



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



⑪ Número de publicación: **2 249 969**

⑫ Número de solicitud: 200400179

⑬ Int. Cl.:  
**C08L 27/06** (2006.01)  
**C08L 33/08** (2006.01)

⑭

PATENTE DE INVENCION

B1

⑮ Fecha de presentación: **28.01.2004**

⑯ Fecha de publicación de la solicitud: **01.04.2006**

Fecha de la concesión: **15.03.2007**

⑰ Fecha de anuncio de la concesión: **01.05.2007**

⑱ Fecha de publicación del folleto de la patente:  
**01.05.2007**

⑲ Titular/es: **AISCONDEL, S.A.**  
**Paseo de Recoletos, 2**  
**28004 Madrid, ES**  
**Universidad del País Vasco**

⑳ Inventor/es: **Villanueva Díez, Sara;**  
**Obeso Cáceres, Rafael Mario;**  
**Pascual Fernández, María Belen;**  
**Zarraga Rodríguez, María Aránzazu de;**  
**Muñoz Bergareche, María Eugenia y**  
**Santamaría Ibarburu, Pedro Antonio**

㉑ Agente: **Dávila Baz, Ángel**

㉒ Título: **Mezclas basadas en PVC con mayor temperatura de reblandecimiento Vicat y procesabilidad mejorada.**

㉓ Resumen:

Mezclas basadas en PVC con mayor temperatura de reblandecimiento Vicat y procesabilidad mejorada, que comprenden entre 10 y 95% en peso de resina en base PVC, entre 2.5 y 87.5% en peso de un compuesto capaz de producir un aumento de la TVICAT del PVC al mezclarlo con el mismo, y entre 2.5 y 70% en peso de un tercer componente, que modifica las propiedades mecánicas y/o viscosidad.

ES 2 249 969 B1

Aviso: Se puede realizar consulta prevista por el art. 37.3.8 LP.

## DESCRIPCIÓN

Mezclas basadas en PVC con mayor temperatura de reblandecimiento Vicat y procesabilidad mejorada.

5 **Campo de la invención**

La invención se relaciona con mezclas poliméricas basadas en policloruro de vinilo (PVC) que presentan una buena estabilidad dimensional a elevadas temperaturas, al tiempo que se mejora la procesabilidad, manteniendo valores de ductilidad y resistencia al impacto semejantes a los presentados por la resina de PVC sin mezclar.

10 **Antecedentes de la invención**

El policloruro de vinilo constituye un material polimérico de amplio uso comercial, dado que ocupa el segundo lugar dentro de los materiales poliméricos más utilizados, y el primero en construcción y equipamiento de interiores, aplicaciones en las que llega a alcanzar el 50% del total de los polímeros empleados en las mismas. Su uso está muy extendido, utilizándose mayoritariamente (65%) en aplicaciones de larga duración como tubos, ventanas, cables, persianas, etc. También se utiliza en aplicaciones de media y corta duración, como electrodomésticos, juguetes, mangueras, botellas, film para embalaje, etc..., lo cual supone del orden de un 35% del consumo total de PVC.

A pesar de su elevada cuota de mercado, ya desde sus orígenes se constató que la resina de PVC presentaba serias limitaciones debido a la dificultad de procesado y elevada degradabilidad térmica. Con objeto de subsanar dichas malas propiedades se detectó la necesidad de incorporar a su formulación una serie de aditivos de distintos tipos, como estabilizantes térmicos, plastificantes, lubricantes, modificadores de impacto, retardadores a la llama, cargas y pigmentos, entre otros. La adición de dichos aditivos, en cantidades variables, ha convertido al PVC en un material muy versátil, ya que la gran diversidad de formulaciones posibles le permiten adaptarse a aplicaciones y exigencias de muy diversas áreas del mercado; así, en sus aplicaciones abarca un rango de requerimientos muy amplio, que va desde un material rígido de alto módulo hasta plastisoles de alta flexibilidad, pasando por toda una gama de estados intermedios cuyo comportamiento depende de los aditivos añadidos.

A pesar de lo expuesto y de su elevada cuota de mercado, el PVC presenta una seria limitación debido a su relativamente baja temperatura de servicio. Los compuestos de PVC rígidos disponibles comercialmente poseen una temperatura de distorsión térmica (HDT) del orden de 75-80°C, lo que conlleva una falta de rigidez por encima de dicha temperatura. Los efectos asociados al reblandecimiento térmico del PVC a elevadas temperaturas van, generalmente, en la línea exhibida por otros termoplásticos. Así, por ejemplo, se produce una disminución del módulo y de la tensión, mientras que la extensibilidad y la fluencia aumentan, así como también lo hacen la permeabilidad y la susceptibilidad a agentes químicos.

Muchos artículos en los que se utiliza o se podría utilizar el PVC, como accesorios eléctricos (algunos de estos accesorios, como pueden ser las regletas eléctricas, son sometidas a ensayos de resistencia a la deformación, introduciéndolas en una estufa a 100°C durante 1 hora) y de ordenador entre otros, son sometidos a elevadas temperaturas por la mera utilización del equipo en cuestión, lo que limita bastante la aplicación del PVC debido a su baja rigidez a temperaturas elevadas o moderadas. Un campo en el que el PVC tiene una gran utilización es en el sector de la construcción. Actualmente están apareciendo nuevas normativas que pueden limitar su uso, sobre todo en el sector de las tuberías. Se les está exigiendo a los compuestos de PVC rígidos destinados a este fin que, en primer lugar, lleven una estabilización distinta a la del plomo y, lo más importante, posean una temperatura vicat a 5 Kg superior a 79°C (ya que estas tuberías podrían conducir líquidos calientes).

Por lo tanto, se puede concluir que, la baja temperatura de distorsión térmica del PVC no permite su utilización en muchas áreas de demanda del mercado. Sin embargo, su bajo costo y gran versatilidad, han hecho que gran parte del esfuerzo investigador se haya centrado en la resolución de dicha limitación. Así, con objeto de solventar este problema se han publicado diversos procedimientos que básicamente responden a dos líneas de actuación. Los basados en la modificación química de la resina de PVC mediante la introducción de una estructura tridimensional en el polímero lineal (*T. Jando, K. Mori, J. Vinyl Technol. 13, 2 (1991); I. Kelnar, M. Schatz, J. Appl. Polym. Sci. 48, 669 (1993); M. Hidalgo, L. González, C. Mijangos, J. Appl. Polym. Sci. 61, 1251 (1996); B. Saethre, M. Gilbert, Polymer 37, 3379 (1996)*), y los basados en la tecnología de mezclas (*J. R. Patterson, C. S. Cinoman, D. L. Dunkelberger, Ang. Makr Chem. 171, 175 (1989); J. Gao, L. Yang, Z Li, L. Ren, J. Appl. Polym. Sci. 59, 1787 (1996); R. Flores, Pérez, P. Cassagnau, A. Michel, J. Y. Cavaillé, J. Appl. Polym. Sci. 60, 1439 (1996)*).

El primer método se basa principalmente en sustituir átomos de cloro de la cadena por grupos bifuncionales, para obtener un polímero entrecruzado de mayor HDT. Dicho procedimiento se puede llevar a cabo durante el procesado del material, mediante un procesado reactivo.

Por su parte, el segundo método, basado en la tecnología de mezclas, consiste en mezclar la resina de PVC con otro polímero de mayor HDT, y por tanto, mayor temperatura de reblandecimiento Vicat (denominado "mejorador de temperatura Vicat"), miscible o parcialmente miscible con el PVC, para dar lugar a mezclas con una HDT superior a la presentada por el PVC sin mezclar. Normalmente, la adición de dicho mejorador de T<sub>VICAT</sub> conlleva una serie de problemas, por lo que se hace necesario añadir otros componentes para solventarlos. Así, en general, se produce un empeoramiento de la resistencia al impacto y de la ductilidad por debajo de límites aceptables. También se suele

producir un empeoramiento de la procesabilidad o aumento de la viscosidad en fundido. Dada la amplia demanda del mercado del PVC se hace especialmente importante la resolución de estos problemas, con objeto de lograr aumentar la HDT del mismo sin empeorar de forma drástica otras propiedades y, así, poder utilizarlo en áreas del mercado actualmente inaccesibles.

5

Así, en bibliografía citan diversos polímeros acrílicos (*D. Hardt, H. Alberts, H. Bartl, DE 2317652 (1974); I. Shiichi, S. Lizuka, JP 05331337 (1993)*), poliésteres (*Y. Keisuke, JP 01308618 (1989)*) ó resinas modificadas con caucho (*S. Takahashi, Y. Makino, H. Kiyota, JP 02110155 (1990)*) como posibles modificadores de PVC. Sin embargo, las mezclas de más de dos componentes son predominantes. Abundan aquellas en las que algún componente es un copolímero acrílico (*A. Tamura, O. Noda, JP 08092421 (1996); O. Sodeyama, S. Nagata, JP 9234511 (1993); B. Hamann, P. Volkmann, R. Hohberg, DD 210702 (1984), O. Sodeyama, S. Nagata, JP 05202257 (1993); Y. Aoki, M. Maeda, K. Seki, JP 61143459 (1986); G. Huynh-Ba, US5502111 (1996); N Toshito, JP 60139739 (1985)*). El PVC clorado (*K Sanjo, T. Hirata, K. Michikado, T. Iwata, N. Matsumura, JP 10014072 (1998); L. M. Soby, M. H. Lehr, E. D. Dickens Jr, M. Rajagopalan, W. S. Greenlee, US 5354812 (1994)*), las poliolefinas (*B. H Lee, US 4767817 (1988); K. Wada, Y. Mishima, JP 06080835 (1994)*), el policarbonato (*S. E. Elghani, W. Fischer, M Koehler, J. Lindner, R. Prinz, US 3882192 (1975)*) y resinas reticuladas (*H. Yusa, Y. Lizuka, H. Akutsu, FR 2474516 (1981); C. F. Hammer, FR 2148496 (1973)*) también constituyen algunos de los modificadores habitualmente utilizados.

El objetivo perseguido en la mayoría de los ejemplos encontrados en bibliografía se reduce al aumento de la temperatura de reblandecimiento Vicat sin empeorar la procesabilidad; sin embargo, existen pocos ejemplos en bibliografía (*L. M Soby, M. L. Lehr, E. D. Dickens Jr, M Rajagopalan, W. S. Greenlee, US 5354812 (1994)*) en los que, además del citado punto, se haga un especial hincapié en la mejora de la procesabilidad ó reducción de la viscosidad en fundido.

### Resumen de la invención

25

El objeto de la presente invención es obtener mezclas basadas en policloruro de vinilo con una buena estabilidad dimensional a elevadas temperaturas, propiedades mecánicas, como ductilidad y resistencia al impacto, semejantes a las presentadas por los materiales de PVC, y propiedades de flujo (procesabilidad) iguales a las iniciales o mejoradas. Se ha encontrado ahora que mezclas constituidas por PVC, un mejorador de temperatura Vicat, miscible o parcialmente miscible con el PVC, y un componente o mezcla de componentes que reducen la viscosidad y/o mejoran las propiedades mecánicas, cumplen todos los requisitos anteriores.

30

### Breve descripción de las figuras

Las figuras 1 y 2 muestran las curvas de viscosidad del PVC sin mezclar (el compuesto de PVC, denominado "PVC sin mezclar", corresponde a una formulación comercializada por AISCONDEL) y de dos mezclas, una mezcla ternaria de PVC, copolímero de  $\alpha$ -metil estiren y acrilonitrilo-butadieno-estireno (AMS-ABS) y polietileno de baja densidad (LDPE), de composición en peso PVC/AMS-ABS/LDPE 100/60/10 (fig. 1), y una mezcla cuaternaria de PVC, polimetil metacrilato (PMMA), copolímero de injerto de PVC y acrilato (PVC-Acr) y polietileno de baja densidad (LDPE), de composición en peso PVC/PMMA/PVC-Acr/LDPE 100/50/15/10 (fig. 2). Más concretamente estas figuras muestran la evolución de la viscosidad ( $\eta$ ) frente al gradiente ( $\gamma$ ), que ha sido medida en un reómetro de extrusión capilar a una temperatura de  $T=170^{\circ}\text{C}$ .

40

Las tablas I y II muestran las propiedades mecánicas de las mezclas anteriormente descritas y del PVC sin mezclar. En concreto, presenta los valores de la Temperatura de reblandecimiento Vicat ( $T_{\text{VICAT}}$ ), propiedades en tracción e impacto Izod. Dichas propiedades han sido medidas siguiendo la normas UNE 53-118-78, UNE 53-023-86 y UNE 53-193-85, respectivamente.

45

### Descripción detallada de la invención

50

La presente invención se refiere a mezclas poliméricas, las cuales comprenden:

- entre 10 y 95% en peso de resina en base PVC,

- entre 2.5 y 87.5% en peso de un compuesto capaz de producir un aumento de la  $T_{\text{VICAT}}$  del PVC al mezclarlo con el mismo, y

55

- entre 2.5 y 70% en peso de un tercer componente, que modifica las propiedades mecánicas y/o viscosidad.

Estas mezclas presentan una buena estabilidad dimensional a elevadas temperaturas y procesabilidad similar o mejorada respecto a la del PVC.

60

El PVC utilizable en esta invención puede ser tanto un homopolímero como un copolímero de cloruro de vinilo, sintetizado mediante cualquier proceso de polimerización conocido, como por ejemplo, suspensión, masa, solución, emulsión, dispersión y procesos de microsuspensión, pero sin excluir al resto. Preferiblemente, mediante un proceso de suspensión. En el caso de tratarse de un copolímero, el monómero empleado para la obtención del mismo podrá ser cualquier monómero copolimerizable con el cloruro de vinilo. Dicho monómero copolimerizable incluye ésteres acrílicos, ésteres metacrílicos, monoolefinas, diolefinas, derivados de estiren, acrilonitrilo, ésteres vinílicos, cloruro de

65

vinilideno, éteres vinílicos y monómeros polifuncionales que pueden dar entrecruzamiento, como el metacrilato de alilo y el ftalato de dialilo, siendo preferible el empleo de etileno, propileno, 1-buteno, 2-buteno, 1-penteno, 1-hexeno, isobutileno y cloruro de vinilideno, todos ellos en pequeñas proporciones tales que no afecten a la temperatura de reblandecimiento Vicat del PVC.

Adicional y opcionalmente el PVC puede presentar en su composición cualquier aditivo conocido para formulaciones de PVC. Ejemplo de tales aditivos, aunque sin limitarse exclusivamente a ellos, son los estabilizantes, plastificantes, extendedores, lubricantes, cargas, pigmentos, ayudas de proceso y/o modificadores de impacto.

El mejorador de temperatura de reblandecimiento Vicat ( $T_{\text{VICAT}}$ ) utilizable en la invención es un polímero, copolímero o mezcla de los mismos, miscible o parcialmente miscible con el PVC, y que presenta una  $T_{\text{WCAT}}$  medida mediante la norma UNE 53-118-78, superior a la del compuesto de PVC rígido utilizado. Su función es la de aumentar la  $T_{\text{VICAT}}$  del compuesto de PVC al mezclarlo con el mismo. Los mejoradores de  $T_{\text{VICAT}}$  utilizables en la invención son polímeros acrílicos, preferiblemente copolímeros de  $\alpha$ -metil estireno y acrilonitrilo-butadieno-estireno (AMS-ABS), copolímeros acrilonitrilo-butadieno-estireno (ABS) y polimetil metacrilato (PMMA). En caso de tratarse de un copolímero, los monómeros que lo formen pueden formar parte del mismo en cualquier proporción.

En general, la adición de un mejorador de  $T_{\text{VICAT}}$  supone una mejora de la estabilidad dimensional del PVC a elevadas temperaturas en detrimento de la procesabilidad y propiedades mecánicas del mismo. Por ello, con objeto de subsanar dicho problema, la mezcla de la invención consta de un tercer componente. El tercer componente utilizable en la invención es un polímero, copolímero o cualquier combinación de los mismos, cuya función es reducir la viscosidad en fundido y/o mejorar las propiedades mecánicas que obtendría la mezcla binaria, PVC + mejorador de  $T_{\text{VICAT}}$ .

Así, el tercer componente utilizable en la invención puede ser cualquier tipo de polietileno, lineal o ramificado, copolímero de etileno y acetato de vinilo (EVA) modificado o sin modificar, policaprolactona, polilactona, polilaurilactona y copolímero en base acrilato.

En el caso del polietileno ramificado se entiende que puede ser cualquier tipo y cantidad de rama. En el caso del copolímeros EVA, se entiende que comprende desde un 10% hasta un 80% en peso de acetato de vinilo y desde un 20% hasta un 90% en peso de etileno. En el caso de tratarse de un copolímero EVA modificado, se entiende que puede estar modificado con cualquier compuesto químico, preferiblemente monóxido de carbono (CO), pero sin excluir a otros. En el caso de un copolímero en base acrilato, se utilizará preferiblemente, un copolímero de PVC con poliácrlato. El copolímero puede ser cualquier tipo de copolímero como por ejemplo, pero sin excluir a otros, de injerto, de bloque, al azar o alternante. En cuanto a la composición del mismo, el porcentaje de acrilato puede ser de 5 a 95%.

La mezcla de la invención presenta una temperatura de reblandecimiento Vicat, medida según la norma UNE 53-118-78, superior a la del compuesto de PVC rígido, lo que se traduce en una estabilidad dimensional a elevadas temperaturas mejorada respecto al mismo. Así mismo, muestra una viscosidad en fundido similar o inferior a la del compuesto de PVC rígido y, por lo tanto, una mejora de la procesabilidad que se manifestará en procesos industriales como extrusión, inyección y otros. Por su parte, las propiedades mecánicas, como resistencia y deformación a rotura, a pesar de sufrir un ligero empeoramiento, se encuentran dentro del rango de propiedades habitualmente requerido por las aplicaciones de los compuestos de PVC rígido y, por lo tanto, dentro de los límites de utilización de este tipo de materiales.

A continuación se detalla adicionalmente la invención en base a unos ejemplos, sin suponer limitación alguna del alcance de la invención.

## Ejemplos

### Ejemplo 1

#### *Propiedades reológicas y mecánicas de una mezcla ternaria basada en PVC*

Se ha preparado una mezcla ternaria de un compuesto de policloruro de vinilo (PVC), copolímero de  $\alpha$ -metil estireno y acrilonitrilo-butadieno-estireno (AMS-ABS) y polietileno de baja densidad (LDPE), de composición en peso PVC/AMS-ABS/LDPE 100/60/10.

El compuesto a partir del cual se ha estudiado esta mezcla es un material comercializado por la empresa AISCONDEL S.A. bajo el nombre de EF-0125. Dicho compuesto consta de una resina de policloruro de vinilo, sintetizada en suspensión y con valor de la constante de Fikentscher de  $K=58$ , y diversos aditivos típicos del PVC, como modificadores de proceso, estabilizantes, coestabilizantes y lubricantes externos. El copolímero AMS-ABS, comercializado por GE Speciality Resins con el nombre comercial BLENDEX 713, posee una  $T_{\text{VICAT}}$  B 120/49N de 114°C y un contenido en butadieno del 14% en peso. El LDPE utilizado es un polietileno de baja densidad comercializado por Repsol S.A. bajo el nombre comercial ALCUDIA PE-017, el cual presenta una  $T_{\text{VICAT}}$ , medida según la norma ASTM D-1525, de 81°C y un índice de fluidez, medido según la norma ASTM D-1238, de 7 g/10 min.

El mezclado se ha llevado a cabo en dos etapas. Primeramente se ha efectuado un premezclado en estado sólido que consiste en una dispersión manual distributiva, mediante una espátula, de las cantidades pertinentes de cada material

en forma de polvo. A continuación se ha llevado a cabo un mezclado en estado fundido en un molino de dos rodillos contrarrotantes Guix GX207. La premezcla se adiciona a dicho molino a una temperatura de  $T=157^{\circ}\text{C}$  y un tiempo de mezclado de 4 minutos tras la fusión, obteniéndose filmes que se someten a un proceso de granceado mediante una troqueladora. La granza obtenida a partir de dichos filmes se ha utilizado para preparar probetas adecuadas para ensayos mecánicos y para alimentar el reómetro de extrusión capilar. Por prensado de los filmes en determinadas condiciones de presión, temperatura y tiempo, se han obtenido las correspondientes probetas para realizar los ensayos mecánicos, de DMTA y de  $T_{\text{VICAT}}$ .

Se han comparado las propiedades mecánicas (tensiometría e impacto IZOD), la  $T_{\text{VICAT}}$  y las propiedades reológicas de: a) El compuesto de PVC, denominado "PVC sin mezclar", correspondiente a la formulación comercial de AISCONDEL, y b) la mezcla PVC/AMS-ABS/LDPE, resultado de mezclar el compuesto de PVC con los otros dos polímeros citados.

Con objeto de estudiar la procesabilidad a las velocidades de deformación típicas del procesado industrial, se han llevado a cabo medidas de flujo continuo en extrusión capilar a una temperatura de  $170^{\circ}\text{C}$ , en el intervalo de gradientes de velocidad comprendido entre  $1$  y  $2 \cdot 10^3 \text{ s}^{-1}$ . Para llevar a cabo dichas medidas se ha utilizado un reómetro de extrusión capilar Rheograph 2002 de la casa Göttfert. Consta de una tobera cilíndrica, de diámetro 9.5 mm, donde se carga y termostatiza el material antes de forzarlo a pasar por un capilar de sección circular mediante un pistón accionado por un sistema hidráulico. Se ha utilizado un capilar de relación Longitud/Diámetro de  $L/D=30$ , con un radio de capilar de  $r_c=0.5 \text{ mm}$ .

Las curvas de flujo obtenidas para el PVC sin mezclar y la mezcla se muestran en la figura 1. Se observa que la mezcla presenta, en el rango de gradientes estudiados, una viscosidad en fundido similar o inferior a la presentada por el PVC. Así, en el rango de gradientes habituales para los procesos de extrusión (en torno a  $10^2 \text{ s}^{-1}$ ), la mezcla presenta una viscosidad sensiblemente inferior a la presentada por el PVC, lo que supone una mejora importante de la procesabilidad en dicho proceso industrial. Por otro lado, en el rango de gradientes habituales para los procesos de inyección (en torno a  $10^3 \text{ s}^{-1}$ ), la mezcla presenta una viscosidad similar a la del PVC, por lo que la procesabilidad en procesos de inyección apenas se va a ver afectada.

En la tabla I se presentan los valores de temperatura de reblandecimiento Vicat ( $T_{\text{VICAT}}$ ), tanto con una carga de 1 Kg. como con una de 5 Kg., propiedades en tracción (deformación en tracción y resistencia a rotura) y valores de impacto Izod.

TABLA I

Valores de  $T_{\text{VICAT}}$  a 1 y 5 Kg. Propiedades mecánicas (Impacto IZOD y tensiometría) del PVC sin mezclar y de la mezcla (PVC/AMS-ABS/LDPE)

| MATERIAL                      | $T_{\text{VICAT}} (^{\circ}\text{C})$ |       | Deformación en tracción (%) | Resistencia a rotura (MPa) | Impacto Izod ((KJ/m <sup>2</sup> )) |
|-------------------------------|---------------------------------------|-------|-----------------------------|----------------------------|-------------------------------------|
|                               | 1Kg.                                  | 5 Kg. |                             |                            |                                     |
| PVC                           | 83                                    | 78    | 195                         | 51                         | 6                                   |
| PVC/AMS-ABS/LDPE<br>100/60/10 | 96                                    | 88    | 114                         | 40                         | 59                                  |

La temperatura de reblandecimiento Vicat ha sido medida según la norma UNE 53-118-78. Las probetas para dicho ensayo tienen un espesor de 3 mm y han sido preparadas en una prensa GUMIX modelo LP 25, a una temperatura de  $165^{\circ}\text{C}$  y presión de  $50 \text{ Kg/cm}^2$ , durante 15 minutos. A continuación se enfrían durante 3 minutos. La medida de la  $T_{\text{VICAT}}$  se ha llevado a cabo en un baño termostatzado con aceite de silicona, el cual se va calentando a una velocidad de  $50^{\circ}\text{C/min}$ .

Por su parte, las medidas de tracción se han llevado a cabo siguiendo la norma UNE 53-023-86. Las probetas para el ensayo tienen un espesor de 1 mm y han sido preparadas en la prensa ya descrita, a una temperatura de  $175^{\circ}\text{C}$  con una presión de  $50 \text{ Kg/cm}^2$  durante 2 minutos y  $180 \text{ Kg/cm}^2$  durante 3 minutos. Enfriándose más tarde durante 3 minutos. El ensayo de tracción se ha realizado en un tensómetro INSTRON 4301, a una velocidad de estiramiento de  $10 \text{ mm/min}$ ., obteniéndose valores de deformación en tracción (%) y de resistencia a rotura (MPa).

Las medidas de resistencia al impacto Izod se han determinado siguiendo la norma UNE 53-193-85. Las probetas para el ensayo tienen un espesor de 3 mm y han sido preparadas en la prensa ya descrita, a una temperatura de  $165^{\circ}\text{C}$  y presión de  $50 \text{ Kg/cm}^2$  durante 15 minutos.

Los resultados, presentados en la tabla I, muestran que la mezcla presenta valores de temperatura de reblandecimiento Vicat, tanto con 1 Kg como con 5 Kg, muy superiores a los presentados por el PVC. Esto supone una mejora de la estabilidad dimensional a elevadas temperaturas, lo que permite su utilización en áreas del mercado hasta ahora inaccesibles para el PVC. Por otro lado, los valores de deformación en tracción y resistencia a rotura disminuyen, pero siguen encontrándose dentro de las especificaciones de los consumidores de PVC, que establecen como valores mínimos un 100% de deformación en tracción y 32 MPa de resistencia a rotura. Por su parte, la resistencia al impacto Izod mejora de forma importante.

Por lo tanto, la mezcla del ejemplo presenta, respecto al PVC, una estabilidad dimensional a elevadas temperaturas y una procesabilidad mejoradas, sin que ello suponga un empeoramiento significativo de otras propiedades, como resistencia y deformación en tracción.

## Ejemplo 2

### *Propiedades reológicas y mecánicas de una mezcla cuaternaria basada en PVC*

Se ha preparado una mezcla cuaternaria de un compuesto de policloruro de vinilo (PVC), polimetil metacrilato (PMMA), un copolímero de injerto de PVC y acrilato (PVC-Acr) y polietileno de baja densidad (LDPE), de composición en peso PVC/PMMA/PVC-Acr/LDPE 100/50/15/10.

El compuesto a partir del cual se ha estudiado esta mezcla es un material comercializado por la empresa AISCONDEL S.A. bajo el nombre de EF-0125. Dicho compuesto se compone de una resina de policloruro de vinilo, sintetizada en suspensión y con valor de la constante de Fikentscher de  $K=58$ , y diversos aditivos típicos del PVC, como modificadores de proceso, estabilizantes, coestabilizantes y lubricantes externos. El PMMA empleado se comercializa por Degussa, perteneciente a Roehm GmbH and CoKG, bajo el nombre comercial PLEXIGLAS 8N. El copolímero de injerto PVC-Acr, comercializado por la casa Vinnolit con el nombre comercial VINNOLIT K 704, posee un contenido en acrilato del 50%. El LDPE utilizado es un polietileno de baja densidad comercializado por Repsol S.A. bajo el nombre comercial ALCUDIA PE-017, el cual presenta una  $T_{VICAT}$ , medida según la norma ASTM D-1525, de 81°C y un índice de fluidez, medido según la norma ASTM D-1238, de 7 g/10 min.

El método de mezclado, así como las condiciones para el estudio de la procesabilidad (reometría de extrusión capilar), la  $T_{VICAT}$  y las propiedades mecánicas (Impacto Izod y tensiometría) son iguales a las descritas para el ejemplo 1.

Las curvas de flujo obtenidas para el PVC sin mezclar y la mezcla cuaternaria se muestran en la figura 2. Por otro lado, en la tabla II se presentan los valores de temperatura de reblandecimiento Vicat ( $T_{VICAT}$ ), tanto con una carga de 1 Kg. como con una de 5 Kg., propiedades en tracción (deformación en tracción y resistencia a rotura) y valores de impacto Izod.

TABLA II

*Valores de  $T_{VICAT}$  a 1 y 5 Kg. Propiedades mecánicas (Impacto IZOD y tensiometría) del PVC sin mezclar y de la mezcla (PVC/PMMA/PVC-Acr/LDPE)*

| <b>MATERIAL</b>                               | <b><math>T_{VICAT}</math> (°C)</b> |              | <b>Deformación en tracción (%)</b> | <b>Resistencia a rotura (MPa)</b> | <b>Impacto Izod ((KJ/m<sup>2</sup>))</b> |
|-----------------------------------------------|------------------------------------|--------------|------------------------------------|-----------------------------------|------------------------------------------|
|                                               | <b>1Kg.</b>                        | <b>5 Kg.</b> |                                    |                                   |                                          |
| <b>PVC</b>                                    | 83                                 | 78           | 195                                | 51                                | 6                                        |
| <b>PVC/PMMA/PVC-Acr/LDPE<br/>100/50/15/10</b> | 93                                 | 86           | 128                                | 41                                | 9                                        |

Los resultados obtenidos en los distintos ensayos son similares a los obtenidos con la mezcla del ejemplo 1, por lo que los comentarios realizados en dicho ejemplo son igualmente válidos para el ejemplo actual.

# REIVINDICACIONES

1. Mezcla polimérica **caracterizada** porque comprende

- entre 10 y 95% en peso de resina en base PVC,
- entre 2.5 y 87.5% en peso de un compuesto capaz de producir un aumento de la  $T_{VICAT}$  del PVC al mezclarlo con el mismo, y
- entre 2.5 y 70% en peso de un tercer componente, que modifica las propiedades mecánicas y/o viscosidad.

2. Mezcla según la reivindicación 1, **caracterizada** porque la resina en base PVC es una resina obtenida mediante un proceso de polimerización conocido, seleccionado de suspensión, masa, solución, emulsión, dispersión y procesos de microsuspensión.

3. Mezcla según cualquiera de las reivindicaciones 1 y 2, **caracterizada** porque la resina en base PVC es un copolímero de cloruro de vinilo con un monómero seleccionado del grupo formado por ésteres acrílicos, ésteres metacrílicos, monoolefinas, diolefinas, derivados de estireno, acrilonitrilo, ésteres vinílicos, cloruro de vinilideno, ésteres vinílicos y monómeros entrecruzables como metacrilato de alilo y ftalato de dialilo.

4. Mezcla según cualquiera de las reivindicaciones 1 y 2, **caracterizada** porque la resina en base PVC es un copolímero de cloruro de vinilo con un monómero seleccionado del grupo formado por etileno, propileno, 1-buteno, 2-buteno, 1-penteno, 1-hexeno, isobutileno y cloruro de vinilideno.

5. Mezcla según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, **caracterizada** porque el PVC presenta en su composición al menos un aditivo seleccionado de estabilizantes, plastificantes, extendedores, lubricantes, cargas, pigmentos, ayudas de proceso y modificadores de impacto.

6. Mezcla según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, **caracterizada** porque el mejorados de temperatura de reblandecimiento Vicat ( $T_{VICAT}$ ) es un polímero o copolímero miscible o parcialmente miscible con la resina en base PVC.

7. Mezcla según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, **caracterizada** porque el compuesto capaz de producir un aumento de la  $T_{VICAT}$  del PVC es un polímero o copolímero de tipo acrílico.

8. Mezcla según la reivindicación 7, **caracterizada** porque dicho polímero de tipo acrílico se selecciona del grupo formado por copolímero de alfa-metil estireno y acrilonitrilo-butadieno-estireno (AMS-ABS), copolímero acrilonitrilo-butadieno-estireno (ABS) y polimetil metacrilato (PMMA).

9. Mezcla según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, **caracterizada** porque el tercer componente es uno o varios polímeros, copolímeros o mezcla de ambos, capaz de reducir la viscosidad en fundido y/o mejorar las propiedades mecánicas de la mezcla.

10. Mezcla según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, **caracterizada** porque el tercer componente se selecciona de entre polietileno lineal y/o ramificado, copolímero de etileno y acetato de vinilo (EVA), modificado o sin modificar, policaprolactona, polilactona, polilaurilactona y copolímero en base acrilato.

11. Mezcla según la reivindicación 10, **caracterizada** porque el copolímero EVA comprende de un 10% hasta un 80% en peso de acetato de vinilo y de un 90% hasta un 20% en peso de etileno.

12. Mezcla según la reivindicación 10, **caracterizada** porque el copolímero EVA está modificado.

13. Mezcla según la reivindicación 12, **caracterizada** porque el copolímero EVA está modificado con monóxido de carbono (CO).

14. Mezcla según la reivindicación 10, **caracterizada** porque el copolímero en base acrilato es un copolímero de PVC con poliácrlato.

15. Mezcla según la reivindicación 14, **caracterizada** porque el copolímero es de injerto, de bloque, al azar o alternante.

16. Mezcla según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, **caracterizada** porque presenta una temperatura de reblandecimiento Vicat medida según la norma UNE 53-118-78 superior a la presentada por la formulación basada en PVC.

## ES 2 249 969 B1

17. Mezcla según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, **caracterizada** porque presenta una viscosidad en fundido igual o inferior a la presentada por el PVC en el rango de velocidades de deformación comprendido entre 1 y 2000 s<sup>-1</sup>.

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65



FIGURA 1

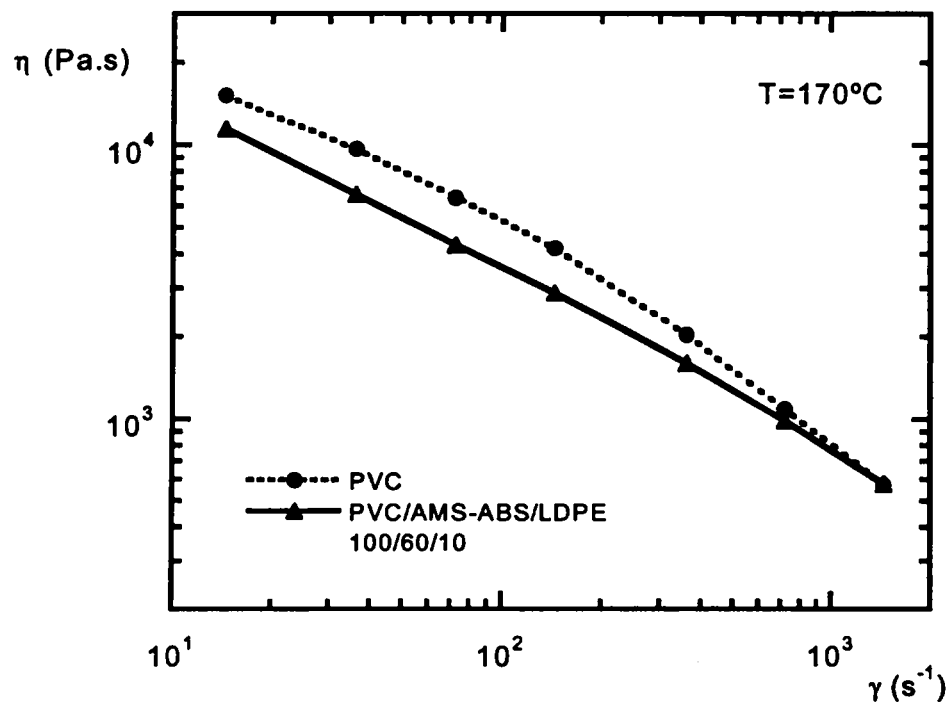


Figura 1: Curvas de flujo obtenidas para el PVC sin mezclar y la mezcla (PVC/AMS-ABS/LDPE 100/60/10).

FIGURA 2

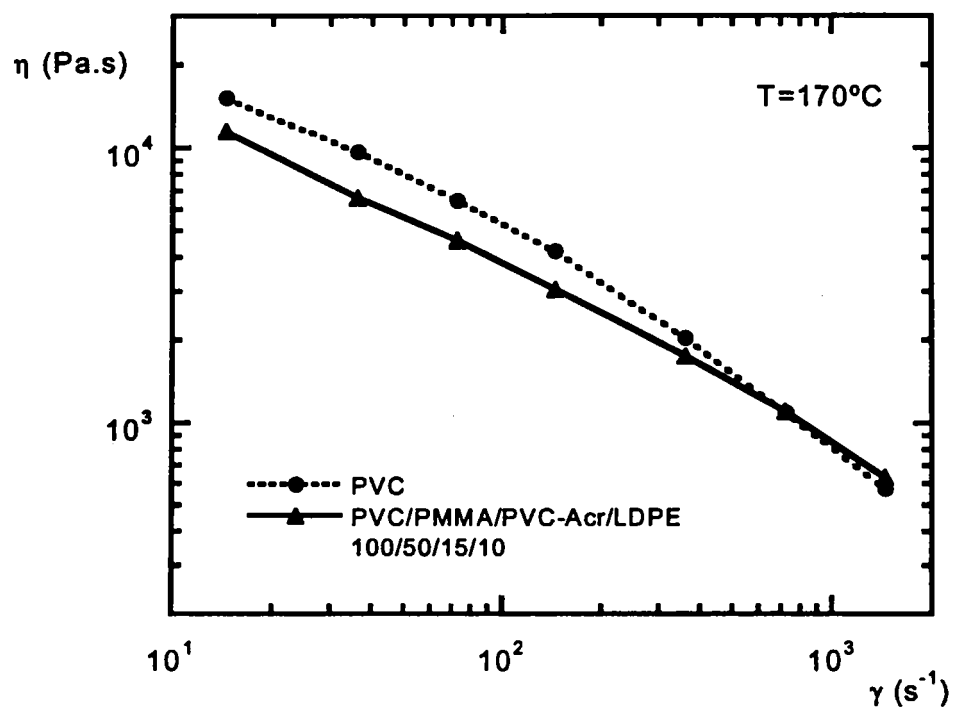


Figura 2: Curvas de flujo obtenidas para el PVC sin mezclar y la mezcla (PVC/PMMA/PVC-Acr/LDPE 100/50/15/10).



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

⑪ ES 2 249 969

⑫ Nº de solicitud: 200400179

⑬ Fecha de presentación de la solicitud: **28.01.2004**

⑭ Fecha de prioridad:

## INFORME SOBRE EL ESTADO DE LA TÉCNICA

⑮ Int. Cl.: **C08L 27/06** (2006.01)  
**C08L 33/08** (2006.01)

### DOCUMENTOS RELEVANTES

| Categoría | Documentos citados                                                                                    | Reivindicaciones afectadas |
|-----------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------------------|
| X         | US 5281642 A (BOURSEAU BERNARD; CRIQUILION JEAN) 25.01.1994, columnas 1-4.                            | 1-17                       |
| X         | US 4595727 A (DOAK KENNETH W) 17.06.1986, columna 1; columna 3, líneas 5-18.                          | 1-17                       |
| X         | EP 0118706 A1 (GEN ELECTRIC) 19.09.1984, páginas 1-3; página 4, líneas 21-28; página 6, líneas 17-21. | 1-6,9,10, 15-17            |
| A         | FR 2337170 A2 (HOOKER CHEMICALS PLASTICS CORP) 29.07.1977, páginas 1-3.                               | 1-17                       |
| A         | FR 2169737 A1 (RHONE PROGIL) 14.09.1973, páginas 1,2.                                                 | 1-17                       |
| A         | FR 1564801 A (PRODUITS CHIMIQUES PECHINEY-ST-GOBAIN) 25.04.1969, todo el documento.                   | 1-17                       |

#### Categoría de los documentos citados

X: de particular relevancia

Y: de particular relevancia combinado con otro/s de la misma categoría

A: refleja el estado de la técnica

O: referido a divulgación no escrita

P: publicado entre la fecha de prioridad y la de presentación de la solicitud

E: documento anterior, pero publicado después de la fecha de presentación de la solicitud

#### El presente informe ha sido realizado

☒ para todas las reivindicaciones

☐ para las reivindicaciones nº:

Fecha de realización del informe  
08.03.2006

Examinador  
A. Colomer Nieves

Página  
1/1