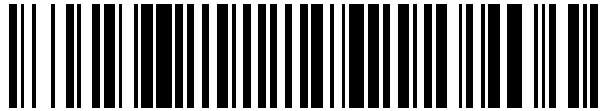


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 400 216**

51 Int. Cl.:

C08F 14/06

(2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **22.09.2010 E 10010192 (2)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **05.12.2012 EP 2433971**

54 Título: **Procedimiento para producir una resina de poli(cloruro de vinilo) (PVC)**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
08.04.2013

73 Titular/es:

**VINNOLIT GMBH & CO. KG (100.0%)
Carl-Zeiss-Ring 25
85737 Ismaning, DE**

72 Inventor/es:

**HIERMEIER, JOHANN;
LAUTER, ULRICH y
VOTH, PETER**

74 Agente/Representante:

LEHMANN NOVO, María Isabel

ES 2 400 216 T3

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

DESCRIPCIÓN

Procedimiento para producir una resina de poli(cloruro de vinilo) (PVC)

5 La presente invención se refiere a un procedimiento para la producción de un extensor de PVC (resina de mezcla de pasta).

En la fabricación de artículos de PVC blando según el denominado procedimiento de plastisol o de pasta, se dispersan resinas polímeras en forma de polvo fino en plastificantes orgánicos líquidos. La mezcla se denomina plastisol. Para la producción de plastisoles de este tipo se utilizan preferiblemente resinas polímeras con tamaños de partículas entre 100 nm y 2 μ m, las cuales se obtienen mediante procedimientos en emulsión, microsuspensión o miniemulsión. La propiedad más importante para la elaboración de plastisoles de este tipo es su viscosidad, la denominada viscosidad de la pasta. En función de la técnica de tratamiento o de la porción deseada de plastificante en el artículo producido, la viscosidad del plastisol puede variar desde muy fluido a pastoso. Una de las aplicaciones principales de la tecnología de la pasta son procedimientos de pintura y de revestimiento en los que el plastisol utilizado debe cumplir una característica de flujo deseada. La mayoría de las veces, en este caso se aspira a una baja viscosidad a velocidades de cizalladura elevadas con el fin de permitir velocidades de tratamiento mayores o pinceladas más finas.

20 Es sabido que la viscosidad de la pasta con proporciones ponderales estables de PVC (poli(cloruro de vinilo)) y plastificante puede reducirse mediante mezclado de partículas de PVC mayores. En particular, con ello se puede suprimir, en su totalidad o en parte, una dilatancia, es decir un aumento de la viscosidad a velocidades de cizalladura elevadas. Para ello, se adecuan los tipos de PVC conocidos como PVC extensor o resinas de mezcla de pasta (en inglés "Blending Resin").

25 Resinas de PVC extensor poseen típicamente tamaños de grano medios (d_{50}) de 20 a 60 μ m. Habitualmente, se producen dispersando en agua una mezcla homogénea a base de cloruro de vinilo y un iniciador, por norma general insoluble en agua (eventualmente en presencia de otros coadyuvantes) mediante coadyuvantes de suspensión por intensa agitación o con un ayuda de un aparato dispersor para formar gotas de un tamaño adecuado y estabilizando las resinas que a continuación, después del calentamiento, polimerizan a una temperatura de polimerización típica. Mediante el uso de cantidades suficientes de coadyuvantes de suspensión, las gotas permanecen estabilizadas durante toda la fase de polimerización, a diferencia de la polimerización de S-PVC normal, y polimerizan sin una coagulación ni aglomeración ulterior individualmente para formar el grano polímero. La producción de tipos de extensores de esta clase se describe, por ejemplo, en los documentos DE 1 645 668, GB 1 487 991, US 4.031.299 y EP 0 054 153.

En virtud de la densidad altamente diferente entre cloruro de vinilo y poli(cloruro de vinilo) resultante se provoca una contracción en volumen. En este caso, resultan granos con un aspecto la mayoría de las veces arrugado "a modo de uva pasa". La estructura irregular y no totalmente exenta de poros con muchas abolladuras, es típica para las resinas de mezcla de pasta producidas según este procedimiento.

Misión de la presente invención era habilitar un procedimiento para la producción de una resina de PVC (en particular de una resina de PVC extensor), con cuya ayuda puedan optimizarse las propiedades de las resinas de PVC extensor. En particular, era una misión habilitar un procedimiento de producción de un extensor de PVC así como de una resina de PVC extensor que posibilitara una clara mejora del efecto reductor de la viscosidad en la aplicación de la pasta. Estos problemas se resuelven mediante el procedimiento de acuerdo con la invención así como la resina de PVC de acuerdo con la invención.

La presente invención se refiere a un procedimiento para producir poli(cloruro de vinilo) (PVC) o bien una resina de PVC (en particular de PVC extensor o bien una resina de PVC extensor) con un tamaño medio de grano de 10 a 80 μ m mediante polimerización (en particular mediante polimerización en suspensión) de cloruro de vinilo, que comprende las siguientes etapas de procedimiento:

- (a) Disposición de agua, iniciador o iniciadores, eventualmente uno o varios de otros coadyuvantes y una parte del cloruro de vinilo en un reactor y mezclado de los componentes;
- (b) dispersión y adición de uno o varios coadyuvantes de suspensión bajo dispersión ulterior;
- (c) calentamiento de la mezcla;
- (d) adición del cloruro de vinilo restante; y
- (e) tratamiento del producto.

Además, la presente invención se refiere a un poli(cloruro de vinilo) (PVC) o bien una resina de PVC (en particular un PVC extensor o una resina de PVC extensor) que pueda ser producido por el procedimiento de acuerdo con la invención.

5 Preferiblemente, en el caso del reactor se trata de un autoclave de polimerización.

Preferiblemente, en el caso del procedimiento se respeta la secuencia descrita de las etapas (a) a (c) del procedimiento. En virtud de particularidades técnicas, también se puede uno apartar, sin embargo, de esta secuencia y llevar a cabo las etapas (a) a (c) al mismo tiempo o en una secuencia distinta.

10 Preferiblemente, en calidad de iniciador se utilizan uno o varios peróxidos de diacilo orgánicos, peroxiésteres, peroxodicarbonatos o compuestos azo insolubles en agua.

15 Ejemplos concretos de iniciadores de este tipo son los siguientes compuestos: peróxido de diacetilo, didecanoilo, acetilbenzoilo, dilauroilo, dibenzoilo, di-terc-butilo, diisobutirilo, di-(3,5,5-trimetilhexanoilo) y bis-2,4-diclorobenzoilo, percarbonato de diisopropilo, peroxodicarbonato de di-(3-metoxibutilo), di-(4-terc-butilciclohexilo), di-sec-butilo, dicetilo, dimiristilo y dietilhexilo, peroxineodecanoato de cumilo, 1,1,3,3-tetrametilbutilo, terc-amilo, terc-butilo y 1,1-dimetil-3-hidroxibutilo, neoheptanoato de terc-butilo y cumilo, peroxipivalato de terc-amilo y terc-butilo, 2,2'-azo(diisonitrilo) e hidroperóxido de terc-butilo. Preferiblemente, se emplean los siguientes iniciadores: peróxido de
20 dilauroilo, peroxodicarbonato de dicetilo, dimiristilo y dietilhexilo.

Preferiblemente, en calidad de coadyuvantes se emplean reguladores del peso molecular, reticulantes, antioxidantes, reguladores del pH y/o tensioactivos iónicos y no iónicos.

25 En calidad de reguladores del peso molecular pueden emplearse, por ejemplo, aldehídos alifáticos con 2 a 8 átomos de carbono, hidrocarburos clorados o bromados, bromoformo, cloruro de metilo, así como mercaptanos.

30 Además de ello, también pueden estar presentes monómeros con al menos 2 dobles enlaces etilénicamente insaturados y no conjugados que, en general, se designan también como reticulantes tales como, p. ej., ésteres del ácido (met)acrílico de alcoholes polivalentes tales como, p. ej., dimetacrilato de etilenglicol, dimetacrilato de propilenglicol, acrilato de butilenglicol, acrilato de trimetilenglicol o triacrilato de trimetilolpropano, además ésteres vinílicos y alílicos de ácidos monocarboxílicos C3 a C8 insaturados, monoésteres, ésteres divinílicos y dialílicos de ácidos dicarboxílicos C4 a C10 saturados o insaturados, así como cianurato de trialilo y otros aliléteres de alcoholes polifuncionales.

35 Preferiblemente, en calidad de antioxidante se emplean uno o varios fenoles estéricamente impedidos.

40 Ejemplos concretos y preferidos de antioxidantes empleados son: di-terc-butil-4-hidroxitolueno, 3-(3,5-di-terc-butil-4-hidroxifenil)propionato de octadecilo, 2,6-di-terc-butil-4-sec-butilfenol, bis[3-(5-terc-butil-4-hidroxi-m-tolil)propionato] de etilenbis(oxietileno) y 2,4-dimetil-6-(1-metilpentadecil)fenol.

Preferiblemente, en calidad de regulador del pH se emplean ácido cítrico, bicarbonato de sodio y/u otra sal tampón. De manera adicionalmente preferida, como coadyuvantes se emplea nitrito de sodio.

45 Otros ejemplos de reguladores del pH son acetatos de metales alcalinos, bórax, fosfatos de metales alcalinos, dihidrógeno-fosfatos de metales alcalinos, hidrógeno-fosfatos de metales dialcalinos, carbonatos de metales alcalinos, hidrógeno-carbonatos de alquilo, amoníaco o sales de amonio de ácidos carboxílicos.

50 Preferiblemente, en el procedimiento de acuerdo con la invención en la etapa (a) se añaden 20 a 80% en peso de todo el cloruro de vinilo, de manera particularmente preferida 30 a 70% en peso, en particular 40 a 60% en peso (p. ej. aprox. 50% en peso).

55 Preferiblemente, en la etapa (b) se ajusta un tamaño medio de las gotas de 10 - 80 μm , preferiblemente de 20 a 60 μm , en particular de 20 - 40 μm .

Por dispersión se entiende, en general, la incorporación con agitación de una fase líquida en otra fase líquida continua y no miscible, siendo ésta dividida en gotas pequeñas (fase dispersa).

60 En la etapa (b) la dispersión se realiza con un agitador o un dispositivo dispersor o de homogeneización.

Preferiblemente, en la etapa (b) se añaden uno o varios coadyuvantes de suspensión, en particular para la estabilización de las gotitas.

5 Coadyuvantes de suspensión, denominados también coloides protectores, son, por lo general, polímeros naturales o sintéticos, solubles en agua y tensioactivos que sustentan la formación de gotas de la fase dispersa e impiden que se junten las gotas formadas.

10 Ejemplos de coadyuvantes de suspensión son: gelatina, polivinilpirrolidona y copolímeros a base de acetato de vinilo y vinilpirrolidona, derivados de celulosa solubles en agua tales como carboximetilcelulosa, metilcelulosa, hidroxietilcelulosa, hidroxipropilcelulosa, éter de hidroxipropilmetilcelulosa, aminocelulosa, así como polímeros mixtos de ácido maleico o de sus semiésteres con estireno y poli(alcoholes vinílicos) que contienen, además, grupos acetato entre 10 - 60% en moles. Se prefieren particularmente poli(alcoholes vinílicos) parcialmente acetilados que contienen además 15 - 30% en moles de grupos acetato y cuya disolución acuosa al 4% en peso a 20°C presenta una viscosidad de hasta 200 mPas, y éteres de celulosa solubles en agua tales como éter de hidroxipropilmetilcelulosa, cuya disolución acuosa al 2% en peso presenta una viscosidad de 10 a 200 mPas (a 20°C).

20 Preferiblemente, de manera adicional a los coadyuvantes de suspensión se pueden añadir, antes o durante la etapa (b), también uno o varios tensioactivos iónicos y/o no iónicos tales como, p. ej., alcanosulfonatos o ésteres de sorbitán.

25 Ejemplos de tensioactivos iónicos son: sales de metales alcalinos, alcalinotérreos o de amonio de ácidos grasos tales como ácido láurico, mirístico, palmítico o esteárico; de ésteres de alcohol graso-ácido sulfúrico de carácter ácido, de ácidos alcanosulfónicos, ante todo con una cadena hidrocarbonada de 10 - 18 átomos de C, de ácidos alquilarilsulfónicos tales como ácido dodecilbencenosulfónico o dibutilnaftalenosulfónico, de ésteres dialquílicos del ácido sulfosuccínico, así como sales de metales alcalinos y de amonio de ácidos grasos epoxidados tales como ácido epoxiesteárico, o aceite de soja epoxidado, de productos de reacción de perácidos (p. ej., ácido peracético) con ácidos grasos insaturados tales como aceite oleico, linólico o ricínoleico. Otros ejemplos son: alquilbetainas (dodecilbetaina), sales de alquilpiridinio (tales como hidrocloreuro de laurilpiridinio), sales de alquilamonio (tales como cloruro de oxetildeodecilamonio).

35 Ejemplos de tensioactivos no iónicos son: ésteres de ácidos grasos de alcoholes polivalentes tales como monoestearato de glicerol, monolaurato, oleato o palmitato de sorbitán, así como diferentes compuestos de oligo- o poli-oxietilo tales como ésteres de polioxietileno de alcoholes grasos o compuestos hidroxil aromáticos.

Preferiblemente, en la etapa (d) se añade 20 a 80% en peso de todo el cloruro de vinilo, de manera particularmente preferida 30 a 70% en peso, en particular 40 a 60% en peso (p. ej., aprox. 50% en peso).

40 Preferiblemente, en la etapa (d) tiene lugar la adición del cloruro de vinilo restante desde el comienzo del calentamiento hasta el tratamiento. De manera particularmente preferida, en la etapa (d) se añade el cloruro de vinilo restante durante la fase de polimerización con el comienzo de la fase de calentamiento hasta el inicio de la caída de presión. Con caída de presión se designa, en general, el instante en la fase de polimerización en el que, con una temperatura interna constante, comienza a descender la presión en el reactor. Este instante se alcanza, por lo general, en el caso de una conversión (= relación de la cantidad de VC polimerizado a la cantidad total de VC) de aprox. 70%. De manera particularmente preferida, el cloruro de vinilo se aporta dosificadamente de modo que durante este intervalo de tiempo, la cantidad añadida del cloruro de vinilo restante corresponda al menos a la cantidad que ha reaccionado, es decir, a la reacción de monómero para formar el polímero, o supere a ésta.

50 De manera particularmente preferida, la adición del cloruro de vinilo restante en la etapa (d) tiene lugar de manera que durante el tiempo de polimerización (desde el calentamiento hasta la caída habitual de presión) en todo momento se compensa al menos la contracción en volumen mediante la adición del cloruro de vinilo restante.

55 Mediante el proceso de polimerización se provoca una contracción en volumen de la fase dispersa por parte de la elevada diferencia de densidades entre el cloruro de vinilo monómero y el poli(cloruro de vinilo) esencialmente más compacto.

Preferiblemente, en la etapa (d) comienza la adición del cloruro de vinilo restante alcanzando la temperatura de polimerización.

60 Preferiblemente, la adición del cloruro de vinilo restante en la etapa (d) tiene lugar hasta una caída de presión de

más de 10% en el reactor, en particular hasta una caída de presión de 5%.

5 De nuevo de manera preferida, en la etapa (d) tiene lugar la adición del cloruro de vinilo restante, de manera que todo el volumen de carga en el reactor varía durante la adición del cloruro de vinilo restante en menos de 10% (en particular, en menos de 5%).

Preferiblemente, en la etapa (d) se añade el cloruro de vinilo restante a lo largo de un espacio de tiempo de 30 a 600 min.

10 De nuevo de manera preferida, en la etapa (d) tiene lugar la adición del cloruro de vinilo de forma continua o (preferiblemente esporádica) en varias porciones (preferiblemente iguales).

Preferiblemente, la mezcla en la etapa (c) se calienta hasta la temperatura de polimerización; preferiblemente hasta 40 a 80°C.

15 Las expresiones “extensor de PVC”, “resina de PVC extensor” y “resina de mezcla de pasta” son conocidas por el experto en la materia y se describen, por ejemplo, en las siguientes citas bibliográficas:

- 1) Becker/Braun, Kunststoffhandbuch 2/1 (Polyvinylchlorid), 2ª edición, editada por H. K. Felger, Hanser Verlag, 1985 (Gerhard W. Becker, Dietrich Braun, Kunststoff-Handbuch: 2. Polyvinylchlorid; 1.-2 edición elaborada totalmente de nuevo; München, Wien: Carl Hanser, 1985)
- 20 2) Charles E. Wilkes, James W. Summers, Charles A. Daniels (comps.), PVC Handbook, Hanser Verlag 2005

25 El poli(cloruro de vinilo) (PVC) producido de acuerdo con la invención tiene un tamaño medio de grano (d_{50} , referido a la evaluación estadística en volumen) de 10 a 80 μm . Preferiblemente, el PVC producido de acuerdo con la invención tiene un tamaño medio de grano de 10 a 60 μm ; en particular de 20 a 50 μm . El tamaño medio de grano se determina preferiblemente según la norma ISO 13320:2009.

En lo que sigue se describe en detalle el procedimiento de la presente invención:

30 En un autoclave de polimerización se disponen agua, uno o varios iniciadores y coadyuvantes tales como antioxidantes, reguladores del pH, etc. A continuación, se añade una parte del cloruro de vinilo (VC) a polimerizar (p. ej. 20 - 80% en peso). En este caso, la secuencia depende de las posibilidades técnicas de la instalación y puede elegirse arbitrariamente. En calidad de iniciador pueden utilizarse uno o varios peróxidos de diacilo orgánicos, peroxiésteres, peroxodicarbonatos o compuestos similares tales como, p. ej., compuestos azo. En el caso del
35 antioxidante se trata, p. ej., de un fenol estéricamente impedido. Para ajustar el valor del pH se emplean uno o varios compuestos tales como, p. ej., ácido cítrico, bicarbonato de sodio y/u otra sal tampón.

Mediante agitación con un agitador convencional o con ayuda de un aparato de dispersión o de homogeneización (por ejemplo un agitador de elevado número de revoluciones, un sistema de rotor-estator o una bomba de
40 homogeneización con diafragma correspondiente o ranura correspondiente) se alcanza una mezcladura íntima de los componentes de la receta. Bajo dispersión ulterior, mediante la adición de uno o varios coadyuvantes de suspensión (tales como, p. ej., un poli(alcohol vinílico que contiene entre 10 y 60% en moles de grupos acetato, éter de hidroxipropilmetilcelulosa, gelatina o similares) se estabiliza el tamaño de las gotas y, por ejemplo, se ajusta un
45 tamaño medio de las gotas de 10 - 80 μm , preferiblemente 20 - 40 μm . Eventualmente también pueden utilizarse uno o varios tensioactivos iónicos y/o no iónicos (p. ej. alcanosulfonatos, ésteres de sorbitán) con el fin de facilitar el ajuste del tamaño de las gotas mediante reducción de la tensión superficial. La polimerización se inicia mediante el calentamiento de la mezcla de reacción y la descomposición del iniciador que se inicia con ello.

50 Durante la fase de calentamiento puede comenzarse ya con la adición del VC restante. Preferiblemente, la adición de la cantidad restante de VC (20 - 80% en peso) se inicia al alcanzar la temperatura de polimerización. La adición de VC debería tener lugar a lo largo de un espacio de tiempo mayor y debería finalizar preferiblemente con el inicio de la caída habitual de presión hacia el final de la polimerización. Preferiblemente, la adición de VC se dirige de modo que la tasa de adición corresponda al menos a la tasa de conversión, es decir, la reacción de monómero para formar el polímero, o supere a ésta. Sin embargo, al menos con la agregación de VC adicional debería compensarse
55 la contracción en volumen como consecuencia de la conversión que tiene lugar. Preferiblemente, esto sucede de manera que durante el tiempo de polimerización se compensa al menos en cada instante la contracción en volumen mediante la adición de cloruro de vinilo restante. Esto puede tener lugar, por ejemplo, mediante medición del nivel en el reactor o también mediante un modelo matemático que fue desarrollado con ayuda de ensayos. La adición de VC tiene lugar preferiblemente de forma continua o también (por ejemplo esporádicamente) en varias porciones. La
60 adición de VC puede acoplarse mediante un correspondiente dispositivo de regulación, por ejemplo a la presión

interna y/o al grado de llenado del autoclave.

La polimerización tiene lugar habitualmente en condiciones isotérmicas. Sin embargo, también puede elegirse un procedimiento en el que se varíe la temperatura interna a lo largo del espacio de tiempo de la polimerización.

5 Los polímeros, así producidos, pueden elaborarse según procedimientos conocidos. Para ello, el polímero se libera primeramente de monómeros que no hayan reaccionado. El tratamiento ulterior de las dispersiones acuosas de polímeros para formar el polvo seco puede tener lugar asimismo según métodos conocidos.

10 Habitualmente, esto se lleva a cabo en dos etapas: en la primera etapa, p. ej. mediante decantación, centrifugación o filtración se separa la cantidad principal de la fase acuosa. Eventualmente, el material puede empobrecerse en coadyuvantes de polimerización adicionalmente mediante un proceso de lavado (p. ej. con agua) que en algunas aplicaciones pueden tener efectos negativos. En la segunda etapa, el material húmedo obtenido se seca bajo sollicitación con aire calentado. Para ello, se adecuan diferentes sistemas de aparatos de secado tales como, p. ej.,
15 secadores de corriente, de tambor o de lecho fluido, o también combinaciones de aparatos de secado.

El procedimiento de acuerdo con la invención así como el PVC o bien la resina de PVC producible según la invención se distinguen por las siguientes ventajas frente al estado conocido de la técnica:

- 20 - mediante la agregación posterior del VC adicional se obtienen partículas de PVC uniformemente conformadas, más redondas y menos porosas que en el caso de una disposición completa de VC.
- Debido a la menor cantidad de VC en la disposición o bien durante la fase de homogeneización o dispersión o durante la fase de inicio de la polimerización, se requiere, también en comparación con el proceso habitual (sin adición del monómero durante la fase de polimerización) cantidades menores de coadyuvantes de la polimerización (coadyuvantes de suspensión, tensioactivos, etc.) por tonelada de PVC.
- 25 - Se reduce el consumo de agua por tonelada de PVC. Como consecuencia de la estructura esférica y no porosa se puede alcanzar, con una agitación adecuada, una mayor relación de fases de PVC/agua al final de la polimerización en comparación con el proceso habitual. No es necesaria una adición de agua, practicada a menudo en la preparación de polímeros en suspensión de PVC, como compensación de la contracción durante la polimerización. El mayor contenido en sólidos, alcanzado en última instancia,
30 conduce a un aumento del rendimiento por tanda o bien de la potencia del reactor así como a una disminución de la cantidad de aguas residuales que resulta por tonelada de PVC.
- Las partículas esféricas y no porosas permiten, en la deshidratación mecánica en el decantador (centrífuga) o en una filtración, la separación de cantidades de agua claramente mayores del material sólido. De manera correspondiente se requiere un menor empleo de energía para el secado mediante evaporación del agua
35 restante.
- El proceso de secado puede realizarse, en virtud de las menores superficies para la adsorción de agua y en virtud de una porosidad carente del grano de PVC, en un tiempo más corto y de manera más eficaz. Esto viene sustentado por la reducción de las cantidades específicas de partida (proporción en peso de coadyuvante empleado por cantidad producida de polímero), dado que la mayoría de los coadyuvantes de
40 polimerización tales como coloides protectores o tensioactivos presentan propiedades hidrófilas o incluso higroscópicas.
- En virtud de la estructura esférica y de la superficie más lisa se reduce la superficie límite total entre el polímero y la fase orgánica en un plastisol, con lo que la viscosidad en las aplicaciones de plastisol se reduce de forma claramente más intensa que con extensores de PVC que se produjeron según
45 procedimientos conocidos con una disposición de toda la cantidad del cloruro de vinilo (antes de la fase de calentamiento).

Ejemplos

50 El dato de ppm de los coadyuvantes de polimerización se refiere a la cantidad total de VC.

Ej. 1 (de acuerdo con la invención): En un autoclave de 4001 se disponen 150 l de agua y, a continuación, se añaden los coadyuvantes de polimerización (peróxido de dilaurilo 560 ppm, peroxodicarbonato de dietilhexilo 310 ppm; ácido cítrico 130 ppm, nitrito de sodio 4 ppm). Después se añaden 109 kg de cloruro de vinilo y la mezcla se agita
55 durante 10 min. Para la estabilización de las gotitas se añaden entonces 21,9 l de una disolución de poli(alcohol vinílico) al 4% en peso (poli(alcohol vinílico) que contiene 22% en moles de grupos acetato, 4450 ppm). Después se calienta la mezcla de reacción (temperatura de polimerización = 61 °C). Al alcanzar la temperatura de polimerización se añaden continuamente 83 kg de VC a una velocidad de 21 kg/h. La velocidad de la adición de VC se elige de manera que al iniciarse la caída de presión se hayan añadido los 83 kg completos. La polimerización finaliza cuando
60 se ha alcanzado una caída de presión de 2 bar. A continuación, se lleva a cabo el tratamiento habitual

(desmonomerización y secado). La dispersión obtenida se libera del monómero que no ha reaccionado mediante la aplicación de vacío e insuflado de vapor. La parte principal del agua se retira con ayuda de una centrífuga; mediante la solicitación con aire calentado se seca el producto final.

5 Ej. 2 (de acuerdo con la invención) En un autoclave de 4001 se disponen 150 l de agua y, a continuación, se añaden los coadyuvantes de polimerización (peróxido de dilauroilo 560 ppm, peroxodicarbonato de dietilhexilo 311 ppm; ácido cítrico 110 ppm, hidrógeno-fosfato disódico 40 ppm, de nitrito de sodio 4 ppm; sal sódica de alcano (C12 – C17)-sulfonato sec. 220 ppm). Después se añaden 128 kg de cloruro de vinilo y la mezcla se agita durante 10 min. Para la estabilización de las gotitas se añaden entonces 23,9 l de una disolución de éter de hidroxipropilmetilcelulosa al 2,9% en peso (MHPC 100 = 3370 ppm, un éter de hidroxipropilmetilcelulosa cuya disolución al 2% en peso a 20 °C presenta una viscosidad de 100 mPas). Después se calienta la mezcla de reacción (temperatura de polimerización = 60 °C). Al alcanzar la temperatura de polimerización se añaden continuamente 77 kg de cloruro de vinilo a una velocidad de 38 kg/h. La velocidad de la adición de cloruro de vinilo se elige de manera que al iniciarse la caída de presión se hayan añadido los 77 kg completos. La polimerización finaliza cuando se ha alcanzado una caída de presión de 2 bar. A continuación, se lleva a cabo el tratamiento habitual (desmonomerización y secado análogos al Ejemplo 1).

20 Ejem. 3 (Ejemplo Comparativo con respecto a 1): En un autoclave de 4001 se disponen 150 l de agua y, a continuación, se añaden los coadyuvantes de polimerización (peróxido de dilauroilo 560 ppm, peroxodicarbonato de dietilhexilo 310 ppm; ácido cítrico 220 ppm, nitrito de sodio 4 ppm). Después se añaden 128 kg de cloruro de vinilo y la mezcla se agita durante 10 min. Para la estabilización de las gotitas se añaden entonces 30 l de una disolución acuosa de poli(alcohol vinílico) al 4% en peso (poli(alcohol vinílico) que contiene 22% en moles de grupos acetato = 6000 ppm). Después se calienta la mezcla de reacción (temperatura de polimerización = 61 °C). La polimerización finaliza cuando se ha alcanzado una caída de presión de 2 bar. A continuación, se lleva a cabo el tratamiento habitual (desmonomerización y secado análogos al Ejemplo 1).

30 Ejem. 4 (Ejemplo Comparativo con respecto a 2): En un autoclave de 4001 se disponen 150 l de agua y, a continuación, se añaden los coadyuvantes de polimerización (peróxido de dilauroilo 570 ppm, peroxodicarbonato de dietilhexilo 610 ppm; ácido cítrico 160 ppm, hidrógeno-fosfato disódico 80 ppm, nitrito de sodio 5 ppm; monolaurato de sorbitán 1500 ppm). Después se cargan 128 kg de cloruro de vinilo y la mezcla se agita durante 10 min. Para la estabilización de las gotitas se añaden entonces 30 l de una disolución de éter de hidroxipropilmetilcelulosa (MHPC 100 = 5400 ppm). Después se calienta la mezcla de reacción (temperatura de polimerización = 60 °C). La polimerización finaliza cuando se ha alcanzado una caída de presión de 2 bar. A continuación, se lleva a cabo el tratamiento habitual (desmonomerización y secado análogos al Ejemplo 1).

35 En las siguientes Tablas 1 y 2 están recogidos datos de análisis de los ejemplos

Tabla 1:

	<i>Ej. 1</i>	<i>Ej. 3</i>	<i>Ej. 2</i>	<i>Ej. 4</i>
Valor K	63,5	63,5	63,8	64,0
Diámetro medio del grano [μm]*	30	26	34	37
Densidad aparente [g/l]	639	568	631	565
Absorción de plastificante [%]	5,1	8,5	6,5	8,5
Humedad residual después del decantador [%]	21,9	23,9	19,6	25,0
Granulometría*				
% en vol. > 10 μm	94	91	91	100
% en vol. > 20 μm	80	69	80	94
% en vol. > 45 μm	16	2	18	38
% en vol. > 63 μm	0	0	0	10
Ensayo de fluencia a través de R25 [s]	1,8	2,8	2,3	4,5
* Método de medición: Beckmann Coulter LS13320; diámetro medio del grano d_{50} (media en volumen)				

ES 2 400 216 T3

Tabla 2:

Viscosidad de la pasta [Pas] a	<i>Receta A</i>		<i>Receta B</i>	
	<i>Ej. 1</i>	<i>Ej. 3</i>	<i>Ej. 1</i>	<i>Ej. 3</i>
1 s^{-1}	1,5	1,9	1,6	2,2
10 s^{-1}	1,37	1,69	1,89	2,74
100 s^{-1}	1,73	2,0	2,74	4,12
1000 s^{-1}	1,85	2,11	2,42	3,3

Receta A: 50 phr (partes por cien de resina) de PVC en microsuspensión valor K 80, 50 phr de extensor, 45 phr de ftalato de butilbencilo/isobutirato de texanol, *Receta B:* 50 phr de PVC en microsuspensión valor K 70, 50 phr de extensor, 50 phr de ftalato de diisononilo

REIVINDICACIONES

- 5 1.- Procedimiento para producir poli(cloruro de vinilo) (PVC) con un tamaño medio de grano de 10 a 80 µm mediante polimerización en suspensión de cloruro de vinilo, caracterizado porque comprende las siguientes etapas de procedimiento:
- (a) disposición de agua, iniciador o iniciadores, eventualmente uno o varios de otros coadyuvantes y una parte del cloruro de vinilo en un reactor y mezclado de los componentes;
- (b) dispersión y adición de uno o varios coadyuvantes de suspensión bajo dispersión ulterior;
- 10 (c) calentamiento de la mezcla;
- (d) adición del cloruro de vinilo restante; y
- (e) tratamiento del producto.
- 15 2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque en el caso del coadyuvante se trata de un antioxidante, un tensioactivo iónico y/o no iónico, un regulador del tamaño de la molécula, un reticulante y/o un regulador del pH.
- 20 3.- Procedimiento según una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque como iniciador se utiliza un peróxido de diacilo orgánico, un peroxiéster, un peroxodicarbonato, un compuesto azo o una combinación a base de las clases de sustancias indicadas.
- 25 4.- Procedimiento según una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque en la etapa (a) se añaden 20 a 80% en peso de todo el cloruro de vinilo.
- 5.- Procedimiento según una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque en la etapa (b) la dispersión se realiza con un agitador o un dispositivo de dispersión o de homogeneización.
- 30 6.- Procedimiento según una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque como coadyuvante de suspensión se añaden uno o varios poli(alcoholes vinílicos), éteres de celulosa y/o gelatina.
- 7.- Procedimiento según una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque antes o durante la etapa (b) se añade un tensioactivo iónico y/o no iónico.
- 35 8.- Procedimiento según una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque las etapas (a) a (c) del procedimiento se llevan a cabo en la secuencia indicada, al mismo tiempo o también en otra secuencia.
- 9.- Procedimiento según una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque en la etapa (d) se añade 80 a 20% en peso de todo el cloruro de vinilo.
- 40 10.- Procedimiento según una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque en la etapa (d) la adición del cloruro de vinilo restante tiene lugar entre el comienzo del calentamiento y el comienzo del tratamiento.
- 11.- Procedimiento según una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque en la etapa (d) la adición del cloruro de vinilo restante comienza al alcanzar la temperatura de polimerización.
- 45 12.- Procedimiento según una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque en la etapa (d) la adición del cloruro de vinilo restante finaliza con una caída de presión de más de 5% en el reactor.
- 50 13.- Procedimiento según una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque en la etapa (d) la adición del cloruro de vinilo restante tiene lugar de modo que el volumen de carga en el reactor (preferiblemente en cada instante) se modifica en menos de 10%.
- 14.- Procedimiento según una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque en la etapa (d) la adición del cloruro de vinilo tiene lugar de forma continua o en varias porciones (preferiblemente iguales).
- 55 15.- Poli(cloruro de vinilo) (PVC), producible mediante un procedimiento según una de las reivindicaciones precedentes.