

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 953 406**

51 Int. Cl.:

C08F 8/00

(2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **16.09.2016 PCT/EP2016/072029**

87 Fecha y número de publicación internacional: **23.03.2017 WO17046361**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **16.09.2016 E 16793761 (4)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **24.05.2023 EP 3350231**

54 Título: **Proceso y aparato para la fabricación de alcohol polivinílico procesable**

30 Prioridad:

18.09.2015 EP 15185965

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

10.11.2023

73 Titular/es:

**AQUAPAK IP LIMITED (100.0%)
Hollymoor Point Hollymoor Way Northfield
Birmingham B31 5HE, GB**

72 Inventor/es:

**JOHNSON, ANTHONY FRANCIS y
WONG, STEPHEN SIK FAN**

74 Agente/Representante:

VALLEJO LÓPEZ, Juan Pedro

ES 2 953 406 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

Proceso y aparato para la fabricación de alcohol polivinílico procesable

5 La presente invención se refiere a un proceso para la fabricación de polímeros polihídricos, particularmente, alcohol polivinílico. La invención también se refiere a un aparato para su uso en la realización del método. La invención se refiere además en particular, pero no exclusivamente, a un método de fabricación de gránulos de alcohol polivinílico en una forma física adecuada para su procesamiento en una película u otros productos extruidos. La invención se refiere además a una composición procesable novedosa de alcohol polivinílico que se puede preparar usando el proceso.

10 El alcohol polivinílico se produce comúnmente por hidrólisis de acetato de polivinilo. El grado de hidrólisis afecta a las propiedades del polímero. Se usa ampliamente en la industria alcohol polivinílico que tiene un grado bajo (LD, por sus siglas en inglés) de hidrólisis, del 88 % y menos.

15 El acetato de polivinilo altamente hidrolizado, es decir, con un grado de hidrólisis superior al 98 %, es un copolímero que comprende esencialmente alcohol homopolivinílico. Este polímero, similar a muchos hidratos de carbono, se descompone antes de alcanzar su punto de fusión de aproximadamente 250 °C. Esto dificulta el procesamiento en estado fundido y, por esta razón, el polímero altamente hidrolizado generalmente se procesa en forma de una solución acuosa. El acetato de polivinilo parcialmente hidrolizado se procesa fácilmente en estado fundido. Por ejemplo, el 80 % de acetato de polivinilo hidrolizado, que es claramente un copolímero de alcohol polivinílico, se puede extruir o convertir en una película más fácilmente mediante moldeo por soplado que el alcohol polivinílico altamente hidrolizado. Normalmente, el alcohol polivinílico altamente hidrolizado puede tener una cristalinidad de hasta aproximadamente el 50 % dependiendo del historial térmico del material.

20 La diferencia significativa entre los alcoholes polivinílicos altamente hidrolizados (alto grado de hidrólisis, HD, por sus siglas en inglés) y parcialmente hidrolizados (bajo grado de hidrólisis, LD) es la extensión y la calidad del orden cristalino debido a las diferencias en las estructuras de la cadena. Los alcoholes polivinílicos con menos del 2 % de grupos acetato no hidrolizados pueden cristalizar fácilmente para formar dominios cristalinos con enlaces de hidrógeno fuertes. Estos dominios cristalinos tienen una estructura que es esencialmente la misma que se encuentra en el polietileno. La razón de esto puede atribuirse al tamaño pequeño del grupo hidroxilo. Sin embargo, debido al enlace de hidrógeno, el punto de fusión del alcohol polivinílico altamente hidrolizado es aproximadamente 150 °C más alto que el del polietileno. Los polioles se han utilizado como plastificantes, pero la fabricación eficaz de alcoholes polivinílicos plastificados con un alto grado de hidrólisis no es fácil de conseguir.

25 El documento US2005/0001348 desvela la producción de molduras de plástico a base de alcohol polivinílico, incluyendo un copolímero de etileno y acetato de vinilo.

30 El documento WO97/22658 desvela composiciones de alcohol polivinílico que contienen del 2,3 al 3,7 % de agua.

35 El documento EP0415357 se refiere a composiciones de alcohol polivinílico extruibles en estado fundido mediante procesamiento discontinuo con glicerol y ácido fosfórico.

40 De acuerdo con un primer aspecto de la presente invención, se proporciona un método para la fabricación de una mezcla de polímeros de alcohol polivinílico plastificado, comprendiendo el método las etapas de:

45 introducir un polímero de alcohol polivinílico que comprende al menos el 98 % en peso de alcohol polivinílico o una mezcla del polímero en un reactor de mezcla;

50 en donde el reactor de mezcla comprende una cámara de mezcla que tiene una entrada principal, una salida principal y al menos dos componentes acoplados entre sí que se extienden entre la entrada principal y la salida principal, estando dispuestos los componentes para aplicar una fuerza de cizallamiento al polímero mientras el polímero es transportado por los componentes desde la entrada a través de una zona de reacción hasta la salida; una o más entradas secundarias ubicadas corriente abajo de la entrada principal para introducir reactivos que comprenden un agente de procesamiento y un plastificante a la cámara para formar una mezcla de reacción;

55 en donde la cámara de mezcla comprende una pluralidad de regiones calentadas dispuestas de manera que la mezcla se somete a un perfil de temperatura controlado;

una salida secundaria ubicada entre la zona de reacción y la salida principal dispuesta para permitir la retirada del agente de procesamiento de la cámara;

60 hacer reaccionar una mezcla de reacción que comprende el agente de procesamiento, plastificante y polímero en la zona de reacción para formar polímero plastificado; en donde cuando el agente de procesamiento es agua, la cantidad de agua es del 3 % en peso al 18 % en peso; y dejar pasar el polímero plastificado desde la salida principal.

65 El uso de un mezclador reactivo de acuerdo con la presente invención permite que el agente de procesamiento y el plastificante reaccionen con el alcohol polivinílico o una combinación del mismo, seguido de la retirada de todo o la mayor parte del agente de procesamiento de la salida secundaria para proporcionar alcohol polivinílico plastificado o

una combinación del mismo.

La mezcla de plastificantes con alcohol polivinílico se puede lograr en una amplia diversidad de reactores, incluyendo reactores discontinuos bien mezclados. En dichos reactores, la gran reacción exotérmica que se asocia al proceso de mezcla se ve fácilmente. La temperatura de la mezcla de reacción puede aumentar 100-150 °C por encima de la temperatura de partida lo que

significa que la temperatura de la mezcla de reacción puede superar la temperatura de degradación del alcohol polivinílico si la temperatura inicial de la mezcla es superior a 100 °C. Las altas temperaturas de partida son deseables para iniciar el proceso y alcanzar la finalización rápidamente. La reacción exotérmica es difícil de controlar en los procesos discontinuos cuando el volumen de los reactivos en el recipiente de reacción es grande con respecto al área de superficie de enfriamiento del reactor. El aumento de temperatura no sólo puede decolorar y degradar el polímero, sino que también puede hacer que se carbonice y provoque una combustión.

Por estas razones, una realización ventajosa comprende un reactor de flujo bien mezclado. Este tipo de reactor debe configurarse para controlar la reacción exotérmica. Una realización conveniente es un reactor extrusor de doble tornillo en el que una buena mezcla se combina con buenas capacidades de enfriamiento a lo largo del barril. Normalmente, la extrusora debe tener una relación L:D superior a 25:1 y preferentemente de 40:1 o superior. La extrusora puede estar equipada con una configuración de tornillos que proporcione una buena mezcla. Existen muchos tipos diferentes disponibles en el mercado, pero una configuración de tornillos preferida es del tipo co-rotatorio estrechamente entrelazado. Los elementos de tornillo deben proporcionar una mezcla suave y un transporte de materiales a una tasa que, junto con el perfil de temperatura seleccionado del barril permita una reacción completa de manera controlada antes de que el producto salga de la matriz. La tasa de rendimiento debe equilibrarse con la retirada completa del auxiliar de procesamiento.

Los tornillos accionados eléctricamente pueden servir para transportar la mezcla de reacción a una matriz que, en una configuración simple produce una hebra que pasa directamente a una granuladora. Es conveniente usar una cinta transportadora para soportar la hebra a medida que emerge de la matriz, ya que se puede usar para aplicar fuerzas de tracción sobre la hebra. Esto permite el control sobre el diámetro de la hebra. Se pueden usar múltiples matrices de soporte, siendo un límite la facilidad de manipulación de las hebras y la capacidad de granulación de la granuladora. Puede ser ventajoso enfriar la hebra en la cinta transportadora y/o en tránsito desde la cinta transportadora hasta la granuladora. La tasa de corte por la granuladora se puede ajustar y esta tasa con respecto la tasa de rendimiento de la hebra se puede usar para controlar el tamaño de los gránulos.

Esta configuración es particularmente adecuada para la fabricación a pequeña escala con extrusoras con diámetros de barril de 10-40 mm de diámetro.

Una realización ventajosa es un proceso de extrusión para fabricar gránulos de PVOH altamente hidrolizado para soplado de película. La reacción exotérmica puede controlarse alterando la configuración de tornillos, si se ha de producir un buen producto a partir de la formulación particular de la mezcla de PVOH, el auxiliar de procesamiento y el plastificante.

Una realización ventajosa adicional es un método para preparar gránulos de PVOH termoplástico altamente hidrolizado para el soplado de película mediante extrusión reactiva en estado fundido que comprende: (1) fundir alcohol polivinílico; (2) descomponer la cristalinidad del alcohol polivinílico con agua; (3) combinar en estado fundido el alcohol polivinílico con el plastificante; (4) retirada del exceso de agua por el puerto de vacío hacia el extremo de la extrusora justo antes de la sección de dosificación para producir una hebra de extruido sin burbujas; (5) extrusión a través de una matriz; y (6) enfriar y granular.

El alcohol polivinílico se puede fabricar por hidrólisis de acetato de polivinilo, en donde el grado de hidrólisis es del 98 % o superior.

El agente de procesamiento puede ser agua. Como alternativa, el agente de procesamiento puede comprender una mezcla de agua y uno o más alcoholes C₁-C₄ u otros compuestos hidroxílicos con un punto de ebullición inferior al punto de ebullición o punto de fusión del plastificante. El agua se puede usar por razones ambientales y de coste.

La cantidad de agua en la mezcla de reacción es del 3 % en peso al 18 % en peso, como alternativa del 3 % en peso al 15 % en peso, como alternativa adicionalmente del 3 % en peso al 12 % en peso, como alternativa adicionalmente del 5 % en peso al 10 % en peso.

Los plastificantes pueden seleccionarse del grupo que consiste en: polietilenglicoles, propilenglicol, etilenglicol, polietilenglicol, sorbitol (punto de fusión 94-98 °C).

Son plastificantes de ejemplo el manitol (punto de fusión 164-169 °C), eritritol (punto de fusión 275 °C), pentaeritritol (punto de fusión 198-210 °C), dipentaeritritol (punto de fusión 212 °C-220 °C), trimetilolpropano (punto de fusión 63 °C) y mezclas de los mismos.

- 5 Puede emplearse una mezcla de pentaeritritol y dipentaeritritol. Los alcoholes polihídricos que se pueden usar incluyen derivados alcoxilados. El grado de alcoxilación se puede cambiar para alterar el grado en que el hidrógeno del plastificante se une al alcohol polivinílico, lo que a su vez influye en la eficacia del plastificante como agente de procesamiento. Para cualquier plastificante de alcohol polihídrico dado, el grado de alcoxilación se puede cambiar del 1 al 99 %, pero con frecuencia es más eficaz cuando está dentro del intervalo del 5 %-50 %. La alcoxilación de alcoholes polihídricos que son líquidos a temperatura ambiente o a una temperatura cercana a la temperatura ambiente puede ser particularmente ventajosa.
- 10 El glicerol es un plastificante eficaz. Está fácilmente disponible a bajo coste y proporciona una alta producción de energía en procesos de eliminación de desechos de digestión anaeróbica para alcohol polivinílico. El glicerol es ambientalmente seguro. En el caso de un plastificante líquido a temperatura ambiente, tal como glicerol, puede considerarse el punto de ebullición (295 °C) y la presión de vapor a las temperaturas de procesamiento, por ejemplo 190-220 °C, porque el plastificante debe estar contenido dentro del reactor de mezcla. El reactor de mezcla también puede contener agua sobrecalentada que puede ventilarse durante el procesamiento. La pérdida de glicerol durante la ventilación del vapor de agua en la salida del reactor secundario puede provocar cambios en la formulación y la necesidad de recuperar el plastificante, por ejemplo, usando un condensador con una capacidad adecuada para tratar la cantidad de compuestos volátiles retirados dependiendo de la escala del reactor utilizado. Las mezclas de glicerol/agua tienen la desventaja de que pueden volatilizarse juntas del reactor durante el procesamiento.
- 15 Las formulaciones de ejemplo pueden no contener glicerol.
- 20 La temperatura de procesamiento puede tener un máximo de aproximadamente 220 °C y es una función del diseño del reactor, la agitación y las capacidades de contención del reactor.
- 25 Se pueden usar plastificantes sólidos con temperaturas de fusión altas con respecto a la temperatura ambiente. Los plastificantes sólidos son frecuentemente volátiles a las temperaturas de procesamiento. Los plastificantes de ejemplo tienen un punto de fusión en el intervalo de aproximadamente 150 °C a aproximadamente 300 °C, normalmente de aproximadamente 150 °C a aproximadamente 275 °C. Los plastificantes sólidos que se pueden emplear incluyen eritritol, pentaeritritol, sorbitol y trimetilolpropano y mezclas de los mismos, especialmente mezclas de pentaeritritol y dipentaeritritol, por ejemplo, que comprenden el 90-95 % en peso de pentaeritritol y el 10-5 % en peso de dipentaeritritol, especialmente el 93 % de pentaeritritol y el 7 % de dipentaeritritol.
- 30 Los plastificantes de ejemplo tienen la propiedad de no ser volátiles a la temperatura de procesamiento, para que permanezcan en la formulación cuando se realiza la importante etapa de retirada del agente de procesamiento.
- 35 Para determinadas aplicaciones, se puede usar una cantidad del 1 % al 5 % en peso de alcohol polihídrico líquido, por ejemplo, glicerol, además del plastificante sólido.
- 40 Los plastificantes y los agentes de procesamiento se pueden añadir al reactor individualmente o en diversas combinaciones. Por ejemplo, se puede inyectar una solución de glicerol u otro plastificante en agua u otros agentes de procesamiento C₁-C₄ a través de una única entrada secundaria.
- 45 Se puede alimentar un plastificante sólido al reactor independientemente o junto con uno o más de los materiales poliméricos de la formulación.
- 50 En una realización ventajosa, el reactor de mezcla comprende una extrusora de doble tornillo con tornillos que giran en sentido contrario estrechamente entrelazados. Como alternativa, el reactor de mezcla puede comprender un reactor discontinuo encamisado que se puede usar para procesos de menor escala. El reactor de mezcla debe tener un área de superficie interna alta por unidad de masa de reactivos para permitir una disipación de calor eficiente.
- 55 La cámara del reactor de la extrusora puede estar compuesta por 5-20 regiones calentadas, normalmente 10-15, por ejemplo, aproximadamente 12 regiones. El perfil de temperatura puede aumentar de la temperatura ambiente en la primera región a aproximadamente 200 °C junto a las salidas secundarias. La zona de reacción puede tener una temperatura de al menos aproximadamente 200 °C.
- 60 La ubicación de la zona de reacción se controla mediante la selección y/o el ajuste de uno o más de: los siguientes parámetros: la configuración de tornillos, la formulación, el perfil de temperatura, la velocidad rotacional de uno o más tornillos (dependiendo del tipo de reactor) y la tasa de alimentación de la mezcla de reacción al aparato. La configuración de tornillos puede ser importante para garantizar que las reacciones deseadas se completen dentro de la sección o proporción de la longitud del barril de la extrusora. Cualquier configuración de tornillos seleccionada debería ser eficaz en el tamaño particular de la extrusora que se emplea. Se pueden emplear extrusoras con una relación de longitud (L) a diámetro (D) del barril, es decir, L:D, en el intervalo de 20:1 a 50:1 o incluso mayor. Para que sea eficaz en extrusoras de doble tornillo con diámetros de barril en el intervalo de 15 mm a 95 mm o más, una configuración seleccionada puede tener una capacidad de transporte de material significativa con respecto a elementos de mezcla intensiva o retromezcla dentro de la longitud del barril. La naturaleza de entrelazamiento de los
- 65

tornillos transportadores puede proporcionar suficiente capacidad de mezcla a lo largo de una proporción de la longitud de los tornillos sin introducir demasiado calentamiento interno o por cizallamiento de los materiales. La reacción exotérmica puede ser significativa y muy rápida, y el control de la retirada de calor de la mezcla de reacción es una consideración importante para el diseño global de los tornillos.

5 En el caso de una extrusora de 55 mm de diámetro con una L:D de 48 que se divide en, por ejemplo, 12 zonas calentadas de igual longitud desde la Zona 0 en la vecindad de un puerto de alimentación primario para alimentar polímeros sólidos en polvo y plastificantes sólidos hasta la Zona 11 inmediatamente antes de la salida primaria de la extrusora, se pueden emplear elementos de tornillo estrechamente entrelazados de la Zona 0 a la Zona 5. Se pueden
10 emplear elementos de tornillo de mezcla intensiva por paletas en la Zona 6, seguidos de otros elementos de tornillo transportador en las Zonas 7 y 8. Una segunda Zona de mezcla intensiva puede estar situada en la Zona 9 con tornillos transportadores adicionales en las Zonas 10 y 11. El control de la reacción, muy rápida y exotérmica a medida que la mezcla de reacción cambia entre una mezcla de alcohol polivinílico, agua u otro agente de procesamiento, y plastificante, cuando sucede es difícil y sólo se logra con una configuración de tornillos, una velocidad de tornillos y un programa de calentamiento y enfriamiento del barril adecuados.

La ubicación de la zona de reacción se puede determinar controlando la temperatura. Los sensores de temperatura pueden estar ubicados en cada zona a lo largo de la longitud del recipiente de reacción. Normalmente, en una zona de reacción, la temperatura puede estar entre 1 °C y 7 °C por encima de la temperatura de referencia para esa zona.
20 En una realización, la ubicación de la zona de reacción cuando se completa la mayor parte de la reacción se controla mediante el ajuste adecuado de los parámetros mencionados anteriormente para que esté ubicada corriente arriba de la salida secundaria, Zonas 5 y 6. La ubicación de la zona de reacción se puede ajustar para que la reacción se complete antes de la ventilación, es decir, cuando está en la primera de las Zonas de ventilación (7) la mezcla de reacción puede estar completamente en un estado viscoelástico que permite la retirada del agente de procesamiento.

25 Las fuerzas de cizallamiento generadas dentro de la mezcla de reacción pueden proporcionar energía, pero debe ser pequeña con una configuración de tornillos de ejemplo en comparación con el calor que se puede introducir o retirar a través de las paredes del reactor mediante bandas de calentamiento eléctrico en el barril de la extrusora y un sistema de enfriamiento de agua de barril. En una zona de reacción, la principal fuente de calor para los reactivos puede ser la exotermia de la reacción que es resultado de la energía química de la reacción entre el agente de procesamiento y los dominios cristalinos unidos por enlaces de hidrógeno del polímero junto con la implicación del plastificante. Si no se efectúa el control adecuado de la temperatura, pueden producirse reacciones químicas que impliquen los enlaces químicos primarios en lugar de los enlaces de hidrógeno secundarios en cada uno de los reactivos. Esto puede conducir a la descomposición del polímero, la generación de coloración parda en el producto e incluso carbonización
30 violenta de la mezcla de polímeros dentro de la extrusora cuando la temperatura puede aumentar hasta el punto en que puede tener lugar la combustión.

En una realización de ejemplo, la configuración de los tornillos, tornillos gemelos normalmente co-rotatorios estrechamente entrelazados de una extrusora de doble tornillo, se ha desvelado anteriormente. La configuración específica del diseño de tornillos puede variar cuando se usan reactores de extrusión fabricados por diferentes empresas, pero en sistemas de ejemplo que se pueden emplear, se proporciona una sección de transporte en la garganta o entrada de la extrusora en la Zona 0 que se mantiene a una temperatura cercana a la temperatura ambiente, para hacer progresar los polvos sólidos que forman parte de la mezcla de reacción. La tasa de alimentación de los ingredientes se debe regular para que la garganta no se sobrealimente. Cuando también se añade un reciclado primario a la formulación, se puede usar el mismo puerto de alimentación de sólidos, pero el tipo de tornillo transportador empleado en la zona debe ser capaz de transportar tanto el reciclado termoplástico duro como los polvos vírgenes. El agente de procesamiento líquido y cualquier plastificante líquido que se use se pueden alimentar corriente abajo del puerto de alimentación de sólidos en la Zona 0. La temperatura de las secciones de transporte en las Zonas 1 a 5, se puede aumentar de manera que se garantice una buena mezcla de los reactivos y que la reacción comience a formar una suspensión viscosa que dé lugar a una rápida transformación exotérmica a un estado de fusión totalmente viscoelástico en la Zona 5. Cuando todas las variables de procesamiento se han controlado adecuadamente, la reacción puede comenzar en las Zonas 2-4 en la interfaz entre los tramos de los tornillos co-rotatorios, pero solo alcanza una tasa rápida que se propaga a través de toda la mezcla de reacción en la Zona 5.

55 Los tornillos de mezcla intensiva empleados en la Zona 6 pueden garantizar que la reacción deseada se complete esencialmente en esa zona. Puede haber una caída de presión en las Zonas 7 y 8 que están equipadas con tornillos transportadores y las zonas pueden estar parcialmente llenas de material. Esto permite que una o más de estas zonas estén equipadas con orificios de ventilación provistos de válvulas de rellenado para garantizar que no haya pérdida de materiales sólidos pero dispuestos de manera que se retire la mayor parte del agente de procesamiento. El calor latente de volatilización a medida que se retira el agente de procesamiento puede ser una parte importante del mecanismo de enfriamiento en esta etapa para garantizar que el polímero viscoelástico no se sobrecaliente. Las zonas de mezcla intensiva de los tornillos instalados en la Zona 9 pueden garantizar que cualquier polímero restante sin reaccionar se convierta en el estado viscoelástico deseado. Los mezcladores de paletas también pueden actuar como un sello que permite aplicar asistencia de vacío a los puertos de ventilación de rellenado ubicados en las Zonas 7 y
60 10. Estos últimos pueden ajustarse para proporcionar que el contenido de agua de la mezcla de reacción esté normalmente entre aproximadamente el 0,05 y aproximadamente el 0,5 % a la salida de la salida principal. Los

elementos de tornillo instalados en las Zonas 10 y 11 pueden permitir una mezcla, transporte, ventilación y compresión adicionales de la masa fundida a través de la salida secundaria a una matriz o a otro sistema de bombeo de la masa fundida.

- 5 En una realización que tiene 12 zonas de temperatura, las zonas pueden tener las siguientes temperaturas establecidas promediadas por zona de ejemplo:-

Zona 0	20 °C
Zona 1	40 °C
Zona 2	80 °C
Zona 3	90 °C
Zona 4	150 °C
Zona 5	170 °C
Zonas 6-11	200 °C

- 10 Las temperaturas establecidas reales empleadas pueden variar algo dependiendo del tamaño de los barriles de la extrusora. En el intervalo de 15-95 mm y extrusoras con un diámetro de barril más grande, la temperatura de cada zona que se muestra puede variar 5-20 °C o más.

El método puede comprender además una región de mezcla intensiva ubicada corriente abajo de la zona de reacción.

- 15 En una realización, la región de mezcla intensiva puede comprender un mezclador de paletas ubicado entre la zona de reacción y la salida secundaria. La región de mezcla puede ser una región de amasado que comprenda uno o más pares de paletas o palas de rotor acopladas entre sí.

- 20 La salida secundaria puede ser una ventilación configurada para permitir la retirada del agente de procesamiento del reactor de mezcla.

- 25 Un reactor extrusor de doble tornillo puede equiparse directamente con una diversidad de matrices diferentes para la fabricación de gránulos. Para una extrusora pequeña con diámetros de barril de < 3,5 mm o cuando los requisitos de tasa de salida son relativamente bajos, por ejemplo 1-20 kg por hora, las matrices de hebra simple con 1-5 orificios son adecuadas, estando limitado el número de hebras por la facilidad de manipulación. Se puede emplear el enfriamiento por aire de las hebras. Esto es importante ya que el alcohol polivinílico es demasiado hidrófilo para el uso de un baño de agua convencional. El enfriamiento por aire puede implicar el uso de un enfriador de aire forzado o simplemente la longitud de la hebra empleada antes de la granulación mediante cualquier dispositivo de granulación fácilmente disponible. Una cinta transportadora es un medio adecuado para recoger y aplicar tensión a las hebras antes de la granulación para controlar el diámetro de las hebras. La tracción de las hebras puede ser necesaria para superar el hinchamiento de la matriz, que puede estar entre el 10 % y el 60 % dependiendo del tipo de formulación, la caída de presión entre la extrusora y la matriz y la tasa de rendimiento de materiales.

- 35 Para extrusoras grandes de doble tornillo con las que se pueden emplear matrices de múltiples orificios, se puede emplear un cortador de cara seca enfriado por aire.

- 40 Un accesorio ventajoso en una salida secundaria de un reactor de doble tornillo es un sistema dosificador para el suministro suave del producto de alcohol polivinílico viscoelástico formulado a un dispositivo de granulación. Éste puede ser un cortador de hebras sencillo o una granuladora de cara seca. Una bomba dosificadora de ejemplo es una extrusora de un solo tornillo instalada ortogonalmente o en otro ángulo conveniente distinto de 90° con respecto a la salida secundaria del reactor de la extrusora, pero se puede usar cualquier otra bomba capaz de manipular cuantitativamente un polímero viscoelástico caliente, por ejemplo, una bomba de engranajes.

- 45 Una extrusora de un solo tornillo, cuando se emplea, puede tener las dimensiones físicas adecuadas y las capacidades de rendimiento necesarias para emparejar las dimensiones físicas del reactor extrusor y sus capacidades de rendimiento. La estructura mecánica o caja que une las dos extrusoras puede tener una o más de las siguientes propiedades.

- 50 (i) Un volumen muerto tan pequeño como sea posible.
 (ii) Un puerto para permitir la ventilación ya sea con o sin una válvula de rellenado instalada y con o sin asistencia de vacío.
 (iii) La mezcla dentro del volumen de unión también debería ser buena. Esto se puede lograr más fácilmente extendiendo los elementos de tornillo en la Zona 12 del reactor extrusor descrito anteriormente al volumen dentro de la estructura de la caja de unión pero sin tocar el tornillo de la extrusora de un solo tornillo.
- 55 (iv) La estructura del dispositivo mecánico utilizado para acoplar las dos extrusoras debe poder calentarse y enfriarse de manera controlada cuando el sistema de extrusión es grande, es decir, cuando los barriles del reactor de doble tornillo tienen >50 mm de diámetro.

Siempre que la extrusora de un solo tornillo tenga las características ventajosas requeridas, la propia extrusora de un

solo tornillo puede ser de un tipo convencional con un barril calentado eléctricamente capaz de alcanzar temperaturas similares a las de la Zona 12 del sistema de doble tornillo de ejemplo. La extrusora de un solo tornillo puede proporcionar algo de tiempo de reacción adicional pero poca mezcla adicional. Como un fin primario es transportar el producto reaccionado viscoelástico a una matriz para cortarlo de manera cuantitativa. Puede ser adecuado un diseño de tornillo convencional que permita aumentar el movimiento hacia adelante del material y aumentar la presión de la masa fundida hasta la matriz. El único requisito significativo puede ser que el tornillo esté adecuadamente diseñado en la proximidad de la unión entre las dos extrusoras. En esa unión puede ser necesario que:

- (i) La masa fundida viscoelástica se transfiere sin impedimento al vuelo del tornillo único que tiene que transportar el material a lo largo del tornillo a una tasa que debería permitir que se produzca la ventilación en la unión.
- (ii) El diseño del tornillo en la unión entre las dos extrusoras no debe crear regiones estancadas.

Los reactores de mezcla deben ser autolimpiables durante y después del uso. Los elementos de doble tornillo especificados desvelados en el presente documento son particularmente adecuados para la autolimpieza. Una extrusora de un solo tornillo no es autolimpiante, tampoco lo es la zona de unión entre las dos extrusoras. La limpieza convencional de los sistemas de extrusión consiste en usar un material de purga después de su uso, lo que también permitirá una puesta en marcha fácil la próxima vez que se utilice el sistema.

La experiencia ha demostrado que la purga convencional de la configuración del reactor de ejemplo puede no ser eficaz porque:

- (i) Los materiales de purga convencionales, ya sea que contengan un aditivo abrasivo o no, no limpian porque comúnmente se formulan usando un polímero hidrófobo tal como el polietileno. Los materiales hidrófobos pueden ser incapaces de retirar el polímero hidrófilo de las paredes y hendiduras del sistema. Este problema puede verse exacerbado por la diferencia significativa en los puntos de fusión de la purga y de los materiales del producto, siendo el de estos últimos sustancialmente más alto que el de la primera.
- (ii) El material de purga de ejemplo puede ser otro material biodegradable debido a las credenciales medioambientales requeridas para los materiales de alcohol polivinílico. La experiencia ha demostrado que es difícil fabricar materiales de purga a partir de alcohol polivinílico u otros polímeros biodegradables o que son ineficaces cuando se usan.

Por este motivo, se han desarrollado protocolos inventivos para la limpieza, la puesta en marcha y la parada del sistema rápidas del reactor de ejemplo.

Para la puesta en marcha, el punto de partida óptimo es barriles de extrusora de doble tornillo y de un solo tornillo completamente vacíos y limpios. Con el sistema de doble tornillo desacoplado del sistema de un solo tornillo y la extrusora de un solo tornillo de la matriz y con la unidad de unión unida a la extrusora de un solo tornillo, estando todo limpio y vacío, el barril de la extrusora se calienta al perfil de temperatura del barril seleccionado. Se inician los suministros de las alimentaciones en polvo de los polímeros (y plastificante sólido cuando se usa), seguido de agua o agente de procesamiento (y plastificante líquido cuando se usa) ya sea simultánea o sucesivamente. Las tasas de alimentación iniciales y las velocidades de rotación del tornillo de la extrusora de doble tornillo son más bajas que las velocidades de estado estable que se usan cuando se está en las tasas de producción, por ejemplo, 50 % de la tasa total y entre 100 y 150 rpm, respectivamente. Las alimentaciones continúan hasta que el producto viscoelástico emerge de forma estable de la extrusora.

Cuando el polímero que emerge de la extrusora fluye suavemente, las dos extrusoras se acoplan rápidamente, habiéndose calentado ya la extrusora de un solo tornillo a la temperatura operativa deseada para la formulación que se está usando y seleccionándose la velocidad del tornillo para que coincida con la requerida para igualar las tasas de alimentación de los materiales a la extrusora de doble tornillo. La unión de las extrusoras puede ser facilitada por uno de los siguientes:

- (i) Las dos extrusoras están unidas por una junta articulada para que la conexión se pueda hacer simplemente girando la extrusora de un solo tornillo en su lugar, realizándose la conexión final usando mecanismos de unión de acción rápida o pernos convencionales.
- (ii) El sistema de un solo tornillo se puede montar en uno o más rieles para que se pueda colocar directamente sobre ruedas en su lugar con las uniones mecánicas finales dispuestas como se describe en (i) anterior.

Cuando el polímero viscoelástico emerge de la extrusora de un solo tornillo sin problemas y a una tasa constante, la matriz de múltiples orificios que se ha calentado a la temperatura seleccionada se ajusta rápidamente a la salida secundaria de la extrusora de un solo tornillo. La matriz puede tener bisagras en la extrusora o montarse en un sistema de rieles para facilitar el movimiento preciso. La matriz puede asegurarse en su lugar manualmente.

Cuando múltiples hebras de polímero emergen de forma independiente y sin problemas de todos los orificios de la matriz, la unidad de corte de cara seca junto con el gabinete de enfriamiento y el motor de accionamiento se montan rápidamente. Este proceso puede facilitarse montando la unidad cortadora en un sistema de rieles de manera que pueda moverse rápidamente a su lugar y asegurarse mecánicamente. Las cuchillas de corte se pueden poner en

marcha inmediatamente y producir gránulos. Cuando el cortador funciona a la velocidad correcta, se producen gránulos de un tamaño adecuado. Los gránulos se pueden transportar neumáticamente a un tanque de almacenamiento adecuado desde el cual se pueden dispensar cuantitativamente en bolsas o recipientes de la forma habitual. El enfriamiento de los gránulos se puede realizar mientras se transportan al recipiente o tanque de almacenamiento y/o posteriormente cuando están dentro del recipiente o tanque.

Una vez que se ha completado el protocolo de partida y el sistema está en estado estable pero a tasas de rendimiento bajas, es una cuestión de rutina para un operador experto aumentar la tasa de rendimiento de materiales a la tasa de producción económica.

Con el fin de proporcionar una extrusora limpia para una puesta en marcha posterior después de un ciclo de producción, generalmente es necesario adoptar un protocolo específico para que todos los elementos del sistema complejo de ejemplo vuelvan a estar limpios. El simple lavado abundante de la extrusora con una purga convencional no es eficaz. Un protocolo que puede ser eficaz es el siguiente:

(i) Una primera etapa es retener los perfiles de temperatura para la extrusora de tornillo doble y un solo tornillo y detener todas las alimentaciones.

(ii) El cortador de cara seca puede retirarse rápidamente y posteriormente limpiarse manualmente comprobándose el desgaste de las cuchillas.

(iii) La matriz se puede retirar rápidamente y después de limpiar cualquier polímero superficial, se coloca en un autoclave a 300-450 °C hasta que el polímero se haya reducido a una ceniza que se pueda expulsar de la matriz y de los orificios de la matriz.

(iv) La extrusora de un solo tornillo se puede desacoplar rápidamente del reactor de doble tornillo y se deja bombear tanto polímero como sea posible fuera del sistema antes de retirar el tornillo de la extrusora. Existen dos opciones para retirar cualquier residuo de polímero adherido al tornillo; (a) mientras se extrae lentamente el tornillo del barril (o se levanta en el caso de una extrusora de apertura de tipo concha), el polímero caliente se extrae limpiamente del tornillo en forma de una bobina helicoidal continua, o (b) se puede dejar que el tornillo se enfríe después de sacarlo de la extrusora y dejar que se enfríe totalmente para permitir que el polímero cristalice y se vuelva quebradizo. Después, el polímero frío puede separarse limpiamente del tornillo mecánicamente. En cualquier caso, el barril se limpia mecánicamente con una varilla de limpieza convencional mientras aún está caliente.

(v) Una vez desacoplado de la extrusora de doble tornillo, cualquier polímero que quede en la cámara de la sección de acoplamiento puede retirarse mecánicamente mientras la propia cámara permanece caliente.

(vi) Una vez desacoplados de todos los anexos, se puede dejar que la extrusora de doble tornillo se enfríe a 100 - 110 °C a lo largo del barril y reducir la velocidad del tornillo a 100 rpm. Una configuración de tornillos de ejemplo puede expulsar fácilmente todo el polímero restante, inicialmente en forma de una masa fundida, y a medida que los barriles se enfrían, en forma una miga que por lo general es de color pardo debido a largo tiempo de residencia del material en los barriles. Por último, el polvo de alcohol polivinílico seco se alimenta a la extrusora con el fin de fregar y limpiar los tornillos y los barriles, emergiendo como un polvo de color blanco cuando se completa la limpieza, momento en el que se puede apagar el calentamiento de los barriles.

Cuando se haya completado el proceso de apagado, los componentes individuales del sistema están listos para la puesta en marcha.

Cuando el agua es el agente de procesamiento, el contenido de agua de los gránulos de polímero plastificado terminados puede ser inferior al 5 % en peso, como alternativa inferior al 2 % en peso, como alternativa adicionalmente inferior al 0,5 % en peso, como alternativa adicionalmente en el intervalo del 0,1-0,5 % en peso.

Sin pretender limitarse a la teoría con respecto al mecanismo por el cual la mezcla de reacción se convierte de una suspensión en una masa fundida termoplástica, se cree que las moléculas de un plastificante tal como el glicerol pueden descomponerse lentamente en los dominios cristalinos del alcohol polivinílico utilizado solo. La energía proporcionada por la aplicación de fuerzas de cizallamiento para controlar la temperatura de la mezcla de polímeros puede permitir el control de la energía química de la reacción exotérmica entre el polímero y el agente de procesamiento, particularmente agua que descompone los dominios cristalinos del polímero y a una tasa muy rápida después del comienzo de la reacción exotérmica y las altas temperaturas locales que pueden alcanzarse. Si no se realiza un control adecuado, se puede conducir a la degradación e incluso la carbonización del polímero.

La tasa de rotación de los tornillos gemelos puede regularse para controlar la energía específica por unidad de longitud de la cámara de mezcla reactiva por unidad de masa de material reaccionante de manera que los tornillos sirvan como dispositivos de entrada de energía. Se cree que este flujo de energía inducido mecánicamente en el material sirve para iniciar la descomposición lenta de los dominios cristalinos en el polímero, pero no es necesario una vez que la reacción comienza en la mayor parte del material.

En una realización típica, la cámara del reactor extrusor que transmite la mezcla puede estar llena en un 30 %-70 % con la mezcla de polímeros, estando el volumen restante vacío o sirviendo como zona de menor presión para facilitar la desvolatilización. La distribución de la mezcla de reacción a lo largo del cuerpo de la extrusora de doble tornillo puede depender de la configuración de tornillos empleada en cada una de las 12 zonas del sistema de reactor de

ejemplo pero no limitante desvelado en el presente documento.

5 El llenado parcial de una extrusora de doble tornillo generalmente se atribuye a una pulso que se observa en el material que sale del reactor. Se puede emplear un tornillo de compactación en la Zona 12 para proporcionar una salida continua, lo que es particularmente ventajoso cuando la extrusora del reactor no está acoplada a una bomba, tal como una extrusora de un solo tornillo u otro dispositivo que sirve para amortiguar cualquier pulso y así permitir un control más preciso de la dimensión de los gránulos, particularmente cuando se emplea un cortador de cara seca para la producción de gránulos.

10 La bomba puede estar ubicada corriente abajo de la salida principal. La bomba puede comprender una unidad extrusora de un solo tornillo.

15 En una realización, el reactor de mezcla puede ser una extrusora de doble tornillo y puede tener una relación de longitud a diámetro en el intervalo de 20:1 a 50:1 o superior, como alternativa aproximadamente de 25:1 a 45:1, como alternativa adicionalmente aproximadamente 40:1. Por ejemplo, un reactor mezclador típico puede tener dos tornillos de 95 mm de diámetro con una longitud de 4,8 metros.

20 El inicio de la reacción exotérmica puede controlarse mediante la selección del perfil de temperatura y la tasa de cizallamiento aplicados en los tornillos gemelos. La extensión de la reacción exotérmica puede controlarse por la tasa de retirada de calor del mezclador, por la composición y tasa de alimentación de la mezcla de reacción, y por la regulación de la entrada de energía de corte y la ubicación de la zona de reacción. La ubicación de la zona de reacción en la que se produce la reacción exotérmica puede controlarse mediante el control adecuado del perfil de temperatura y la tasa de rotación. La zona en la que tiene lugar la reacción puede ser también función de la naturaleza de los reactivos utilizados y de la composición de la formulación empleada.

25 El tiempo medio de residencia en el mezclador puede ser de aproximadamente 2-10 minutos, por ejemplo, y tanto el tiempo como la temperatura influyen en el amarillamiento del alcohol polivinílico cuando se procesa a temperaturas cercanas al punto de fusión del polímero. Con los tipos de reactores extrusores diseñados como se describe en el presente documento, las mediciones de distribución del tiempo de residencia (RTD, por sus siglas en inglés) que usan una alimentación de pulsos de colorante en el reactor han demostrado que el perfil de RTD puede ser esencialmente una distribución de Poisson modificada por Gauss apareciendo la primera emergencia de color de la configuración del reactor de ejemplo en aproximadamente dos minutos y apareciendo el pico de la distribución en aproximadamente 2,5 minutos. La caída exponencial de la intensidad del colorante tarda aproximadamente 9 minutos en volverse insignificante. Este patrón para el RTD se observa en sistemas de un tipo de ejemplo con diámetros de tornillo de 20, 25, 30, 55 mm y superiores. El uso de una configuración de tornillos con un diseño deficiente puede aumentar en gran medida el RTD general, lo que conduce a un producto de peor calidad.

30 El tiempo de residencia en el reactor puede seleccionarse para que sea suficiente para permitir que se complete la reacción de manera que se obtenga una masa fundida viscoelástica con una cantidad mínima de alcohol polivinílico sin reaccionar.

35 Está bien establecido que el alcohol polivinílico se degrada antes del punto de fusión de aproximadamente 250 °C. El análisis termogravimétrico muestra que, en condiciones oxidativas, la degradación del alcohol polivinílico puede ser rápida muy por debajo de una temperatura de procesamiento de 200 °C. En realizaciones ventajosas, la descomposición de la estructura cristalina del polímero ocurre rápidamente con respecto a la degradación térmica a través del diseño y el control adecuados del sistema reactor global.

40 La mezcla de reacción o formulación puede dictar las propiedades del producto final y también los ajustes que pueden ser necesarios para el funcionamiento controlado del sistema de fabricación de gránulos y puede comprender:

50 alcohol polivinílico (grado de hidrólisis de al menos el 98 %), 87-92 %, como alternativa 85 %;
 plastificante, 5-20 %, como alternativa 10 %;
 agua u otro agente de procesamiento, 3-20 %, como alternativa 5 %.

55 Las adiciones opcionales a la formulación son auxiliares de procesamiento tales como estearatos o agentes antibloqueo tales como tiza, sílice pirógena y muchos otros de cada tipo. En caso de que sean necesarios con fines específicos de uso final, estos pueden usarse en pequeñas cantidades en la formulación, normalmente el 0,1-5,0 % en peso.

60 Los porcentajes a los que se hace referencia en la presente memoria descriptiva pueden seleccionarse de cualquiera de los intervalos citados hasta un total del 100 %. Los porcentajes u otras cantidades utilizadas en la memoria descriptiva son en peso a menos que se indique lo contrario.

65 En realizaciones particulares, el alcohol polivinílico consiste en una mezcla de dos o más polímeros de alcohol polivinílico, cada uno de los cuales tiene un grado de hidrólisis de al menos el 98 %, como alternativa uno con un peso molecular relativamente alto y al menos un alcohol polivinílico de peso molecular relativamente bajo. El polímero de

peso molecular alto tiene un peso molecular más alto que el polímero de peso molecular bajo. En una realización, el polímero puede comprender el 80 % de alcohol polivinílico de peso molecular alto y el 20 % de alcohol polivinílico de peso molecular bajo. La relación de alcohol polivinílico molecular de peso molecular alto a bajo puede ser de 2:1 a 10:1, como alternativa de 3:1 a 7:1, como alternativa adicionalmente de 6:1 a 4:1, como alternativa adicionalmente aproximadamente 5:1.

Los fabricantes de alcohol polivinílico altamente hidrolizado producen gamas de productos de diferente peso molecular. Algunas propiedades típicas se muestran en la Tabla 1.

Tabla 1 Propiedades típicas del alcohol polivinílico

Tipo de peso molecular	Intervalo de peso molecular promedio en peso (Mw, por sus siglas en inglés)	Intervalo de peso molecular promedio en número (Mn, por sus siglas en inglés)	Índice de dispersión (DI, por sus siglas en inglés) (Mw/Mn)	Intervalo de viscosidad (cP)*
Bajo	13-50.000	7-23.000	1,86-2,2	0-6
Medio	85-124.000	44-65.000	1,93-1,91	23-30
Elevado	146-186.000	70-101.000	2,09-1,84	45-72

* Medido usando una solución al 4 % de polímero en agua a 25 °C

El índice de dispersión (DI = Mw/Mn) de los polímeros varía en la Tabla en gran medida debido al redondeo de las cifras citadas del intervalo de pesos moleculares. El valor teórico debería ser 2,0 si la polimerización del monómero de acetato de vinilo se ajusta a un mecanismo ideal de polimerización iniciado por radicales libres. El Mw, Mn y DI se miden mediante el método de cromatografía de permeación en gel acuoso (GPC, por sus siglas in inglés) (Norma ASTM D6666). Para los materiales utilizados, el Mn medido por GPC de los polímeros de peso molecular alto puede estar en el intervalo de aproximadamente 60.000 a aproximadamente 120.000 y el peso molecular promedio en número (Mn) del polímero de peso molecular más bajo puede ser de aproximadamente 5000 a aproximadamente 30.000.

Como alternativa, los pesos moleculares pueden definirse por la viscosidad de la solución de una solución al 4 % a una temperatura conocida de acuerdo con la práctica industrial y la fabricación de polímeros convencionales.

Las mezclas de polímeros de diferente peso molecular empleadas pueden seleccionarse de acuerdo con las propiedades físicas requeridas en el producto terminado. Esto puede requerir el uso de materiales de diferentes pesos moleculares. Puede ser ventajoso el uso de más de dos polímeros de diferente peso molecular. No se excluye el uso de un polímero de peso molecular único.

Se puede ubicar una cámara de enfriamiento de aire corriente abajo de la matriz, ya que no se pueden emplear baños de agua con alcohol polivinílico. Esto puede comprender un sistema de rodillos móviles ubicados en una atmósfera controlada dispuestos de manera que las hebras de polímero que emergen de la matriz se mantengan bajo la tensión adecuada mientras se enfrían y solidifican antes de la granulación.

La invención se describe adicionalmente a modo de ejemplo, pero no en ningún sentido limitante, con referencia a los dibujos adjuntos, de los que:

La Figura 1 muestra los cambios de momento de torsión y temperatura típicos cuando el alcohol polivinílico reacciona con un auxiliar de procesamiento (agua) y glicerina (plastificante) mediante mezcla reactiva en un reactor discontinuo Brabender a ~ 60 °C;

la Figura 2 muestra los cambios de momento de torsión y temperatura típicos cuando el alcohol polivinílico (85 %) (que comprende diferentes grados) se hace reaccionar con agua y glicerol mediante mezcla reactiva en un reactor discontinuo Brabender;

la Figura 3 muestra el impacto de la temperatura de mezcla inicial cuando el alcohol polivinílico reacciona con un auxiliar de procesamiento (agua) y glicerina (plastificante) mediante mezcla reactiva en un reactor discontinuo Brabender a ~ 60 °C;

la Figura 4 es una representación esquemática de un sistema extrusor de doble tornillo;

la Figura 5 es una representación esquemática de una extrusora de doble tornillo acoplada a una extrusora de un solo tornillo que está equipada con una matriz de múltiples cavidades y una granuladora de cara seca;

la Figura 6 es una representación esquemática de una extrusora de doble tornillo con las zonas de calentamiento resaltadas y que está acoplada a una extrusora de un solo tornillo equipada con un cortador de cara seca;

la Figura 7 muestra un Espectro de RMN ¹H del polímero que contiene el 12 % de glicerol en D₂O;

la Figura 8 muestra un termograma típico obtenido por análisis termogravimétrico.

Los problemas de procesamiento relacionados con el control de la desestructuración o la mezcla reactiva en una extrusora de doble tornillo de alcohol polivinílico de diferentes características moleculares, (tales como el peso

molecular y el grado de hidrólisis o combinaciones del mismo polímero con diferentes características) con auxiliares de procesamiento y plastificantes (de los tipos definidos anteriormente) en diferentes condiciones de procesamiento (tales como la composición de la formulación, la temperatura, el grado de mezcla y el tiempo) se pueden ver más fácilmente realizando experimentos discontinuos.

5 Los procesos de mezcla dan lugar a una reacción exotérmica inesperadamente grande y rápida que, si lo entienden los expertos en la mecánica de la extrusión reactiva, puede conducir al diseño adecuado del reactor extrusor de doble tornillo para la fabricación continua de gránulos de alcohol polivinílico adecuados para su uso en otros procesos de fabricación de termoplásticos, tales como el soplado de películas, el moldeo por inyección o la formación de perfiles usando métodos de extrusión no reactivos.

10 La esencia del proceso continuo de fabricación de gránulos es evitar la degradación conocida del alcohol polivinílico que se produce a temperaturas cercanas a su punto de fusión mediante la producción de gránulos plastificados a una temperatura muy por debajo del punto de fusión.

15 Se puede usar cualquier reactor discontinuo siempre que esté controlado por temperatura y equipado con un buen dispositivo de mezcla equipado con medición de momento de torsión y un medio para medir la temperatura de la mezcla de reacción. Un dispositivo comercial conveniente para dichas mediciones es el mezclador instrumentado Brabender Plastogram.

20 La Figura 1 muestra un resultado típico de un proceso de mezcla discontinuo realizado en un reactor instrumentado y bien mezclado usando un único alcohol polivinílico altamente hidrolizado (> 98 %) con agua como agente de procesamiento (5 %) y glicerina como plastificante cuando se realiza la mezcla a una temperatura nominal de 60 °C.

25 La temperatura y el momento de torsión permanecen esencialmente constantes durante aproximadamente 12 minutos con las paletas del agitador entrelazadas funcionando a una velocidad constante de 100 rpm. La viscosidad (manifestada por el momento de torsión) es baja durante el período de inducción porque la suspensión formada cuando los componentes de la formulación se introducen por primera vez en la cámara de mezcla precalentada cambia lentamente y el calor generado se pierde en las paredes de acero del recipiente en el caso del reactor discontinuo empleado para la realización de ejemplo. Después de 12 minutos, se observó que la viscosidad aumentaba lentamente a medida que el auxiliar de procesamiento comenzaba a hacer que el polímero se hinchara. Este proceso de hinchamiento y mezcla aumentó rápidamente hasta que a los 17 minutos hubo un aumento casi instantáneo de la temperatura durante un período de segundos que también condujo a un aumento muy rápido de la viscosidad. Una vez alcanzado el momento de torsión máximo, la temperatura continuó aumentando mientras que el momento de torsión comenzó a disminuir. En un experimento adicional que se realizó durante un período de tiempo más largo, se observó que la temperatura de la mezcla se asentó al valor del punto de referencia para el reactor, 60 °C. El comportamiento de la viscosidad también se estableció en un nivel constante, ese nivel depende de muchos factores, incluyendo la cantidad de cualquier cristalinidad residual en el fluido y también de si también tuvo lugar alguna cristalización a medida que se reducía la temperatura.

40 Se cree que la exotermia rápida es el resultado de una serie compleja de reacciones que implican todas interacciones de unión secundarias (principalmente enlaces de hidrógeno) entre los componentes de la mezcla introducida en el reactor discontinuo. En efecto, durante el período de reacción, una suspensión multifásica se convierte en un fluido viscoelástico termoplástico monofásico de alta viscosidad si todos los dominios cristalinos del polímero se descomponen por el auxiliar de procesamiento y el plastificante. En estado viscoelástico, cualquiera que sea el grado de descomposición de la estructura cristalina del polímero (inicialmente ~50 %), esto se ha logrado muy por debajo del punto de fusión de los dominios cristalinos en el polímero (en el caso ilustrado, la temperatura máxima alcanzada fue de 105 °C, lo cual es importante ya que el polímero se degrada antes de alcanzar su punto de fusión simplemente aplicando calor.

50 A menos que el proceso se realice en un verdadero reactor calorimétrico y las mediciones de momento de torsión se puedan calibrar, los datos generados serán siempre cualitativos. Por otra parte, no se pueden establecer vínculos cuantitativos directos entre lo que se mide en un reactor discontinuo y lo que podría ocurrir en un reactor extrusor de doble tornillo de flujo continuo para la misma reacción. Sin embargo, para aquellos expertos en la materia del procesamiento reactivo, las observaciones realizadas usando reactores discontinuos instrumentados son suficientemente instructivas para permitir la definición de las configuraciones de tornillo, los perfiles de temperatura y las condiciones de alimentación para la producción eficaz de gránulos termoplásticos de alcohol polivinílico en reactores extrusores de diferentes tamaños.

60 La Figura 2 muestra la sensibilidad del método cuando todas las condiciones son las mismas que en la Figura 1 pero se usa una combinación de dos grados diferentes de polímero. El patrón general de los cambios de viscosidad y temperatura es similar, pero el inicio rápido del cambio de fase a una masa fundida viscoelástica de la suspensión se produce antes y tanto el aumento de temperatura como los niveles de viscosidad alcanzados son mayores.

65 La Figura 3 muestra el impacto de la temperatura de mezcla inicial con todas las demás condiciones iguales a las de la Figura 1. El patrón de cambio tanto en la viscosidad como en la temperatura es similar pero se produce mucho más

rápido.

Existe una serie de diferentes configuraciones y tamaños de reactores extrusores de doble tornillo que, cuando la extrusora de doble tornillo está equipada con los tornillos adecuados, puede producir gránulos aceptables para el procesamiento posterior, en particular el soplado de película.

La Figura 4 es una representación esquemática de un sistema extrusor de doble tornillo. Una extrusora de tornillo corrotatorio (1) está equipada con tornillos estrechamente entrelazados con una relación L:D superior a 40:1. El barril está equipado con aparatos tanto de calefacción como de refrigeración. Los tornillos son accionados por un motor de accionamiento eléctrico (2). Un puerto de alimentación sólido (3) está ubicado vertical o lateralmente en el barril de la extrusora (1). Un puerto de alimentación de líquidos (4) está ubicado vertical o lateralmente corriente abajo del puerto de alimentación de sólidos (3). Una matriz de cavidad simple o múltiple (5) proporciona una hebra de material polimérico reaccionado a las cuchillas de corte rotatorias en una unidad granuladora (6). La hebra se puede transportar entre la matriz y la granuladora con una cinta transportadora accionada eléctricamente cuya velocidad controla la relación de estiramiento de la hebra y el diámetro de los gránulos que entran en la granuladora. La velocidad de rotación de las palas de la granuladora con respecto a la hebra controla la longitud del gránulo.

La configuración ilustrada es ventajosa para reactores de extrusión más pequeños con diámetros de barril en el intervalo de 10-40 mm.

La Figura 5 muestra un sistema de doble tornillo unido a una extrusora de un solo tornillo equipada con una unidad granuladora de cara seca. El motor de la extrusora y los puertos de alimentación al reactor de la extrusora de doble tornillo son similares a los que se muestran en la Figura 4. La extrusora de un solo tornillo (7) u otra bomba es capaz de suministrar polímero viscoelástico caliente sin pulsos. Se une ortogonalmente a la extrusora de doble tornillo a través de una zona de acoplamiento (8), pero puede estar en otros ángulos convenientes en el intervalo de 95 a 150 °C. Esta sección del sistema es accionada por un motor eléctrico (9). La extrusora de un solo tornillo (7) suministra el polímero reaccionado a una matriz de múltiples cavidades (10) para formar múltiples hebras. Las hebras se suministran a una unidad granuladora (11) que está equipada con una unidad de accionamiento eléctrico controlada de forma independiente (13). Las cuchillas del cortador están ubicadas dentro del conducto (12) y cerca de la cara de la matriz con una presión de contacto controlada. Un flujo de aire enfriado dirigido hacia arriba dentro del conducto (13), equipado con puertos de observación, transporta los gránulos desde la unidad de corte para su recogida en un silo para su posterior envasado y distribución. El flujo de aire se indica mediante flechas huecas.

La Figura 6 muestra una extrusora de doble tornillo acoplada a una extrusora de un solo tornillo equipada con un cortador de cara seca en el que todos los elementos del sistema son los mismos que los que se muestran en la Figura 5. Las zonas calentadas de la extrusora de doble tornillo están numeradas del 0 al 11. Las zonas ventiladas están marcadas con el símbolo O.

La Zona 1, que tiene una temperatura de 100-150 °C, como alternativa 120 °C, es una región de alimentación con un tornillo transportador para transportar material a la región de mezcla intensiva (2) que tiene una temperatura de 120-180 °C, como alternativa 160 °C. La Zona 3, que tiene una temperatura de 170-220 °C, como alternativa 190 °C, es una región de reacción con miembros de tornillo de transporte con o sin retromezclado. La Zona 4, que tiene una temperatura de 190-220 °C, como alternativa 200 °C, es una región de mezcla intensiva dispuesta de manera que la reacción se completa al menos parcialmente. La Zona 5 con una temperatura de 190-220 °C, como alternativa 195 °C, es una región de baja presión con ventilación controlada para permitir la retirada de compuestos volátiles. La Zona 6, que tiene una temperatura de 190-220 °C, como alternativa 195 °C, es una región de transporte con bombeo en una extrusora de matriz o de un solo tornillo. Cuando se usa una extrusora de un solo tornillo, la zona 7, que tiene una temperatura de 190-220 °C, como alternativa 195 °C, proporciona un tiempo de residencia adicional para la finalización de la reacción y para el suministro de materiales a través de una matriz para la granulación. La zona 8 comprende el matriz para la que la temperatura puede ser de 180-220 °C, como alternativa 195 °C.

Las materias primas y los productos terminados se analizaron usando diversas técnicas, incluyendo la cromatografía de permeación en gel (GPC, por sus siglas en inglés), la espectroscopia magnética nuclear de protones (pNMR, por sus siglas en inglés), la calorimetría diferencial de barrido (DSC, por sus siglas en inglés), el análisis térmico dinámico (DMA, por sus siglas en inglés) y otros métodos de laboratorio. El ensayo que define la calidad del producto granulado es la capacidad de soplar una película fácilmente usando un equipo de soplado de película comercial convencional. Con las condiciones de fabricación de gránulos definidas, este último ensayo de calidad mencionado se ha logrado sin la introducción de manchas tales como gel, ojos de pez, huecos y otros defectos que se encuentran comúnmente cuando la fabricación de gránulos no es eficaz.

La Figura 7 muestra un Espectro de RMN ¹H del polímero que contiene el 12 % de glicerol en D₂O. Se usó espectroscopia de RMN para comprobar la composición de copolímeros de los materiales suministrados para la fabricación de gránulos y, lo que es más importante, se ha desarrollado un método específico para evaluar la cantidad de plastificante tanto en los gránulos como en los productos terminados elaborados a partir de los gránulos.

Se realizaron mediciones de RMN normalmente usando un espectrómetro de RMN JEOL ECA400 o ECA600 MHz

con una sonda de solución sintonizable de banda ancha de 5 mm, pero se puede usar cualquier instrumento adecuado. El instrumento de RMN se calibró usando concentraciones conocidas de plastificante en agua pesada, D₂O.

5 La calibración se logró preparando soluciones de glicerol y polímero en D₂O (2 %-12 % en peso/peso) como se muestra en la Tabla 2. Se diluyeron aproximadamente 10 mg de cada uno en 1 ml de D₂O y se transfirieron a tubos de RMN de 5 mm emparejados por campo que se calentaron a 50 °C y se bloquearon en el espectrómetro con cuñas usando gradientes de campo pulsado (PFG, por sus siglas en inglés). Se obtuvieron espectros de ¹H para cada muestra usando 8 exploraciones con un retraso de relajación aumentado de 10 segundos (compárese con 1 segundo en un experimento convencional) integrado en el experimento para garantizar una relajación completa con el fin de permitir la obtención de datos cuantitativos de RMN.

10 Se disolvieron muestras de gránulos o producto terminado (aprox. 10 mg) en D₂O calentando a 60 °C durante 12 horas o hasta que se disolvieron por completo antes de someterse al mismo procedimiento analítico que se usa para los patrones de calibración.

15

La Tabla 2 es un sumario de las soluciones empleadas para calibrar el instrumento de RMN.

Referencia	Muestras de calibración
GLU010715-001	2 % de glicerol en D ₂ O
GLU010715-002	4 % de glicerol en D ₂ O
GLU010715-003	6 % de glicerol en D ₂ O
GLU010715-004	8 % de glicerol en D ₂ O
GLU010715-005	10 % de glicerol en D ₂ O
GLU010715-006	12 % de glicerol en D ₂ O
GLU010715-007	Muestra de gránulos

20 La resonancia de CH para el glicerol se integró junto con la resonancia del polímero a 4,25 ppm para cada una de las diferentes concentraciones de la solución del gráfico de calibración. El análisis de las soluciones de gránulos y productos que se prepararon cuantitativamente de la misma manera que los patrones de calibración proporcionó una medición fiable del contenido de glicol (u otro) plastificante.

La Tabla 3 muestra los datos de la integración del área del pico para las muestras de referencia de glicerol y la muestra de gránulos.

Glicerol (%)	Polímero	Glicerol CH	Normalizado	Glicerol calculado (%)
4	100	3,74	0,0374	4,40
6	100	5,26	0,0526	6,19
8	100	6,98	0,0698	8,21
10	100	8,42	0,0842	9,91
12	100	9,9	0,099	11,65
Gránulo	100	5,85	0,0585	6,88

25

La cantidad de glicerol en el sedimento fue del 6,88 % en peso en el caso del ejemplo descrito. El nivel de glicerol en los gránulos y productos terminados influyó en las propiedades físicas de los gránulos junto con la cantidad de agua adsorbida. Normalmente, el contenido de agua adsorbida estaba en el intervalo del 0,1-5,0 % en peso en un producto acabado. Esto varió con los niveles de humedad ambiental. Normalmente, un producto de calidad de película alcanzó rápidamente un nivel de agua de equilibrio de ~2,0 %. Con el fin de lograr las propiedades deseables en un producto de grado de película, se requería un contenido de glicerol en el intervalo del 6,0-15,0 % en peso, pero como alternativa estaba en el intervalo del 8,0-10,0 % en peso.

30

35 Se usó RMN para establecer una formulación de gránulos y un método de fabricación de gránulos para lograr propiedades óptimas para la fabricación controlada corriente abajo de productos finales con propiedades físicas específicas.

El método de RMN empleado no es específico para el plastificante de ejemplo pero es genérico para materiales polihídricos del tipo preferido.

40

La importancia de mantener la temperatura de procesamiento bajo control se puede ver mediante la inspección del termograma típico obtenido por análisis termogravimétrico de alcohol polivinílico en aire, como se muestra en la Figura 8.

5 La Figura 8 muestra un termograma típico obtenido por análisis termogravimétrico. El termograma se obtuvo cuando se examinó un gránulo fabricado mediante el método descrito en el Ejemplo 1. La pérdida de peso mostrada se obtuvo en aire. Las principales características que se pueden ver en este tipo de análisis es cuando hay agua (0,1-5,0 %) y un plastificante líquido (~ 5-15 %). La pérdida de agua se hace evidente a 100 °C y la lenta descomposición y pérdida de plastificante a 1800 °C y superior. La pérdida drástica de plastificante y la descomposición del polímero con pérdida de agua es muy rápida por encima de los 210 °C. La carbonización del polímero comienza aproximadamente a 300 °C y la combustión final del residuo de polímero carbonizado es rápida por encima de los 400 °C. Los termogramas también muestran cualquier residuo inorgánico (0,1-4,0 %) que pueda estar presente como resultado de los ingredientes utilizados en los procesos de polimerización e hidrólisis utilizados para fabricar los alcoholes polivinílicos que se han utilizado para la fabricación de gránulos.

15 Ejemplos

Se empleó el siguiente proceso de extrusión reactiva.

20 La extrusora de material fundido utilizada en la presente operación de extrusión se diseñó para realizar varias operaciones durante la preparación de los gránulos. El alcohol polivinílico altamente hidrolizado se alimentó a los elementos iniciales de la extrusora. Se alimentaron agua y plastificante al alcohol polivinílico fundido a través de una corriente lateral de la extrusora (entrada secundaria). Se alimentó agua a la zona de alimentación líquida para descomponer la estructura altamente cristalina del alcohol polivinílico altamente hidrolizado. La formación de puentes de hidrógeno entre los grupos hidroxilo del alcohol polivinílico con los grupos hidroxilo del plastificante dio como resultado una reacción altamente exotérmica y se registró un aumento de temperatura de hasta 150 °C en un combinador discontinuo (Brabender). La liberación de esta alta exotermia se controló en la extrusora de doble tornillo usando la configuración de tornillos diseñada desvelada anteriormente. También se empleó refrigeración por agua en la zona de reacción de la extrusora de doble tornillo para controlar el calor generado por la exotermia de los enlaces de hidrógeno entre los grupos hidroxilo del alcohol polivinílico y el plastificante. Después de la consolidación en estado fundido de la combinación de alcohol polivinílico termoplástico, se usó un puerto de vacío para retirar el agua utilizada para descomponer las estructuras cristalinas del alcohol polivinílico altamente hidrolizado. Opcionalmente, se puede bombear plastificante de alcohol polivinílico adicional a la extrusora después del puerto de vacío para compensar cualquier plastificante de alcohol polivinílico desvolatilizado durante la retirada de agua cuando se ha utilizado un plastificante de bajo punto de ebullición. La mezcla fundida reactiva resultante se extruye a través de una matriz al final de la extrusora y se granula con un cortador de cara seca. Como alternativa, la hebra extruida se enfrió en una cinta enfriada por aire y se granuló.

40 Se instalaron extrusoras de doble tornillo (extrusoras Rondol, APV y Zepplin) para realizar los experimentos como se describe en los siguientes Ejemplos. La mezcla de alcohol polivinílico se alimentó a la extrusora usando un alimentador de sólidos convencional diseñado para suministrar caudales constantes. Se alimentaron agua y plastificante líquido a la extrusora en forma de líquido en una posición corriente abajo de la mezcla de alcohol polivinílico (es decir, en una posición más abajo del barril de la extrusora). La mezcla de combinación de alcohol polivinílico, el agua y el plastificante se mezclaron suavemente para reducir el riesgo de sobrecalentamiento debido a la alta reacción exotérmica de la formación de enlaces de hidrógeno entre el alcohol polivinílico y los grupos hidroxilo del plastificante. Se usó una zona de mezcla intensiva hacia el final de la extrusora y antes de la zona de desvolatilización para garantizar la finalización de la reacción exotérmica. La mezcla de alcohol polivinílico se deshidrató mediante un puerto de vacío para retirar el exceso de agua utilizada para descomponer la cristalinidad del alcohol polivinílico. El producto se extruyó a través de la matriz sobre una cinta enfriada por aire y se granuló.

50 EJEMPLO COMPARATIVO 1

La formulación F9 comprendía combinaciones de alcohol polivinílico (SELVOL EH 6210313 (59,5 %), EH 4109645 (25,5 %); Sekisui Specialty Chemicals Europa, S.L.) en una serie de ciclos usando agua (5 %) y glicerol (10 %). Las tasas de alimentación a la extrusora (sistema ortogonal Rondol, doble tornillo 25 mm; L:D 20:1; ventilado en la unión de la extrusora de tornillo doble y un solo tornillo solamente); tasa de rendimiento en bruto 1,5 kg/h; temperatura de la matriz 175 °C; momento de torsión generado 60 %. La extrusora estaba equipada con una granuladora de hebras. Los ajustes del perfil de temperatura de extrusión fueron Zona 0, Ambiente; Zona 1, 20; Zona 2, 40; Zona 3, 80; Zona 4, 90; Zona 5, 150; Zona 6, 200; Zona 7, 200; Zona 8, 200; Zona 9, 200; Zona 10, 200; Zona 11, 200 °C, a lo largo del barril de la extrusora. Las muestras de los gránulos producidos a partir de estos ciclos se caracterizaron mediante RMN ¹H, DSC, GPC y otros métodos de laboratorio, pero el ensayo clave fue que los gránulos produjeron una buena película usando métodos de soplado de película comerciales convencionales.

65 EJEMPLO 2

La formulación K1-010 se utilizó como combinaciones de alcohol polivinílico (SELVOL EH 6210313 (59,5 %), EH

5 4109645 (25,5 %): Sekisui Specialty Chemicals Europa, S.L.) en una serie de ciclos usando agua (5 %) y pentaeritritol (10 %). Las tasas de alimentación a la extrusora (extrusora de doble tornillo Zeppelin RHC 25 L:D 40:1 ventilada en las Zonas 8 y 9); tasa de rendimiento en bruto 10kg/h; temperatura de la matriz 195 °C; momento de torsión generado 52+/-2,0 %. La extrusora se equipó con una granuladora de hebras. Los ajustes del perfil de temperatura de extrusión fueron Zona 0, Ambiente; Zona 1, 20; Zona 2, 40; Zona 3, 80; Zona 4, 90; Zona 5, 150; Zona 6, 200; Zona 7, 200; Zona 8, 200; Zona 9, 200; Zona 10, 200; Zona 11, 200 °C, a través del barril de la extrusora. Las muestras de los gránulos producidos a partir de estos ciclos se caracterizaron como en el Ejemplo 1 y los gránulos produjeron una buena película usando métodos de soplado de película comerciales convencionales.

10 EJEMPLO 3

15 La formulación L1-010 se utilizó como combinaciones de alcohol polivinílico (SELVOL EH 6210313 (56 %), EH 4109645 (24 %): Sekisui Specialty Chemicals Europa, S.L.) en una serie de ciclos usando agua (10 %) y dipentaeritritol (10 %). La velocidad de alimentación en bruto a la extrusora (extrusora de doble tornillo Zeppelin RHC 25 L:D 40:1; ventilada en las Zonas 8 y 9) 5,0 kg/h; temperatura de la matriz 195 °C; momento de torsión generado 44+/-4,0 %. La extrusora se equipó con una granuladora de hebras. Los ajustes del perfil de temperatura de extrusión fueron Zona 0, Ambiente; Zona 1, 20; Zona 2, 40; Zona 3, 80; Zona 4, 90; Zona 5, 150; Zona 6, 200; Zona 7, 200; Zona 8, 200; Zona 9, 200; Zona 10, 200; Zona 11, 200 °C a lo largo del barril de la extrusora. Las muestras de los gránulos producidos a partir de estos ciclos se caracterizaron como en el Ejemplo 1 y los gránulos produjeron una buena película usando métodos de soplado de película comerciales convencionales.

EJEMPLO 4

25 La formulación M1-010 se utilizó como combinaciones de alcohol polivinílico (SELVOL EH 6210313 (56 %), EH 4109645 (24 %): Sekisui Specialty Chemicals Europa, S.L.) en una serie de ciclos usando agua (10 %) y una mezcla de pentaeritritol y dipentaeritritol (10 %). La tasa de alimentación en bruto a la extrusora (extrusora de doble tornillo Zeppelin RHC 25, L:D = 40:1; ventilada en las Zonas 8 y 9) 10kg/h; temperatura de la matriz 195 °C; momento de torsión generado 55 %+/- 5,0 %. La extrusora estaba equipada con una granuladora de hebras. El ajuste del perfil de temperatura de extrusión fue; Zona 0, Ambiente; Zona 1,20; Zona 2, 40; Zona 3, 80; Zona 4, 90; Zona 5, 150; Zona 6, 200; Zona 7, 200; Zona 8, 200; Zona 9, 200; Zona 10, 200; Zona 11, 200 °C, a lo largo del barril de la extrusora. Se produjeron muestras de los gránulos a partir de estos ciclos como en el Ejemplo 1 y los gránulos produjeron una buena película usando métodos de soplado de película comerciales convencionales.

EJEMPLO COMPARATIVO 5

35 La formulación F9 se utilizó como combinaciones de alcohol polivinílico (SELVOL EH 6210313 (% 6 %), E4109645 (24 %): Sekisui Speciality Chemicals Europe, S.L.) en una serie de ciclos usando agua (5 %) y glicerol (10 %). La tasa de alimentación en bruto a la extrusora (extrusora de doble tornillo Zeppelin RHC 55 con L:D = 48:1 acoplada a un solo tornillo; ventilado en las Zonas 7 a, 9 y la unión entre las dos extrusoras) fue de 200 kg/h; temperatura de la matriz 195 °C; momento de torsión 45 %+/- 3,0 %. La extrusora de un solo tornillo se equipó con una matriz de orificios múltiples a la que se le unió una granuladora de cara seca. Los ajustes del perfil de temperatura de extrusión fueron Zona 0, Ambiente; Zona 1,20; Zona 2, 40; Zona 3, 80; Zona 4, 90; Zona 5, 150; Zona 6, 200; Zona 7, 200; Zona 8, 220; Zona 9, 220; Zona 10, 230; Zona 11, 210 °C a lo largo del barril de la extrusora. Las muestras de los gránulos producidos a partir de estos ciclos se caracterizaron como en el Ejemplo 1 y los gránulos produjeron una buena película usando métodos de soplado de película comerciales convencionales mediante DSC.

REIVINDICACIONES

1. Un método para la fabricación de polímero de alcohol polivinílico plastificado, comprendiendo el método las etapas de:
- 5 introducir un polímero de alcohol polivinílico, fabricado por hidrólisis de acetato de polivinilo en donde el grado de hidrólisis es del 98 % o superior, o una combinación del polímero, en un reactor de mezcla;
- 10 en donde el reactor de mezcla comprende una cámara de mezcla que tiene una entrada principal, una salida principal y al menos dos componentes acoplados entre sí que se extienden entre la entrada principal y la salida principal, estando dispuestos los componentes para aplicar una fuerza de cizallamiento al polímero mientras el polímero es transportado por los componentes desde la entrada a través de una zona de reacción hasta la salida;
- 15 una o más entradas secundarias ubicadas corriente abajo de la entrada principal para introducir reactivos que comprenden un agente de procesamiento y un plastificante a la cámara para formar una mezcla de reacción;
- 20 en donde el plastificante se selecciona del grupo que consiste en: polietilenglicoles, propilenglicol, etilenglicol, manitol, eritritol, pentaeritritol, sorbitol, dipentaeritritol, trimetilolpropano y mezclas de los mismos; en donde la cámara de mezcla comprende una pluralidad de regiones calentadas dispuestas de manera que la mezcla se somete a un perfil de temperatura controlado, que tiene un máximo de 220 °C; en donde la ubicación de la zona de reacción se controla cambiando uno o más de: el perfil de temperatura, la velocidad rotacional de uno o más tornillos y la tasa de alimentación de la mezcla de reacción al reactor de mezcla;
- 25 una salida secundaria ubicada entre la zona de reacción y la salida principal dispuesta para permitir la retirada del agente de procesamiento de la cámara;
- hacer reaccionar una mezcla de reacción que comprende el agente de procesamiento, plastificante y polímero en la zona de reacción para formar polímero plastificado;
- en donde el agente de procesamiento es agua y la cantidad de agua en la mezcla de reacción es del 3 % en peso al 18 % en peso; y dejar pasar el polímero plastificado desde la salida principal.
2. El método de acuerdo con la reivindicación 1, en donde el punto de ebullición del agente de procesamiento es inferior al punto de ebullición del plastificante.
- 30 3. El método de la reivindicación 1, en donde la cantidad de agua es del 3 % en peso al 15 % en peso, como alternativa del 3 % en peso al 12 % en peso, como alternativa adicionalmente del 5 % en peso al 10 % en peso.
4. El método de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde el perfil de temperatura aumenta de la temperatura ambiente en una primera región a 200 °C junto a las salidas secundarias, y en donde la zona de reacción tiene una temperatura de al menos 200 °C.
- 35 5. El método de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde el plastificante comprende además del 1 % en peso al 5 % en peso de glicerol.
- 40 6. El método de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, que comprende una región de mezcla intensiva ubicada corriente abajo de la zona de reacción, en donde la región de mezcla intensiva comprende un mezclador de paletas ubicado entre la zona de reacción y la salida secundaria.
- 45 7. El método de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde la región de mezcla comprende una región de amasado que comprende uno o más pares de paletas o palas de rotor acopladas entre sí.
8. El método de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde la salida secundaria es una ventilación configurada para permitir la retirada del agente de procesamiento del reactor de mezcla.
- 50 9. El método de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde el polímero plastificado tiene un contenido de agua inferior al 5 % en peso, como alternativa inferior al 2 % en peso, como alternativa adicionalmente inferior al 0,5 % en peso.
- 55 10. El método de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde una bomba está ubicada corriente abajo de la salida principal, y en donde la bomba comprende una unidad extrusora de un solo tornillo.
- 60 11. El método de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde el polímero de alcohol polivinílico comprende una combinación de dos o más polímeros de alcohol polivinílico, fabricándose cada polímero por hidrólisis de acetato de polivinilo en donde el grado de hidrólisis es del 98 % o superior; en donde la combinación comprende un alcohol polivinílico de peso molecular relativamente alto y al menos un alcohol polivinílico de peso molecular relativamente bajo, teniendo el polímero de peso molecular alto un peso molecular más alto que el polímero de peso molecular bajo.
- 65 12. El método de acuerdo con la reivindicación 11, en donde la relación de alcohol polivinílico de peso molecular alto a bajo en la combinación de alcohol polivinílico está en el intervalo de 2:1 a 10:1, como alternativa en el intervalo de 3:1 a 7:1, adicionalmente como alternativa en el intervalo de 4:1 a 6:1, como alternativa adicionalmente

aproximadamente 5:1.

13. El método de acuerdo con la reivindicación 11 a 12, en donde el polímero de peso molecular alto tiene un peso molecular en el intervalo de aproximadamente 60.000 a aproximadamente 120.000, y en donde el polímero de peso molecular bajo tiene un peso molecular en el intervalo de aproximadamente 5.000 a aproximadamente 30.000.

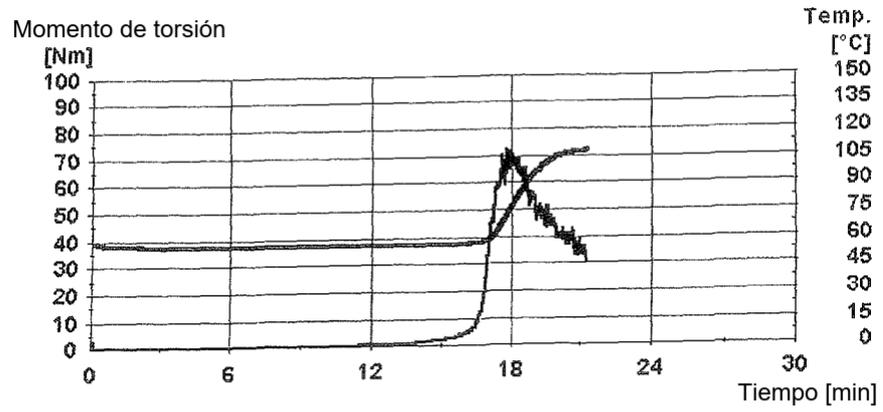


Figura 1

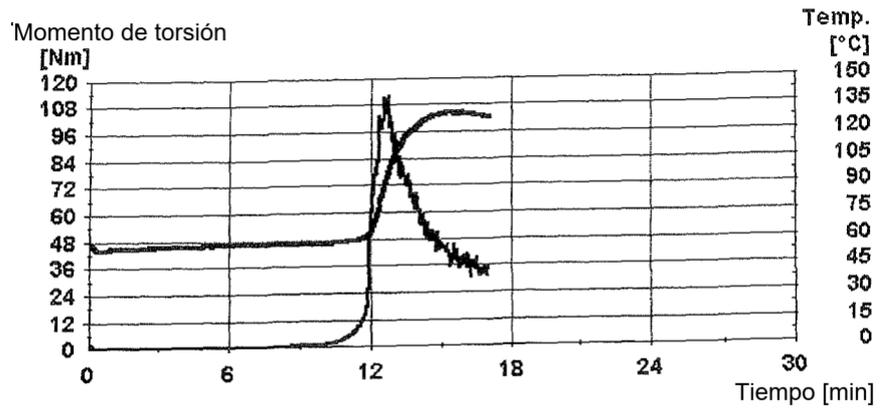


Figura 2

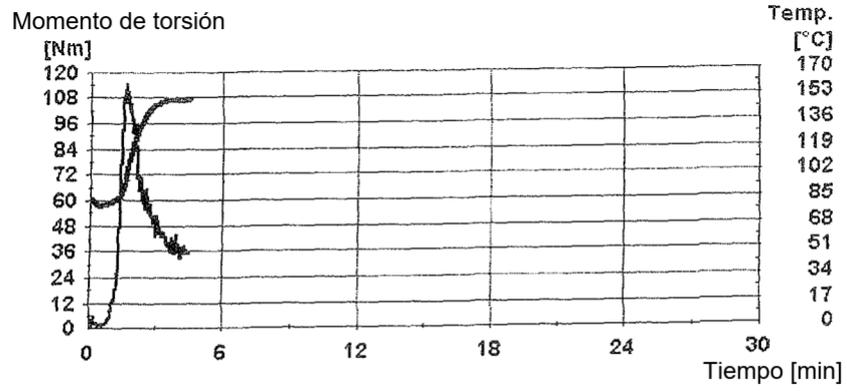


Figura 3

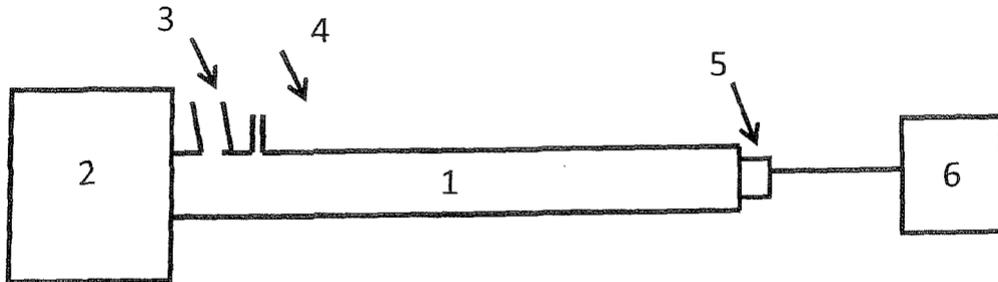


Figura 4

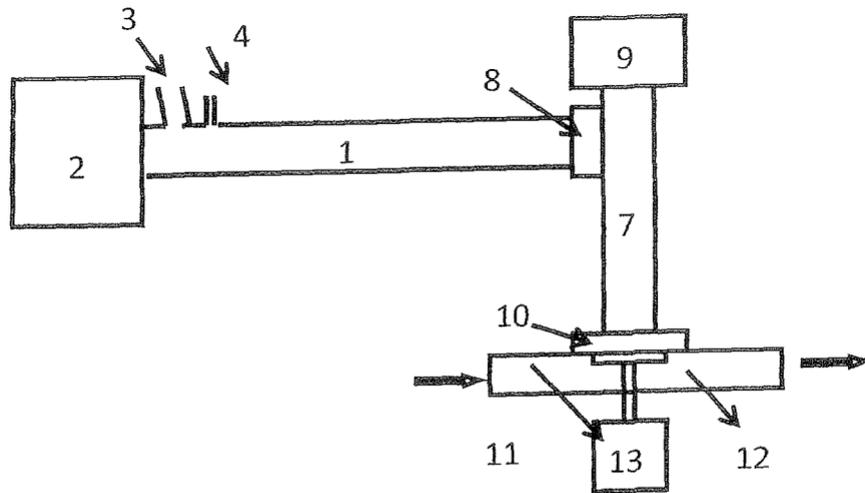


Figura 5

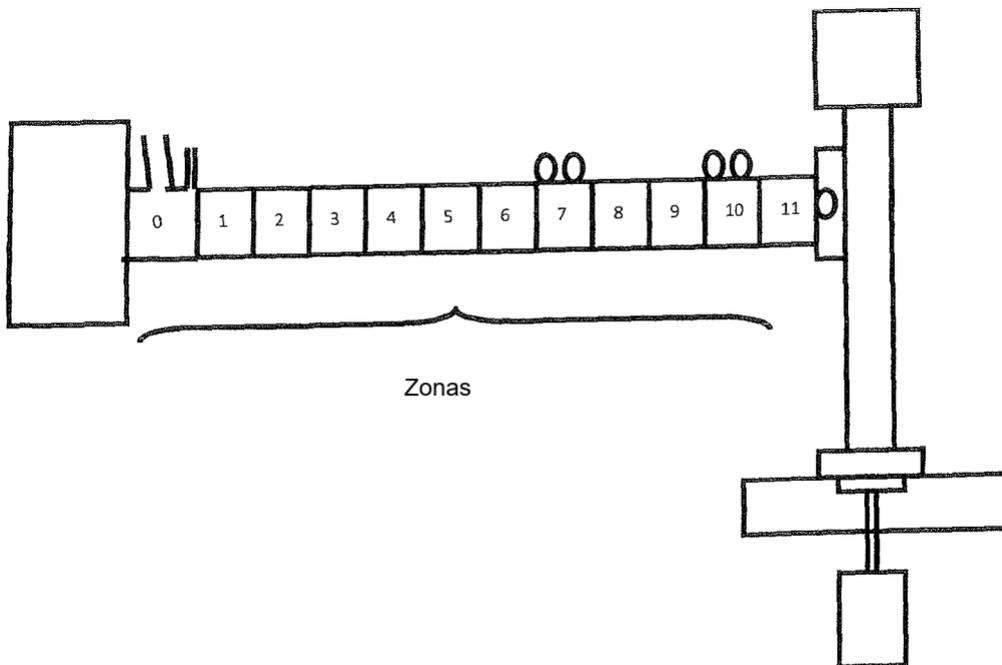


Figura 6

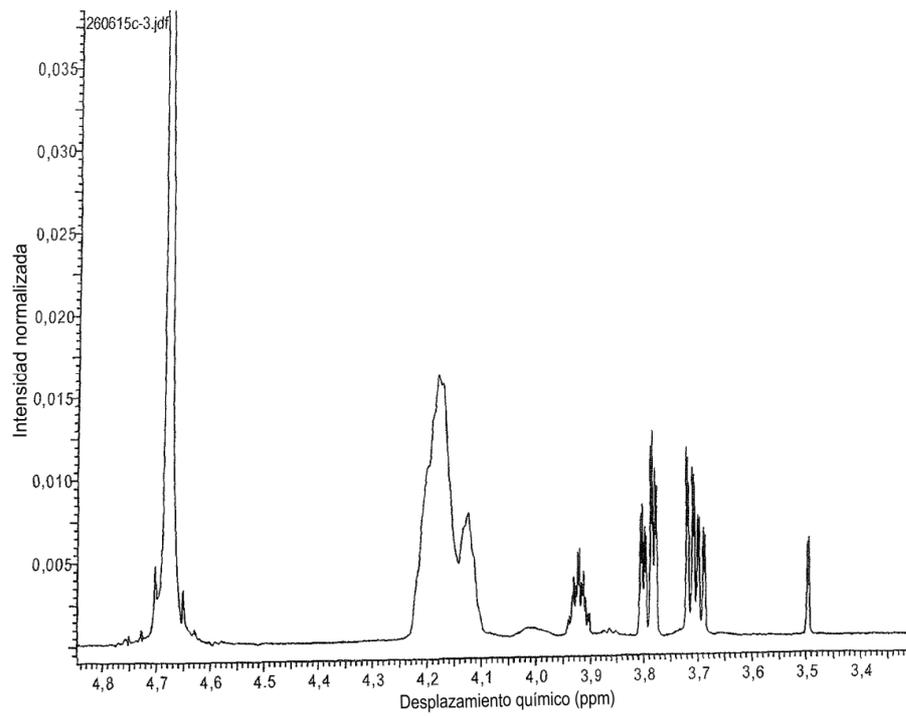


Figura 7

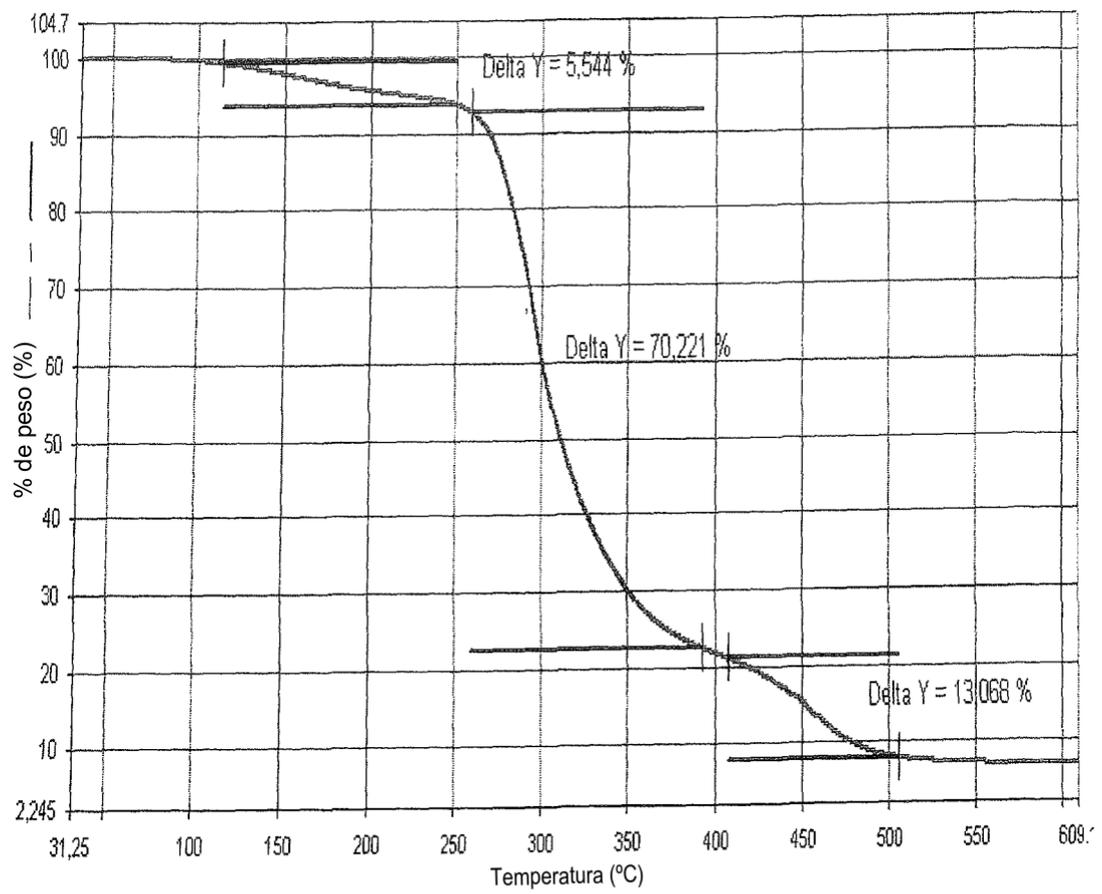


Figura 8