

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 837 398**

51 Int. Cl.:

C08F 265/06 (2006.01)

C08L 27/06 (2006.01)

C08L 51/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **09.12.2016 PCT/US2016/065830**

87 Fecha y número de publicación internacional: **22.06.2017 WO17106037**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **09.12.2016 E 16826503 (1)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **04.11.2020 EP 3390474**

54 Título: **Composiciones termoplásticas que contienen copolímeros multietapa como auxiliares de proceso de resistencia de masa fundida con propiedades de lubricación**

30 Prioridad:

18.12.2015 US 201562269161 P

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
30.06.2021

73 Titular/es:

**ROHM AND HAAS COMPANY (100.0%)
100 Independence Mall West
Philadelphia, PA 19106, US**

72 Inventor/es:

**PETR, MICHAEL T. y
VAN RHEENEN, PAUL R.**

74 Agente/Representante:

ELZABURU, S.L.P

ES 2 837 398 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

Composiciones termoplásticas que contienen copolímeros multietapa como auxiliares de proceso de resistencia de masa fundida con propiedades de lubricación

- La presente invención se refiere a composiciones que comprenden (i) un polímero de haluro de vinilo, tal como cloruro de polivinilo (PVC), y (ii) un aditivo polimérico de copolímero acrílico multietapa, preferiblemente de dos etapas, preferiblemente en forma de un polvo, que tiene un polímero de primera etapa y un polímero de segunda etapa, siendo (A) el polímero de primera etapa, en forma copolimerizada, de (a) al menos un metacrilato de alquilo C₁ a C₆ o un acrilato de alquilo C₁ a C₄, preferiblemente metacrilato de metilo, (b) de 0 a 75% en peso de uno o más y otros monómeros vinílicos polares, y (c) no más del 10% en peso de monómeros vinil aromáticos, basándose todas las proporciones de monómeros en el peso total de los monómeros usados para producir el polímero de primera etapa, teniendo el polímero de primera etapa un peso molecular medio en peso medido por cromatografía de permeación en gel (GPC) frente a patrones de poliestireno de 1 x 10⁶ hasta 10 x 10⁶ g/mol y una Tg calculada de 70 a 105 °C; y siendo (B) un polímero de segunda etapa, en forma copolimerizada, (d) de al menos un acrilato de alquilo C₄ a C₁₈ o un metacrilato de alquilo C₈ a C₁₈ (e) de 0 a 75% en peso del total de monómeros aromáticos de vinilo, y (b) el resto de uno o más monómeros de vinilo polares, basándose todas las proporciones de monómeros en el peso total de los monómeros usados para producir el polímero de segunda etapa, teniendo el polímero de segunda etapa un peso molecular medio ponderado (Mw) medido por GPC frente a patrones de poliestireno de 1.000 a 100.000 g/mol y con una Tg calculada de -65 a 45 °C, oscilando la relación en peso de sólidos totales del polímero de primera etapa (A) con respecto al polímero de segunda etapa (B) de 1:3 a 7:1.
- En el procesamiento de termoplásticos de PVC, así como en el procesamiento de otros haluros de polivinilo, policarbonatos, poliolefinas, y poliestirenos, se utilizan auxiliares de proceso para agregar resistencia de masa fundida, y se utilizan lubricantes internos separados para disminuir la viscosidad de la masa fundida y facilitar el procesamiento en láminas. Por otro lado, los lubricantes externos distintos de los lubricantes externos poliméricos no son deseables en el procesamiento de termoplásticos de PVC porque tienen el potencial de disminuir la transmisión de luz y la transparencia de una lámina de PVC. Sin embargo, los lubricantes externos poliméricos de dos etapas, tal como el polímero Paraloid™ K-175 (The Dow Chemical Company), permiten la producción de PVC transparente porque su índice de refracción coincide con el de la fase de matriz de PVC. Aun así, los auxiliares de proceso de resistencia de masa fundida poliméricos de dos etapas, tales como los polímeros Paraloid™ K-120P, K-130P y K-125P (Dow), solo proporcionan resistencia de masa fundida, mientras que el polímero Paraloid™ K-175 (Dow) solo proporciona lubricación. Tanto los auxiliares de proceso de resistencia de masa fundida como los productos lubricantes externos se producen, venden, y utilizan como productos separados. El inconveniente de tener dichos productos aditivos poliméricos separados es que, en cada producto, una etapa polimérica realiza la función del aditivo y una etapa polimérica existe únicamente para facilitar el aislamiento del polímero de su medio de polimerización acuoso. En el caso de los auxiliares de proceso de resistencia de masa fundida, la mayor parte del aditivo polimérico comprende una etapa polimérica de alto peso molecular y alta Tg para resistencia de masa fundida, y la porción restante comprende una etapa polimérica de bajo peso molecular y baja Tg para permitir la coagulación y eliminación de agua. En el caso del auxiliar de proceso de lubricación de polímero Paraloid™ K-175, la mayor parte del polímero comprende una etapa polimérica de bajo peso molecular y baja Tg para la lubricación, y la etapa polimérica restante es de alta Tg para permitir, por ejemplo, el secado por pulverización.
- La patente de EE.UU. n° 4086296 de Carty et al., describe una mezcla de un copolímero acrílico multifásico y un polímero termoplástico, en donde el copolímero acrílico multifásico comprende una primera fase no reticulada que tiene un peso molecular de aproximadamente 7.500 a 50.000 formada por al menos 25 por ciento en peso de al menos un acrilato de alquilo, en donde el grupo alquilo tiene de 1 a 18 átomos de carbono, y una fase termoplástica rígida final formada por acrílico y/o estireno y que tiene un peso molecular de aproximadamente 400.000 a 5 x 10⁶. Carty señala al cloruro de polivinilo (PVC) como el polímero termoplástico. Sin embargo, las composiciones de la referencia de Carty carecen de una primera etapa o fase polimérica dura y no proporcionan composiciones termoplásticas que tengan tanto una resistencia de masa fundida como una lubricación mejoradas.
- El documento de patente EP-A1-1045004 describe un auxiliar de proceso para resina de cloruro de vinilo. El documento de patente WO 2015/155185 se refiere a un auxiliar de proceso polimérico multietapa en forma de un polvo sin partículas en suspensión. El documento de patente WO 2015/155180 se refiere a un polímero en polvo sin partículas en suspensión compuesto por partículas de látex agregadas preparadas mediante un proceso de polimerización multietapa.
- Los autores de la presente invención se han esforzado en proporcionar un aditivo polimérico que proporcione tanto resistencia de masa fundida como lubricación y que pueda aislarse por coagulación, y termoplásticos que contengan el aditivo polimérico.

Compendio de la invención

De acuerdo con la presente invención, las composiciones para su uso en el procesamiento termoplástico comprenden (i) un polímero de haluro de vinilo, tal como cloruro de polivinilo (PVC) y (ii) de 0,1 a 12 phr (partes de sólidos por cien partes en peso de sólidos de polímero de cloruro de vinilo), o, preferiblemente, de 0,5 a 5 phr de un copolímero acrílico

multietapa, preferiblemente, en forma de polvo, que tiene (A) un polímero de primera etapa y un polímero de segunda etapa, preferiblemente, un copolímero acrílico de dos etapas, siendo el polímero de primera etapa de 25 a 78,5% en peso, o, preferiblemente, de 50 a 67% en peso, en forma copolimerizada, de (a) al menos un metacrilato de alquilo C₁ a C₆ o un acrilato de alquilo C₁ a C₄, preferiblemente, metacrilato de metilo o, preferiblemente, metacrilato de metilo y cualquiera de un metacrilato de alquilo C₂ a C₆ o un acrilato de alquilo C₁ a C₄, o, preferiblemente, metacrilato de metilo y (met)acrilato de butilo, de 0 a 75% en peso de (b) uno o más de otros monómeros de vinilo polares, tales como (met)acrilatos de hidroxialquilo y (met)acrilatos de alquilo distintos de los monómeros (a), y no más del 10% en peso o, preferiblemente, el 5% en peso o menos, o, más preferiblemente, el 2% en peso o menos, de (c) monómeros vinil aromáticos, basándose todas las proporciones de monómeros en el peso total de los monómeros utilizados para producir el polímero de la primera etapa, teniendo el polímero de la primera etapa un peso molecular medio en peso medido por cromatografía de permeación en gel (GPC) frente a patrones de poliestireno de 1×10^6 hasta 10×10^6 g/mol o, preferiblemente de $1,4 \times 10^6$ hasta 4×10^6 g/mol, y con una temperatura de transición vítrea calculada por la Ecuación de Fox (Tg calculada) de 70 a 105 °C o, preferiblemente, de 78 a 98 °C; y (B) un polímero de segunda etapa, en forma copolimerizada, de (d) al menos un acrilato de alquilo C₄ a C₁₈ o un metacrilato de alquilo C₈ a C₁₈, preferiblemente, cualquiera de acrilato de butilo, acrilato de etilhexilo, metacrilato de laurilo, mezclas de los mismos, o mezclas de los mismos con acrilato de butilo, de 0 a 75% en peso o, preferiblemente, de 20 a 60% en peso en total de (c) monómeros vinil aromáticos, tales como estireno o α -metilestireno, preferiblemente estireno, y el resto de (b) uno o más monómeros vinílicos polares, tales como (met)acrilatos con funcionalidad hidroxilo y (met)acrilatos de alquilo distintos de los monómeros (d), basándose todas las proporciones de monómeros en el peso total de los monómeros usados para producir el polímero de segunda etapa, teniendo el polímero de la segunda etapa un peso molecular medio en peso (Mw) medido por GPC frente a patrones de poliestireno de 1.000 a 100.000 g/mol o, preferiblemente, de 10.000 a 65.000 g/mol, y con una Tg calculada de -65 a 45 °C, o, preferiblemente, de -10 a 45 °C, o, preferiblemente, de 10 a 30 °C, oscilando la relación en peso de sólidos del polímero de primera etapa (A) con respecto al polímero de segunda etapa (B) de 1:3 a 7:1, o, preferiblemente, de 1:2 a 3:1, o, preferiblemente, de 4:5 a 5:2, o, más preferiblemente, de 0,9:1 a 2,3:1, en donde el copolímero acrílico multietapa está sustancialmente libre de, o, preferiblemente, está libre de monómeros con funciones de grupo ácido añadidos y dichos monómeros en forma copolimerizada.

De acuerdo con la presente invención, el (ii) copolímero acrílico multietapa preferiblemente está sustancialmente libre de, o preferiblemente, está libre de monómeros de unión por injerto o monómeros de reticulación añadidos, tales como monómeros de vinilo insaturados dietilénicamente o polietilénicamente, y dichos monómeros en forma copolimerizada.

El (i) polímero de haluro de vinilo es un polímero de cloruro de vinilo, en donde el polímero de cloruro de vinilo es preferiblemente un homopolímero o un copolímero de cloruro de vinilo con hasta 20% en peso, o, preferiblemente, 10% en peso o menos, en forma copolimerizada, de comonómeros acrílicos o vinílicos no iónicos o, preferiblemente, comonómeros acrílicos o vinílicos no iónicos polares.

El (i) polímero de cloruro de vinilo tiene preferiblemente un valor K de 49 (28.000 g/mol) a 73 (92.000 g/mol) o, preferiblemente, de 52 (34.000 g/mol) a 65,2 (61.000 g/mol).

El polímero de primera etapa del (ii) copolímero acrílico multietapa tiene preferiblemente una Tg calculada que es de 25 a 100 °C superior a la Tg calculada del polímero de segunda etapa, o, preferiblemente, de 40 a 90 °C, o preferiblemente, de 55 a 75°C superior a la Tg calculada del polímero de segunda etapa.

Un método para preparar una composición termoplástica que tenga un solo aditivo polimérico comprende polymerizar en un reactor a una temperatura inicial de 5 a 40 °C o, preferiblemente, de 10 a 30 °C, en presencia de un iniciador o un par redox, una primera mezcla de monómeros en agua o un medio acuoso de 25 a 78,5% en peso, o, preferiblemente, de 50 a 67% en peso de (a) al menos un metacrilato de alquilo C₁ a C₆ o un acrilato de alquilo C₁ a C₄, preferiblemente, metacrilato de metilo o, preferiblemente, metacrilato de metilo y cualquiera de un metacrilato de alquilo C₂ a C₆ o un acrilato de alquilo C₁ a C₄, o, preferiblemente, metacrilato de metilo y (met)acrilato de butilo, de 0 a 75% en peso de (b) uno o más y otros monómeros de vinilo polares, tales como (met)acrilatos de hidroxialquilo y (met)acrilatos de alquilo, distintos de los monómeros (a), y no más del 10% en peso o, preferiblemente, 5% en peso o menos, o, más preferiblemente, del 2% en peso o menos, de (c) monómeros vinil aromáticos, basándose todas las proporciones de monómeros en el peso total de monómeros en la primera mezcla de monómeros, para formar un polímero de primera etapa (A) que tiene un peso molecular medio en peso medido por cromatografía de permeación en gel (GPC) frente a patrones de poliestireno de 1×10^6 hasta 10×10^6 g/mol o, preferiblemente $1,4 \times 10^6$ hasta 4×10^6 g/mol y con una temperatura de transición vítrea calculada por la Ecuación de Fox (Tg calculada) de 70 a 105 °C o, preferiblemente, de 78 a 98 °C; y polymerizar consecutivamente en presencia del polímero de primera etapa una segunda mezcla de monómeros de (d) al menos un acrilato de alquilo C₄ a C₁₈ o un metacrilato de alquilo C₈ a C₁₈, preferiblemente, cualquiera de acrilato de butilo, acrilato de etilhexilo, metacrilato de laurilo, mezclas de los mismos, o mezclas de los mismos con metacrilato de metilo de 0 a 75% en peso o, preferiblemente, de 20 a 60% en peso en total de (c) monómeros vinílicos aromáticos, tales como estireno o α -metilestireno, y el resto de (b) uno o más monómeros vinílicos polares, tales como (met)acrilatos de alquilo y (met)acrilatos con funcionalidad hidroxilo distintos de los monómeros (d), basándose todas las proporciones de monómeros en el peso total de monómeros en la segunda mezcla de monómeros, para formar un polímero de segunda etapa (B) que tiene un peso molecular medio en peso (Mw) medido por GPC frente a patrones de poliestireno de 1.000 a 100.000 g/mol o, preferiblemente, de 10.000 a 65.000 g/mol, y que tiene una Tg calculada de -65 a 45 °C, o, preferiblemente, de -10 a 45 °C, o, preferiblemente, de 0 a 45 °C o, más preferiblemente, de 10 a 30 °C, oscilando la relación en peso de sólidos totales de la primera mezcla

- de monómeros con respecto a la segunda mezcla de monómeros de 1:3 a 7:1, o, preferiblemente, de 1:2 a 3:1, o, preferiblemente, de 4:5 a 5:2, o, más preferiblemente, de 0,9:1 a 2,3:1, en donde la primera y la segunda la mezcla de monómeros está sustancialmente libre o tiene un 0,1% en peso o menos o, preferiblemente, de 500 ppm o menos, de monómeros funcionales de grupo ácido; secar el polímero así formado para formar un polvo, preferiblemente, después de la coagulación, tal como a una temperatura de 45 °C a 90 °C, secar y deshidratar, para formar un polvo de aditivo copolimérico acrílico multietapa, o, preferiblemente, de dos etapas; y
- 5 proporcionar (i) un polímero de haluro de vinilo o, preferiblemente, polímero de cloruro de vinilo, y mezclarlo con el polvo de aditivo copolimérico acrílico multietapa, tal como por combinación en seco o en masa fundida, para formar una composición de polímero termoplástico.
- 10 La polimerización de la primera mezcla de monómeros tiene lugar preferiblemente en presencia de 0 a 1% en peso o, preferiblemente, de 0 a 0,1% en peso de cualquier agente de transferencia de cadena y de 0,001 a 5% en peso o, preferiblemente, de 0,5 a 1,5% en peso de emulsionantes totales.
- La primera y la segunda mezclas de monómeros contienen preferiblemente menos del 0,1% en peso, o, preferiblemente, menos de 500 ppm de monómeros de unión por injerto y monómeros de reticulación totales, tales como los monómeros de vinilo insaturados dietilénicamente o polietilénicamente, y dichos monómeros en forma copolimerizada.
- 15 El (i) polímero de cloruro de vinilo es preferiblemente un homopolímero o un copolímero de cloruro de vinilo con hasta 20% en peso, o, preferiblemente, 10% en peso o menos, en forma copolimerizada, de comonómeros acrílicos o vinílicos no iónicos, o, preferiblemente, comonómeros acrílicos o vinílicos no iónicos polares.
- Al polimerizar la primera mezcla de monómeros, la primera mezcla de monómeros se añade preferiblemente como
- 20 carga única al reactor.
- Como se usa en la presente memoria, el término "acrílico" significa ácido (met)acrílico, (meta)acrilato de alquilo, (met)acrilamida, (met)acrilonitrilo y formas modificadas de los mismos, tales como, por ejemplo, (met)acrilato de hidroxialquilo.
- Como se usa en la presente memoria, el término "acuoso" significa agua o agua mezclada con 50% en peso o menos, basado en el peso de la mezcla, de disolvente miscible con agua.
- 25 Como se usa en la presente memoria, el término "ASTM" se refiere a publicaciones de ASTM International, West Conshohocken, PA).
- Como se usa en la presente memoria, el término "compatible" significa que un aditivo o polímero en sí mismo es capaz de formar una mezcla homogénea con otro polímero.
- 30 Como se usa en la presente memoria, el término "copolímero" significa copolímeros, terpolímeros, tetrapolímeros, pentapolímeros, hexapolímeros, o cualquier polímero elaborado a partir de dos o más monómeros, y también copolímeros aleatorios, de bloque y de injerto.
- Como se usa en la presente memoria, a menos que se indique lo contrario, la expresión "peso molecular medio en peso" o "Mw" se refiere al peso molecular medio en peso de un polímero medido por cromatografía de permeación en gel (GPC), para polímeros acrílicos frente a patrones de calibración de poliestireno según la norma ASTM D5296-11 (2011), y usando tetrahidrofurano (THF) como fase móvil y diluyente.
- 35 Como se usa en la presente memoria, a menos que se indique lo contrario, la expresión "valor K" representa una medida del peso molecular de un polímero termoplástico y es la cantidad determinada al medir la viscosidad relativa de una disolución de 0,01 g/mL de un polímero dado en ciclohexanona a 25 °C (Fikentscher, Cellulose Chem. 13,60 (1932)).
- 40 Como se usa en la presente memoria, la expresión "no pegajoso" se refiere a composiciones que, cuando se aplican y se secan para formar una película, no son pegajosas al tacto.
- Como se usa en la presente memoria, la expresión "monómero no iónico" significa un residuo de monómero copolimerizado que no porta una carga iónica a un pH de 2 a 13.
- 45 Como se usa en la presente memoria, la expresión "monómero funcional de grupo ácido" significa monómero o un residuo de monómero copolimerizado que contiene un grupo ácido orgánico o inorgánico, tal como un grupo ácido que contiene ácido carboxílico, carboxilato, sulfato, sulfonato, o fosfato.
- Como se usa en la presente memoria, a menos que se indique lo contrario, la expresión "Tg calculada" significa la temperatura de transición vítrea calculada en base a las composiciones monoméricas usando la Ecuación de Fox (Rosen, Stephen L., *Fundamental Principles of Polymeric Materials*, 1993, p. 109). Los valores calculados de referencia para los monómeros polimerizables dados se pueden encontrar en Sigma-Aldrich, *Reference: Polymer Properties*, <http://www.sigmaaldrich.com/content/dam/sigma-aldrich/docs/Aldrich/General Information of homopolymers.pdf>
- 50 Como se usa en la presente memoria, el término "phr" significa por cien partes de sólidos de resina o polímero y, a

menos que se indique lo contrario, se refiere al polímero de cloruro de vinilo.

Como se usa en la presente memoria, el término "polímero" incluye resinas y copolímeros.

Como se usa en la presente memoria, el término "resina" incluye polímeros y copolímeros.

5 Como se usa en la presente memoria, la expresión "sustancialmente libre de" cualquier cosa, tal como monómeros que contienen grupos hidroxilo copolimerizados o monómeros de vinilo insaturados dietilénicamente o polietilénicamente, se refiere a una composición en la que no se agrega ninguna cosa a la composición o no se usa en la preparación de la composición o una composición que contiene como sólidos menos del 0,1% en peso de los monómeros copolimerizados usados para preparar una determinada etapa polimérica.

10 Como se usa en la presente memoria, la expresión "sólidos totales" se refiere a cualquier material, tal como resina, polímero, colorante, pigmento, o aditivo que no se volatilice a temperatura ambiente y en condiciones de presión estándar. El agua, los disolventes volátiles o los compuestos orgánicos volátiles y el amoníaco no se consideran sólidos.

Como se usa en la presente memoria, el término "vinilo" o la expresión "monómero de vinilo" significan acrílico, éster vinílico, éter vinílico, compuestos aromáticos monovinílicos, tales como estireno y α -metilestireno, y haluros de vinilo.

Como se usa en la presente memoria, la expresión "% en peso" significa porcentaje en peso.

15 Todos los intervalos enumerados son inclusivos y combinables. Por ejemplo, un peso molecular medio ponderado de 1×10^6 hasta 10×10^6 g/mol o, preferiblemente de $1,4 \times 10^6$ hasta 4×10^6 g/mol o más, incluirá los intervalos de 1×10^6 hasta $1,4 \times 10^6$ g/mol, o de 1×10^6 hasta 10×10^6 g/mol o de $1,4 \times 10^6$ hasta 10×10^6 g/mol o de 4×10^6 hasta 10×10^6 g/mol o, preferiblemente, de $1,4 \times 10^6$ hasta 4×10^6 g/mol.

A menos que se indique lo contrario, todas las unidades de temperatura y presión son temperatura y presión estándar (STP).

20 Todas los términos que comprenden paréntesis denotan la inclusión o ausencia de una o ambas cosas entre paréntesis. Por ejemplo, el término "(co)polímero" incluye, como alternativa, polímero, copolímero y mezclas de los mismos; y el término "(met)acrilato" incluye acrilato, metacrilato y mezclas de los mismos.

25 Las composiciones termoplásticas de la presente invención proporcionan un aditivo copolimérico acrílico multietapa para termoplásticos tales como los polímeros de cloruro de vinilo que proporcionan tanto resistencia de masa fundida como lubricación. En el copolímero acrílico multietapa, el polímero de primera etapa proporciona resistencia de masa fundida y el polímero de segunda etapa proporciona lubricación. La presente invención permite utilizar un solo polímero aditivo en lugar de dos como en la técnica. Debido a la combinación de etapas poliméricas de alta y baja temperatura de transición vítrea (T_g) en donde el polímero de segunda etapa es la etapa polimérica de baja T_g , este aditivo copolimérico acrílico multietapa de la presente invención puede coagularse y secarse. Además, debido a que ambas etapas son funcionales, ninguna parte del copolímero acrílico multietapa se desperdicia al aislarlo. Además, debido a que el polímero de primera etapa es un polímero de alto peso molecular, la polimerización para preparar el copolímero acrílico multietapa de la presente invención puede realizarse sin calor o energía térmica añadidos; a, por ejemplo, temperatura ambiente, la polimerización de la mezcla de monómeros da como resultado un polímero de mayor peso molecular y una exotermia que luego puede usarse para preparar el polímero de segunda etapa sin calor o energía térmica añadidos.

35 En las composiciones de polímeros termoplásticos, las cantidades útiles del copolímero acrílico multietapa de la presente invención varían de 0,1 a 12 phr o, preferiblemente, de 0,5 a 5 phr. Si se usa demasiado copolímero acrílico multietapa, por ende, la composición puede volverse pegajosa por demasiado polímero lubricante de segunda etapa o puede no dispersarse bien en la matriz de polímero termoplástico, dando como resultado superficies onduladas o rugosas en los productos preparados a partir del mismo.

40 En el copolímero acrílico multietapa de la presente invención, el polímero de primera etapa se mezcla en una masa fundida del polímero termoplástico o de cloruro de vinilo; mientras que el polímero de segunda etapa necesita migrar a la superficie de los artículos producidos con el polímero termoplástico. Por consiguiente, el polímero de primera etapa debe ser compatible con la matriz de polímero termoplástico; y es deseable cierta incompatibilidad entre la segunda etapa del aditivo copolimérico acrílico multietapa y el polímero termoplástico para permitir la migración de esa etapa.

45 Para su uso en la preparación del polímero de primera etapa de la presente invención, los monómeros copolimerizables monoetilénicamente insaturados adecuados (a) pueden incluir, por ejemplo, al menos un metacrilato de alquilo C_1 a C_6 o un acrilato de alquilo C_1 a C_4 , preferiblemente metacrilato de metilo o metacrilato de metilo y (met)acrilato de butilo. Dichos monómeros son compatibles con el polímero de cloruro de vinilo de la presente invención.

El polímero de primera etapa de la presente invención puede comprender, además, en forma copolimerizada, uno o más y otros monómeros vinílicos polares, (b) tales como (met)acrilatos de hidroxialquilo como metacrilato de hidroxietilo, y (met)acrilatos de alquilo distintos de los monómeros (a). Los monómeros polares pueden contener

grupos éster o amida, tales como alquil (met)acrilamidas, o grupos nitrilo, tales como (met)acrilonitrilo.

El polímero de primera etapa de la presente invención comprende, en forma copolimerizada, menos del 10% en peso o, preferiblemente, menos del 5% en peso o, preferiblemente, menos del 2% en peso, basado en el peso total de la mezcla de monómeros utilizado para producir el polímero de primera etapa, de monómeros aromáticos de vinilo. Dichos monómeros no son compatibles con el polímero termoplástico de matriz.

Los polímeros de primera etapa adecuados de la presente invención son aquellos que tienen un alto peso molecular medio ponderado medido por cromatografía de permeación en gel (GPC) frente a patrones de poliestireno de 1×10^6 hasta 10×10^6 g/mol o, preferiblemente de $1,4 \times 10^6$ hasta 4×10^6 g/mol, y que tiene una temperatura de transición vítrea calculada por la ecuación de Fox (T_g calculada) de 70 a 105 °C o, preferiblemente, de 78 a 98 °C.

El polímero de segunda etapa de la presente invención comprende, en forma copolimerizada, (d) al menos un acrilato de alquilo C_4 a C_{18} o un metacrilato de alquilo C_8 a C_{18} , preferiblemente acrilato de butilo, acrilato de etilhexilo, metacrilato de laurilo, mezclas de los mismos o mezclas de los mismos con metacrilato de metilo, (c) de 0 a 75% en peso o, preferiblemente, de 20 a 60% en peso de monómeros aromáticos de vinilo totales, tales como estireno o α -metilestireno, y (b) el resto de uno o más monómeros vinílicos polares, tales como (met)acrilatos con funcionalidad hidroxilo y (met)acrilatos de alquilo distintos de los monómeros (d), basándose todas las proporciones de monómeros en el peso total de los monómeros utilizados para producir el polímero de segunda etapa.

Los monómeros polares pueden incluir monómeros que contienen grupos hidroxilo y éster, tales como (met)acrilatos de alquilo, acrilatos de hidroxialquilo, metacrilatos de hidroxialquilo y alcoholes alílicos, preferiblemente metacrilato de hidroxietilo.

En los polímeros de segunda etapa de la presente invención, los monómeros aromáticos de vinilo copolimerizados ayudan a la producción de artículos transparentes, tales como películas para embalaje o cortinas de ducha.

Los polímeros de segunda etapa adecuados de la presente invención son aquellos que tienen un peso molecular medio en peso (M_w) medido por GPC frente a patrones de poliestireno de 1.000 a 100.000 g/mol o, preferiblemente, de 10.000 a 65.000 g/mol, y que tienen un valor calculado T_g de -65 a 45 °C, o, preferiblemente, de -10 a 45 °C, o, más preferiblemente, de 10 a 30 °C. La T_g calculada es suficientemente alta para garantizar que las composiciones que contienen el polímero de segunda etapa no sean pegajosas. El bajo peso molecular ayuda al polímero de segunda etapa de la presente invención a migrar a la superficie de los artículos de polímero termoplástico que los contienen en la masa fundida.

El copolímero acrílico multietapa de la presente invención está sustancialmente libre de ($\leq 0,1\%$ en peso sobre los sólidos monoméricos totales usados para preparar el copolímero) o, preferiblemente, está libre de monómeros funcionales de grupos ácidos añadidos o copolimerizados. Dichos monómeros pueden degradar los polímeros de cloruro de vinilo.

Además, el copolímero acrílico multietapa de la presente invención está sustancialmente libre de ($\leq 0,1\%$ en peso del total de sólidos monoméricos usados para producir el copolímero) o, preferiblemente, está libre de monómeros de reticulación, de unión por injerto o dietilénicamente insaturados añadidos o copolimerizados. La presencia de dichos monómeros elimina el efecto aditivo plástico lubricante de los copolímeros acrílicos multietapa de la presente invención porque los polímeros de segunda etapa resultantes no pueden extenderse o migrar a la superficie del polímero termoplástico en la masa fundida.

Los monómeros no iónicos adecuados para usar en la producción del copolímero acrílico multietapa o el polímero de cloruro de vinilo de la presente invención incluyen monómeros acrílicos y vinílicos no iónicos. En general, los monómeros acrílicos no iónicos pueden incluir, por ejemplo, (met)acrilatos de alquilo, tales como (met)acrilatos de alquilo C_{1-30} , (met)acrilatos de cicloalquilo C_{5-30} , o (met)acrilatos de (alquil)arilo C_{5-30} , que incluyen, por ejemplo, acrilato de butilo, y metacrilato de isodecilo. Los monómeros vinílicos no iónicos pueden incluir, por ejemplo, acetato de vinilo u otros ésteres vinílicos; y otros monómeros vinílicos, tales como cloruro de vinilideno. Al preparar los copolímeros acrílicos multietapa de la presente invención, los monómeros polares (b) son monómeros no iónicos distintos de los monómeros (a), monómeros (c) y monómeros (d).

Los monómeros blandos o de baja T_g adecuados para su uso en la producción del polímero de segunda etapa de la presente invención incluyen, pero no se limitan a, acrilato de etilo (EA), acrilato de butilo (BA), acrilato de 2-etilhexilo (2-EHA), acrilato, Metacrilato de laurilo, (met)acrilato de cetilo, (met)acrilato de eicosilo, (met)acrilato de behenilo.

Preferiblemente, el polímero de primera etapa de la presente invención comprende (co)polímeros que son el producto de la polimerización de uno o más monómeros seleccionados entre MMA, EA y BA.

En los copolímeros acrílicos multietapa de la presente invención, la relación en peso de sólidos del polímero de primera etapa al polímero de segunda etapa puede variar de 1:3 a 7:1, o, preferiblemente, de 1:2 a 3:1, o, preferiblemente, de 4:5 a 5:2 o, más preferiblemente, de 0,9:1 a 2,3:1.

Preferiblemente, para garantizar que esté completamente distribuido en una masa fundida de una matriz de polímero

termoplástico, el polímero de primera etapa comprende, en forma copolimerizada, 50% en peso o más de los monómeros usados para preparar el copolímero acrílico multietapa de la presente invención.

La expresión "monómeros de reticulación" se refiere en general a monómeros vinílicos dietilénicamente o polietilénicamente insaturados copolimerizables con monómeros acrílicos o vinílicos, tales como, por ejemplo, divinilbenceno (DVB); di- y tri-(met)acrilatos de glicol, tales como, por ejemplo, dimetacrilato de 1,4-butilenglicol, dimetacrilato de 1,2-etilenglicol y diacrilato de 1,6-hexanodiol; triol tri(met)acrilatos, ftalato de dialilo y metacrilato de alilo.

La expresión "monómeros de unión por injerto" generalmente son monómeros vinílicos dietilénicamente o polietilénicamente insaturados copolimerizables con monómeros acrílicos o vinílicos y que tienen una reactividad suficientemente baja de los grupos insaturados para permitir que permanezca una insaturación residual significativa en un polímero, tal como un polímero de primera etapa, después de su polimerización. Estos pueden ser, por ejemplo, metacrilato de alilo (ALMA), acrilato de alilo, maleato de dialilo y acriloxipropionato de alilo.

En general, los copolímeros acrílicos multietapa se forman mediante polimerización en emulsión o suspensión acuosa en presencia de un iniciador, tal como un iniciador térmico como un perácido, p. ej., persulfato, o un peróxido, o un par redox, tal como un perácido o peróxido y un agente reductor como un bisulfito o un sulfoxilato orgánico. Dichos métodos de polimerización son convencionales en la técnica como se indica, por ejemplo, en las patentes de EE.UU. 4.325.856, 4.654.397 y 4.814.373. En los procesos de polimerización multietapa, al menos dos etapas que difieren en composición se forman de una manera consecutiva y, en la presente invención, se forman con el polímero de primera etapa y luego con el polímero de segunda etapa.

En la polimerización en emulsión o suspensión, la mezcla o mezclas de monómeros pueden añadirse puras o como una emulsión en agua. En la polimerización en suspensión, no se utilizan tensioactivos ni emulsionantes. Dichas mezclas de monómeros pueden añadirse como carga única o alimentarse, como en la polimerización de adición gradual. Puede añadirse una mezcla de monómeros en una o más adiciones y puede añadirse continuamente durante todo o parte del período de reacción o no de forma continua, tal como durante todo o parte del período de reacción. Se pueden añadir una o más mezclas de monómeros linealmente, como en el caso de la adición gradual (adic.grad.), o no, como, por ejemplo, en la polimerización semicontinua o la adición de una sola vez o de "carga única", o en cualquier combinación de las mismas.

En la polimerización en emulsión, se pueden utilizar tensioactivos convencionales tales como, por ejemplo, emulsionantes aniónicos y/o no iónicos tales como, por ejemplo, sales de metales alcalinos o de amonio de alquil, aril o alquilaril sulfatos, sulfonatos o fosfatos; ácidos alquilsulfónicos, sales de sulfosuccinato; ácidos grasos; monómeros tensioactivos etilénicamente insaturados; y alcoholes o fenoles etoxilados. La cantidad de tensioactivo utilizada es normalmente de 0,1% a 6% en peso, basado en el peso de monómero, o superior para preparar una etapa polimérica de Mw superior. Los mismos tensioactivos y sus cantidades se utilizan tanto en procesos de polimerización en emulsión de una sola etapa como en los procesos multietapa.

Pueden utilizarse procesos de iniciación térmica o redox en procesos de polimerización en emulsión de una sola etapa o en los procesos multietapa. Los iniciadores de radicales libres conocidos tales como, por ejemplo, peróxidos, persulfatos de amonio y/o alcalinos o pares redox, se pueden usar en una concentración de 0,01 a 3,0% en peso, en función del peso de monómero total, o menor para lograr una etapa polimérica de mayor Mw. Los sistemas redox que utilizan los mismos iniciadores se pueden acoplar con un reductor adecuado como, por ejemplo, ácido (iso)ascórbico, sales de metales alcalinos y de amonio de ácidos que contienen azufre, tales como sulfito de sodio, bisulfito, ácido formadinesulfónico, ácido hidroximetanosulfónico, sodio formaldehído sulfoxilato, ácido 2-hidroxi-2-sulfonatoacético, ácido 2-hidroxi-2-sulfonatoacético, aminas tales como etanolamina, ácido glicólico, hidrato de ácido glioxílico, ácido láctico, ácido glicérico, ácido málico, ácido tartárico y sales de los ácidos anteriores. Los mercaptanos, tales como el ácido mercaptopropiónico o el metil-3-mercaptopropionato, también encuentran uso como agentes de transferencia de cadena y, por lo tanto, pueden usarse en la presente invención en la preparación únicamente del polímero de segunda etapa (B).

Para realizar polímeros o etapas poliméricas de mayor Mw, se deben agregar una o más mezclas de monómeros como "carga única" al reactor o introducirlas inicialmente en el reactor al comienzo de una o más etapas de reacción.

Preferiblemente, para realizar una etapa polimérica de alto Mw, se puede iniciar la reacción de polimerización en frío o a temperatura ambiente, usar un polímero simiente compatible, disminuir la concentración de iniciador, aumentar la concentración de tensioactivos o emulsionantes, usar un par redox como iniciador por radicales, o cualquier combinación de los mismos. Más preferiblemente, se inicia la reacción de polimerización en frío o a temperatura ambiente y se usa polimerización de una sola etapa y/o un iniciador redox.

Se pueden usar agentes de transferencia de cadena para reducir el peso molecular del polímero formado de la segunda etapa polimérica y se pueden agregar en una o más adiciones o de forma continua, lineal o no, durante la mayor parte o la totalidad del período de reacción completo o durante una(s) partes(s) limitada(s) del período de reacción. Los agentes de transferencia de cadena adecuados pueden incluir, por ejemplo, compuestos de halógeno tales como tetrabromometano; compuestos de alilo; y, preferiblemente, mercaptanos, tales como tioglicolatos de alquilo, mercaptoalcanoatos de alquilo, y alquilmercaptanos lineales o ramificados C₄-C₂₂ y, más preferiblemente, 3-

mercaptopropionato de metilo, 3-mercaptopropionato de butilo, n-hexilmercaptano, n-dodecilmercaptano, terc-dodecilmercaptano, y mezclas de los mismos. Las cantidades adecuadas de agentes de transferencia de cadena pueden oscilar hasta el 15% en peso, preferiblemente, desde el 0,1 hasta el 5% en peso, basado en el peso total de sólidos de todos los monómeros usados para preparar el polímero de segunda etapa dado.

Los copolímeros acrílicos multietapa se secan mediante coagulación o secado por pulverización para formar un polvo. La coagulación se puede llevar a cabo mediante varios métodos de coagulación conocidos en la técnica, tales como la coagulación por electrolitos (sal) acuosos usando una disolución acuosa de una sal de un ácido inorgánico, tal como cloruro de sodio, acetato de magnesio, hipofosfito de calcio. Preferiblemente, la disolución de electrolitos se prepara con una sal que contenga un catión divalente, tal como cloruro de calcio (CaCl_2). También es posible la coagulación con un disolvente soluble en agua o parcialmente soluble en agua, tal como el metanol ("coagulación con metanol").

Preferiblemente, en la coagulación por electrolito acuoso, la disolución de electrolito acuoso tiene una concentración de 0,01 y 2,0, preferiblemente de 0,1 a 0,5% en peso. También es importante controlar la temperatura de coagulación porque una temperatura de coagulación demasiado alta da como resultado partículas excesivamente grandes que provocan una mala dispersión. Por el contrario, una temperatura demasiado baja da como resultado partículas excesivamente pequeñas que dan lugar a un intervalo de tamaño de partícula amplio y un exceso de partículas en suspensión. La temperatura de coagulación puede oscilar entre 40 °C y 85 °C, pero preferiblemente menos de 70 °C. La suspensión coagulada resultante debe tener un porcentaje de fracción en peso de sólidos en el intervalo de 10% a 90%, preferiblemente de 40% a 75%, y los más preferiblemente de 50% a 65%.

La suspensión coagulada resultante se seca hasta menos del 5 por ciento en peso de agua para formar un polvo que fluye libremente. Los expertos en la técnica conocen fácilmente varios métodos para secar suspensiones de partículas y se describen en *Chemical Engineer's Handbook*, 5ª edición, Perry y Chilton, Eds. 1973, que se refiere al secado de dispersiones de partículas sólido-líquido. Los métodos de secado preferidos incluyen secadores de lecho fluidizado, secadores rotativos, secadores por pulverización, secadores de bandejas continuos o discontinuos, secadores flash, y secadores de transporte neumático. Durante la etapa de secado, es importante controlar la temperatura de secado para que las partículas de la suspensión no se fusionen entre sí, por ejemplo, manteniendo la temperatura de las partículas de la suspensión por encima de la T_g del polímero de primera etapa de las partículas de polímero. Si la temperatura de secado es demasiado alta, las partículas de polímero individuales pueden fusionarse en las partículas de polvo, lo que puede dificultar su posterior dispersión en matrices termoplásticas. Se consigue un aditivo polimérico en polvo de flujo libre y bajo contenido de partículas en suspensión cuando el contenido de agua es inferior al 5% en peso, preferiblemente inferior al 3% en peso, lo más preferiblemente inferior al 1% en peso del polvo.

Otra variación de la presente invención incluye la adición de una o más de otras composiciones de copolímero acrílico multietapa conocidas, en forma de polvo o de suspensión acuosa. Estos aditivos se pueden mezclar en la composición después de la etapa final de coagulación o formación de torta húmeda usando un equipo estándar tal como mezcladores de alta velocidad, agitadores, amasadores, extrusoras y lechos de secado fluidizados como equipo de mezclado.

Otros ingredientes típicamente incorporados en formulaciones termoplásticas, tales como lubricantes, estabilizadores térmicos, ceras, tintes, pigmentos y cargas, pueden tener cada uno una disolución acuosa, líquida, en polvo o en forma de gránulos, y pueden incluirse en la presente invención usando este equipo de mezclado.

Los polvos de aditivos poliméricos de la presente invención pueden usarse de diversas formas, incluida la preparación de mezclas de resinas termoplásticas. Las mezclas de resinas termoplásticas de la presente invención contienen una resina termoplástica, p. ej., polímero de haluro de vinilo, y el polvo aditivo polimérico de la presente invención. Estas mezclas se preparan fácilmente mediante métodos de mezclado en masa fundida que son conocidos en la técnica del procesamiento de plásticos. Por ejemplo, los polvos de aditivos poliméricos de la presente invención pueden mezclarse con polvos o gránulos de resina termoplástica y procesarse en masa fundida utilizando una extrusora.

Los copolímeros acrílicos multietapa de la presente invención encuentran uso en el procesamiento de polímeros termoplásticos, incluidos los polímeros de haluro de vinilo o, preferiblemente, los polímeros de cloruro de vinilo, así como el poli(cloruro de vinilo) clorado, poli(metacrilato de metilo), las denominadas "resinas de barrera" que contienen, en forma copolimerizada, cloruro de vinilideno, acrilonitrilo, así como acetato-butilato de celulosa, polipropileno, y polietileno de alta densidad, por nombrar solo algunos.

Los polímeros termoplásticos de polímero de haluro de vinilo de la presente invención se pueden obtener mediante polimerización por adición en masa convencional o polimerización en disolución en presencia de iniciadores.

Las mezclas de resinas termoplásticas de la presente invención también se pueden mezclar con cantidades mayores de los polvos de aditivos poliméricos de la presente invención para preparar gránulos concentrados de los polvos de aditivos poliméricos de la presente invención.

Las composiciones de polímero termoplástico de la presente invención también se pueden formar en gránulos mediante las etapas de mezclar, extrudir y granular usando un equipo convencional de procesamiento de plásticos. Dichos gránulos pueden contener fácilmente los polvos de copolímero acrílico multietapa secos de la presente invención y una o más resinas termoplásticas situándose la relación en peso de copolímero acrílico multietapa con respecto a la matriz de polímero termoplástico en el intervalo de 12:88 a 50:50.

Las composiciones de polímero termoplástico de la presente invención tienen muchos usos, que incluyen lámina calandrada, lámina termoformada, artículos moldeados por inyección, artículos moldeados por soplado, y artículos extruidos. Cuando los monómeros componentes del copolímero acrílico multietapa se añaden de manera que los índices de refracción del copolímero acrílico multietapa se emparejan cuidadosamente con la matriz de polímero termoplástico, los polímeros resultantes son útiles en aplicaciones que requieren transparencia.

Los copolímeros acrílicos multietapa de la presente invención se mezclan preferiblemente en poli(cloruro de vinilo) ("PVC") y PVC clorado ("CPVC"). Los copolímeros acrílicos multietapa de la presente invención son especialmente útiles para la fabricación de revestimientos de PVC, perfiles de ventanas, y otros productos de construcción exterior donde se necesita eficacia en el procesamiento y en las propiedades de resistencia de masa fundida, elasticidad de masa fundida, lubricación y resistencia a la intemperie del producto de PVC. Los copolímeros acrílicos multietapa encuentran uso en la preparación de revestimientos de PVC, estando presente el copolímero acrílico multietapa en la formulación de PVC en el intervalo de 0,1 a 12 phr.

También se prevé que los polvos de copolímero acrílico multietapa de la presente invención sean útiles para preparar espuma de PVC.

Ejemplos

En los siguientes ejemplos, a menos que se indique lo contrario, todas las unidades de temperatura son temperatura ambiente y todas las unidades de presión son presión estándar (1 atm o 760 mBar).

En los siguientes ejemplos, las abreviaturas tienen los siguientes significados:

EA = acrilato de etilo; BA = acrilato de butilo; AN = acrilonitrilo; AA = ácido acrílico; EHA = acrilato de 2-etilhexilo; HEMA = metacrilato de 2-hidroxietilo; MAA = ácido metacrílico; MMA = metacrilato de metilo; STY = estireno.

En los siguientes ejemplos, se utilizaron los siguientes materiales:

Síntesis: Síntesis del polímero acrílico multietapa Polímero 1

El aditivo polimérico del Ejemplo de la invención 1 se sintetizó mediante una polimerización en emulsión acuosa convencional en un reactor de vidrio de 5 L provisto de purga de gas nitrógeno, con agitación, junto con una disolución de tensioactivo de lauril sulfato de sodio (SLS) al 24% en peso en agua y, como iniciador redox, sodio formaldehído sulfoxilato (SFS), hidroperóxido de terc-butilo (tBHP), y hierro quelado. En la polimerización para preparar el polímero de primera etapa, todos los monómeros indicados en la Tabla 1, a continuación, se cargaron de una sola vez. No se suministró calor al hervidor y se dejó que la temperatura subiera hasta su punto máximo, después de lo cual no subió durante 5 minutos. En este momento se enfrió el reactor para comenzar la segunda etapa. En la polimerización del polímero de segunda etapa, la mezcla de monómeros indicada se alimentó de forma continua mediante una adición gradual; se alimentó por separado el iniciador redox SFS y tBHP durante la alimentación de monómero. Después de la polimerización, se alimentaron más SFS y tBHP para reducir el monómero residual. El polímero resultante tenía un contenido de sólidos del 35% en peso; y el polímero y sus etapas tenían el peso molecular medio en peso indicado en la Tabla 1, a continuación.

Síntesis del polímero acrílico multietapa Polímero 2:

La síntesis del Polímero 2 se llevó a cabo de la misma manera que la síntesis del Polímero 1, previamente mencionada, para las composiciones de monómero indicadas en la Tabla 1, a continuación, excepto que el contenido de sólidos de la Etapa 1 fue del 29% y la relación del polímero de Etapa 1 con respecto al polímero de Etapa 2 fue de 2:1. Además, en la polimerización del polímero de primera etapa, el monómero se cargó en dos cargas únicas iguales.

En los ejemplos comparativos, el Ejemplo Comparativo 1 comprende un polímero Paraloid™ K-130P (The Dow Chemical Company), un auxiliar de proceso de resistencia de masa fundida de copolímero BA/MMA comercial de tres etapas que tiene una segunda etapa de alta Tg y una tercera etapa de baja Tg. El Ejemplo Comparativo 2 comprende un polímero Paraloid™ K-175 (Dow), un lubricante comercial que tiene una primera etapa de baja Tg y una segunda etapa de alta Tg. Cada uno de los ejemplos comparativos 3 y 4 comprende una mezcla física de los dos aditivos poliméricos de los ejemplos comparativos 1 y 2. La Tabla 1, a continuación, muestra la composición de la síntesis del polímero, los pesos moleculares medios en peso (Mw) y las temperaturas de transición vítrea (Tg), de todos los polímeros 1 y 2.

Tabla 1: Composición de los polímeros 1 y 2

Ejemplo		Polímero 1	Polímero 2
Descripción		50% Etapa 2	33% Etapa 2
Etapa 1	MMA	93%	93%
	BA	7%	7%
	BMA		
	Estireno		
	Mw (g/mol)	2,4x10 ⁶	1,8x10 ⁶
	Tg (°C)	87	87
Etapa 2	MMA	4%	4%
	BA	39%	39%
	BMA		
	Estireno	57%	57%
	Mw (g/mol)	3,0x10 ⁴	3,1x10 ⁴
	Tg (°C)	20	20

Métodos de ensayo

Se utilizaron los siguientes métodos de ensayo en los ejemplos, a continuación:

- 5 Cromatografía por permeación de gel: Se utiliza para determinar el peso molecular medio ponderado y se realiza como se ha definido anteriormente.

- 10 Ensayo de resistencia de masa fundida de Rheotens: Se utilizó un aparato de ensayo de tracción Göttfert Rheotens (Göttfert Inc., Beijing, China) para medir la resistencia en masa fundida utilizando un método en el que se fundieron mezclas de PVC formuladas con una carga de aditivo polimérico de 3 phr en un reómetro capilar que tenía un diámetro de 3 mm y una longitud de 4,5 mm, y un perfil de temperatura de 150/155/165/175/175 °C, y una hebra del material fundido se extendió 75 mm desde el reómetro capilar hasta las ruedas contrarrotantes en los Rheotens separados por 0,6 mm y girando a 10 rpm. Después de lograr una medición de fuerza estable, la hebra de polímero fundido se aceleró a 120 mm/s² hasta que se rompió. Un resultado aceptable es una velocidad a la rotura de > 200 mm/s (Rheotens).

Ensayo de tiempo de molienda a la adherencia

- 15 El ensayo de tiempo de molienda a la adherencia mide cuantitativamente la adherencia y la lubricación. El ensayo se llevó a cabo con 165 g del PVC formulado con el aditivo polimérico indicado utilizando un molino eléctrico de rodillos Collin (Collin, Norcross, GA). Para llevar a cabo el ensayo de adherencia, el material formulado se aplicó al molino a 200 °C estando los rodillos del molino parados y bien ajustados, lo que corresponde a un espacio de aproximadamente 0,15 mm (0,006 pulgadas). Luego, los rodillos se pusieron en marcha a baja velocidad a 5 y 4 rpm en los rodillos delantero y trasero, respectivamente. En este punto, se puso en marcha el temporizador y después de una rotación de los rodillos, la velocidad se aumentó a 26 y 20 rpm en los rodillos delantero y trasero, respectivamente. A medida que giraban los rodillos, se recogió la muestra que caía y se volvió a introducir en los rodillos hasta que todo el material se fusionara y envolviera los rodillos. Tras la fusión, el espacio se abrió hasta aproximadamente 0,38 mm (0,015 pulgadas) de modo que el banco de laminación de muestra fundida tenía un espesor de aproximadamente 10,2 mm (0,4 pulgadas). Durante los siguientes dos minutos, se hicieron cuatro cortes por minuto con un cuchillo de latón para garantizar un mezclamiento adecuado. Al final de los dos minutos, se detuvieron los rodillos y se cortó una tira de 76,2 mm (3 pulgadas) de ancho a través del rodillo delantero y se tiró de izquierda a derecha para comprobar que la tira se soltara del rodillo por completo. Si la tira se desprendía, se devolvía a los rodillos y se verificaba nuevamente su desprendimiento después de otro minuto, y este procedimiento de corte y estirado se repitió cada minuto por un espacio de 20 minutos hasta que se produjera la adherencia. Si una tira se adhería, inmediatamente se cortaba otra tira y se verificaba su desprendimiento. Si esa segunda tira también se adhería, este tiempo se registraba como el tiempo a la adherencia. Si al final de los 20 minutos, la muestra no se pegaba, el ensayo terminaba y se registraba 20 minutos como el tiempo máximo a la adherencia. Finalmente, se aplicó material de purga al molino y se mezcló con el material formulado para facilitar el desprendimiento final con el fin de limpiar el molino y pasar a la siguiente muestra. Con una carga de 1 phr del aditivo polimérico en PVC, un tiempo de molienda aceptable a la adherencia es > 3 minutos o, preferiblemente, ≥ 4 minutos.
- 35

Se formaron formulaciones de composiciones de polímero termoplástico a partir de las composiciones indicadas en las tablas 2 y 3, a continuación. La Tabla 4 muestra las propiedades de la aplicación para los ejemplos de la invención y

los comparativos. La velocidad a la rotura es una medida de resistencia de la masa fundida, y el tiempo de molienda a la adherencia es una medida de lubricación. Una forma de verlo es que los ejemplos de la invención tienen resistencias de masa fundida por encima o cerca de K-130P, pero también proporcionan algo de lubricación por encima de K-130P. Otra forma de verlo es que los ejemplos de la invención tienen una mayor resistencia de masa fundida que sus correspondientes mezclas físicas de los ejemplos comparativos con lubricación similar, como se indica a continuación.

5

Tabla 2: Formulaciones para el ensayo de resistencia de masa fundida de Rheotens

Material	Carga (phr)	Descripción del material
PVC WS-800S	100	Resina de poli(cloruro de vinilo) (K = 60-62 según el fabricante, Formosa Industries, TW)
TM-950F	2	Estabilizante térmico de metil estaño
Advawax™ -165	0,4	Lubricante externo de cera de parafina
CaSt	0,3	Lubricante externo de estearato de calcio
Loxio™ G-60	0,6	Lubricante interno de éster (Emery Oleochemicals, Cincinnati, OH)
AC-316A	0,2	Lubricante interno de polietileno oxidado (Honeywell Friction Materials LLC, Green Island, NY)
Paraloid™ K-175P	1	Lubricante externo polimérico (Dow)
TiO ₂ R-105	2,5	Dióxido de titanio color blanco
CaCO ₃	5	Relleno de carbonato de calcio
Aditivo polimérico	3	Ejemplos
Total	115	

Tabla 3: Formulación para el ensayo de tiempo de molienda a la adherencia

Material	Carga (phr)	Descripción del material
PVC Formosa 614	100	Resina de poli(cloruro de vinilo) (K = 58 según el fabricante, Formosa)
TM 181	2	Estabilizante térmico de metil estaño
Advalube™ F-1005	0,8	Lubricante interno de éster (PMC Group, Mt. Laurel, NJ)
Loxio™ G78V	0,2	Lubricante externo de estearato de calcio (Emery Oleochemicals)
Aditivo polimérico	1	Ejemplos
Total	104	

10

Tabla 4: Resultados del ensayo

Propiedades de las aplicaciones		Velocidad a la rotura (mm/s)	Tiempo de molienda a la adherencia (min)
Ejemplo 1	50 % en peso de polímero de segunda etapa	254,4	6
Ejemplo 2	33 % en peso de polímero de segunda etapa	263,3	4
Ejemplo comparativo 1	Polímero K-130P	256,0	3
Ejemplo comparativo 2	Polímero K-175	172,8	20
Ejemplo comparativo 3	50% en peso de polímero K-130P, 50% en peso de polímero K-175P	221,8	6
Ejemplo comparativo 4	67% en peso de polímero K-130P, 33% en peso de polímero K-175P	251,9	5

- 5 Como se muestra en la Tabla 4 anterior, los Ejemplos de la invención 1 y 2 que contienen los copolímeros acrílicos multietapa de la presente invención proporcionaron propiedades de lubricación y de resistencia de masa fundida aceptables. En contraste, para lograr la misma resistencia de masa fundida y propiedades de lubricación en los ejemplos comparativos, se requirió una mezcla física de 2/3 del aditivo polimérico de resistencia de masa fundida K130P y 1/3 del aditivo polimérico lubricante K-175P para igualar las propiedades del copolímero acrílico multietapa de la invención.

REIVINDICACIONES

1. Una composición de polímero termoplástico que comprende (i) un polímero de haluro de vinilo y (ii) de 0,1 a 12 phr (partes de sólidos por cien partes en peso de sólidos de polímero de haluro de vinilo) de un copolímero acrílico multietapa que tiene un polímero de primera etapa y un polímero de segunda etapa, siendo (A) el polímero de primera etapa de 25 a 78,5% en peso, en forma copolimerizada, de (a) al menos un metacrilato de alquilo C₁ a C₆ o un acrilato de alquilo C₁ a C₄, de 0 a 75% en peso de (b) uno o más de otros monómeros vinílicos polares, y no más del 10% en peso de (c) monómeros vinil aromáticos, basándose todas las proporciones de monómeros, en el peso total de los monómeros utilizados para producir el polímero de primera etapa, teniendo el polímero de primera etapa un peso molecular medio en peso medido por cromatografía de permeación en gel (GPC) frente a patrones de poliestireno de 1 x 10⁶ hasta 10 x 10⁶ g/mol y con una temperatura de transición vítrea calculada por la ecuación de Fox (T_g calculada) de 70 a 105 °C; y siendo (B) un polímero de segunda etapa, en forma copolimerizada, de (d) al menos un acrilato de alquilo C₄ a C₁₈ o un metacrilato de alquilo C₈ a C₁₈, del 0 al 75% en peso del total de (c) uno o más monómeros vinil aromáticos, y el resto de (b) uno o más monómeros vinílicos polares, basándose todas las proporciones de monómeros en el peso total de los monómeros utilizados para producir el polímero de segunda etapa, teniendo el polímero de segunda etapa un peso molecular medio en peso (M_w) medido por GPC frente a patrones de poliestireno de 1.000 a 100.000 g/mol, y con una T_g calculada de -65 a 45 °C, oscilando la relación en peso de los sólidos del polímero de primera etapa (A) con respecto al polímero de segunda etapa (B) de 1:3 a 7:1, en donde el copolímero acrílico multietapa está sustancialmente libre de monómeros funcionales de grupos ácidos añadidos y dichos monómeros en forma copolimerizada.
2. La composición de polímero termoplástico según la reivindicación 1, en donde el copolímero acrílico multietapa es un copolímero acrílico de dos etapas.
3. La composición de polímero termoplástico según la reivindicación 1, en donde el polímero de primera etapa (A) comprende, en forma copolimerizada, metacrilato de metilo, acrilato de butilo, acrilato de etilo, mezclas de los mismos, o mezclas de los mismos con metacrilato de metilo como (a) al menos un metacrilato de alquilo C₁ a C₆ o un acrilato de alquilo C₁ a C₄.
4. La composición de polímero termoplástico según la reivindicación 1, en donde el polímero de primera etapa (A) comprende, en forma copolimerizada, 2,5% en peso o menos, de monómeros aromáticos de vinilo (c).
5. La composición de polímero termoplástico según la reivindicación 1, en donde el polímero de segunda etapa (B) comprende, en forma copolimerizada, como (d) al menos un acrilato de alquilo C₄ a C₁₈ o un metacrilato de alquilo C₈ a C₁₈, cualquiera de entre acrilato de butilo, acrilato de etilhexilo, metacrilato de laurilo, mezclas de los mismos, o mezclas de los mismos con metacrilato de metilo.
6. La composición de polímero termoplástico según la reivindicación 1, en donde la relación en peso de sólidos del polímero de primera etapa (A) con respecto al polímero de segunda etapa (B) varía de 4:5 a 5:2.
7. La composición de polímero termoplástico según la reivindicación 1, en donde el (ii) copolímero acrílico multietapa está sustancialmente libre de monómeros de unión por injerto y monómeros de reticulación añadidos y dichos monómeros en forma copolimerizada.
8. La composición de polímero termoplástico según la reivindicación 1, en donde (i) el polímero de haluro de vinilo es un polímero de cloruro de vinilo que tiene un valor K de 49 a 73.
9. Un método para preparar una composición termoplástica que tiene un solo aditivo polimérico, que comprende:
 - polimerizar en un reactor a una temperatura de partida de 5 a 40 °C, en presencia de un iniciador o un par redox una primera mezcla de monómeros en agua o un medio acuoso de (a) de 25 a 78,5% en peso de al menos un metacrilato de alquilo C₁ a C₆ o un acrilato de alquilo C₁ a C₄, (b) de 0 a 75% en peso de uno o más de otros monómeros vinílicos polares, y (c) no más del 10% en peso de monómeros vinil aromáticos, basándose todas las proporciones de monómeros, en el peso total de monómeros en la primera mezcla de monómeros, para formar un polímero de primera etapa (A) que tiene un peso molecular medio en peso medido por cromatografía de permeación en gel (GPC) frente a patrones de poliestireno de 1 x 10⁶ hasta 10 x 10⁶ g/mol y que tiene una temperatura de transición vítrea calculada por la ecuación de Fox (T_g calculada) de 70 a 105 °C; y polimerizar consecutivamente en presencia del polímero de primera etapa una segunda mezcla de monómeros de (d) al menos un acrilato de alquilo C₄ a C₁₈ o un metacrilato de alquilo C₈ a C₁₈, (c) de 0 a 75% en peso del total de monómeros vinil aromáticos, y (b) el resto de uno o más monómeros vinílicos polares, basándose todas las proporciones de monómeros en el peso total de monómeros en la segunda mezcla de monómeros, para formar un polímero de segunda etapa (B) que tiene un peso molecular medio en peso (M_w) medido por GPC frente a patrones de poliestireno de 1.000 a 100.000 g/mol, y que tiene una T_g calculada de -65 a 45 °C, oscilando la relación en peso de sólidos totales de la primera mezcla de monómeros con respecto a la segunda mezcla de monómeros de 1:3 a 7:1, en donde la primera y la segunda mezcla de monómeros están sustancialmente libres, y tienen un 0,1% en peso o menos, de monómeros funcionales del grupo ácido;
 - secar el polímero así formado para formar un polvo de aditivo copolimérico acrílico multietapa; y,
 - proporcionar (i) un polímero de haluro de vinilo y mezclarlo con el aditivo de copolímero acrílico multietapa para formar

una composición de polímero termoplástico.

5 10. La composición de polímero termoplástico según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, o el método según la reivindicación 9, en donde el (i) polímero de haluro de vinilo es un polímero de cloruro de vinilo y en donde el polímero de cloruro de vinilo es un homopolímero o un copolímero de cloruro de vinilo con hasta un 20% en peso de, en forma copolimerizada, comonómeros acrílicos o vinílicos no iónicos.

11. La composición de polímero termoplástico según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, o el método según la reivindicación 9, en donde el polímero de haluro de vinilo es cloruro de polivinilo (PVC).