

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 787 878**

51 Int. Cl.:

C08F 114/06 (2006.01)

C08F 120/32 (2006.01)

C08J 5/18 (2006.01)

C08L 27/06 (2006.01)

C08L 33/06 (2006.01)

C08F 2/26 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **19.12.2013 PCT/EP2013/077445**

87 Fecha y número de publicación internacional: **26.06.2014 WO14096224**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **19.12.2013 E 13814908 (3)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **05.02.2020 EP 2935355**

54 Título: **Procedimiento para la preparación de un polímero de cloruro de vinilo**

30 Prioridad:

20.12.2012 FR 1262454

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

19.10.2020

73 Titular/es:

**INOVYN EUROPE LIMITED (100.0%)
Runcorn Site HQ, South Parade, PO Box 9
Runcorn, Cheshire WA7 4JE, GB**

72 Inventor/es:

**BIRAL, FRANÇOIS;
BOSCHET, FRÉDÉRIC y
BODART, VINCENT**

74 Agente/Representante:

CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel

ES 2 787 878 T3

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

DESCRIPCIÓN

Procedimiento para la preparación de un polímero de cloruro de vinilo

La presente solicitud reivindica la prioridad de la solicitud francesa FR1262454 presentada el 20 de diciembre de 2012.

5 La presente invención se refiere a un procedimiento para la preparación de un polímero de cloruro de vinilo (PVC). Se refiere más particularmente a un procedimiento para la preparación de dicho polímero que incluye una etapa de polimerización llevada a cabo en dispersión acuosa, más a menudo en emulsión acuosa. También se refiere a los polímeros de cloruro de vinilo obtenidos, su uso y los artículos o partes de artículos producidos a partir de ellos.

10 El PVC es uno de los materiales termoplásticos comercializados más importantes en la actualidad. Dadas sus muy buenas propiedades mecánicas y físicas, se utiliza en una gran cantidad de aplicaciones, la mayoría de las cuales requieren procesamiento a altas temperaturas que el PVC virgen apenas puede resistir. Por lo tanto, mejorar la estabilidad térmica del PVC siempre ha sido una preocupación y obviamente se han buscado soluciones.

15 Entre estos, la aditivación del PVC por compuestos inorgánicos u orgánicos que aseguran el papel de los estabilizadores térmicos se ha estudiado durante muchos años con la búsqueda continua de nuevos estabilizadores térmicos para reemplazar los primeros estabilizadores térmicos identificados que presentan la desventaja contener metales pesados no apreciados desde un punto de vista ambiental. Sin embargo, esta alternativa presenta la desventaja de requerir una etapa de mezclar el PVC después de su síntesis por polimerización.

20 Para evitar estas dos etapas distintas, otra vía que se ha explorado es la adición de un compuesto epoxidado, preferiblemente líquido a temperatura normal, como los ésteres de ácidos grasos epoxidados como el aceite de soja epoxidado y el aceite de linaza epoxidado, a un látex de PVC antes de que se seque por atomización y se obtenga una resina de PVC estabilizada térmicamente. Esto es lo que describe la solicitud de patente JP-A-09151201. Sin embargo, resulta que, para que la eficacia de estos ésteres de ácidos grasos epoxidados en la estabilidad térmica del PVC sea suficiente, es necesario agregar una gran cantidad de los mismos; esto tiene la desventaja de influir negativamente en las otras propiedades del PVC. Además, se ha constatado que, con el tiempo, este tipo de aditivo migra/exuda hacia la superficie del artículo fabricado con el aditivo de PVC, lo cual, obviamente, no es aceptable.

25 Para evitar estos inconvenientes y teniendo en cuenta que los compuestos con funciones epoxídicas tienen un efecto positivo sobre la estabilidad térmica del PVC, se ha previsto mezclar el PVC con un polímero de metacrilato de glicidilo (PGMA). Por lo tanto, M. W. Sabaa, Z. R. Farag y N. A. Mohamed, Journal of Applied Polymer Science, vol. 110, 2205-2210 (2008) estudiaron la degradación térmica del PVC en presencia de PGMA y posiblemente un estabilizador térmico (carbonato de plomo dibásico (DBLC)) para concluir que PGMA es un buen estabilizador térmico para PVC cuando se usa solo o mezclado con DBLC.

30

Para evitar las dos etapas distintas de polimerización y aditivación, otra alternativa que se ha considerado es la copolimerización de VC con metacrilato de glicidilo (GMA) que conduce a los copolímeros de VC-GMA.

35 Sin embargo, el solicitante ha constatado que estas dos últimas alternativas, aunque conducen a una mejora de la estabilidad térmica del PVC, presentan el inconveniente de conducir a una resina de PVC que contiene una cantidad no despreciable de epiclorhidrina que exhibe la gran desventaja de ser tóxica (clasificación T según el anexo I de la Directiva 67/548/CEE) y cancerígena (clasificación R45 según el mismo documento).

La presente invención, por lo tanto, tiene por objeto proporcionar un procedimiento para la preparación de PVC que no presente este inconveniente mientras se caracteriza por una muy buena estabilidad térmica.

40 La presente invención, por lo tanto, se refiere principalmente a un procedimiento para la preparación de un polímero de cloruro de vinilo, que comprende

45 • una etapa de polimerización del cloruro de vinilo, y opcionalmente de uno o más comonómeros del mismo, realizada en dispersión acuosa en presencia de al menos un iniciador de polimerización, al menos un agente emulsionante y un látex semilla de un polímero que contiene funciones epoxídicas, lo que lleva a la obtención de un látex de un polímero de cloruro de vinilo, en el que el peso del látex semilla en relación con el peso total del cloruro de vinilo y de su o sus posibles comonómeros valen como máximo el 10%;

• una etapa de separación del polímero de cloruro de vinilo del látex que lo contiene, que conduce a la obtención de un polímero de cloruro de vinilo.

En la presente descripción, las expresiones "monómero", "polímero", "iniciador", "agente emulsionante" y "artículo" se usan sin distinción tanto en singular como en plural.

50 El polímero preparado por el procedimiento de acuerdo con la invención es un polímero de cloruro de vinilo. En la presente descripción, se entiende por "polímero de cloruro de vinilo" todos los polímeros que contienen ventajosamente al menos el 60% en peso, preferiblemente al menos el 70% en peso, con preferencia particular, al menos el 75% en peso y con preferencia muy particular, al menos el 85% en peso de unidades monoméricas

- derivadas de cloruro de vinilo (monómero), por lo tanto, ambos homopolímeros de cloruro de vinilo (que contienen el 100% en peso de unidades monoméricas derivadas de cloruro de vinilo) como copolímeros de cloruro de vinilo con uno o más monómeros etilénicamente insaturados (llamados comonómeros) seleccionados de entre los ésteres de vinilo como el acetato de vinilo y los monómeros (met)acrílicos como el acrilato de n-butilo y el metacrilato de metilo. Entre
- 5 todos los polímeros de cloruro de vinilo mencionados con anterioridad, se da preferencia a los homopolímeros de cloruro de vinilo y a los copolímeros de cloruro de vinilo con acetato de vinilo. El polímero preparado por el procedimiento de acuerdo con la invención es, con preferencia muy particular, un homopolímero de cloruro de vinilo.
- La etapa de polimerización comprendida en el procedimiento para preparar el polímero VC según la invención se lleva a cabo en dispersión acuosa en presencia de al menos un iniciador de polimerización y al menos un agente emulsionante. Por estos términos se entiende, en la presente descripción, las polimerizaciones realizadas de acuerdo con un mecanismo de radicales en emulsión acuosa o en microsuspensión acuosa.
- 10 Por "polimerización en emulsión acuosa", se entiende cualquier procedimiento de polimerización llevado a cabo en un medio acuoso en presencia de al menos un agente emulsionante como tensioactivo y al menos un iniciador de polimerización, preferiblemente hidrosoluble.
- 15 Por polimerización en microsuspensión acuosa, también llamada dispersión acuosa homogeneizada o en miniemulsión, se entiende cualquier procedimiento de polimerización en el que se usa al menos un iniciador de polimerización, preferiblemente soluble en aceite, y se produce una emulsión de gotitas de monómeros gracias a una potente agitación mecánica y que se caracteriza por la presencia de al menos un agente emulsionante como tensioactivo. La agitación mecánica puede proporcionarse por un medio mecánico adecuado como, por ejemplo, un
- 20 molino coloidal, una bomba rápida, un agitador de vibraciones, un generador ultrasónico, un homogeneizador de alta presión, etc.
- Sin embargo, la etapa de polimerización también se puede llevar a cabo en suspensión acuosa.
- Por polimerización en suspensión acuosa, se entiende cualquier procedimiento de polimerización llevado a cabo en un medio acuoso en presencia de al menos un agente dispersante (también llamado agente de suspensión o coloide protector) y al menos un iniciador de polimerización, preferiblemente soluble en aceite.
- 25 La etapa de polimerización se lleva a cabo preferiblemente en emulsión acuosa.
- La etapa de polimerización incluida en el procedimiento de acuerdo con la invención se lleva a cabo en presencia de al menos un iniciador de polimerización.
- 30 Por "al menos un", se entiende que la etapa de polimerización se lleva a cabo en presencia de uno o más iniciadores de polimerización.
- Si la polimerización se lleva a cabo en una emulsión acuosa, la etapa de polimerización se lleva a cabo ventajosamente en presencia de al menos un iniciador de polimerización hidrosoluble.
- Los iniciadores hidrosolubles son ventajosamente peróxidos hidrosolubles o diazocompuestos hidrosolubles.
- 35 Como ejemplos de peróxidos hidrosolubles, se pueden mencionar persulfatos de metales alcalinos o de amonio, peróxido de hidrógeno, perboratos e hidroperóxido de t-butilo.
- Como ejemplos de diazocompuestos hidrosolubles, se puede mencionar el ácido 4,4'-azobis-(4-cianoaléico).
- Los iniciadores hidrosolubles se eligen preferiblemente de entre peróxidos hidrosolubles, con preferencia particular, de persulfatos de metales alcalinos o de amonio y peróxido de hidrógeno. El persulfato de amonio es el más particularmente preferido.
- 40 La cantidad de iniciador de polimerización hidrosoluble utilizada ventajosamente varía entre el 0,2 y el 3,5% en peso, preferiblemente entre el 0,25 y el 2% en peso y, con preferencia particular, entre el 0,3 y el 1% en peso, en relación con el peso de los monómeros utilizados.
- Si la polimerización se lleva a cabo en microsuspensión acuosa, la etapa de polimerización se lleva a cabo ventajosamente en presencia de al menos un iniciador de polimerización soluble en aceite.
- 45 Los iniciadores solubles en aceite son ventajosamente peróxidos orgánicos solubles en aceite o diazocompuestos solubles en aceite.
- Como ejemplos de peróxidos orgánicos solubles en aceite, se pueden mencionar peróxidos tales como peróxido de dilaurilo, de di-terc-butilo o de dibenzoilo; perésteres tales como terc-butilperpivalato, peroxi-2-etilhexanoato de terc-butilo y pereodecanoato de terc-butilo y peroxidicarbonatos como peroxidicarbonato de dietilo, de diisopropilo, de di-n-propilo, de di-2-etilhexilo y de dimiristilo. Como ejemplos de diazocompuestos, se pueden mencionar azobisisobutironitrilo y 2'-azobis(metoxi-2,4-dimetilvaleronitrilo).
- 50

Los iniciadores solubles en aceite se eligen preferiblemente de entre peróxidos orgánicos solubles en aceite y con preferencia particular, de entre peróxidos, con preferencia por el peróxido de dilaurilo, y peroxidicarbonatos con preferencia por el peroxidicarbonato de dimiristilo.

5 La cantidad de iniciador de polimerización soluble en aceite usado varía ventajosamente entre el 0,2 y el 3,5% en peso, preferiblemente entre el 0,8 y el 2% en peso con relación al peso de monómero o monómeros usados.

La etapa de polimerización comprendida en el procedimiento de acuerdo con la invención se lleva a cabo en presencia de al menos un agente emulsionante.

Por "al menos un", se entiende que la etapa de polimerización se lleva a cabo en presencia de uno o más agentes emulsionantes.

10 Los agentes emulsionantes son ventajosamente agentes emulsionantes iónicos seleccionados de entre agentes emulsionantes aniónicos, agentes emulsionantes catiónicos y agentes emulsionantes anfóteros. Preferiblemente, estos agentes emulsionantes se seleccionan de entre los agentes emulsionantes aniónicos. De una manera particularmente preferida, estos agentes emulsionantes se seleccionan de entre los siguientes agentes emulsionantes aniónicos: sulfatos de alquilo, sulfonatos de alquilo, sulfonatos de alquilarilo, sulfosuccinatos de dialquilo y carboxilatos de alquilo. Estas sales pueden estar opcionalmente etoxiladas y pueden comprender, como contraión, un catión sodio, potasio, litio, cesio o amonio. De manera muy particularmente preferida, estos agentes emulsionantes se seleccionan de entre las siguientes sales de sodio no etoxiladas: sulfatos de alquilo tales como dodecilsulfato de sodio o laurilsulfato de sodio, por ejemplo, sulfonatos de alquilo tales como sulfonatos de alquilo primarios o secundarios de sodio, por ejemplo, sulfonatos de alquilarilo tales como dodecibencenosulfonato de sodio, por ejemplo, sulfosuccinatos de dialquilo tales como dioctilsulfosuccinato de sodio, y carboxilatos de alquilo tales como miristatos de sodio y de amonio.

15

20

La cantidad de agente emulsionante usada ventajosamente varía entre el 0,1 y el 3% en peso con relación al peso de monómero usado.

25 La etapa de polimerización comprendida en el procedimiento de acuerdo con la invención se lleva a cabo en presencia de un látex semilla de un polímero que contiene funciones epoxídicas.

El látex semilla se prepara ventajosamente por polimerización en dispersión acuosa de un monómero que tiene funciones epoxídicas y opcionalmente de un comonómero del mismo en presencia de al menos un iniciador de polimerización y al menos un agente emulsionante.

30 El látex semilla se prepara preferiblemente por polimerización en emulsión acuosa. Por lo tanto, en este caso, el látex semilla se prepara ventajosamente en presencia de al menos un agente emulsionante como tensioactivo y al menos un iniciador de polimerización hidrosoluble.

Todas las definiciones y limitaciones establecidas y descritas con anterioridad en relación con el emulsionante y el iniciador de polimerización hidrosoluble utilizado para la etapa de polimerización son aplicables, mutatis mutandis, a la preparación del látex semilla.

35 El dodecibencenosulfonato de sodio se prefiere particularmente como agente emulsionante y el persulfato de amonio, como iniciador de la polimerización hidrosoluble.

La preparación del látex semilla no requiere ventajosamente un ajuste (regulación) del pH del medio de polimerización.

La temperatura de polimerización está comprendida ventajosamente entre 30 y 100 °C, preferiblemente entre 30 y 90 °C y más particularmente entre 45 y 85 °C.

40 La expresión "látex semilla" significa, en el sentido de la presente invención, un látex cuyas características son tales que puede usarse como base para la fabricación de otro látex.

El látex semilla es preferiblemente una dispersión de partículas de un polímero que contiene funciones epoxídicas con un diámetro ventajosamente comprendido entre 10 y 1000 nm, preferiblemente comprendido entre 30 y 200 nm.

45 El contenido de polímero que contiene funciones epoxídicas del látex semilla es ventajosamente superior al 15% en peso y preferiblemente superior al 20% en peso. Es ventajosamente inferior al 50% en peso, preferiblemente inferior al 40% en peso y muy particularmente inferior al 30% en peso.

La expresión "función epoxídica" designa, a los fines de la presente invención, el éter cíclico que contiene tres átomos, a saber, dos átomos de carbono y un átomo de oxígeno.

50 El polímero que contiene funciones epoxídicas es ventajosamente un homopolímero o un copolímero. Por copolímeros se entienden polímeros que comprenden el monómero que contiene al menos una función epoxídica, preferiblemente como el monómero principal, es decir, presente a razón de al menos el 50% en peso de la mezcla de monómeros, y al menos otro monómero copolimerizable designado como comonómero. Este comonómero puede contener al menos

una función epoxídica o no.

La expresión "monómero que contiene al menos una función epoxídica" designa, a los fines de la presente invención, un monómero etilénicamente insaturado que comprende al menos una función epoxídica. El monómero que contiene al menos una función epoxídica se selecciona ventajosamente de entre

- 5
- acrilatos de alquilo epoxidados (con una preferencia por el acrilato de glicidilo también designado como acrilato de 2,3-epoxi-propilo, acrilato de 2,3-epoxi-butilo y acrilato de 3,4-epoxi-butilo),
 - metacrilatos de alquilo epoxidados (con una preferencia por el metacrilato de glicidilo también designado como metacrilato de 2,3-epoxi-propilo o GMA, metacrilato de 2,3-epoxi-butilo y metacrilato 3,4-epoxi-butilo),
 - 1,2-epoxi-butenos (con una preferencia por el 1,2-epoxi-buteno-3),
- 10
- 1,2-epoxi-alquilbutenos (con una preferencia por 1,2-epoxi-metilbuteno-3),
 - 1,2-epoxi-pentenos,
 - alquilpentenos epoxidados,
 - 1,2-epoxi-hexenos,
 - alquilhexenos epoxidados,
- 15
- alquilestirenos epoxidados (con una preferencia por glicidilestireno, α -metilglicidilestireno, glicidil m-metilestireno, glicidil p-metilestireno, glicidil p-cloroestireno y glicidil p-estirilcarboxilato) y
 - monómeros alílicos glicidílicos (con una preferencia por el alilglicidiléter también designado como alil 2,3-epoxipropil éter, 2-metilalil glicidil éter y alilfenolglicidiléteres tales como o-alilfenolglicidil éter, m-alilfenolglicidiléter y p-alilfenolglicidil éter).
- 20
- Preferiblemente, el monómero que contiene al menos una función epoxídica se selecciona de entre acrilatos de alquilo epoxidados, metacrilatos de alquilo epoxidados, alquilestirenos epoxidados y monómeros alílicos glicidílicos, con las preferencias definidas con anterioridad para cada uno de ellos.

De una manera particularmente preferida, el monómero que contiene al menos una función epoxídica se selecciona de entre acrilatos de alquilo epoxidados, metacrilatos de alquilo epoxidados y monómeros alílicos glicidílicos, con las preferencias definidas con anterioridad para cada uno de ellos.

De manera muy particularmente preferida, el monómero que contiene al menos una función epoxídica se selecciona de entre acrilato de glicidilo, metacrilato de glicidilo (GMA) y alilglicidiléter.

Se prefieren muy particularmente el acrilato de glicidilo y el metacrilato de glicidilo (GMA).

30 Cuando el polímero que contiene funciones epoxídicas es un copolímero, el comonómero se selecciona ventajosamente de entre monómeros etilénicamente insaturados con una preferencia por los monómeros (met)acrílicos correspondientes a la fórmula (I):



en el que R_1 se selecciona de entre hidrógeno y el grupo metilo y R_2 se selecciona de entre el grupo -CN y el grupo -CO- R_3 , en el que R_3 se selecciona de entre el grupo -OH, el grupo -O- R_4 con R_4 seleccionado de entre los grupos alquilo lineales o ramificados que contienen de 2 a 18 átomos de carbono que llevan opcionalmente uno o más grupos -OH, grupos epoxialquilo que contienen de 2 a 10 átomos de carbono y grupos alcoxialquilo que contienen un total de 2 a 10 átomos de carbono y, finalmente, R_3 se selecciona del grupo - NR_5R_6 , en el que R_5 y R_6 , que son idénticos o diferentes, se seleccionan de entre hidrógeno y los grupos alquilo que contienen de 1 a 10 átomos de carbono, que opcionalmente llevan uno o más grupos -OH.

40 De una manera particularmente preferida, el comonómero se selecciona de entre los monómeros (met)acrílicos correspondientes a la fórmula (I) anterior, en la que R_1 se selecciona de entre hidrógeno y el grupo metilo y R_2 es el grupo -CO- R_3 , en el que R_3 se selecciona del grupo -OH y el grupo -O- R_4 con R_4 seleccionado de entre grupos alquilo lineales o ramificados que contienen de 2 a 18 átomos de carbono que llevan opcionalmente uno o más grupos -OH, grupos epoxialquilo que contienen de 2 a 10 átomos de carbono y grupos alcoxialquilo que contienen un total de 2 a 10 átomos de carbono.

Los ejemplos no limitativos de comonómeros correspondientes a la fórmula (I) son acrilato y metacrilato de metilo, acrilato y metacrilato de etilo, acrilato y metacrilato de n-butilo, acrilato y metacrilato de 2-etilhexilo, acrilato y metacrilato de 2-hidroxietilo, acrilato y metacrilato de glicidilo, acrilonitrilo, metacrilonitrilo, ácido acrílico, ácido metacrílico, acrilamida y N-metilolacrilamida.

Los comonómeros preferidos son acrilato y metacrilato de metilo, acrilato y metacrilato de etilo, acrilato y metacrilato de n-butilo, acrilato y metacrilato de 2-etilhexilo, acrilato y metacrilato de 2-hidroxietilo y acrilato y metacrilato de glicidilo.

5 En el contexto de la presente invención, el polímero que contiene funciones epoxídicas es preferiblemente un homopolímero o un copolímero de acrilato de glicidilo y metacrilato de glicidilo (GMA).

Cuando se trata de un copolímero, el comonómero se selecciona preferiblemente de entre monómeros (met)acrílicos correspondientes a la fórmula (I) anterior, con las preferencias definidas con anterioridad y con una preferencia muy particular seleccionada de entre acrilato de n-butilo y metacrilato de n-butilo.

10 En el contexto de la presente invención, el polímero que contiene funciones epoxídicas es, con preferencia particular, un homopolímero o un copolímero de metacrilato de glicidilo. Por lo tanto, el látex semilla es, con preferencia particular, un látex de un polímero de metacrilato de glicidilo.

Finalmente, es muy particularmente preferible un homopolímero de metacrilato de glicidilo. En consecuencia, el látex semilla es, con preferencia muy particular, un látex de un homopolímero de metacrilato de glicidilo.

15 Por lo tanto, el látex semilla se prepara de manera muy particularmente preferible por polimerización en dispersión acuosa de un monómero que lleva funciones epoxídicas, preferiblemente metacrilato de glicidilo, en presencia de al menos un iniciador de polimerización y al menos un agente emulsionante.

20 Durante la etapa de polimerización comprendida en el procedimiento de acuerdo con la invención, el peso del látex semilla en relación con el peso total del VC y de su o sus posibles comonómeros es ventajosamente de al menos el 0,1%, preferiblemente de al menos el 0,5%, con preferencia particular, de al menos el 1% y con preferencia muy particular, de al menos el 2%. El peso del látex semilla en relación con el peso total del VC y de su o sus posibles comonómeros es como máximo del 10%, preferiblemente como máximo del 8% y con preferencia particular, como máximo del 6%.

25 La etapa de polimerización comprendida en el procedimiento de acuerdo con la invención se lleva a cabo de manera muy particularmente preferible en presencia del 2 al 6% en peso, en relación con el peso total del VC y de su o sus posibles comonómeros, de un látex semilla de un polímero que contiene funciones epoxídicas.

Al expresar en el texto de la presente solicitud de patente, el % en peso del látex semilla con respecto al peso total del VC y de su o sus posibles comonómeros debe entenderse que, a los fines de la presente invención, pretende denotar cada vez el peso de las partículas sólidas del látex semilla, en otras palabras, el peso del polímero que contiene funciones epoxídicas.

30 Durante la etapa de polimerización, el medio de polimerización se calienta ventajosamente bajo presión autógena a una temperatura determinada por la masa molecular que se desea obtener para el PVC.

La temperatura de polimerización está comprendida ventajosamente entre 30 y 100 °C, preferiblemente entre 30 y 90 °C, más particularmente entre 45 y 85 °C. La polimerización se lleva a cabo ventajosamente bajo una presión comprendida entre 0,3 y 2,5 MPa, preferiblemente entre 0,5 y 1,5 MPa.

35 La etapa de polimerización se continúa ventajosamente hasta el 60 al 98% en peso, preferiblemente del 80 al 95% en peso del o de los monómeros convertidos con reducción concomitante de la presión autógena del VC dentro del reactor.

Como consecuencia de la conversión incompleta del monómero, debe eliminarse la cantidad de este último que permanece en la dispersión acuosa obtenida al final de la etapa de polimerización.

40 Esta eliminación puede llevarse a cabo de manera convencional desgasificando la dispersión.

La etapa de polimerización comprendida en el procedimiento de acuerdo con la invención conduce a la obtención de un látex de PVC.

En la presente descripción, la expresión "látex de PVC" pretende definir un sistema fluido y coloidal en el que la fase dispersa comprende PVC y en la que la fase continua es el agua.

45 Los látex (también llamados dispersiones acuosas) de PVC así producidos contienen partículas poliméricas elementales que presentan diámetros promedio muy pequeños que pueden variar de aproximadamente 10 a aproximadamente 5000 nm, con preferencia, de aproximadamente 50 a aproximadamente 1500 nm.

50 El contenido de PVC del látex es ventajosamente superior al 20% en peso, preferiblemente superior al 30% en peso, muy particularmente superior al 35% en peso. Es ventajosamente inferior al 60% en peso y preferiblemente inferior al 50% en peso.

El procedimiento según la invención comprende una etapa de separación del polímero de cloruro de vinilo del látex que lo contiene, que conduce a la obtención de un polímero de cloruro de vinilo.

Después de la etapa de polimerización, el látex de PVC se trata, por lo tanto, para recuperar el PVC, preferiblemente en forma de una resina.

- 5 Por "resina" se entiende, a los fines de la presente invención, el polímero en estado seco, preferiblemente en forma de polvo.

La etapa de separación puede llevarse a cabo mediante cualquier procedimiento de separación conocido o mediante una combinación de los mismos; se lleva a cabo preferiblemente por uno de los siguientes procedimientos o por una combinación de ellos:

- 10 - filtración o ultrafiltración
- coagulación
- decantación
- escurrido
- descamación

- 15 - liofilización
- secado por pulverización

La etapa de separación se lleva a cabo de manera particularmente preferible por filtración seguida de secado por pulverización.

- 20 El secado por pulverización puede llevarse a cabo utilizando cualquier tipo conocido de secador pulverizador; se realiza preferentemente:

- ya sea por medio de secadores pulverizadores equipados con un dispositivo que gira a alta velocidad y perforado con orificios finos desde los cuales el látex brota en una corriente de aire caliente;
- ya sea mediante secadores pulverizadores equipados con una o más boquillas con uno o más fluidos; el fluido es el látex, los otros fluidos posibles (generalmente llamados "fluidos de pulverización") son aire, vapor o mezclas de aire y vapor;
25 los fluidos generalmente se pulverizan en una corriente de aire caliente.

Después de la etapa de separación, el PVC, preferiblemente en forma de resina, puede usarse tal cual o tratarse para regular la granulometría.

- 30 Si se trata de manera que se ajuste su granulometría, este tratamiento puede llevarse a cabo mediante cualquier procedimiento conocido o mediante una combinación de ellos. El tratamiento de regulación de la granulometría se lleva a cabo preferiblemente mediante uno de los siguientes procedimientos o mediante una combinación de ellos:

- molienda
- clasificación
- tamizado.

El tratamiento de regulación de la granulometría se lleva a cabo de manera particularmente preferible por molienda.

- 35 La presente invención tiene igualmente por objeto un PVC que comprende un polímero que contiene funciones epoxídicas y se caracteriza por un contenido de epíclorhidrina menor o igual a 10 ppm, preferiblemente menor o igual a 8 ppm, con preferencia particular, menor o igual a 5 ppm y con preferencia muy particular, menor o igual a 3 ppm. Dicho PVC se obtiene ventajosamente por el procedimiento de acuerdo con la invención.

- 40 Por "contenido de epíclorhidrina que caracteriza el PVC", se entiende, a los fines de la presente invención, el contenido de epíclorhidrina medido en un cromatógrafo en fase gaseosa acoplado a un espectrómetro de masa (técnica de espacio de cabeza o desorción térmica) cuando el PVC se somete a sollicitación térmica a 180 °C durante 15 minutos.

Todas las definiciones y limitaciones establecidas y descritas con anterioridad en relación con el procedimiento de acuerdo con la invención son aplicables, mutatis mutandis, al PVC mismo.

Por lo tanto, el PVC comprende preferiblemente un polímero de metacrilato de glicidilo.

- 45 La presente invención también tiene por objeto el uso de PVC de acuerdo con la invención u obtenido por el

procedimiento de acuerdo con la invención para la preparación de películas y recubrimientos.

Todas las definiciones y limitaciones establecidas y descritas con anterioridad en relación con el procedimiento de acuerdo con la invención son aplicables, mutatis mutandis, al uso del propio PVC.

5 Finalmente, el objeto de la presente invención es un artículo o parte de un artículo fabricado de PVC de acuerdo con la invención u obtenido por el procedimiento de acuerdo con la invención.

Todas las definiciones y limitaciones establecidas y descritas con anterioridad en relación con el procedimiento según la invención son aplicables, mutatis mutandis, a los artículos fabricados.

10 En el caso de que el contenido de las patentes, las solicitudes de patentes y las publicaciones incorporadas por referencia en este texto entren en conflicto con la descripción de esta solicitud de patente, de modo que no aclare el término, entonces prevalecerá el texto de la presente solicitud de patente.

Los siguientes ejemplos pretenden ilustrar la invención sin limitar su alcance.

Ejemplo 1R (comparativo)

Preparación de un látex semilla de PVC

15 En un reactor de 300 L equipado con un agitador y una camisa doble, se preparó un látex semilla de PVC mediante una etapa de polimerización en emulsión acuosa (emulsionante: solución de dodecilmecanosulfonato de sodio a 180 g/kg; iniciador hidrosoluble: solución acuosa de persulfato de amonio a 66,5 g/L).

Se drenó el látex del reactor. El látex se filtró a través de un tamiz de 1 mm de separación. El látex se introdujo en un tanque de almacenamiento.

20 Se tomó una muestra de látex del tanque de almacenamiento, y el contenido de materia seca se midió por densimetría: el contenido de materia seca del látex semilla de PVC era del 33,6%.

La distribución de las partículas elementales de polímero del látex semilla también se determinó por fotesedimentometría usando un aparato CPS de la empresa CPS Instruments Inc. La distribución de las partículas elementales de polímero del látex semilla de PVC era unimodal y el diámetro medio (vértice del pico) de estas partículas elementales era de 105 nm.

25 Preparación de un látex de PVC sembrado con PVC

Polimerización

30 En un autoclave de 25 L equipado con un agitador y una camisa doble, se introdujeron en primer lugar 13,9 kg de agua desmineralizada, 58 mg de sulfato de cobre pentahidratado y 1146,6 g de látex semilla de PVC (al 33,6%). El autoclave se cerró y se puso en marcha el agitador. Luego se realizó un vacío en el autoclave. A continuación, se introdujeron 8,0 kg de VC en el autoclave y se mantuvo una agitación vigorosa para formar una dispersión acuosa homogénea de las gotas de VC.

35 El contenido del reactor se llevó a 48 °C. Una vez que se alcanzó esta temperatura (t_0), se introdujeron 34,6 ml de una solución de amoníaco (a 222,5 g/L) y 4,6 g de persulfato de amonio (APS) (0,48% del VC total). Durante la polimerización, se introdujeron 115,6 g de una mezcla de laurilsulfato de sodio y dioctilsufosuccinato de sodio (entre $t_0 + 45'$ y $t_0 + 4h15$), así como 1,6 kg de VC (en 2 inyecciones de igual cantidad, una a $t_0 + 2h$ y la otra a $t_0 + 3h$). La polimerización se controló inyectando si fuera necesario la cantidad adecuada de sulfito de sodio entre t_0 y la caída de presión para mantener cierta diferencia de temperatura entre la camisa doble y el autoclave (3 °C).

Una vez que se detectó la disminución de la presión, se observó el tiempo transcurrido desde t_0 y el contenido del reactor se llevó a una temperatura más alta.

40 Operaciones finales

Se llevó a cabo un tratamiento de purificación en VC residual y luego se añadió al látex 17,3 g de carbonato de sodio y 11,6 g de hidróxido de litio.

Se drenó el látex y se limpió el reactor.

45 Se recogió la costra húmeda presente en el interior del reactor, en particular en sus paredes y en las palas del agitador. Después de pesar, la costra húmeda se secó en un horno. La costra seca se pesó a su vez.

El látex se filtró a través de un tamiz de 1 mm de separación. Se recogieron grumos húmedos rechazados en este tamiz. Después de pesar, los grumos húmedos se secaron en un horno. Los grumos secos se pesaron a su vez.

Secado del látex y recuperación de la resina

El látex se secó por pulverización y la resina obtenida se molió.

Evaluación de la estabilidad térmica

5 La estabilidad térmica de la resina molida (0,5 g) se evaluó utilizando un Thermomat PVC 763 fabricado por la empresa Metrohm.

La muestra de PVC calentada a 180 °C se descompone con la liberación de HCl que es arrastrado por una corriente de gas (7 L/h de N₂) en una celda de medición donde es absorbida por agua ultrapura. La concentración de HCl de esta agua se mide continuamente por conductimetría.

10 La estabilidad térmica convencional se ha definido como el tiempo requerido para que la reacción de deshidrocloración a la temperatura de 180 °C conduzca a una conductimetría de 50 µS/cm. Se expresa en minutos y segundos.

Evaluación del tamaño de partícula

La distribución de las partículas elementales de polímero de látex también se determinó por fotosedimentometría utilizando un aparato CPS de la empresa CPS Instruments Inc.

15 El tamaño de las partículas de polímero en la resina después del secado y antes o después de la molienda se midió usando un aparato de análisis de tamaño de partículas por difusión de luz del tipo Mastersizer 2000 fabricado por la empresa Malvern. El tamaño promedio dado corresponde al valor d50.

Evaluación del contenido de GMA en la resina

20 El contenido de GMA en la resina de PVC se calculó a partir de los resultados del análisis elemental de cloro. El análisis elemental del cloro se llevó a cabo mediante la mineralización de aproximadamente 100 mg de la resina de PVC en una bomba Wurzschnitt con Na₂O₂ y etilenglicol seguido de acidificación con HNO₃ y un ensayo potenciométrico con AgNO₃ 0,1 N. Dado que el contenido de cloro era relativo a la proporción de PVC en la resina, era fácil deducir el contenido de GMA en la resina. Esto se expresa en porcentaje.

Evaluación del contenido de epiclohidrina y de GMA residual

25 Los contenidos de epiclohidrina y GMA residual en PVC se midieron mediante la técnica de espacio de cabeza en una cromatografía en fase gaseosa acoplada a un espectrómetro de masa (GC-MS). Para esto, se calentaron 2 g de resina molida a 180 °C durante 15 minutos y la atmósfera por encima de la muestra se analizó por GC-MS. El contenido se expresa en ppm con respecto al peso de la resina. Un valor indicado como superior a 200 ppm significa que el contenido de epiclohidrina es muy alto y mucho más alto que los valores diana de la técnica de análisis mencionada con anterioridad (saturación).

30 En este ejemplo:

- la polimerización duró 299 minutos;

- la cantidad de grumos y costras secas (expresada como % del CV introducido) se elevó a 0,20;

- la distribución de partículas elementales de látex era unimodal con un diámetro promedio de 352 nm;

35 - el tamaño promedio (d50) de las partículas de polímero en la resina era de 40 µm antes de la molienda y de 25 mm después de la molienda;

- la estabilidad térmica de la resina molida era de 48 minutos;

- el análisis GC-MS mostró que no había epiclohidrina o GMA residual en la resina.

Ejemplo 2 (según la invención)

Preparación de un látex semilla de PGMA

40 En un reactor de 3 L equipado con un agitador y una camisa doble, se preparó un látex semilla de poli(metacrilato de glicidilo) (PGMA) mediante una etapa de polimerización en emulsión acuosa realizada a 70 °C (relación de agua/metacrilato de glicidilo (GMA) = 3,5) en presencia de dodecilsulfonato de sodio (3,5%/GMA) como agente emulsionante y persulfato de amonio (0,375%/GMA) como iniciador hidrosoluble de polimerización.

45 Se drenó el látex del reactor. El látex se filtró a través de un tamiz de 500 µm de separación. El látex se introdujo luego en un tanque de almacenamiento. El rendimiento en masa de la reacción era cuantitativo (> 98%) y se confirmó mediante análisis de RMN ¹H, en particular, con un contenido de monómero residual despreciable (<1%).

Se tomó una muestra de látex del tanque de almacenamiento y el contenido de materia seca se midió por termobalance a una temperatura de 140 °C. El contenido de materia seca del látex semilla de PGMA era del 22,4%.

5 La distribución de partículas de polímeros elementales del látex semilla de PGMA también se determinó mediante dispersión de luz usando un aparato de la empresa Malvern. La distribución de partículas elementales de polímero del látex semilla de PGMA era unimodal; el diámetro promedio (d50) de estas partículas elementales era de 115 nm.

Preparación de un látex de PVC sembrado con PGMA

Se reprodujo el ejemplo 1R, excepto que:

- se utilizó el látex semilla de PGMA en lugar del látex semilla de PVC, siempre al 4% en relación con la cantidad total de VC, es decir, 1719,6 g (al 22,4%);

10 - la cantidad de APS introducida era de 3,7 g (0,38%/VC total) y se introdujo de $t_0 + 45'$ hasta la caída de presión.

En este ejemplo,

- la polimerización duró 152 minutos;

- la cantidad de grumos y costras secas (expresada en % del VC introducido) se elevó a 0,99;

- la distribución de las partículas elementales de polímero de látex era unimodal con un diámetro promedio de 288 nm;

15 - el tamaño promedio (d50) de las partículas de polímero en la resina era de 38 μm antes de la molienda y de 24 μm después de la molienda;

- la estabilidad térmica de la resina molida era de 1 hora 43 minutos 12 segundos;

- el contenido de GMA en la resina era del 3,8%;

20 - el contenido de epíclorhidrina en la resina era de 2 ppm y el contenido de GMA residual en la resina también de 2 ppm.

La comparación de los resultados del Ejemplo 2 con los del Ejemplo 1R muestra una fuerte mejora de la estabilidad térmica mientras se mantiene un tamaño promedio (d50) de las partículas de polímero en la resina similar. La resina obtenida en el Ejemplo 2 se caracteriza, además, por un contenido muy bajo de epíclorhidrina y GMA residual.

Ejemplo 3 (según la invención)

25 Se reprodujo el ejemplo 1R, excepto que:

- se usó el látex semilla de PGMA, cuya síntesis se describe en el Ejemplo 2, en lugar del látex semilla de PVC, siempre al 4% en relación con la cantidad de VC total, o 1576,3 g (al 22,4%);

- la cantidad de VC introducida durante la polimerización se redujo a una inyección de 0,8 kg a $t_0 + 1\text{h}30'$; y

- la cantidad de APS introducida era de 1.775 g (0,20%/VC total) y se introdujo desde $t_0 + 30'$ hasta la caída de presión.

30 En este ejemplo,

- la polimerización duró 146 minutos;

- la cantidad de grumos y costras secas (expresada en % del VC introducido) se elevó a 0,13;

- la distribución de las partículas elementales de polímero de látex era unimodal con un diámetro promedio de 285 nm;

35 - el tamaño promedio (d50) de las partículas de polímero en la resina era de 41 μm antes de la molienda y de 21 μm después de la molienda;

- la estabilidad térmica de la resina molida era de 2 horas 51 minutos 36 segundos;

- el contenido de GMA de la resina era del 4,2%;

- el contenido de epíclorhidrina en la resina era de 2 ppm y el contenido de GMA residual en la resina era de 4 ppm.

40 La comparación de los resultados de los Ejemplos 2 y 3 (según la invención) con los del Ejemplo 1R (comparativo) muestra una mejora muy fuerte de la estabilidad térmica de las resinas obtenidas. Las resinas obtenidas en los Ejemplos 2 y 3 se caracterizan por un tamaño medio (d50) de las partículas de polímero en la resina similar al de la resina obtenida en el Ejemplo 1R. Finalmente, las resinas obtenidas en los Ejemplos 2 y 3 se caracterizan, además,

por un contenido muy bajo de epiclorhidrina y de GMA residual.

Ejemplo 4R (comparativo)

Polimerización

5 En un autoclave de mezcla de 35 L equipado con un agitador y una camisa doble, se introdujeron, en primer lugar, 17,4 kg de agua desmineralizada y 9,946 g de un alcohol polivinílico de igual velocidad de hidrólisis al 72% en moles y que presenta una viscosidad (solución acuosa al 4% en peso) de 5 mPa.s.

A continuación, se introdujeron 4.351 g de peróxido de lauroílo, 1.443 g de hidróxido de sodio, 0.556 g de peróxido de hidrógeno y 3.730 g de cloroformiato de etilo.

10 Luego se introdujeron 124.321 g de GMA y se realizó el vacío en el autoclave. Luego se introdujeron 12,4 kg de VC en el autoclave y se mantuvo una agitación vigorosa para formar una dispersión acuosa homogénea de las gotas de VC. Los contenidos del reactor se llevaron a 70 °C; el momento en que se alcanzó esta temperatura, constituyó el momento t_0 . Una vez que se detectó la disminución de la presión (2 bar), se registró el tiempo transcurrido desde t_0 y se añadieron 1.243 g de BHT (2,6-di-(terc-butil)hidroxitolueno) y 4,973 g de aceite de soja epoxidado.

Operaciones finales

15 El reactor se enfrió y luego el reactor se drenó a un desgasificador en el que se llevó a cabo un tratamiento de purificación en VC residual. La suspensión obtenida se filtró a través de un tamiz de 500 μ m de separación. Se recogieron grumos húmedos rechazados en este tamiz. Estos grumos húmedos se secaron en un horno. Se pesaron los grumos secos.

Secado de la suspensión y recuperación de la resina

20 La suspensión se drenó y luego se secó en un lecho fluido y la resina obtenida se recogió en forma de polvo.

Evaluación de la estabilidad térmica

La estabilidad térmica de la resina obtenida (0,5 g) se evaluó por medio de un Thermomat PVC 763 construido por la empresa Metrohm como se describió en el Ejemplo 1R.

Evaluación de la epiclorhidrina y el contenido de GMA residual

25 Los contenidos de epiclorhidrina y de GMA residual en la resina de PVC se midieron como se describió en el Ejemplo 1R.

Evaluación del contenido de GMA en la resina

El contenido de GMA en la resina de PVC se calculó de la misma manera que se describió en el Ejemplo 1R.

En este ejemplo:

- 30 - la polimerización duró 6h55 (pero no se alcanzó la caída de presión de 2 bar);
- la cantidad de grumos secos (expresados en % o del VC introducido) se elevó a 10,5;
- la estabilidad térmica de la resina era de 46 minutos y 12 segundos;
- el contenido de GMA de la resina era del 6,2%;
- 35 - el contenido de epiclorhidrina en la resina era superior a 200 ppm y el contenido residual de GMA en la resina era de 7 ppm.

Ejemplo 5R (comparativo)

Se reprodujo el ejemplo 4R, excepto que:

- se introdujo GMA durante la polimerización entre t_0 y $t_0 + 1h30$ en lugar de introducirse antes de t_0 .

En este ejemplo:

- 40 - la polimerización duró 3h52;
- la cantidad de grumos secos (expresados como % del VC introducido) se elevó a 9,6;
- la estabilidad térmica de la resina era de 25 minutos y 48 segundos;

- el contenido de GMA de la resina era del 1,0%;

- el contenido de epíclorhidrina en la resina (medido como se describió con anterioridad) era superior a 200 ppm y el contenido de GMA residual en la resina era de 3 ppm.

5 El contenido de epíclorhidrina se midió utilizando otra técnica analítica. Por lo tanto, el contenido de epíclorhidrina se midió por GC-MS entre los compuestos volátiles extraídos por desorción térmica de la resina durante 15 minutos a 180 °C. El contenido expresado en ppm con relación al peso de la resina, se evaluó a 130 ppm correspondiente a la saturación alcanzada por esta técnica.

Ejemplo 6R (comparativo)

Se reprodujo el ejemplo 4R, excepto que:

10 - se introdujo GMA durante la polimerización entre $t_0 + 1h30$ y $t_0 + 3h00$ en lugar de introducirse antes de t_0 .

En este ejemplo:

- la polimerización duró 2,5 horas;

- la cantidad de grumos secos (expresados como % del VC introducido) se elevó a 11,4;

- la estabilidad térmica de la resina era de 20 minutos 24 segundos;

15 - el contenido de GMA de la resina era del 0,6%;

- el contenido de epíclorhidrina en la resina era superior a 200 ppm y el contenido residual de GMA en la resina era de 77 ppm.

20 La comparación de los resultados de los Ejemplos 4R, 5R y 6R con los de los Ejemplos 2 y 3 (según la invención) muestra que el procedimiento según la invención conduce a la producción de resinas de PVC caracterizadas por un contenido en epíclorhidrina significativamente más baja.

Ejemplo 7R (comparativo)

Preparación de PGMA

25 El polímero de metacrilato de glicidilo fue suministrado por la empresa Specific Polymers con sede en Montpellier (Francia). Se trataba de un cotémero de GMA con acrilato de n-butilo (relación molar del 72%:28% en el copolímero) obtenido por cotémerización directa en presencia de CCl_3Br como agente de transferencia.

El producto suministrado era un líquido viscoso translúcido ($M_n = 682$ g/mol, $M_w = 1049$ g/mol, $M_w/M_n = 1,54$ medido por cromatografía de exclusión estérica con calibración de PMMA).

Preparación de la mezcla de PVC-PGMA

30 Se dispersaron 0,5 g de PGMA en 3 g de acetona y esta mezcla se introdujo en 10 g de resina de PVC (SOLVIN®260RF). El conjunto se mezcló a mano para obtener una torta que luego se secó al vacío a 45 °C durante 4 horas. La mezcla resultante se recogió en forma de polvo.

Evaluación de la estabilidad térmica

La estabilidad térmica del polvo obtenido (0,5 g) se evaluó utilizando un Thermomat PVC 763 construido por la empresa Metrohm como se describió en el Ejemplo 1R.

35 En este ejemplo, la estabilidad térmica de la resina era de 52 minutos y 48 segundos. La estabilidad térmica de la resina de PVC SOLVIN®260RF medida en las mismas condiciones era de 18 minutos 36 segundos.

El contenido de epíclorhidrina en la mezcla se midió por GC-MS y desorción térmica de la misma manera y en la misma serie de análisis que la resina descrita en el Ejemplo 5R. Se estimó que era 10 veces menor que el contenido medido para la resina obtenida en el Ejemplo 5R, es decir, mayor que 10 ppm.

Ejemplo 8R (comparativo)

El látex semilla de PGMA obtenido en el Ejemplo 2 se secó al vacío a temperatura ambiente para obtener una resina de PGMA que luego se mezcló, a temperatura ambiente, con di-isononilftalato (DINP), en una cantidad de 85 partes en peso de DINP por 4 partes en peso de la resina PGMA.

45 Sin embargo, no fue posible disolver correctamente la resina de PGMA en el plastificante. La resina permaneció en forma de escamas/grumos y no fue posible obtener una pasta homogénea.

Ejemplo 9 (según la invención)

Preparación de un látex de PVC sembrado con PGMA

Polimerización

5 En un autoclave de 15 L equipado con un agitador y una camisa doble, se introdujeron por primera vez 5541 g de agua desmineralizada, 26 mg de sulfato de cobre pentahidratado y 726,7 g de un látex semilla de PGMA preparado como se describió en el Ejemplo 2 (4%/VC total) y cuyo contenido de materia seca era del 23,5%. El autoclave se cerró y se puso en marcha el agitador. Luego se realizó un vacío en el autoclave. A continuación, se introdujeron 4269 g de VC en el autoclave y se mantuvo una agitación vigorosa para formar una dispersión acuosa homogénea de las gotas de VC.

10 Los contenidos del reactor se llevaron a 48 °C. Una vez que se alcanzó esta temperatura (t_0), se introdujeron 15,5 ml de una solución de amoníaco (a 220 g/L) y 12 ml de una solución acuosa de persulfato de amonio (APS) a 10 g/L (0,25%/VC total). Durante la polimerización, se introdujeron 51,2 g de una mezcla de laurilsulfato de sodio y dioctilsufosuccinato de sodio (entre $t_0 + 45'$ y $t_0 + 4,15$ h), así como 427 g de VC (a $t_0 + 2$ h). La polimerización se reguló inyectando, si fuera necesario, la cantidad adecuada de sulfito sódico entre t_0 y la caída de presión para mantener cierta diferencia de temperatura entre la camisa doble y el autoclave (2 °C).

15 Una vez que se detectó la disminución de la presión, se observó el tiempo transcurrido desde t_0 y el contenido del reactor se llevó a una temperatura más alta.

Operaciones finales

Se llevó a cabo un tratamiento de purificación en VC residual y luego se añadió al látex 7,7 g de carbonato de sodio y 5,1 g de hidróxido de litio.

20 Se drenó el látex y se limpió el reactor.

Se recogió la costra húmeda presente en el interior del reactor, en particular en sus paredes y en las palas del agitador. Después de pesar, la costra húmeda se secó en un horno. La costra seca se pesó a su vez.

El látex se filtró a través de un tamiz de 1 mm de separación. Se recogieron grumos húmedos rechazados en este tamiz. Después de pesar, los grumos húmedos se secaron en un horno. Los grumos secos se pesaron a su vez.

25 Secado del látex y recuperación de la resina

El látex se secó por pulverización y la resina obtenida se molió.

Evaluación de la estabilidad térmica

La estabilidad térmica de la pasta de control (0,5 g de pasta que consta de 100 pcr de resina de PVC y 85 pcr de diisonoilftalato) se evaluó mediante un Thermomat PVC 763 construido por la empresa Metrohm.

30 La muestra de PVC calentada a 180 °C se descompone con la liberación de HCl que es arrastrado por una corriente de gas (7 L/h de N_2) en una celda de medición donde es absorbida por agua ultrapura. La concentración de HCl de esta agua se mide continuamente por conductimetría.

La estabilidad térmica convencional se ha definido como el tiempo requerido para que la reacción de deshidrocloración a la temperatura de 180 °C conduzca a una conductimetría de 50 μ S/cm. Se expresa en minutos y segundos.

35 En este ejemplo:

- la polimerización duró 127 minutos;

- la cantidad de grumos y costras secas (expresada como % del VC introducido) se elevó a 0,25;

- la distribución de partículas elementales del látex fue unimodal con un diámetro promedio de 265 nm;

40 - el tamaño promedio (d_{50}) de las partículas de polímero en la resina era de 37 μ m antes de la molienda y de 26 μ m después de la molienda;

- la estabilidad térmica de la pasta de control era de 227,4 minutos;

Ejemplo 10 (según la invención)

Se reprodujo el ejemplo 9, excepto que:

- la cantidad de látex semilla con PGMA (6%/VC total) era de 1090 g en lugar de 726 g;

- la cantidad de VC introducida durante la polimerización se incrementó con una segunda inyección de 427 g a $t_0 + 3$ h;
- la cantidad de PSA introducida era de 16 ml (0,31%/VC total) y se introdujo en varias etapas hasta la caída de la presión.

En este ejemplo,

- 5 - la polimerización duró 268 minutos;
- la cantidad de grumos y costras secas (expresada en % del CV introducido) se elevó a 0,22;
- la distribución de las partículas elementales de polímero de látex era unimodal con un diámetro promedio de 238 nm;
- el tamaño promedio (d_{50}) de las partículas de polímero en la resina era de 45 μm antes de la molienda y de 22 μm después de la molienda;
- 10 - la estabilidad térmica de la pasta de control era de 239,4 minutos;

Ejemplo 11 (según la invención)

Se reprodujo el ejemplo 9, excepto que:

- la cantidad de látex semilla con PGMA (2%/VC total) era 363 g en lugar de 726 g;
- la cantidad de VC introducida durante la polimerización se incrementó con una segunda inyección de 427 g a $t_0 + 3$ h;
- 15 - la cantidad de APS introducida era de 7,2 ml (0,14%/VC total) y se introdujo a t_0 .

En este ejemplo,

- la polimerización duró 162 minutos;
- la cantidad de grumos y costras secas (expresada en % del CV introducido) se elevó a 0,10;
- la distribución de las partículas elementales de polímero de látex era unimodal con un diámetro promedio de 333 nm;
- 20 - el tamaño promedio (d_{50}) de las partículas de polímero en la resina era de 40 μm antes de la molienda y de 24 μm después de la molienda;
- la estabilidad térmica de la pasta de control era de 219,6 minutos.

Los ejemplos 9-11 ilustran bien que la estabilidad térmica lograda depende de la proporción de semilla de PGMA introducida en el medio, ya que esta estabilidad térmica aumenta con el porcentaje de PGMA en la resina.

25

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para la preparación de un polímero de cloruro de vinilo que comprende
 - una etapa de polimerización de cloruro de vinilo, y opcionalmente uno o más comonómeros del mismo, llevada a cabo en dispersión acuosa en presencia de al menos un iniciador de polimerización, al menos un agente emulsionante y un látex semilla de un polímero que contiene funciones epoxídicas, lo que lleva a la obtención de un látex de un polímero de cloruro de vinilo, en el que el peso del látex semilla en relación con el peso total del cloruro de vinilo y de su o sus posibles comonómeros es de al menos el 1% y de como máximo el 10%, siendo el peso del látex semilla el peso de las partículas sólidas del látex semilla, en otras palabras, el peso del polímero que contiene funciones epoxídicas;
 - una etapa de separación del polímero de cloruro de vinilo del látex que lo contiene, que conduce a la obtención de un polímero de cloruro de vinilo.
2. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizado porque el látex semilla se prepara por polimerización en dispersión acuosa de un monómero que tiene funciones epoxídicas y opcionalmente de un comonómero del mismo en presencia de al menos un iniciador de polimerización y al menos un agente emulsionante.
3. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 2, caracterizado porque el látex semilla se prepara por polimerización en emulsión acuosa.
4. Procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado porque la etapa de polimerización se lleva a cabo en presencia del 2 al 6% en peso, en relación con el peso total de cloruro de vinilo y su o sus posibles comonómeros, de un látex semilla de un polímero que contiene funciones epoxídicas.
5. Procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado porque el látex semilla es un látex de un polímero de metacrilato de glicidilo.
6. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 5, caracterizado porque el polímero de metacrilato de glicidilo es un homopolímero.
7. Procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, caracterizado porque la etapa de polimerización se lleva a cabo en emulsión acuosa.
8. Procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, caracterizado porque la etapa de separación se lleva a cabo mediante filtración seguida de secado por pulverización.
9. Procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, caracterizado porque el polímero de cloruro de vinilo es un homopolímero de cloruro de vinilo.
10. Polímero de cloruro de vinilo obtenido por el procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1 y caracterizado por un contenido de epíclorhidrina menor o igual a 10 ppm.
11. Polímero de cloruro de vinilo de acuerdo con la reivindicación 10, en el que el polímero que contiene funciones epoxídicas es un polímero de metacrilato de glicidilo.
12. Uso del polímero de cloruro de vinilo de acuerdo con la reivindicación 10 u 11 u obtenido por el procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9 para la preparación de películas y recubrimientos.
13. Artículo o parte de un artículo fabricado con el polímero de cloruro de vinilo de acuerdo con la reivindicación 10 u 11 u obtenido por el procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9.