilizantes preferidos son sales inorgánicas de metales pesados, jabones metálicos, especialmente de bario, plomo, zinc o calcio, así como compuestos de dibutilestaño y dioctilestaño y aceite de soja epoxidado. Se prefieren especialmente estabilizantes de calcio/zinc o los estabilizantes de bario/zinc, a los que el experto en la materia está acostumbrado. A 25 °C el aditivo estabilizador puede ser líquido o sólido, dándose preferencia al sólido.

Además de PVC y de un aditivo estabilizador, las composiciones de polímero a tratar según la invención contienen preferiblemente un 0 a 40% en peso, con especial preferencia un 0,01 a 35% por peso, y muy especialmente alrededor de un 0,3 a 30% en peso de un componente sólido (C). Un componente sólido se caracteriza en el marco de la invención por el hecho de que no se disuelve en el PVC, sino que forma un componente particular. Entre estos componentes sólidos cuentan especialmente productos de relleno, colorantes y pigmentos. El componente sólido comprende preferiblemente productos de relleno, en particular productos de relleno minerales y, en caso dado, pigmentos. En relación con la presente invención los productos de relleno especialmente idóneos son caolín y carbonato de calcio. Los pigmentos especialmente preferidos son hollín y dióxido de titanio.

Otro componente importante de las composiciones del polímero, que se pueden preparar según el procedimiento aquí descrito, es un plastificante líquido (D). El contenido del plastificante líquido en la composición de polímero es convenientemente del orden del 5 al 40% por peso, especialmente de alrededor del 15 al 40% en peso y con especial preferencia de alrededor del 20 al 40% en peso. Un plastificante especialmente preferido supone un 30 a 35% en peso. Como el experto sabe, la cantidad de plastificante añadida al cloruro de polivinilo depende de las propiedades de aplicación previstas. Una cantidad más reducida de plastificante es suficiente para la producción de PVC relativamente rígido, mientras que para la producción de cloruros de polivinilo blandos, especialmente de los que posteriormente se pueden soldar, se necesita una cantidad de plastificante mayor.

En relación con los plastificantes adecuados para el cloruro de polivinilo se prefieren especialmente plastificantes líquidos, como los ésteres de alto punto de ebullición de un ácido, preferiblemente ácido tereftálico o ácido adipínico, y uno o más alcoholes, como butanol o alcanoles con 8 a 12 átomos de carbono. Plastificantes especialmente apropiados son, en el marco de la presente invención, dioctilftalatos (DOP), diisonilftalatos (DINP), diisodecilftalatos (DIDP) y dioctiladipatos (DOA).

Como se ha indicado antes, el compuesto de PVC está formado esencialmente por los componentes (A) a (D). Sin embargo, "esencialmente" significa que la composición no consiste necesariamente de forma exclusiva en estos componentes, sino que también puede contener pequeñas cantidades de componentes adicionales, tales como aditivos convencionales para PVC, en particular en forma de inhibidores de llama, lubricantes, absorbentes de UV, agentes propulsantes, agentes adherentes, agentes antiestáticos, fungicidas o modificadores de resiliencia. También es posible añadir una pequeña cantidad de un segundo componente polimérico, como por ejemplo un polímero compatible con PVC (por ejemplo, halogenado) a base de polietileno o ácido acrílico. En este caso, el componente se introduce de nuevo, junto con las partículas de PVC, en la cavidad sin una premezcla significativa. No obstante, se prefiere que el conjunto de estos componentes no sea superior al 10 % en peso, en particular al 8 % en peso y, con especial preferencia, al 5 % en peso, referido al peso total de la composición de PVC.

Un dispositivo especialmente apropiado para los procedimientos según la invención es un dispositivo de extrusión que comprende un par de rotores alargados esencialmente isomorfos que caben en la cavidad y que se disponen uno al lado del otro para un movimiento interpenetrante. Un par define el número "dos". Un dispositivo de extrusión como éste recibe también el nombre de extrusora de doble husillo. Un dispositivo de extrusión especialmente preferido es una extrusora de doble husillo que gira en el mismo sentido y que mezcla intensamente.

Los rotores son "interpenetrantes" en el sentido de que un saliente en uno de los rotores interactúa en un punto determinado de la posición longitudinal y rotacional con una hendidura del otro rotor en la posición correspondiente, de modo que en general la distancia entre los rotores en cada punto entre ellos a lo largo de la cavidad se mantiene sustancialmente constante. El uso de rotores con secciones de transporte y de amasado y/o mezcla es en sí conocido y se explica con mayor detalle en el documento EP 0 426 619. En relación con las secciones de amasado o de mezcla conviene señalar que no existe una delimitación nítida entre dichas secciones en el ámbito de la tecnología de extrusión, ya que la mezcla incluye siempre una parte de amasado y el amasado siempre una parte de mezcla. Por esta razón, los términos de "amasar" y "mezclar" se utilizan en esta solicitud como sinónimos.

En el procedimiento según la invención se emplea al menos un rotor, preferiblemente varios rotores, que forman preferiblemente (i) una primera sección de segmento de transporte al lado del extremo unido al accionamiento del dispositivo de extrusión del rotor/de los rotores; (ii) una primera sección de mezcla aguas abajo de y al lado de la primera sección de segmento; (iii) una segunda sección de segmento de mezcla aguas abajo de y al lado de la primera sección de segmento de mezcla; (iv) una segunda sección de segmento de mezcla aguas debajo de y al lado de la segunda sección de segmento de transporte; (v) una tercera sección de segmento de mezcla aguas abajo de y al lado de la segunda sección de segmento de mezcla. Además, los rotores presentan preferiblemente (vi) una tercera sección de segmento de mezcla aguas abajo de y al lado de la tercera sección de segmento de transporte y (vii) una cuarta sección de segmento de transporte aguas abajo de y al lado de la tercera sección de segmento de mezcla.

El término de "aguas abajo" aquí utilizado se refiere a una ubicación a lo largo de la longitud del rotor que está más cerca del extremo de extrusión del dispositivo de extrusión que la ubicación de referencia mencionada en relación con el término "aguas abajo".

La cuarta sección de segmento de transporte se dispone generalmente junto al extremo de extrusión del dispositivo de extrusión, es decir, junto al extremo dotado de una boquilla de extrusión cuyo diseño depende de la forma del producto a producir. Para generar la presión necesaria puede ser conveniente, especialmente en sistemas de mayor tamaño, instalar una bomba de fusión entre la extrusora y la boquilla de extrusión para evitar un sobrecalentamiento del polímero.

Para una extrusora de doble husillo se prefiere que cada uno de los rotores tenga una longitud L del orden de 32 a 60 veces, preferiblemente de 36 a 52 veces su diámetro D. Para un procedimiento que utiliza una extrusora de doble husillo se prefiere además que una primera porción de plastificante se añada en una proporción L/D del orden de 1 a 8 y una segunda porción de plastificante en una proporción L/D de aproximadamente 10 a 20. La relación L/D es una medida para la posición, referida a la longitud total del rotor en el que se va a llevar a cabo la adición.

Los procedimientos según la invención no se limitan al uso de extrusoras de doble husillo. Los procedimientos también se pueden ejecutar con otros dispositivos de extrusión, por ejemplo con una extrusora de rodillos planetarios, una extrusora de anillo, una extrusora de varios árboles o con una amasadora Buss. Al utilizar estos dispositivos de extrusión, la geometría debe adaptarse debidamente a la adición, en especial a la del plastificante.

Para el procedimiento según la invención conforme a la primera alternativa descrita resulta conveniente, como ya se ha explicado antes, que se incorpore al cloruro de polivinilo un porcentaje lo más elevado posible de plastificante antes de añadir a la mezcla un componente sólido, como por ejemplo un producto de relleno. Se prefiere especialmente que el componente sólido, preferiblemente todos los componentes sólidos, sólo se añadan al cloruro de polivinilo mezclado con el plastificante en un momento en el que ya se ha mezclado al menos un 90% en peso, preferiblemente al menos un 95% en peso y en particular al menos un 99% en peso de plastificante con el cloruro de polivinilo. Se prefiere además que se añada al cloruro de polivinilo en el paso (V) al menos el 80% en peso, preferiblemente al menos el 95% en peso y, en particular, al menos el 99% en peso de la cantidad total de los componentes sólidos, es decir, de los productos de relleno minerales, pigmentos y colorantes a incluir en su caso en la composición. Se prefiere especialmente que todos los componentes sólidos se mezclen con el PVC sólo después de que el plastificante se haya incorporado por completo al cloruro de polivinilo. Lo mismo se aplica al paso (IV) según la segunda alternativa descrita.

Para los procedimientos según la invención se prefiere igualmente que la temperatura del plastificante para la mezcla con el cloruro de polivinilo se ajuste a al menos 30°C por debajo de la temperatura de transición vítrea (T_g) del cloruro de polivinilo (es decir, $T \geq (T_g - 30^\circ\text{C})$), preferiblemente al menos 15°C por debajo de la T_g del cloruro de polivinilo y con especial preferencia a la T_g o por encima de la T_g del cloruro de polivinilo. Como T_g de cloruro de polivinilo se debe fijar convenientemente un valor de 80 °C, lo que corresponde a la temperatura de transición vítrea del cloruro de polivinilo puro. La causa debe verse en el hecho de que el plastificante es absorbido especialmente bien por el cloruro de polivinilo en la gama a partir o por encima de la temperatura de transición vítrea, y que el cloruro de polivinilo se ablanda suficientemente en la gama de su temperatura de transición, de modo que se pueda mezclar perfectamente con el plastificante. Sin embargo, los medios con los que se alcanza esta temperatura no son decisivos para la invención. Así, la temperatura se puede alcanzar, por ejemplo, mediante calentamiento del plastificante antes de la aportación, con ayuda de intercambiadores de calor. También es posible precalentar el PVC utilizando intercambiadores de calor de materiales a granel.

En relación con la presente invención se ha podido comprobar que resulta conveniente proporcionar la cantidad de energía introducida por el dispositivo de extrusión tanto en forma de energía mecánica (a través del husillo) como en forma de energía térmica, preferible a través de elementos de calefacción. En este caso, el PVC se puede dosificar a temperatura ambiente, mientras que el plastificante se precalienta preferiblemente, pero no obligatoriamente, a una temperatura superior a la temperatura de transición vítrea.

Si el dispositivo de extrusión tiene elementos calefactores, es preferible que éstos se ajusten a una temperatura de al menos 130°C, preferiblemente al menos 140°C. Por otra parte, la temperatura de los elementos calefactores no debe ser demasiado alta para que la gelificación del producto no supere el 100%, lo que tendría un efecto negativo en la soldabilidad del producto. Por lo tanto, la temperatura de los elementos calefactores preferiblemente no asciende a más de 200°C, en especial no asciende a más de 195°C.

Por otro lado, en el marco de la presente invención se prefiere que la temperatura para la mezcla de cloruro del polivinilo y del plastificante no supere en mucho la temperatura de transición vítrea del cloruro de polivinilo, para que no se produzca una gelificación prematura del cloruro de polivinilo. Así se prefiere que durante la mezcla del plastificante con el cloruro de polivinilo para la incorporación de la primera porción de plastificante, la temperatura no esté en más de 50 °C por encima de la temperatura de transición vítrea del cloruro de polivinilo, preferiblemente en más de 40°C, y con especial preferencia en más de 35°C por encima de la T_g cloruro de polivinilo. También es posible la adición de plastificante a temperaturas por debajo de la T_g del PVC.

Como ya se ha explicado antes, para los procedimientos según la invención resulta muy ventajoso que el plastificante se añada está añadido al cloruro de polivinilo en al menos dos porciones. El motivo es que se ha podido comprobar que en caso de de adición de cantidades demasiado grandes de plastificantes no es posible una mezcla razonable del plastificante con el cloruro de polivinilo, puesto que el cloruro de polivinilo no puede absorber el plastificante con la suficiente rapidez. En relación con el paso (III), en el que se describe la mezcla del plastificante con el cloruro de polivinilo, se prefiere por lo tanto que las distintas porciones de plastificante para la aportación al cloruro de polivinilo mezclado con el aditivo estabilizador correspondan aproximadamente al 30 a 70 % en peso, preferiblemente al 40 a 60 % en peso, referido al peso total del plastificante. En relación con la presente invención se considera especialmente ventajoso que la proporción de plastificante añadida en primer lugar sea aproximadamente del 55 ± 3 % por peso, y que la proporción de plastificante añadida posteriormente sea aproximadamente del 45 ± 3 % por peso de la cantidad de plastificante. Por otro lado, también puede ser útil aumentar la proporción de plastificante añadido en primer lugar, de modo que corresponda aproximadamente a más de un 60% en peso hasta

un 80% en peso y preferiblemente a aproximadamente un 64 a 76% en peso, referido al peso total del plastificante. En este caso, la segunda porción de plastificante corresponde al 100% en peso de la parte que falta.

Independientemente de las indicaciones que anteceden se considera ventajoso que la proporción del plastificante, referida a la composición total, que se añade como primera porción de plastificante, sea del orden del 10 al 30% en peso, en especial del 15 al 25% en peso y preferiblemente del 18 al 21% en peso. Alternativamente, también puede ser conveniente que la proporción de plastificante añadida como primera porción de plastificante, referida a la composición total, sea superior al 20% en peso, pero sin superar el 27 % en peso. En el marco de esta puesta en práctica del procedimiento se prefiere que la proporción del plastificante, referida a la composición total, se añada como primera porción de plasticizer y sea del orden del 20,1% al 26% en peso y preferiblemente del orden del 21% al 25% en peso. En los experimentos llevados a cabo se ha comprobado que se puede influir positivamente en las propiedades mecánicas, en particular en la resistencia a la tracción y en el alargamiento de rotura, así como la estabilidad térmica residual, mediante el correspondiente control del procedimiento.

Para la zona de mezcla y/o amasado, por la que pasa la composición del PVC después de la primera adición de plastificante, resulta además conveniente que se diseñe de manera que el plastificante se mezcle con el cloruro de polivinilo de modo que se produzca una mezcla homogénea antes de añadir una segunda porción de plastificante.

Respecto al componente sólido, especialmente al producto de relleno, ya se ha dicho anteriormente que conviene que un parte lo mayor posible del componente sólido, en especial del material de relleno, no se añada al cloruro de polivinilo antes de que el plastificante haya sido absorbido prácticamente por completo por el cloruro de polivinilo. En este contexto se prefiere especialmente que el componente sólido, sobre todo el producto de relleno, sólo se añada al cloruro de polivinilo después de que el plastificante haya sido absorbido fundamentalmente por completo, es decir, en al menos un 90% en peso, preferentemente en al menos un 95% en peso, y con especial preferencia en al menos un 99% en peso, por el cloruro de polivinilo. Los pesos indicados anteriormente se refieren al peso de la fase del plastificante y de la fase separada del PVC contenido eventualmente en el plastificante.

Para producir una gelificación o un grado de gelificación del orden del 60 al 100% conviene que, al final del procedimiento antes descrito, el cloruro de polivinilo se caliente, antes de la extrusión a través de la boquilla de extrusión, a una temperatura de producto de al menos unos 150°C a un máximo de unos 195°C, preferiblemente de 155 a 190°C, y con especial preferencia de 160 a 185°C. En esta gama de temperaturas se alcanza, en dependencia del tiempo que la composición de PVC esté expuesta a esta temperatura, el grado de gelificación deseado. Sin embargo, en lo que se refiere a estas temperaturas, es preferible que la composición sólo se exponga a estas temperaturas después de que el plastificante haya sido absorbido fundamentalmente por completo por el cloruro de polivinilo, es decir, en al menos un 95 % en peso referido a la cantidad total de plastificante. El experto puede deducir de lo que antecede que el grado de gelificación depende del producto, de la temperatura y del tiempo, por lo que está en condiciones de ajustar el control de temperatura en el dispositivo de extrusión al grado de gelificación deseado.

En una forma de realización especialmente preferida, el procedimiento según la invención se lleva a cabo en una extrusora de tornillo doble husillo que gira en el mismo sentido, con una longitud L de aproximadamente 44 veces su diámetro D, ejecutándose el procedimiento como sigue:

- i) aportación del S-PVC y del aditivo estabilizador a una zona de mezcla en una relación L/D de 0 a 4;
- ii) adición de plastificante líquido a una temperatura de entre 20 y 120°C, preferiblemente de entre 60 a 110°C, en una relación L/D de 4 a 8;
- iii) mezcla y amasado del PVC con el plastificante en una relación L/D de 6 a 16;
- iv) adición de plastificante líquido a una temperatura del plastificante de entre 20 y 160 °C, preferiblemente de entre 60 y 140 °C, en una relación L/D de 14 a 20.
- v) mezcla y amasado del PVC con el plastificante en una relación L/D de 16 a 24;
- vi) adición de componentes sólidos, en especial productos de relleno y pigmentos, preferiblemente a través de una alimentación lateral, en una relación L/D de 20 a 28;
- vii) dispersión de los componentes sólidos y posterior calentamiento de la mezcla de plastificante de PVC en una relación L/D de 24 a 34;
- viii) desgasificación de la mezcla al vacío para formar un producto sin burbujas en una relación L/D de 32 a 36;
- ix) generación de presión para una extrusión de la composición tratada en una relación L/D de 36 a 44.

En máquinas de tratamiento de mayor tamaño puede resultar ventajoso emplear de una bomba de fusión.

Una aplicación preferida del procedimiento según la invención consiste en la producción continua de láminas y/o perfiles, en particular de bandas de lámina. Además del empleo de PVC no compuesto y de la introducción de los componentes de la composición final del PVC en la cavidad, tal y como se ha explicado, una producción de láminas como ésta puede tomar como modelo los procedimientos de producción de láminas ya estabecidos y utilizar, por ejemplo, una boquilla ranurada para la extrusión de bandas sinfín.

Una instalación para la producción continua de placas por extrusión de una composición de PVC sin el uso o la producción de material de PVC compuesto según la invención, como se muestra arriba, comprende una extrusora co-rotatoria antes descrita, un accionamiento para el rotor, y una boquilla ranurada detrás del extremo de extrusión de la cavidad para fabricación de bandas continuas a partir de la composición extruída. Por regla general, una instalación de estas características comprende también depósitos apropiados y medios para la aportación continua de cantidades medidas de componentes (A) y (B) a la primera entrada sin una premezcla significativa, y para la aportación de cantidades dosificadas de los componentes (C) y (D) a la segunda y cualquier otra entrada.

A continuación, la presente invención se explica más detalladamente a la vista de algunos ejemplos, que de ninguna manera pretenden limitar el alcance de protección de la solicitud.

Ejemplos comparativos 1 a 5: procedimientos de Dry-Blend y extrusión según el estado de la técnica.

Generalmente, el PVC no se puede procesar sin plastificantes, sin que se produzca una degradación térmica del PVC y, por lo tanto, sin que se genere ácido clorhídrico. En un primer paso según el procedimiento para la fabricación de „Dry Blends“ según el estado de la técnica, el PVC, los plastificantes, los aditivos y los productos de relleno se introducen en un dispositivo de mezcla simple y de alta velocidad, que calienta la mezcla por fricción. La composición consiste en un 56% de una premezcla de S-PVC y aditivos estabilizantes, un 35% de plastificante y un 9% de productos de relleno y pigmentos. Con la ayuda del dispositivo mezclador, la mezcla se calienta a una temperatura de 110 a 120°C y se trata en el mezclador hasta que se forme un polvo seco que fluya libremente. Dentro de este paso se produce la migración del plastificante, que migra hacia el grano de PVC. Es importante que la migración del plastificante se complete íntegramente. Una migración incompleta impide en el tratamiento la obtención de buenos valores mecánicos. El aporte específico de energía (SEI) necesario varía entre 0,05 y 0,10 kWh/kg para las Dry Blends descritas.

Después de este tratamiento, la Dry Blend obtenida se transfiere a un dispositivo de refrigeración y se enfría a una temperatura inferior a 40 °C.

La Dry Blend resultante se aporta a continuación a un dispositivo de extrusión y se calienta por fricción o convección hasta obtener una masa fundida homogénea y procesable. Este es generalmente el caso a temperaturas de entre 160 y 195°C. A continuación, la masa fundida se desgasifica y se extrae. Para ello se han utilizado dispositivos de extrusión comunes, como una extrusora monohusillo (ejemplo comparativo 1), una extrusora de doble husillo contrarrotante (ejemplo comparativo 2), una extrusora de doble husillo co-rotante (ejemplo comparativo 3), una amasadora Buss (ejemplo comparativo 4) y una extrusora de rodillos planetarios (ejemplo comparativo 5). En este paso del procedimiento se necesita un SEI de aproximadamente 0,1 a 0,25 kWh/kg. Por lo tanto, para la producción de las Dry Blends se necesitan en conjunto los valores de SEI de 0,15 a 0,30 kWh/kg. Los resultados de los ensayos realizados figuran en la tabla 1.

Las resistencias a la tracción y los alargamientos de rotura de la tabla 1 y de los siguientes ejemplos se han determinado según DIN EN 12311-2; procedimiento B. El grado de gelificación se ha determinado con ayuda de un DSC 821e (Mettler-Toledo) según el método de Potente H. *Determination of the Degree of Gelification of PVC with DSC*, Kunststoff-German Plastics, 1987, 77 (4), pág 401- 404. A estos efectos se calentaron por medición 10 mg de material con una tasa de calentamiento de 20°C/min de 25 a 220°C con. La proporción del endotérmico de fusión que se produce a temperaturas más bajas con respecto a la suma de los dos endotérmicos de fusión se indica en porcentaje como "grado de gelificación".

Tabla 1

Ejemplo de comparación	Dispositivo de tratamiento	SEI total	Propiedades mecánicas		Grado de gelificación [%]
			Resistencia a la tracción [N/mm ²]	Alargamiento de rotura [%]	
1	Extrusora monohusillo	0,26	19	350	85
2	Extrusora de doble husillo contrarrotante	0,15	20	350	85
3	Extrusora de doble husillo co-rotante	0,16	19	350	90
4	Amasadora Buss	0,15	19	350	90
5	Extrusora de rodillos planetarios	0,14	20	350	85

De la Tabla 1 se puede deducir que con los procedimientos disponibles se pueden producir productos de PVC blando con propiedades adecuadas. Sin embargo, como consecuencia de la etapa intermedia en la producción de una Dry Blend se necesita un aporte de energía total (SEI) de al menos 0,14 kWh/kg.

Ejemplos 1 a 22:

En los ejemplos según la invención, los componentes se añadieron continuamente y durante toda la ejecución del experimento en las proporciones correspondientes. Sin embargo, para simplificar los ensayos, el PVC y los aditivos estabilizantes se mezclaron previamente en frío. La aportación separada de los aditivos se puede llevar a cabo fácilmente mediante el ajuste del dispositivo de extrusión.

- 5 Además de los parámetros mecánicos determinados en los ejemplos comparativos, también se determinó la estabilidad térmica residual de los productos de PVC fabricados por el procedimiento según la invención. Para ello se recurrió a la norma DIN 53 381-1, realizándose las mediciones a 180 °C.

Ejemplo 1:

- 10 La sección de aportación se enfrió con agua para evitar que se atasque. Todas las temperaturas de los cilindros se ajustaron a una temperatura de 140°C. La velocidad del tornillo sinfín se ajustó a 160 revoluciones por minuto. El rendimiento era de 15 kg/h. Como extrusora se ha utilizado una extrusora de doble husillo corrotante de Berstorff ZE25A UT con una relación L/D de 44.

- 15 En la sección de aportación de la extrusora se aportó el 100% del PVC mezclado con el aditivo estabilizante. Después se añadió un 58% en peso del plastificante de ftalato a una temperatura de 80°C en una relación L/D de 6 "aguas abajo" de la zona de aportación del PVC. Acto seguido se procedió a agitar, amasar y calentar la mezcla. A continuación se añadió un 42% en peso del plastificante de ftalato en una proporción L/D de 16 aguas abajo de la sección de aportación. Acto seguido se procedió a agitar, amasar y calentar la mezcla de plastificante.

- 20 Aguas abajo se aportaron a la mezcla de PVC y plastificante los productos de relleno y pigmentos en una relación L/D de 24. Los productos de relleno y pigmentos se incorporaron al PVC mediante mezclado y amasado. La mezcla terminada se desgasificó aplicando un vacío de 100 mbar de presión absoluta con una relación L/D de 36 aguas abajo de la sección de aportación. Las últimas secciones de la extrusora están diseñadas para la generación de presión para la boquilla de extrusión plana. La muestra así producida presentaba un SEI de sólo 0,057 kWh/kg, un alargamiento de rotura del 320% y una resistencia a la tracción de 15,5 N/mm². La muestra obtenida era soldable.

Ejemplo 2

- 25 La realización del ejemplo 2 se llevó a cabo de forma análoga a la del ejemplo 1, con la diferencia de que la velocidad del tornillo sinfín de la extrusora se ajustó a 100 r.p.m.. El producto así producido presentaba un SEI de 0,05 kWh/kg, un alargamiento de rotura del 350% y una resistencia a la tracción de 20 N/mm².

Ejemplo 3

- 30 La realización del ejemplo 3 se llevó a cabo de forma análoga a la del ejemplo 1, con la diferencia de que la velocidad de rotación del tornillo sinfín de la extrusora se ajustó a 330 r.p.m.. El producto obtenido presentaba un SEI de sólo 0,092 kWh/kg, un alargamiento de rotura del 350% y una resistencia a la tracción de 19 N/mm².

Ejemplo 4

- 35 La realización del ejemplo 4 se llevó a cabo de forma análoga a la del ejemplo 1, con las diferencias de que la velocidad del tornillo sinfín se ajustó a 320 r.p.m. y que el rendimiento se incrementó a 30 kg/h. El producto fabricado de forma correspondiente presentaba un SEI de 0,06 kWh/kg, un alargamiento de rotura del 370% y una resistencia a la tracción de 16,5 N/mm².

Ejemplo 5

- 40 La realización del ejemplo 5 se llevó a cabo de forma análoga a la del ejemplo 1, con las diferencias de que la velocidad del tornillo sinfín se ajustó a 310 r.p.m., que el rendimiento se incrementó a 30 kg/h y que no se añadió ningún producto de relleno. El producto así fabricado de forma correspondiente presentaba un SEI de sólo 0,082 kWh/kg, un alargamiento de rotura del 350% y una resistencia a la tracción de 20 N/mm².

Ejemplos 6 y 7

- 45 La realización del ejemplo 6 se llevó a cabo de forma análoga a la del ejemplo 1, con las diferencias de que la velocidad del tornillo sinfín se ajustó a 210 r.p.m., el rendimiento se ajustó a 18 kg/h y se añadieron productos de relleno y pigmentos con una relación L/D de 1. El producto obtenido con ayuda de este procedimiento. El producto fabricado de forma correspondiente presentaba un SEI de 0,060 kWh/kg, un alargamiento de rotura del 338% y una resistencia a la tracción de 15,1 N/mm². El producto obtenido era soldable.

- 50 La realización del ejemplo 7 se llevó a cabo de forma análoga a la del ejemplo 6, con la diferencia de que los productos de relleno y los pigmentos sólo se añadieron con una relación L/D de 20. El producto fabricado por este procedimiento presentaba un SEI de 0,060 kWh/kg, un alargamiento de rotura del 350% y una resistencia a la tracción de 19 N/mm². El producto también era soldable.

- 55 Una diferencia importante entre los productos de los ejemplos 6 y 7 consiste en la estabilidad térmica residual, que se reduce de 110 min a 94 min. Un procedimiento en el que los productos de relleno se dispersan en el PVC antes del plastificante da como resultado una temperatura final más alta en comparación con un procedimiento en el que los productos de relleno se añaden en un momento posterior. Las propiedades mecánicas del ejemplo 6 también son menos favorables que las del ejemplo 7.

Ejemplos 8 a 11

Los ejemplos 8 a 11 se variaron modificando la temperatura de aportación del plastificante en una gama de temperaturas de 20 a 125°C. Todos los demás parámetros corresponden a los del ejemplo 7. Todos los productos producidos presentaban un SEI del orden de 0,06 a 0,065 kWh/kg, un alargamiento de rotura del 350%, aproximadamente, y una resistencia a la tracción de alrededor de 19 N/mm². Las muestras producidas eran respectivamente soldables. El aumento de la temperatura del plastificante llevó a una reducción de la potencia requerida del motor de la extrusora y, en consecuencia, a una reducción del SEI a causa del motor de la extrusora.

Ejemplo 12

El ejemplo 12 se llevó a cabo con parámetros de proceso correspondientes al ejemplo 7. Sin embargo, la cantidad de productos de relleno y pigmentos se redujo en comparación con el ejemplo 7 de aproximadamente un 18% en peso a aproximadamente un 9% en peso, y en lugar del S-PVC se utilizó un E-PVC. Sin embargo, el ejemplo 12, con un SEI de 0,067 kWh/kg, no proporcionó ningún producto con propiedades utilizables en términos de alargamiento de rotura y resistencia a la tracción. Se supone que esto se debe a la estructura muy fina del E-PVC (tamaño de partícula de aproximadamente 1 µm). El ejemplo 12 se presenta como ejemplo comparativo.

Ejemplos 13 a 15

Estos ejemplos también se llevaron a cabo de forma análoga a la del ejemplo 7, pero en contraste con el ejemplo 7 no se añadieron productos de relleno ni pigmentos y se cambió la proporción de la adición de plastificante de ftalato en la primera porción para la adición del plastificante en la segunda posición. La relación entre la primera porción de plastificante y la segunda porción de plastificante fue en el ejemplo 13 de 31:69, en ejemplo 14 de 64:36 y en el ejemplo 15 de 75:25. El ejemplo 15 se presenta como ejemplo comparativo.

Los productos fabricados de acuerdo con este procedimiento presentaban un SEI de 0,135 kWh/kg, un alargamiento de rotura del orden de 320 a 380% así como una resistencia a la tracción del orden de 20 a 22 N/mm². Los productos fabricados eran respectivamente soldables. Se comprobó que, mediante la adición de una dosis mayor de plastificante con una relación L/D de 6, el material producido está mejor protegido contra el sobrecalentamiento en la primera sección de mezcla. Esto influye positivamente en la duración del producto terminado. Al añadir una cantidad de plastificante mayor con una relación L/D de 6, las propiedades mecánicas empeoraron en el ejemplo 15. Se comprobó que la mejor proporción para la adición de plastificante es la de un 58% en peso y de un 42% en peso con una relación L/D de 6 y 16, respectivamente.

Ejemplos 16 a 18

Estos ejemplos se realizaron de forma análoga a la del ejemplo 1, pero la temperatura del cilindro se ajustó a 120 °C (ejemplo 16), 140 °C (ejemplo 17) y 160 °C (ejemplo 18), el plastificante se precalentó a 80 °C y la velocidad del tornillo sinfín se ajustó a 180 r.p.m.. El cambio de temperatura en los cilindros tiene un efecto directo sobre la temperatura del PVC al final del proceso de extrusión. Los productos fabricados presentaron propiedades mecánicas utilizables cuando se alcanzaba una temperatura del producto (T(max)) de más de 160°C (ejemplo 18). En cambio, las temperaturas por debajo de este valor proporcionaron propiedades mecánicas claramente menos favorables (ejemplos 16 y 17). Los ejemplos 16 y 17 se presentan como ejemplos comparativos.

Ejemplos 19 a 22

En estos ejemplos se analizó la influencia de la velocidad del tornillo sinfín en los productos obtenidos. Los parámetros de proceso de estos ensayos corresponden a los de los ejemplos 8 a 11, con la diferencia de que la temperatura de los plastificantes era de 80 °C y la velocidad del tornillo sinfín variaba entre 210 y 420 r.p.m.. El cambio en la velocidad del tornillo tiene un efecto directo sobre la temperatura del PVC al final del proceso de extrusión y sobre el SEI. Los productos que alcanzaron una temperatura de fusión (T(max)) de 160°C consiguieron propiedades mecánicas utilizables. Sin embargo, al rebasar una temperatura de fusión de 195°C, la soldabilidad de los productos empeora. El ejemplo 19 se presenta como ejemplo comparativo.

Las composiciones, los parámetros y los resultados del análisis de los ejemplos antes descritos se representan en la siguiente tabla 2.

ES 2 678 045 T3

Tabla 2

Eje m- plo	PVC [kg]	Plast. 1 [kgh]	Plast. 2 [kgh]	Temp. Plast. [° C]	Prod. rell. y pigm.	Veloc. Torn. sinf. [rpm]	Cons. energ. [kW]	T(max) [° C]	SEI [kWh/ kg]	Propiedades mecánicas		Grado gelifi- cación [%]	Estab. tér- m. resid. [min]
										Res. tracc. [N/mm ²]	Alarg. rotura [%]		
1	8,47	3,00	2,21	80	1,32	160	1,1	184	0,057	15,5	320	90	110
2	8,47	3,00	2,21	80	1,32	100	0,9	180	0,050	20	350	85	110
3	8,47	3,00	2,21	80	1,32	330	1,9	191	0,092	19	350	90	110
4	16,94	6,00	4,40	80	2,63	320	2,3	189	0,060	16,5	370	95	110
5	10,63	4,14	3,23	80	0,00	310	2,2	184	0,082	20	350	85	110
6	8,92	3,60	2,70	80	3,27 @1 L/D	210	1,4	174	0,060	15,1	338	85	94
7	8,92	3,60	2,70	80	3,27 @20 L/D	210	1,4	173	0,060	19,0	350	95	110
8	10,17	3,60	2,70	20	1,58	210	1,5	176	0,065	19,0	352	95	110
9	10,17	3,60	2,70	50	1,58	210	1,5	177	0,065	19,0	350	95	110
10	10,17	3,60	2,70	100	1,58	210	1,4	178	0,060	19,0	350	95	110
11	10,17	3,60	2,70	125	1,58	210	1,4	180	0,060	18,7	348	95	110
12	10,17	3,60	2,70	80	1,58	210	1,2	180	0,067	n.i.	n.i.	n.i.	62
13	11,60	2,00	4,40	80	0,00	210	2,80	196	0,135	21	345	95	100
14	11,60	4,10	2,30	80	0,00	210	2,80	196	0,135	22	380	95	110
15	11,60	4,80	1,60	80	0,00	210	2,75	195	0,135	20	320	95	140
16	8,47	3,0	2,21	80	1,32	180	1,4	138	0,075	5,3	58	37	125
17	8,47	3,0	2,21	80	1,32	180	1,4	154	0,075	8,5	113	58	105
18	8,47	3,0	2,21	80	1,32	180	1,3	174	0,068	16,1	328	88	138
19	10,17	3,6	2,7	80	1,58	210	1,7	156	0,076	9,2	132	68	105
20	10,17	3,6	2,7	80	1,58	280	1,9	164	0,081	14,5	328	76	145
21	10,17	3,6	2,7	80	1,58	350	2,4	175	0,103	17,6	365	95	145
22	10,17	3,6	2,7	80	1,58	420	2,8	182	0,119	15,5	368	100	145

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para la extrusión de una composición de polímero homogénea que presenta un grado de gelificación del 60 al 100%, un alargamiento de rotura de al menos un 200% y una resistencia a la tracción de al menos 10 N/mm², a partir de un cloruro de polivinilo no compuesto, caracterizado por que dentro del procedimiento se aporta una cantidad de energía indicada por el aporte de energía específico (SEI) de 0.03 a 0.20 kWh/kg, especialmente de 0.04 a 0.16 kWh/kg a la composición de polímero, estando la composición de polímero formada polimérica formada
- 5 (A) en un 30 % al 80 % en peso por cloruro de polivinilo preparado mediante polimerización en suspensión,
 10 (B) en un 0,5 - 5% en peso por un aditivo estabilizador,
 (C) en un 0 - 40% en peso por un componente sólido y
 (D) en un 5 - 40% en peso por un plastificante para el cloruro de polivinilo, que a temperatura ambiente es líquido, refiriéndose los datos, expresados en % en peso, respectivamente al peso total de la composición del polímero, aportándose con un dispositivo de extrusión con al menos un rotor, que presenta, como mínimo, tres zonas de amasado y/o de mezcla y que es capaz tanto de transportar como de mezclar la mezcla, a la que se aporta el policloruro de vinilo (A) no mezclada, y comprendiendo el procedimiento los pasos de
- 15 (II) aportación del cloruro de polivinilo (A) y del aditivo estabilizante (B) al dispositivo de extrusión a través de una primera entrada situada cerca de la unidad motriz y adyacente a una primera sección del segmento de transporte de al menos un rotor;
 20 (III) aportación del plastificante al cloruro de polivinilo mezclado con el aditivo estabilizante a través de al menos dos entradas separadas entre sí, añadiéndose el plastificante al cloruro de polivinilo en al menos dos porciones del 30-70% en peso, referido al peso total del plastificante, y previéndose entre la adición de las distintas porciones una zona de amasado y/o de mezcla;
 25 (IV) tratamiento de la mezcla de plastificante/cloruro de polivinilo a una temperatura igual o superior a la temperatura de transición vítrea del cloruro de polivinilo, no rebasando la temperatura de la mezcla los 150°C hasta que el plastificante se haya incorporado por completo al cloruro de polivinilo;
 (V) en su caso, aportación del componente sólido al cloruro de polivinilo mezclado con el plastificante en una sección en la que se haya incorporado al menos el 80% en peso de la cantidad total del plastificante al cloruro de polivinilo;
 30 (VI) en su caso, desgasificación y extrusión de la mezcla a través de la boquilla de extrusión.
2. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por que en el caso del cloruro de polivinilo no compuesto se trata de cloruro de polivinilo producido por polimerización en suspensión.
3. Procedimiento según la reivindicación 1 ó 2, caracterizado por que el dispositivo de extrusión empleado para la extrusión comprende un par de rotores alargados esencialmente isomorfos que caben en la cavidad y que se disponen uno al lado del otro para un movimiento interpenetrante.
- 35 4. Procedimiento según la reivindicación 3, caracterizado por que cada uno de los rotores presenta una longitud L del orden de 32 – 60 veces su diámetro D.
- 40 5. Procedimiento según la reivindicación 3 ó 4, caracterizado por que al cloruro de polivinilo se añaden una primera porción de plastificante con una relación L/D del orden de 1 a 8 y una segunda porción de plastificante con una relación L/D de 10 a 20.
- 45 6. Procedimiento según la reivindicación 1 ó 2, caracterizado por que como dispositivo de extrusión se emplea una extrusora de cilindros planetarios, una extrusora de anillo, una extrusora de varios árboles o una amasadora Buss.
7. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 6, caracterizado por que el componente sólido se añade al cloruro de polivinilo mezclado con el plastificante en una fase en la que el cloruro de polivinilo haya absorbido al menos el 95% en peso, preferiblemente al menos el 99% en peso del plastificante.
- 50 8. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 7, caracterizado por que en el paso (V) se añade al cloruro de polivinilo al menos un 80% en peso, preferiblemente al menos un 95% en peso y con especial preferencia al menos un 99% en peso de la cantidad total del componente sólido.
- 55 9. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 8, caracterizado por que la mezcla de plastificante y PVC se ajusta a una temperatura de al menos 30 °C por debajo de la temperatura de transición vítrea (T_g) del cloruro de polivinilo, preferiblemente de 15 °C por debajo de la T_g del PVC y con especial preferencia por encima de la T_g del cloruro de polivinilo.
- 60 10. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 9, caracterizado por que las distintas porciones para la aportación del plastificante al cloruro de polivinilo mezclado con el aditivo estabilizante corresponden en el paso (III) a un 40 a 60% en peso del peso total del plastificante.

ES 2 678 045 T3

11. Procedimiento según la reivindicación 10, caracterizado por que el plastificante se añade al cloruro de polivinilo en dos porciones, siendo la porción aportada en primer lugar del $55 \pm 3\%$ en peso y la porción aportada a continuación del $45 \pm 3\%$ en peso de la cantidad total del plastificante.
- 5 12. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 11, caracterizado por que el contenido de componente sólido en la composición de polímero es del 0,01 al 35% en peso, preferiblemente del 0,3 al 30% en peso.
- 10 13. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 12, caracterizado por que el componente sólido sólo se incorpora al cloruro de polivinilo después de que el cloruro de polivinilo haya absorbido prácticamente por completo el plastificante.
- 15 14. Procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que la cantidad de energía aportada por el dispositivo de extrusión se puede aportar tanto en forma de energía mecánica como en forma de energía térmica, especialmente mediante elementos de calefacción, y por que en el extremo del dispositivo de extrusión se alcanza una temperatura de producto de al menos $150\text{ }^{\circ}\text{C}$ hasta un máximo de $195\text{ }^{\circ}\text{C}$, preferiblemente de $155\text{ }^{\circ}\text{C}$ a $190\text{ }^{\circ}\text{C}$, y con especial preferencia de 160 a $185\text{ }^{\circ}\text{C}$.
- 20 15. Procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que la composición de polímero homogénea presenta una estabilidad térmica residual, determinada según DIN 53 381-1 a $180\text{ }^{\circ}\text{C}$, de al menos 60 minutos, preferiblemente de al menos 90 minutos y con especial preferencia de al menos 100 minutos.