

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 791 765**

51 Int. Cl.:

C08J 5/18 (2006.01)

C08L 27/06 (2006.01)

C08J 3/00 (2006.01)

C08F 265/04 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **23.06.2015 E 15173471 (2)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **19.02.2020 EP 2960271**

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

30 Prioridad:

25.06.2014 FR 1455917

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
05.11.2020

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

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

74 Agente/Representante:

CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel

ES 2 791 765 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 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.

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.

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 de 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 y su aislamiento completo del medio de polimerización.

Para evitar estas 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.

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 en polvo obtenido después de la polimerización con un polímero de metacrilato de glicidilo (PGMA) igualmente en polvo. 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.

Abir S. Abdel-Naby, *American Journal of Applied Sciences*, 8 (7), 675-680, 2011, también estudió la estabilidad térmica del PVC aditivado con PGMA, pero considerando las mezclas de PVC con PGMA producidas por la vía del disolvente. Por lo tanto, primero se preparó una solución de PVC en tetrahidrofurano (THF) mezclando PVC sólido con diversos aditivos en THF. Luego se añadió a la solución de PVC una solución de PGMA en THF preparada previamente por polimerización de GMA en este disolvente. Esta solución hizo posible la producción de películas de PVC aditivado con PGMA después de la eliminación del THF.

Sin embargo, estas dos últimas alternativas también presentan la desventaja de requerir una etapa de mezcla del PVC después de su síntesis por polimerización y su aislamiento completo del medio de polimerización y, para la última de ellas, los inconvenientes adicionales de requerir la intervención de un disolvente con todos los inconvenientes asociados y la disolución del PVC en este disolvente para agregarle el PGMA.

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

No obstante, el solicitante ha constatado que esta última alternativa y la de una mezcla de PVC/PGMA, aunque conduce a una mejora en la estabilidad térmica del PVC, tiene la desventaja de conducir a una resina de PVC que se caracteriza por una cantidad de epiclorhidrina no despreciable cuando se somete a sollicitación térmica, epiclorhidrina que presenta 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).

Por lo tanto, el solicitante ha desarrollado (solicitud de patente WO 2014/096224) un procedimiento para la preparación de PVC aditivado con un polímero que contiene funciones epoxídicas que comprende una etapa de polimerización del VC en dispersión acuosa en presencia de un látex semilla de este polímero que contiene funciones epoxídicas.

Aunque este procedimiento tiene muchas ventajas y hace posible resolver los inconvenientes presentados por los procedimientos de acuerdo con la técnica anterior, no obstante, sigue siendo necesaria una mejora, porque la tecnología de siembra en cuestión no es fácil de implementar. Implica de hecho estar perfectamente dominada (para evitar la formación de iniciaciones secundarias) y controlada durante toda la polimerización (riesgo de degradación de la semilla y dificultad para controlar/respetar la proporción de polímero incorporado que contiene funciones epoxídicas). Este procedimiento también se ve afectado por el riesgo no despreciable de pérdida del látex semilla

relativamente costoso, en caso de problemas durante la polimerización de la VC. Finalmente, este procedimiento requiere de un ajuste de las recetas de polimerización de VC existentes, lo que genera la necesidad de un desarrollo más consecuente.

5 La presente invención tiene por objeto proporcionar un procedimiento para la preparación de PVC que no presente los inconvenientes previamente mencionados al tiempo que proporciona un PVC que se caracteriza por una muy buena estabilidad térmica.

Por lo tanto, la presente invención se refiere principalmente a un procedimiento para la preparación de un PVC, aditivado con un polímero que contiene funciones epoxídicas que comprenden

10 • una etapa según la cual se agrega un látex de aditivación de un polímero que contiene funciones epoxídicas a un látex de un polímero de cloruro de vinilo para obtener un látex del polímero de cloruro de vinilo aditivado con el polímero que contiene funciones epoxídicas; y

• una etapa de separación del polímero de cloruro de vinilo aditivado con el polímero que contiene funciones epoxídicas del látex que lo contiene, que conduce a la producción de dicho polímero de cloruro de vinilo.

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

20 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 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 VC (monómero), por lo tanto, ambos homopolímeros de VC (que contienen el 100% en peso de unidades monoméricas derivadas de VC) como copolímeros de VC 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 todos los PVC mencionados con anterioridad, se da preferencia a los homopolímeros de VC y a los copolímeros de VC con acetato de vinilo. El polímero preparado por el procedimiento de acuerdo con la invención es, con preferencia muy particular, un homopolímero de VC.

25 El látex de aditivación de un polímero que contiene funciones epoxídicas se puede agregar a un látex de un PVC preparado de antemano o se puede agregar al látex de un PVC durante la preparación del mismo.

30 Preferiblemente, el látex de aditivación de un polímero que contiene funciones epoxídicas se agrega al látex de un PVC durante la preparación del mismo. Por lo tanto, la presente invención se refiere preferiblemente a un procedimiento para la preparación de un PVC aditivado con un polímero que contiene funciones epoxídicas, que comprende

• una etapa de polimerización del VC, y posiblemente de uno o más comonómeros del mismo, llevada a cabo en dispersión acuosa en presencia de al menos un iniciador de polimerización y al menos un agente emulsionante que conduce a la obtención de un látex de un PVC;

35 • una etapa según la cual se agrega un látex de aditivación de un polímero que contiene funciones epoxídicas al látex del PVC obtenido al final de la etapa de polimerización para obtener un látex del PVC aditivado con el polímero que contiene funciones epoxídicas; y

• una etapa de separación del polímero de cloruro de vinilo aditivado con el polímero que contiene funciones epoxídicas del látex que lo contiene, que conduce a la producción de dicho polímero de cloruro de vinilo.

40 La etapa de polimerización de VC comprendida en el procedimiento de preparación del polímero de VC según la invención se lleva a cabo en dispersión acuosa, ventajosamente sembrada o no sembrada, 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 producidas según un mecanismo radical en emulsión acuosa, ventajosamente sembrada o no sembrada, o en microsuspensión acuosa, ventajosamente sembrada o no sembrada.

45 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. Cuando se siembra la polimerización en emulsión acuosa, el procedimiento de polimerización también se lleva a cabo ventajosamente en presencia de un látex semilla.

50 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 molino coloidal, una bomba rápida, un agitador de vibraciones, un generador ultrasónico, un homogeneizador de alta

presión, etc. Cuando se siembra la polimerización en microsuspensión acuosa, el procedimiento de polimerización también se lleva a cabo ventajosamente en presencia de un látex semilla.

La etapa de polimerización de VC se lleva a cabo preferiblemente en emulsión acuosa, ventajosamente sembrada o no sembrada.

- 5 La etapa de polimerización del VC comprendida en el procedimiento de acuerdo con la invención se lleva a cabo en presencia de al menos un iniciador de polimerización.

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

- 10 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 compuestos diazoicos hidrosolubles.

Como ejemplos de peróxidos hidrosolubles, se pueden mencionar persulfatos de metales alcalinos o de amonio, peróxido de hidrógeno, perboratos e hidroperóxido de t-butilo.

- 15 Como ejemplos de compuestos diazoicos hidrosolubles, se puede mencionar el ácido 4,4'-azobis-(4-cianoaléxico) y el diclorhidrato de 2,2'-azobis(2-metilpropionamida).

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.

- 20 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.

- 25 Los iniciadores solubles en aceite son ventajosamente peróxidos orgánicos solubles en aceite o compuestos diazoicos solubles en aceite.

Como ejemplos de peróxidos orgánicos solubles en aceite, se pueden mencionar peróxidos tales como peróxido de dilaurilo, de di-tert-butilo o de dibenzoilo; perésteres tales como tert-butilperpivalato, peroxi-2-etilhexanoato de tert-butilo y pereodecanoato de tert-butilo y peroxidicarbonatos como peroxidicarbonato de dietilo, de diisopropilo, de di-n-propilo, de di-2-etilhexilo y de dimiristilo. Como ejemplos de compuestos diazoicos, se pueden mencionar azobisisobutironitrilo y 2'-azobis(metoxi-2,4-dimetilvaleronitrilo).

- 30

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.

- 35 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 del VC 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.

- 40 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 dodecilsulfonatos de sodio, por ejemplo, sulfosuccinatos de dialquilo tales como dioctilsulfosuccinato de sodio, y carboxilatos de alquilo tales como miristatos de sodio y de amonio.

- 45

- 50

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

monómero usado.

Durante la etapa de polimerización del VC, 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.

- 5 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.

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.

- 10 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.

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.

- 15 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.

Los látex (también llamados dispersiones acuosas) de PVC así producidos contienen partículas poliméricas elementales que presentan diámetros que varía de aproximadamente 10 a aproximadamente 5000 nm, de preferencia, de aproximadamente 50 a aproximadamente 2500 nm.

- 20 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.

- 25 El procedimiento según la invención comprende una etapa según la cual se agrega una látex de aditivación de un polímero que contiene funciones epoxídicas a un látex de un PVC, preferiblemente al látex del PVC obtenido al final de una etapa de polimerización del VC, y posiblemente uno o más comonómeros del mismo, llevada a cabo en dispersión acuosa en presencia de al menos un iniciador de polimerización y al menos un agente emulsionante que conduce a la obtención de un látex de PVC, para obtener un látex de PVC aditivado del polímero que contiene funciones epoxídicas.

- 30 El látex de aditivación de un polímero que contiene funciones epoxídicas (también llamado látex de aditivación a continuación) se puede obtener por cualquier medio conocido. Por lo tanto, puede prepararse mediante polimerización en dispersión acuosa o bien dispersando una resina/un látex de un polímero que contiene funciones epoxídicas en agua, posiblemente añadiendo los aditivos habituales (en particular uno o más emulsionantes) y/o posiblemente utilizando cualquier dispositivo conocido para asegurar una buena dispersión (homogeneizador como, por ejemplo, un molino coloidal).

- 35 El látex de aditivación de un polímero que contiene funciones epoxídicas se prepara ventajosamente por polimerización en dispersión acuosa de un monómero etilénicamente insaturado que contiene al menos una función epoxídica y opcionalmente un comonómero del mismo en presencia de al menos un iniciador de polimerización y al menos un agente emulsionante.

- 40 El látex de aditivación se prepara preferiblemente por polimerización en emulsión acuosa. Por lo tanto, en este caso, el látex de aditivación 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 la polimerización en dispersión acuosa, el emulsionante y el iniciador de polimerización hidrosoluble utilizado para la etapa de polimerización del VC son aplicables, mutatis mutandis, a la preparación del látex de aditivación.

- 45 El dodecilbencenosulfonato de sodio se prefiere particularmente como agente emulsionante y el persulfato de amonio, como iniciador de la polimerización hidrosoluble.

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

- 50 La temperatura de polimerización está comprendida ventajosamente entre 20 y 100°C, preferiblemente entre 30 y 90°C y más particularmente entre 45 y 85°C.

La expresión "látex de aditivación" significa, en el sentido de la presente invención, un látex cuyas características son

tales que puede usarse como un aditivo que se puede agregar a un látex antes de secar.

El látex de aditivación 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.

- 5 El contenido de polímero que contiene funciones epoxídicas del látex de aditivación es ventajosamente superior al 15% en peso y preferiblemente superior al 20% 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.

- 10 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.

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

- 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-alquenos, entre ellos

- 1,2-epoxi-butenos (con una preferencia por el 1,2-epoxi-buteno-3),

- 1,2-epoxi-pentenos, y

- 1,2-epoxi-hexenos,

- 25 • alquilalquenos epoxidados, entre ellos

- 1,2-epoxi-alquilbutenos (con una preferencia por 1,2-epoxi-metilbuteno-3),

- alquilpentenos epoxidados,

- alquilhexenos epoxidados,

- 30 • 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).

- 35 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.

- 40 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).

- 45 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):



5 en el que R₁ se selecciona de entre hidrógeno y el grupo metilo y R₂ se selecciona de entre el grupo -CN y el grupo -CO-R₃, en el que R₃ se selecciona de entre el grupo -OH, el grupo -O-R₄ con R₄ 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, R₃ se selecciona del grupo -NR₅R₆, en el que R₅ y R₆, 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.

10 De una manera particularmente preferida, el comonomero se selecciona de entre los monómeros (met)acrílicos correspondientes a la fórmula (I) anterior, en la que R₁ se selecciona de entre hidrógeno y el grupo metilo y R₂ es el grupo -CO-R₃, en el que R₃ se selecciona del grupo -OH y el grupo -O-R₄ con R₄ 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.

15 Los ejemplos no limitativos de comonomeros 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, N-isopropilacrilamina y N-metilolacrilamida.

20 Los comonomeros 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.

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).

25 Cuando se trata de un copolímero, el comonomero 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.

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 de aditivación es, con preferencia particular, un látex de un polímero de metacrilato de glicidilo.

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

Por lo tanto, el látex de aditivación se prepara de manera muy particularmente preferible por polimerización en dispersión acuosa de un monómero que contiene al menos una función epoxídica, preferiblemente metacrilato de glicidilo, en presencia de al menos un iniciador de polimerización y al menos un agente emulsionante.

35 El látex de aditivación se agrega ventajosamente en una cantidad del 0,1 al 10% en peso con relación al peso total del PVC.

40 En el procedimiento según la invención, el látex de aditivación se agrega en una cantidad ventajosamente de al menos el 0,1%, preferiblemente al menos el 0,5%, de particular preferencia, al menos el 1% y de muy particular preferencia, al menos el 2% en peso en relación con el peso total del PVC. El látex de aditivación se agrega en una cantidad ventajosamente de como máximo el 10%, preferiblemente como máximo el 8% y de particular preferencia, como máximo el 6% en peso con respecto al peso total del PVC.

45 Cuando se expresa en el texto de esta solicitud de patente, el % en peso del látex de aditivación con respecto al peso total de PVC, debe entenderse que, a los fines de la presente invención, se entiende cada vez el peso de las partículas sólidas del látex de aditivación, en otras palabras, el peso del polímero que contiene funciones epoxídicas, en relación con el peso total del PVC, en otras palabras, en relación con el peso total de las partículas sólidas del látex de PVC (materia seca de látex).

El procedimiento según la invención comprende una etapa de separación del polímero de cloruro de vinilo aditivado con polímero que contiene funciones epoxídicas del látex que lo contiene, que conduce a la obtención de dicho polímero de cloruro de vinilo.

50 Después de la etapa de adición del látex de aditivación, el látex de PVC aditivado con polímero que contiene funciones epoxídicas se trata, por lo tanto, para recuperar el PVC, preferiblemente en forma de una resina.

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:

- filtración o ultrafiltración

- coagulación

- decantación

5 - escurrido

- descamación

- liofilización

- secado, preferiblemente por pulverización

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

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;

15 - 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; los fluidos generalmente se pulverizan en una corriente de aire caliente.

Después de la etapa de separación, el PVC aditivado con polímero que contiene funciones epoxídicas, preferiblemente en forma de resina, puede usarse tal cual o tratarse para regular la granulometría.

20 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

25 - tamizado.

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

30 El PVC aditivado con un polímero que contiene funciones epoxídicas obtenible por el procedimiento según la invención comprende un polímero que contiene funciones epoxídicas y se caracteriza ventajosamente 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.

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.

35 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.

El PVC obtenido por el procedimiento según la invención puede usarse para la preparación de películas y recubrimientos.

40 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.

Finalmente, el PVC obtenido por el procedimiento según la invención puede usarse para fabricar un artículo o parte de un artículo.

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.

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

Ejemplo 1R (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 9,9 g de un alcohol polivinílico con tasa de hidrólisis igual al 72% en moles y que presentaba una viscosidad (solución acuosa al 4% en peso) de 5 mPa.s.

Luego se introdujeron 4,3 g de peróxido de lauroilo, 1,4 g de hidróxido de sodio, 0,6 g de peróxido de hidrógeno y 3,7 g de cloroformiato de etilo.

10 Después se introdujeron 124,3 g de GMA y se realizó el vaciado del autoclave. Luego se introdujeron 12,4 kg de VC en el autoclave y se mantuvo allí una agitación viva para constituir una dispersión acuosa homogénea de gotas de VC. Se llevó el contenido del reactor a 70°C; el momento en el que se alcanzó esta temperatura constituyó el momento t_0 . Una vez detectada la disminución de la presión (0,2 MPa), se observó el tiempo transcurrido desde t_0 y se añadieron 1,2 g de BHT (2,6-di(tert-butil)hidroxitolueno) y 5,0 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 realizó un tratamiento de purificación en VC residual. La suspensión obtenida se filtró a través de una malla de 500 μm 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

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

20 Evaluación de la estabilidad térmica

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

25 La muestra de PVC calentada a 180°C se descompone con la liberación de HCl que es arrastrado por una corriente gaseosa (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 en forma continua 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 mS/cm. Se expresa en minutos y segundos.

Evaluación del contenido de GMA en la resina

30 El contenido de GMA en la resina de PVC se calculó a partir de los resultados de análisis elemental del cloro. El análisis elemental del cloro fue producido por mineralización de aproximadamente 100 mg de resina de PVC en una bomba Wurzschnitt en Na_2O_2 y etilenglicol seguido de una acidificación por HNO_3 y una dosis potenciométrica con AgNO_3 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 como porcentaje.

Evaluación del contenido de epiclorhidrina y GMA residual

35 Los contenidos de epiclorhidrina y GMA residual en PVC se midieron mediante la técnica del espacio superior en un cromatógrafo en fase gaseosa acoplado a un espectrómetro de masas (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 epiclorhidrina es muy alto y mucho más alto que los valores diana de la técnica de análisis mencionada con anterioridad (saturación).

40

En este ejemplo:

- la polimerización duró 6 h 55 (pero no se alcanzó la caída de presión de 0,2 MPa);
- la cantidad de grumos secos (expresada en % del VC introducido) se elevó a 10,5;
- la estabilidad térmica de la resina era de 46 minutos y 12 segundos;

45 - el contenido de GMA de la resina era del 6,2%;

- el contenido de epiclorhidrina en la resina era superior a 200 ppm y el contenido de GMA residual en la resina era de 7 ppm.

Ejemplo 2R (comparativo)

Se reprodujo el ejemplo 1R, excepto que:

- el GMA se introdujo en el curso de la polimerización entre t_0 y $t_0 + 1$ h 30 en vez de introducirse antes de t_0 . En este ejemplo:

- 5 - la polimerización duró 3 h 52;
- la cantidad de grumos secos (expresada en % 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%;
- 10 - el contenido de epiclorhidrina en la resina (medida como se describió con anterioridad) era superior a 200 ppm y el contenido de GMA residual en la resina era de 3 ppm.

El contenido de epiclorhidrina se midió por medio de otra técnica analítica. Así, el contenido de epiclorhidrina se midió por GC-MS entre los compuestos volátiles extraídos por una 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.

15 **Ejemplo 3R (comparativo)**

Se reprodujo el ejemplo 1R, excepto que:

- el GMA se introdujo en el curso de la polimerización entre $t_0 + 1$ h 30 y $t_0 + 3$ h 00 en vez de introducirse antes de t_0 . En este ejemplo:

- la polimerización duró 2 h 50;
- 20 - la cantidad de grumos secos (expresada en % del VC introducido) se elevó a 11,4;
- la estabilidad térmica de la resina era de 20 minutos y 24 segundos;
- el contenido de GMA de la resina era del 0,6%;
- el contenido de epiclorhidrina en la resina era superior a 200 ppm y el contenido de GMA residual en la resina era de 77 ppm.

25 **Ejemplo 4R (comparativo)**

Preparación del PGMA

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

- 30 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 por tamaño con calibración de PMMA).

Preparación de la mezcla de PVC-PGMA

- 35 0,5 g de PGMA se dispersaron 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

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

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

El contenido de epiclorhidrina en la mezcla se midió por GC-MS y desorción térmica de la misma manera en la misma serie de análisis que la resina descrita en el ejemplo 2R. Se estimó que era 10 veces menor que el contenido medido para la resina obtenida en el ejemplo 2R, es decir, superior a 10 ppm.

Ejemplo 5R (comparativo)

En un reactor de 3 L equipado con un agitador y una camisa doble, se preparó un látex de poli(metacrilato de glicidilo) (PGMA) por una etapa de polimerización en emulsión acuosa efectuada a 70°C (relación de agua/metacrilato de glicidilo (GMA) = 3,5) en presencia de dodecilbencenosulfonato de sodio (10,5% en peso/GMA) como agente emulsionante y persulfato de amonio (0,375% en peso/GMA) como iniciador hidrosoluble de polimerización.

- 5 Se drenó el látex del reactor. Se filtró el látex en una malla de 500 µm de separación. Luego se introdujo el látex en un tanque de almacenamiento. El rendimiento másico de la reacción era cuantitativo (>98%) y se confirmó por 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 se midió el contenido de materia seca por termobalance a una temperatura de 140°C, el contenido de materia seca del látex de PGMA era del 22,4 %.

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

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

Sin embargo, no fue posible solubilizar correctamente la resina PGMA en el plastificante. La resina permaneció en forma de escamas/grumos y no fue posible obtener una pasta homogénea, lo que impidió la realización de un plastisol de PVC mediante la adición adicional de 100 partes de PVC.

Ejemplo 6R (comparativo)

- 20 Polimerización

En un autoclave de 25 L equipado con un agitador y una camisa doble, se introdujeron en primer lugar 11,5 kg de agua desmineralizada, 49 mg de sulfato de cobre pentahidrato. Se cerró el autoclave y se puso en marcha el agitador. A continuación, se realizó el drenaje del autoclave. Luego se introdujeron 8,0 kg de VC en el autoclave y se mantuvo allí una agitación viva para constituir una dispersión acuosa homogénea de gotas de VC.

- 25 Se llevó el contenido del reactor a 48°C. Una vez alcanzada esta temperatura (t_0), se introdujeron 29 mL de una solución de amoníaco (a 223 g/L) y 3,0 g de persulfato de amonio (APS) (al 0,34% del VC total). Durante la polimerización, se introdujeron 96,3 g de una mezcla de laurilsulfato de sodio y dioctilsufosuccinato de sodio (entre $t_0 + 0$ h 30 y $t_0 + 2$ h 30), así como 0,8 kg de VC (inyectado a $t_0 + 1$ h 30). La polimerización se reguló inyectando, de ser necesario, la cantidad adecuada de sulfito de sodio entre t_0 y la caída de la presión a fin de mantener cierta diferencia de temperatura entre la camisa doble y el autoclave (3°C).
- 30

Una vez detectada la disminución de la presión, se observó la duración desde t_0 y se llevó el contenido del reactor a una temperatura más elevada.

Operaciones finales

- 35 Se realizó un tratamiento de purificación en el VC residual y luego se añadieron al látex 14,5 g de carbonato de soda y 9,6 g de hidróxido de litio.

Se drenó el látex y se limpió el reactor.

Se recogió la costra húmeda presente dentro 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.

- 40 Se filtró el látex en un tamiz con 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 trituró.

Evaluación de la estabilidad térmica

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

Evaluación del tamaño de partícula

Los tamaños de las partículas de polímero en el látex, así como para la resina (antes y después de la molienda) se midieron de la misma manera que la descrita en el Ejemplo 1R.

Evaluación del tamaño de partícula

La distribución de las partículas elementales de polímero del látex de PVC también se determinó por fotosedimentometría utilizando un aparato CPS de la empresa CPS Instruments Inc. El diámetro obtenido es el diámetro medido en la parte superior del pico de la distribución en pesos de los tamaños de partículas.

- 5 El tamaño de las partículas de polímero en la resina de PVC aditivada después del secado y antes o después de la molienda se midió por medio de un aparato de análisis granulométrico por difusión de la luz de tipo Mastersizer 2000 fabricado por la empresa Malvern. El tamaño promedio dado corresponde al valor d50 expresado en μm .

Evaluación del contenido de GMA en la resina

El contenido de GMA en la resina de PVC se midió de la misma manera que la descrita en el ejemplo 1R.

- 10 Evaluación del contenido de epíclorhidrina y GMA residual

Los contenidos de epíclorhidrina y GMA residual en el PVC se midieron de la misma manera que la descrita para el ejemplo 1R.

En este ejemplo:

- la polimerización duró 346 minutos;
- 15 - la cantidad de grumos y de costras secas (expresada en % del VC introducido) se elevó a 6,6;
- la distribución de las partículas elementales de polímero del látex de PVC era unimodal con un diámetro medido por fotosedimentometría de 430 nm;
- el tamaño promedio (d50) de las partículas de polímero en la resina de PVC aditivado era de 42 μm antes de la molienda y de 23 μm después de la molienda;
- 20 - la estabilidad térmica de la resina molida era de 53,4 minutos;
- el análisis GC-MS mostró que no había epíclorhidrina ni GMA residual en la resina.

Ejemplo 7 (según la invención)

Preparación de un látex PGMA

- 25 En un reactor de 15 L equipado con un agitador y una camisa doble, se preparó un látex de aditivación de poli(metacrilato de glicidilo) (PGMA) por una etapa de polimerización en emulsión acuosa efectuada a 70°C (relación de agua/metacrilato de glicidilo (GMA) = 3,5) en presencia de dodecilbencenosulfonato de sodio (1,05% en peso/GMA) como agente emulsionante y persulfato de amonio (0,15% en peso/GMA) como iniciador hidrosoluble de polimerización.

- 30 Se drenó el látex del reactor. Se filtró el látex en una malla de 500 μm de separación. Luego se introdujeron el látex en un tanque de almacenamiento. El rendimiento másico de la reacción era cuantitativo (>98%) y se confirmó por análisis RMN ¹H en particular con un contenido de monómero residual despreciable (<1%).

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

- 35 La distribución de las partículas de polímero elementales del látex PGMA también se determinó mediante dispersión de luz usando un aparato de la empresa Malvern. La distribución de partículas poliméricas elementales del látex de PGMA era unimodal; el diámetro promedio (d50) de estas partículas elementales era de 111 nm.

Preparación de un látex de PVC aditivado de PGMA

- 40 Se reprodujo el ejemplo 6R, excepto que una proporción bien definida de látex de PGMA se añadió al látex de PVC del ejemplo 6R después de la etapa llamada "Operaciones finales" y antes de la etapa de secado, en una proporción del 2% en peso con respecto a la cantidad total de PVC, es decir, 343,9 g (al 22,2%) en 3,8 kg de látex de PVC del ejemplo 6R (al 40,2%).

En este ejemplo:

- el tamaño promedio (d50) de las partículas de polímero en la resina de PVC aditivado era de 47 μm antes de la molienda y de 20 μm después de la molienda;
- 45 - la estabilidad térmica de la resina molida era de 126 minutos;

- el contenido medido de GMA de la resina era del 1,5%; y
- el contenido de epiclorhidrina en la resina estaba en estado de trazas.

La resina de PVC aditivada obtenida se mezcló, a temperatura ambiente, con di-isononilftalato (DINP), a razón de 81,8 partes en peso de DINP por 100 partes en peso de la resina. Se obtuvo un plastisol homogéneo.

5 **Ejemplo 8 (según la invención)**

Se reprodujo el ejemplo 7, excepto que:

- el látex de PGMA, cuya síntesis se describe en el ejemplo 7, no se usó al 2% sino al 4% en peso en comparación con la cantidad total de PVC, que es 687,9 g (al 22,2%) en 3,8 kg de látex de PVC del ejemplo 6R (al 40,2%). En este ejemplo:

- 10
- el tamaño promedio (d50) de las partículas de polímero en la resina de PVC aditivada era de 40 μm antes de la molienda y de 21 μm después de la molienda;
 - la estabilidad térmica de la resina molida era de 186,6 minutos;
 - el contenido medido de GMA de la resina era del 3,3%; y
 - el contenido de epiclorhidrina en la resina estaba en estado de trazas.

- 15
- La resina de PVC aditivada obtenida se mezcló, a temperatura ambiente, con di-isononilftalato (DINP), a razón de 81,8 partes en peso de DINP por 100 partes en peso de la resina. Se obtuvo un plastisol homogéneo.

Ejemplo 9 (según la invención)

Se reprodujo el ejemplo 7, excepto que:

- 20
- el látex PGMA, cuya síntesis se describe en el ejemplo 7, se utilizó no al 2% sino al 6% en peso con respecto a la cantidad total de PVC, que es de 1031,8 g (al 22,2%) en 3,8 kg de látex de PVC del ejemplo 6R (al 40,2%).

En este ejemplo:

- el tamaño promedio (d50) de las partículas de polímero en la resina de PVC aditivada era de 51 μm antes de la molienda y de 28 μm después de la molienda;
 - la estabilidad térmica de la resina molida era de 284,4 minutos; y
- 25
- el contenido de epiclorhidrina en la resina estaba en estado de trazas.

La resina de PVC aditivada obtenida se mezcló, a temperatura ambiente, con di-isononilftalato (DINP), a razón de 81,8 partes en peso de DINP por 100 partes en peso de la resina. Se obtuvo un plastisol homogéneo.

- 30
- La comparación de los resultados de los Ejemplos 7 a 9 (según la invención) con los del Ejemplo 6R (comparativo) muestra una mejora muy fuerte en la estabilidad térmica de las resinas obtenidas. Las resinas obtenidas en los Ejemplos 7 a 9 se caracterizan por un tamaño medio (d50) de las partículas de polímero en la resina similar al de la resina obtenida en el ejemplo 6R.

- 35
- La comparación de los ejemplos 7 a 9 según la invención con los ejemplos 1R a 4R muestra que los ejemplos según la invención conducen a resinas caracterizadas por un contenido de epiclorhidrina (trazas) menor que el obtenido para copolímeros aleatorios (>200 ppm, ejemplos 1R a 3R) o para la mezcla de una resina de PVC con un polímero GMA (>10 ppm, ejemplo 4R).

La comparación de los Ejemplos 7 a 9 según la invención con el ejemplo 5R muestra que, gracias al proceso según la invención, se pudieron obtener plastisoles homogéneos, que no fue el caso para el Ejemplo 5R donde no fue posible dispersar el PGMA en el plastificante.

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para la preparación de un polímero de cloruro de vinilo que contiene al menos el 60% en peso de unidades monoméricas derivadas de cloruro de vinilo aditivado con un polímero que contiene funciones epoxídicas que comprende
- 5 • una etapa según el cual se agrega un látex de aditivación de un polímero que contiene funciones epoxídicas a un látex de un polímero de cloruro de vinilo para obtener un látex del polímero de cloruro de vinilo aditivado con el polímero que contiene funciones epoxídicas; y
- una etapa de separación del polímero de cloruro de vinilo aditivado con el polímero que contiene funciones epoxídicas del látex que lo contiene, que conduce a la producción de dicho polímero de cloruro de vinilo.
- 10 2. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizado porque comprende
- una etapa de polimerización del VC, y posiblemente de uno o más comonomeros del mismo, llevada a cabo en dispersión acuosa en presencia de al menos un iniciador de polimerización y al menos un agente emulsionante que conduce a la obtención de un látex de un PVC;
- una etapa según la cual se agrega un látex de aditivación de un polímero que contiene funciones epoxídicas al látex del PVC obtenido al final de la etapa de polimerización para obtener un látex del PVC aditivado con el polímero que contiene funciones epoxídicas; y
- 15 • una etapa de separación del polímero de cloruro de vinilo aditivado con el polímero que contiene funciones epoxídicas del látex que lo contiene, que conduce a la producción de dicho polímero de cloruro de vinilo.
- 20 3. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1 o 2, caracterizado porque el látex de aditivación de un polímero que contiene funciones epoxídicas se prepara por polimerización en dispersión acuosa de un monómero etilénicamente insaturado que contiene al menos una función epoxídica y opcionalmente un comonomero del mismo en presencia de al menos un iniciador de polimerización y al menos un agente emulsionante.
4. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 3, caracterizado porque el látex de aditivación de un polímero que contiene funciones epoxídicas se prepara por polimerización en emulsión acuosa.
- 25 5. Procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado porque el látex de aditivación de un polímero que contiene funciones epoxídicas se agrega en una cantidad del 0,1 al 10% en peso de las partículas sólidas del látex de aditivación en relación al peso total de las partículas sólidas del látex de PVC (materia seca de látex).
- 30 6. Procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado porque el látex de aditivación de un polímero que contiene funciones epoxídicas es un látex de un polímero de metacrilato de glicidilo.
7. Procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 2 a 6, caracterizado porque la etapa de polimerización de cloruro de vinilo se lleva a cabo en emulsión acuosa.
8. Procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, caracterizado porque la etapa de separación se lleva a cabo mediante filtración seguida de secado por pulverización.