



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 366 295**

51 Int. Cl.:
C08F 12/00 (2006.01)
C08F 6/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **07787527 .6**
96 Fecha de presentación : **13.07.2007**
97 Número de publicación de la solicitud: **2061817**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **27.05.2009**

54 Título: **Procedimiento de reducción del contenido de residuos en polímeros aromáticos de vinilo.**

30 Prioridad: **26.07.2006 EP 06291223**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
19.10.2011

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
19.10.2011

73 Titular/es: **TOTAL PETROCHEMICALS FRANCE**
1 rue du Général Leclerc
92800 Puteaux, FR
Centre National de la Recherche Scientifique
(CNRS)

72 Inventor/es: **Roussel, Thomas-Maurice;**
Vuillemin, Bruno y
Fajula, François

74 Agente: **Carpintero López, Mario**

ES 2 366 295 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Procedimiento de reducción del contenido de residuos en polímeros aromáticos de vinilo

Campo de la invención

5 La presente invención se refiere a un procedimiento para reducir el contenido de residuos en polímeros aromáticos de vinilo y, más particularmente, en poliestireno (PS). En el procedimiento de la presente invención, el polímero aromático de vinilo se pone en contacto, en estado fundido, con un sólido en polvo capaz de catalizar la alquilación de dicho monómero aromático de vinilo residual en el polímero aromático de vinilo.

La técnica anterior y el problema técnico

10 En la fabricación de poliestireno (PS), puede haber material residual, incluidos monómeros, disolventes o diluyentes tales como benceno de etilo y oligómeros de pesos moleculares bajos, como dímeros y trímeros, presente en el polímero que sale del reactor de polimerización. La mayor parte del PS producido globalmente se fabrica usando procedimientos de polimerización en masa sin radicales. Estos procedimientos polimerizan el estireno hasta una conversión de únicamente aproximadamente 90%. El estireno que no ha reaccionado se elimina mediante calentamiento al vacío a temperatura elevada. El nivel de monómero de estireno residual que queda en la resina
15 está en el intervalo de 100-1000 ppm y, con mayor frecuencia, de 200 a 500 ppm. Los materiales volátiles que quedan en las composiciones poliméricas se han convertido en un problema desde el punto de vista de la higiene y la seguridad, y se ha pasado a demandar como productos polímeros que tienen menor cantidad de materiales volátiles.

20 Para obtener niveles menores de residuos no basta con el simple calentamiento. Se han probado muchas técnicas, tales como: desvolatilización por fibras descendentes, desvolatilización centrífuga, desvolatilización en múltiples etapas. También se han probado varios agentes de extracción, tales como: Vapor o agua, disolventes orgánicos tales como acetona o metanol, CO₂ supercrítico, nucleación de burbujas por ultrasonidos.

25 La mayoría de estas técnicas alcanzan una barrera en términos de contenido residual de estireno (aproximadamente 100 ppm) debido al equilibrio termodinámico entre la fase de gas y la fase de polímero fundido. Implica que para alcanzar un contenido de estireno residual bajo, se tienen que incrementar la temperatura y el tiempo de residencia dentro de los dispositivos de desvolatilización, lo que conduce a una degradación del poliestireno.

30 Esta es la razón por la cual se han desarrollado vías químicas para obtener poliestireno con un contenido residual bajo de estireno (< 100 ppm y, mejor, < 50 ppm y, todavía mejor, < 10 ppm). Estas vías químicas consisten en añadir al polímero un secuestrante: Un secuestrante es una molécula que se añade al PS a una concentración baja y que reacciona con el estireno residual para consumirlo y/o formar una molécula "inocua". No obstante, existe una dificultad inherente al uso de secuestrantes para este fin, que es que las moléculas pequeñas a concentración muy baja deben difundir juntas y reaccionar en una matriz polimérica viscosa.

35 La solicitud de patente japonesa JP2001329128 A publicada el 27 de noviembre de 2001 describe una taza de fideos instantáneos hecha de láminas de espuma de poliestireno. Dicho poliestireno se mezcla con zeolitas para reducir el contenido en dímero de estireno y trímero de estireno.

La solicitud de patente japonesa JP2002227386 A publicada el 14 de agosto d 2002 describe espuma de poliestireno para fabricar materiales de construcción. Dicho poliestireno se mezcla con zeolita 13X para reducir el contenido en monómero de estireno. Esta zeolita es una microporosa.

40 El documento US 2002-0032266 se refiere a plásticos incoloros que sólo liberan cantidades pequeñas de compuestos orgánicos no deseados debido a la adición de aditivos especiales. Estos y otros objetos de dicha técnica anterior se pueden conseguir usando plásticos incoloros y de emisión baja que contienen al menos una zeolita de estructura de tipo ZSM-5, que tiene una capacidad máxima de absorción de agua del 10% en peso con respecto al peso de la zeolita, a 25 °C y 0,0006 MPa. Las zeolitas que se usan tienen una proporción molar de Si/Al de al menos 15, preferentemente de 50 a 500. Además, las zeolitas seleccionadas tienen un tamaño de poro de al
45 menos 5,5 Angstrom con el fin de que puedan absorber los compuestos orgánicos y unirse permanentemente a ellos. Todos los plásticos convencionales se pueden usar como materiales base, por ejemplo cloruro de polivinilo, tereftalato de polietileno, poliestireno, acrilonitrilo, estireno de butadieno (ABS), poliésteres, poliamidas, polietileno, HDPE, polipropileno, polipropileno especialmente orientado (OPP).

50 El documento EP 1072641 A2 se refiere a un procedimiento para obtener partículas de polímero expandible (véase [0004]). En [0019] se describe el procedimiento en el que se mezcla una mezcla de un polímero de un monómero ce vinilareno y al menos 30% de un monómero de vinilareno con un silicato poroso y, después, la masa viscosa obtenida se suspende en un medio acuoso para dar partículas suspendidas y dichas partículas suspendidas se polimerizan adicionalmente para completar la conversión del monómero.

55 El uso de estos adsorbentes con el fin de eliminar el estireno residual en poliestireno conduce a la generación de una cantidad significativa de compuestos secundarios (principalmente etilo-benceno) o una disminución no

significativa del estireno residual. Otro inconveniente es que el poliestireno se colorea alrededor del marrón oscuro y el naranja. La presente invención se refiere al uso de algunos sólidos porosos que tienen características diferentes a las de los sólidos que normalmente se indica que eliminan los olores en los termoplásticos y que pueden disminuir significativamente la cantidad de estireno residual en poliestireno al tiempo que limita la generación de etilo-benceno y la coloración del poliestireno.

Breve descripción de la invención

La presente invención se refiere a un procedimiento para reducir el contenido en residuos de un polímero aromático de vinilo, estando dichos residuos en el intervalo de 100 a 1000 ppm y comprendiendo esencialmente monómero aromático de vinilo, en el que el polímero aromático de vinilo en estado fundido se pone en contacto con un sólido en polvo capaz de catalizar la alquilación de dicho monómero aromático de vinilo residual en el polímero aromático de vinilo.

La ventaja de la presente invención es una brusca reducción del monómero aromático de vinilo no polimerizado en el polímero aromático de vinilo sin general un nuevo residuo y sin inducir un polímero aromático de vinilo coloreado.

Descripción detallada de la invención

En lo que respecta al polímero aromático de vinilo, cabe mencionar:

- poliestireno, poliestireno modificado con elastómero,
- copolímeros de estireno y acrilonitrilo (SAN), SAN modificado con elastómero, en particular ABS, que se obtiene, por ejemplo, injertando (polimerización por injerto) estireno y acrilonitrilo sobre un esqueleto estructural de polibutadieno o de copolímero de butadienoacrilonitrilo,
- mezclas de SAN y ABS,
- copolímeros con bloques de estireno y bloques hechos de butadieno o isopreno o de una mezcla de butadieno/isopreno, estos copolímeros de bloque pueden ser copolímeros de bloques lineales o copolímeros de bloques en estrella, pueden estar hidrogenados y/o funcionalizados. Estos copolímeros se describen en ULLMANN'S ENCYCLOPEDIA OF INDUSTRIAL CHEMISTRY, quinta edición (1995) Vol A26, páginas 655-659, son comercializados por Total Petrochemicals con el nombre comercial Finaclear®, por BASF con el nombre comercial Styrolux®, con el nombre comercial K-Resin® por Chevron Phillips Chemical
- SBR (caucho de estireno-butadieno),

Posibles ejemplos de los elastómeros mencionados con anterioridad son EPR (abreviatura de caucho de etileno-propileno o elastómero de etileno-propileno), EPDM (abreviatura de caucho de etileno-propilendieno o elastómero de etileno-propilendieno), polibutadieno, copolímero de acrilonitrilo-butadieno, poliisopreno, copolímero de isopreno-acrilonitrilo y copolímeros con bloques de estireno y bloques hechos de butadieno o isopreno o de una mezcla de butadieno/isopreno. Estos copolímeros de bloque pueden ser copolímeros de bloques lineales o copolímeros de bloques en estrella, pueden estar hidrogenados y/o funcionalizados (véase anteriormente).

En el polímero aromático de vinilo que se acaba de mencionar, parte del estireno puede reemplazarse con monómeros insaturados copolimerizables con estireno, por ejemplo alfa-metilestireno o (met)acrilatos. Otros ejemplos de copolímeros de estireno que se pueden mencionar son copolímeros de cloropoliestireno, poli-alfametilestireno, estireno-cloroestireno, copolímeros de estireno-propileno, copolímeros de estireno-butadieno, copolímeros de estireno-isopreno, copolímeros de estireno-cloruro de vinilo, copolímeros de estireno-acetato de vinilo, copolímeros de estireno-acrilato de alquilo (acrilato de metilo, etilo, butilo, octilo, fenilo), copolímeros de estireno-metacrilato de alquilo (metacrilato de metilo, etilo, butilo, fenilo), copolímeros de estireno-cloroacrilato de metilo y copolímeros de estireno-acrilonitrilo-acrilato de alquilo.

En una realización específica, el polímero aromático de vinilo comprende

- i) de 60 a 100% en peso de uno o más monómeros aromáticos de vinilo C₈₋₁₂; y
- ii) de 0 a 40% en peso de uno o más monómeros seleccionados del grupo que consiste en ésteres de alquilo C-14 de ácido acrílico o metacrílico y acrilonitrilo y metacrilonitrilo; en el que el polímero puede estar injertado sobre o incluido en del 0 al 20% en peso de uno o más polímeros de caucho.

A modo de ejemplo, los polímeros de caucho se pueden seleccionar del grupo que consiste en:

- a) copolímeros y homopolímeros de diolefinas conjugadas de C₄₋₆,
- b) copolímeros que comprenden del 60 al 85% en peso de una o más diolefinas conjugadas de C₄₋₆ y del 15 al 40% en peso de un monómero seleccionado del grupo que consiste en acrilonitrilo y metacrilonitrilo y
- c) copolímeros que comprenden del 20 al 60, preferentemente del 40 al 50% en peso de uno o más monómeros aromáticos de vinilo de C₈₋₁₂ que están insustituídos o sustituidos por un radical alquilo de C₁₋₄ y del 60 al 40, preferentemente del 60 al 50% en peso de uno o más monómeros seleccionados del grupo que consiste en diolefinas conjugadas de C₄₋₆.

El caucho se puede preparar mediante una serie de procedimientos, preferentemente mediante polimerización en

emulsión o solución. Estos procedimientos son bien conocidos para los expertos en la técnica.

Los polímeros aromáticos de vinilo se pueden preparar mediante una serie de procedimientos. Este procedimiento es bien conocido para los expertos en la técnica y se describen en, por ejemplo, la referencia mencionada con anterioridad.

- 5 Si está presente, el caucho está presente, preferentemente, en una cantidad de aproximadamente 3 a 10% en peso. El polibutadieno es un caucho particularmente útil.

En la realización específica en la que el polímero aromático de vinilo es poliestireno, podría ser un poliestireno cristalino o un poliestireno modificado con caucho. El poliestireno modificado con caucho se denomina HIPS (poliestireno de alto impacto). El procedimiento para fabricar HIPS es bien conocido para los expertos en la técnica.
 10 El caucho se "disuelve" en el monómero de estireno (en realidad, el caucho se hincha infinitamente con el monómero) Esto tiene como resultado dos fases co-continuas. La "solución" resultante se introduce en un reactor y se polimeriza, normalmente con cizalladura. Cuando el grado de polimerización es aproximadamente igual al % en peso del caucho en el sistema, se invierte (p. ej., la fase de polímero de estireno/estireno se convierte en continua y la fase de caucho se convierte en discontinua. Después de la inversión de la fase, el polímero se termina de un modo esencialmente similar al de para el poliestireno terminado. El polímero se prepara usando técnicas de
 15 polimerización en masa convencionales de suspensión o solución.

Los polímeros aromáticos de vinilo de la presente invención pueden ser copolímeros u homopolímeros de monómeros aromáticos de vinilo de C_{8-12} . Algunos monómeros aromáticos de vinilo se pueden seleccionar del grupo que consiste en estireno, alfa-metilestireno y para-metilestireno. Preferentemente, el monómero aromático de vinilo es estireno. El polímero aromático de vinilo puede ser un copolímero que comprende del 60 al 100% en peso de uno o más monómeros aromáticos de vinilo de C_{8-12} ; y del 0 al 40% en peso de uno o más monómeros seleccionados del grupo que consiste en ésteres de alquilo de C_{1-4} de ácido acrílico o metacrílico y acrilonitrilo y metacrilonitrilo. Ésteres adecuados de ácido acrílico y metacrílico incluyen acrilato de metilo, acrilato de etilo, acrilato de butilo, metacrilato de metilo, metacrilato de etilo y metacrilato de butilo. Los polímeros aromáticos de vinilo de la presente invención
 20 pueden modificarse con caucho.
 25

Dichos polímeros aromáticos de vinilo se describen en los documentos WO 01-68765, EP 1148086, US 6825270, EP 770632, EP 1251143, EP 620236, US 2005-0070662, US 6569941 y EP 664303

Con respecto a los residuos, el nivel es de 100-1000 ppm y, con mayor frecuencia, de 200 a 500 ppm. En la realización específica en la que el polímero aromático de vinilo es poliestireno, los residuos son, principalmente,
 30 estireno. El nivel de etilo-benceno puede ser de 0 a 100 ppm.

Con respecto al sólido en polvo, el tamaño de partícula varía de forma ventajosa de 5 nm a 200 μ m. El sólido en polvo podría no tener porosidad, y si hay porosidad, el tamaño de poros ventajoso varía de 1,8 nm a 20 nm (también denominada mesoporosidad). De forma ventajosa, la superficie específica del sólido es superior a 100 m^2/g , y, preferentemente, entre 150 y 1000 m^2/g , y, más preferentemente, entre 500 y 1000 m^2/g . Se recomienda que la superficie específica sea lo más alta posible. Ventajosamente, la composición química es sílice-alúmina.
 35 Preferentemente, el sólido en polvo se selecciona del grupo que comprende sílice alúmina amorfa (ASA), sílice alúmina cristalina (CSA) y sílice alúmina ahumada (FSA). Se recomienda que la microporosidad sea lo más baja posible. Esto significa que el volumen total de los microporos debería ser inferior al 5% de la porosidad total. Porosidad total quiere decir el volumen de los mesoporos y el volumen de los microporos. De forma ventajosa, la proporción atómica Si/Al varía de 2,5 a 150 y, preferentemente, de 2,5 a 100. Con respecto a ASA, el intervalo preferido de Si/Al es de 6 a 40. De forma ventajosa, la acidez de dicho sólido en polvo es inferior a 9 y, preferentemente, varía de 3 a 6. La acidez se mide en agua destilada que contiene 2% en peso del sólido en polvo. El sólido en polvo puede tener, de forma simultánea, 2 o más de las características anteriores.
 40

La proporción del polvo sólido en el polímero aromático de vinilo es, de forma ventajosa, de 0,01 a 5% en peso, preferentemente entre 0,1 a 1 y, más preferentemente, entre 0,2 a 0,6. La reacción de alquilación es de aproximadamente 10 segundos a 10 minutos, el factor limitante es la calidad del contacto entre el monómero no polimerizado, el sólido en polvo y el polímero aromático de vinilo.
 45

El sólido en polvo se puede inyectar antes de la última sección de desvolatilización o, más preferentemente, después de la última sección de desvolatilización del centro de polimerización del monómero aromático de vinilo. Desvolatilización significa la eliminación del monómero no polimerizado durante el transcurso de la polimerización. Se puede añadir un mezclador estático para asegurar un buen mezclado con el polímero aromático de vinilo. El sólido en polvo se puede añadir mezclándolo con aceite, el monómero aromático de vinilo u otro líquido orgánico para obtener una mezcla y, después, inyectando dicha mezcla con una bomba o extrusor. El sólido en polvo también se puede añadir al polímero aromático de vinilo a modo de lote maestro en el polímero aromático de vinilo e inyectar
 50 después dicho lote maestro con un extrusor. El sólido en polvo también se puede añadir como una suspensión en agua durante el transcurso de la desvolatilización en la sección de extracción del centro de polimerización del monómero aromático de vinilo. Esto es particularmente interesante para la sílice alúmina ahumada. El sólido en polvo también se puede añadir al polímero aromático de vinilo y la mezcla resultante se funde en un extrusor o
 55

aparato de mezclado normal en la industria de termoplásticos. El sólido en polvo también se puede añadir al polímero aromático de vinilo mientras dicho polímero aromático de vinilo está en estado fundido para recuperarse en forma de pastillas o antes de la inyección en un molde, un aparato de extrusión o equivalente,

5 Se recomienda añadir dicho sólido en polvo, cualquiera que sea el modo en el que se inyecta en el polímero aromático de vinilo, antes de inyectar los aditivos de pH básico, si se hace, en dicho polímero aromático de vinilo.

[Ejemplos]

Gránulos de poliestireno cristalino y, opcionalmente, un polvo sólido se extruyen en las condiciones siguientes:

10 Gránulos de poliestireno transparente (MI 2 = 30) se inyectan en un extrusor de un solo tornillo a través de una tolva dosificadora a un caudal de 2,5 kg/h, opcionalmente con un polvo sólido. El perfil de la temperatura de extrusión está entre 190 y 210 °C en el extrusor. El tiempo de residencia medio de PS a través del extrusor es de 12 minutos. Se toman varias muestras de PS a la salida del molde.

Después, los contenidos de residuos de estireno, e-benceno en las muestras se determinan mediante el procedimiento siguiente (extracción de volátiles mediante disolución/precipitación)

- 15 - Disolución de 2 g de la muestra en diclorometano (20 cc) (agitación durante 4 horas)
- Precipitación del PS mediante la adición de 5 ml de metanol (agitación durante 4 horas)
- Determinación de la concentración de estireno, etilo-benceno (EB) en la solución mediante cromatografía de fase de gas.

El poliestireno cristalino es de Total Petrochemicals, de calidad comercial (PS 1960) que tiene un índice de fusión M15 (5 kg, 200 °C) igual a 30.

20 La zeolita Y (Abscent 1000 de UOP) tiene una proporción Si/Al= 30, pH: 5,2 y un tamaño medio de poro: 10 Angstrom (1 nm).

FSA es Aerosil® MOX 170 suministrado por Degussa,

ASA es suministrado por Grace con el nombre comercial Davicat®

Los resultados se muestran en la tabla 1.

25 Tabla 1

| Sílice alúmina | Si/Al | Tamaño de poro (Å) | Área específica (m ² /g) | pH | % Zeolita o ASA o CSA o FSA en PS | Estireno (ppm) | EB (ppm) | Volátiles totales | Color |
|-------------------|-------|--------------------------|---|-----|---|-------------------|-------------|----------------------|--------------------------------------|
| no | - | - | - | - | 0 | 180 | 25 | 205 | |
| Zeolita Y | 30 | 10 | - | 5,2 | 0,25 | 13 | 112 | 125 | Marrón oscuro |
| CSA | 30 | 81 | 880 | 3,4 | 0,25 | 46 | 28 | 74 | Sin color (ligeramente turbio) |
| CSA | 100 | 36 | 990 | 3,2 | 0,25 | 77 | 38 | 115 | Sin color (ligeramente turbio) |
| ASA | 2,5 | 70 | 450 | 7,8 | 0,25 | 114 | 27 | 141 | Sin color (ligeramente turbio) |

ES 2 366 295 T3

(Continuación)

| | | | | | | | | | |
|-----|-----|-----|-----|-----|------|-----|----|-----|--------------------------------|
| ASA | 6 | 130 | 360 | 5,8 | 0,25 | 135 | 26 | 161 | Sin color (ligeramente turbio) |
| ASA | 6 | 60 | 500 | 5 | 0,25 | 60 | 32 | 92 | Sin color (ligeramente turbio) |
| ASA | 7 | 46 | 640 | 4,7 | 0,25 | 85 | 40 | 125 | Sin color (ligeramente turbio) |
| ASA | 40 | 20 | 790 | 3,2 | 0,25 | 52 | 37 | 89 | Sin color (ligeramente turbio) |
| ASA | 45 | 135 | 315 | 3,3 | 0,25 | 113 | 25 | 138 | Sin color (ligeramente turbio) |
| ASA | 2,5 | 70 | 450 | 7,8 | 0,5 | 81 | 29 | 110 | Sin color (ligeramente turbio) |
| ASA | 6 | 60 | 500 | 5 | 0,5 | 40 | 36 | 76 | Sin color (ligeramente turbio) |
| ASA | 40 | 20 | 790 | 3,2 | 0,5 | 34 | 35 | 69 | Sin color (ligeramente turbio) |
| | | | | | | | | | |
| FSA | 100 | - | 170 | 4 | 0,5 | 120 | 25 | 145 | Sin color (ligeramente turbio) |

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para reducir el contenido en residuos de un polímero aromático de vinilo, estando dichos residuos en el intervalo de 100 a 1000 ppm y comprendiendo esencialmente monómero aromático de vinilo no polimerizado, en el que el polímero aromático de vinilo en estado fundido se pone en contacto con un sólido en polvo capaz de catalizar la alquilación de dicho monómero aromático de vinilo residual en el polímero aromático de vinilo.
5
2. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, en el que el polímero aromático de vinilo comprende:
 - i) de 60 a 100% en peso de uno o más monómeros aromáticos de vinilo de C₈₋₁₂; y
 - ii) de 0 a 40% en peso de uno o más monómeros seleccionados del grupo que consiste en ésteres de alquilo C₁₋₄ de ácido acrílico o metacrílico y acrilonitrilo y metacrilonitrilo; en el que el polímero puede estar injertado sobre, o incluido en, del 0 al 20% en peso de uno o más polímeros de caucho.
10
3. Procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que el tamaño de partícula del sólido en polvo varía de 5 nm a 200 µm.
4. Procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que el sólido en polvo tiene un área específica superior a 100 m²/g.
- 15 5. Procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que el sólido en polvo no tiene porosidad.
6. Procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en el que el sólido el polvo es tal que el tamaño de los poros varía de 1,8 nm a 20 nm.
- 20 7. Procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que la composición química del sólido en polvo es sílice-alúmina.
8. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 7, en el que el sólido en polvo se selecciona del grupo que comprende sílice alúmina amorfa (ASA), sílice alúmina cristalina (CSA) y sílice alúmina ahumada (FSA).
9. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 7 u 8, en el que la relación atómica Si/Al varía de 2,5 a 150.
- 25 10. Procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que la acidez de dicho sólido en polvo es inferior a 9.
11. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 9, en el que la acidez de dicho sólido varía de 3 a 6.