

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 377 389**

51 Int. Cl.:
C08F 2/20 (2006.01)
C08G 67/02 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 96 Número de solicitud europea: **08704440 .0**
96 Fecha de presentación: **05.02.2008**
97 Número de publicación de la solicitud: **2112171**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **28.10.2009**

54 Título: **Estabilizante de dispersión para la polimerización en suspensión de un compuesto vinílico, y método para la producción de un polímero de compuesto vinílico**

30 Prioridad:
07.02.2007 JP 2007027593

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
27.03.2012

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
27.03.2012

73 Titular/es:
KURARAY CO., LTD.
1621, SAKAZU
KURASHIKI-SHI OKAYAMA 710-0801, JP

72 Inventor/es:
NII, Shinsuke y
KATO, Masaki

74 Agente/Representante:
García-Cabrerizo y del Santo, Pedro

ES 2 377 389 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

Estabilizante de dispersión para la polimerización en suspensión de un compuesto vinílico, y método para la producción de un polímero de compuesto vinílico.

Campo técnico

5 La presente invención se refiere a un estabilizante de dispersión para la polimerización en suspensión de un compuesto vinílico y, más específicamente, a un estabilizante de dispersión que se añadirá a un sistema de polimerización en la producción de un polímero de compuesto vinílico mediante polimerización en suspensión de un compuesto vinílico. La presente invención también se refiere a un método de producción de un polímero de compuesto vinílico usando el estabilizante de dispersión.

10 Técnica antecedente

Como método de producción de forma industrial de polímeros de compuesto vinílico (en lo sucesivo en este documento denominados simplemente como "polímeros vinílicos") tales como una resina de cloruro de vinilo, la polimerización en suspensión de compuestos vinílicos tales como un monómero de cloruro de vinilo se emplea ampliamente. En esta polimerización en suspensión, un compuesto vinílico se dispersa en un medio acuoso y la polimerización del mismo se realiza usando un catalizador soluble en aceite. De este modo, se obtiene un polímero vinílico particulado. Con el fin de mejorar la calidad del polímero que se obtendrá, se añade un estabilizante de dispersión al medio. Los factores que controlan la calidad de un polímero vinílico obtenido mediante polimerización en suspensión de un compuesto vinílico incluyen, por ejemplo, la conversión por polimerización, la proporción agua-compuesto (proporción agua-monómero), la temperatura de polimerización, el tipo y la cantidad de un catalizador soluble en aceite, el tipo de recipiente de polimerización, la velocidad de agitación del contenido del recipiente de polimerización y el tipo de estabilizante de dispersión. Entre estos factores, el tipo de estabilizante de dispersión tiene un efecto significativo sobre la calidad del polímero vinílico que se obtendrá.

Se requiere que un estabilizante de dispersión usado para polimerización en suspensión de un compuesto vinílico tenga las propiedades capaces de conseguir los siguientes objetivos: (1) reducir la formación de partículas gruesas permitir que el polímero vinílico obtenido tenga una distribución del tamaño de partícula muy estrecha; y (2) reducir la cantidad de costra depositada sobre un recipiente de polimerización durante la polimerización. Convencionalmente, como estabilizante de dispersión, se han usado derivados de celulosa tales como metilcelulosa y carboximetilcelulosa, y alcohol polivinílico parcialmente saponificado en solitario o en combinación. Es difícil, sin embargo, conseguir los objetivos (1) y (2) mencionados anteriormente usando estos estabilizantes de dispersión convencionales.

El documento "POVAL", Kobunshi Kankokai, págs. 369-373 y 411-415, expedido en 1984, describe, como estabilizantes de dispersión usados para la polimerización en suspensión de cloruro de vinilo, un alcohol polivinílico (PVA) que tiene un grado de polimerización de 2000 y un grado de saponificación del 80% en moles y un PVA que tiene un grado de polimerización de 700 a 800 y un grado de saponificación del 70% en moles. Estos estabilizantes de dispersión, sin embargo, no pueden conseguir los objetivos (1) y (2) mencionados anteriormente de forma satisfactoria.

El documento JP 05(1993)-88251 B describe un estabilizante de dispersión hecho de un PVA. Este PVA tiene un grado de polimerización promedio de al menos 500 y una proporción entre un grado de polimerización promedio en peso P_w y un grado de polimerización promedio en número P_n , P_w/P_n , de 3,0 o menos. Este PVA tiene una estructura de $[-CO-(CH=CH-)_2]$ que contiene un grupo carbonilo y un grupo vinileno adyacente a éste. Una solución acuosa al 0,1% de este PVA tiene absorbancias de al menos 0,3 y al menos 0,15 a longitudes de onda de 280 nm y 320 nm, respectivamente. Además, una proporción de la absorbancia (b) a una longitud de onda de 320 nm con respecto a la absorbancia (a) a una longitud de onda de 280 nm, $(b)/(a)$, es al menos 0,30.

El documento JP 05(1993)-105702 A describe un estabilizante de dispersión hecho de un PVA. Este PVA tiene un grado de saponificación del 75 al 85% en moles. Una solución acuosa al 0,1% en peso de este PVA tiene una absorbancia de al menos 0,1 a una longitud de onda de 280 nm. Además, este PVA contiene del 0,01 al 0,15% en moles de grupos carboxilo, y la solución acuosa al 0,1% en peso de este PVA tiene un punto de enturbiamiento de al menos 50°C.

Además, el documento JP 08(1996)-208724 A describe un dispersante usado para la polimerización en suspensión. Este dispersante está hecho de un PVA que tiene una estructura de $[-CO-(CH=CH-)_2]$ en la molécula. Una solución acuosa al 1% en peso de este PVA tiene una absorbancia de al menos 2,5 a una longitud de onda de 280 nm. Este PVA tiene un grado de polimerización promedio de al menos 500, un grado de saponificación del 60 al 90% en moles, una proporción de un peso molecular promedio en peso M_w con respecto a un peso molecular promedio en número M_n , M_w/M_n , de 2,5 o menos, un carácter de bloque con respecto al grado de saponificación de 0,45 o inferior, y una parte soluble en metanol del 10% en peso o menos.

Estos estabilizantes de dispersión descritos en los documentos JP 05(1993)-88251 B, JP 05(1993)-105702 A y JP 08(1996)-208724 A, sin embargo, no pueden conseguir de forma satisfactoria los objetivos (1) y (2) mencionados

anteriormente.

Descripción de la invención

5 Es un objeto de la presente invención proporcionar un estabilizante de dispersión a base de PVA que se usa para la polimerización en suspensión de un compuesto vinílico y, cuando se usa, reduce la formación de partículas gruesas y permite al polímero vinílico obtenido tener una distribución del tamaño de partícula muy estrecha, y reduce la cantidad de costra depositada sobre un recipiente de polimerización más que nunca antes.

10 Como resultado de exhaustivos estudios realizados diligentemente, los inventores de la presente invención han descubierto los siguientes hechos: en el caso en el que la anterior estructura de $[-CO-(CH=CH)_2]$, que se considera que tiene un efecto significativo sobre la polimerización en suspensión de un compuesto vinílico, está presente solamente en uno de los extremos de la cadena principal de PVA (véase el párrafo [0010] del documento JP 08(1996)-208724 A), los objetivos (1) y (2) mencionados anteriormente no pueden conseguirse ni siquiera aunque se usen los estabilizantes de dispersión descritos en las publicaciones; y un copolímero de monóxido de carbono-alcohol vinílico que tiene una estructura específica muestra excelentes propiedades como estabilizante de dispersión. De este modo, los inventores de la presente invención han completado la presente invención.

15 Un estabilizante de dispersión para la polimerización en suspensión de un compuesto vinílico de la presente invención (en lo sucesivo en este documento denominado simplemente como un "estabilizante de dispersión") está compuesto por un copolímero de monóxido de carbono-alcohol vinílico que contiene una unidad constitucional derivada de monóxido de carbono (una unidad de CO) y una unidad de alcohol vinílico, y este copolímero tiene un contenido de la unidad de CO del 0,01 al 8% en moles, un grado de polimerización promedio en viscosidad de 200 a 20 3500, y un grado de saponificación del 60 al 90% en moles.

25 Un método de producción de un polímero de compuesto vinílico de la presente invención es un método que incluye realizar la polimerización en suspensión de un compuesto vinílico usando un estabilizante de dispersión. Este estabilizante de dispersión es un copolímero de monóxido de carbono-alcohol vinílico que contiene una unidad constitucional derivada de monóxido de carbono (una unidad de CO) y una unidad de alcohol vinílico, y que tiene un contenido de la unidad de CO del 0,01 al 8% en moles, un grado de polimerización promedio en viscosidad de 200 a 3500 y un grado de saponificación del 60 al 90% en moles.

30 El estabilizante de dispersión de la presente invención está compuesto por un copolímero de monóxido de carbono-alcohol vinílico (PVA modificado con CO) que contiene unidades de CO y unidades de alcohol vinílico. Las unidades de CO están presentes aleatoriamente en la cadena principal del PVA modificado con CO, y una parte de las unidades de CO y los grupos adyacentes a éstas forman una estructura de $[-CO-CH=CH-]$, (que se denomina una estructura de enona en la presente descripción). En el PVA modificado con CO que constituye el estabilizante de dispersión de la presente invención, el contenido de las unidades de CO (la cantidad de modificación con CO) es al menos el 0,01% en moles. En la cadena principal de dicho PVA, una estructura de enona está presente en una posición arbitraria diferente de los extremos de la cadena principal (el extremo de la cadena principal puede ser o no ser una estructura de enona). Además, en el estabilizante de dispersión de la presente invención, el límite superior de la cantidad de modificación con CO, el grado de polimerización promedio en viscosidad P_{η} , y el grado de saponificación del PVA modificado con CO son el 8% en moles, de 200 a 2500, y del 60 al 90% en moles, respectivamente. En otras palabras, el estabilizante de dispersión de la presente invención está compuesto por un PVA modificado con CO que tiene una estructura de enona en una posición arbitraria en su cadena principal y que 35 tiene factores, tales como un grado de polimerización, en intervalos específicos de valores. El uso de este estabilizante de dispersión en la polimerización en suspensión de un compuesto vinílico hace posible obtener excelente efectos de reducción de la formación de partículas gruesas, permitiendo que el polímero vinílico obtenido tenga una distribución del tamaño de partícula muy estrecha, y reduciendo la cantidad de costra depositada sobre un recipiente de polimerización más que nunca antes. El estabilizante de dispersión de la presente invención puede 45 conseguir estos efectos y tiene, por lo tanto, un valor industrial extremadamente alto.

Mejor modo de realizar la invención

[Estabilizante de dispersión]

50 En el PVA modificado con CO que constituye el estabilizante de dispersión de la presente invención, la cantidad de modificación con CO es del 0,01 al 8% en moles, preferentemente del 0,1 al 5% en moles, y más preferentemente del 0,2 al 3% en moles. Es particularmente preferible que su límite inferior sea de al menos el 0,5% en moles. Cuando la cantidad de modificación con CO es menor del 0,01% en moles, las propiedades obtenidas mediante la modificación con CO no se muestran. Por consiguiente, se forman muchas partículas gruesas en la polimerización en suspensión de un compuesto vinílico, y el polímero vinílico obtenido tiene una distribución de tamaño de partícula amplia, y una gran cantidad de costra se deposita sobre un recipiente de polimerización. Cuando la cantidad de modificación con CO supera el 8% en moles, el PVA modificado con CO tiene una menor solubilidad en agua y, de este modo, tiene propiedades de manejo inferiores como estabilizante de dispersión. En este caso, no pueden obtenerse efectos suficientes de reducción de la formación de partículas gruesas y la cantidad de costra depositada sobre el recipiente de polimerización. El PVA modificado con CO que constituye el estabilizante de dispersión de la 55

presente invención contiene una mayor cantidad de grupos carbonilo que los PVA que contienen grupo carbonilo convencionales descritos en la técnica antecedente.

La cantidad de modificación con CO en el PVA modificado con CO puede obtenerse mediante análisis de RMN protónica de un copolímero de monóxido de carbono-éster vinílico que es un precursor del PVA. Específicamente, la cantidad de modificación con CO puede obtenerse de la siguiente manera. El copolímero de monóxido de carbono-éster vinílico se purifica mediante reprecipitación suficientemente al menos tres veces en una solución mixta de n-hexano-acetona, y a continuación se seca a 50°C a presión reducida durante dos días. De este modo, se obtiene un copolímero para análisis. A continuación, el copolímero obtenido de este modo se disuelve en CDCl_3 , y la RMN protónica del copolímero se mide a temperatura ambiente (en los Ejemplos, la RMN protónica se midió usando un espectrómetro JEOL GX-500). En base al espectro de RMN obtenido, se identifican un pico a (en un desplazamiento químico de 4,7 a 5,2 ppm) correspondiente a metano (CH) de la cadena principal del éster vinílico y un pico B (en un desplazamiento químico de 2,2 a 3,0 ppm) correspondiente a metileno (CH_2) adyacente a un grupo carbonilo. De este modo, la cantidad de modificación con CO puede evaluarse de acuerdo con la siguiente fórmula (II). Debe observarse que los copolímeros de monóxido de carbono-éster vinílico tienen habitualmente lo que se denomina una "estructura de cabeza a cola", en la que el metileno está presente adyacente a la unidad de CO básicamente. El metano solamente está presente adyacente a la unidad de CO en casos excepcionales, pero la probabilidad de dichos casos excepcionales es despreciable a la hora de evaluar la cantidad de modificación con CO.

Cantidad de modificación con CO (% en moles) = {(número de protones correspondientes al pico $\beta/2$)/(número de protones correspondientes al pico α + número de protones correspondientes al pico $\beta/2$)} x 100(%)(II)

El PVA modificado con CO que constituye el estabilizante de dispersión de la presente invención tiene un grado de polimerización promedio en viscosidad P_{η} de 200 a 3500, y preferentemente de 500 a 3000. Cuando el grado de polimerización promedio en viscosidad P_{η} es menor de 200, la estabilidad en la polimerización en suspensión de un compuesto vinílico se reduce. Cuando el grado de polimerización P_{η} supera los 3500, las partículas poliméricas obtenidas pueden tener una distribución de tamaño de partícula amplia en algunos casos. Además, cuando el grado de polimerización P_{η} está fuera del intervalo de 200 a 3500, no pueden obtenerse suficientes efectos de reducción de la formación de partículas gruesas y la cantidad de costra depositada sobre el recipiente de polimerización durante la polimerización en suspensión del compuesto vinílico.

El grado de polimerización promedio en viscosidad P_{η} del PVA modificado con CO se mide de acuerdo con la norma JIS-K6726. Específicamente, el PVA modificado con CO se re-saponifica y se purifica y, a continuación, la viscosidad intrínseca $[\eta]$ se mide en agua a 30°C. De este modo, el grado de polimerización P_{η} del PVA modificado con CO puede evaluarse mediante la siguiente fórmula (III):

$$P = ([\eta] \times 10^3 / 8,29)^{(1/0,62)} \quad \dots\text{(III)}$$

El PVA modificado con CO que constituye el estabilizante de dispersión de la presente invención tiene un grado de saponificación del 60 al 90% en moles, preferentemente del 65 al 88% en moles y más preferentemente del 68 al 85% en moles. Cuando el grado de saponificación es menor del 60% en moles, el PVA modificado con CO tiene una menor solubilidad en agua y, de este modo, tiene propiedades de manejo inferiores a las de un estabilizante de dispersión. El grado de saponificación que supera el 90% en moles puede reducir la absortividad de plastificante del polímero vinílico obtenido. Además, cuando el grado de saponificación está fuera del intervalo del 60 al 90% en moles, no pueden obtenerse suficientes efectos de reducción de la formación de partículas gruesas y la cantidad de costra depositada sobre el recipiente de polimerización durante la polimerización en suspensión del compuesto vinílico.

En la presente descripción, el grado de saponificación del PVA modificado con CO se define como un valor medido mediante un método para medir un grado de saponificación especificado en la norma JIS-K6726. Cuando el método especificado en la norma JIS-K6726 se aplica al PVA modificado con CO, se obtiene el contenido total de las unidades constitutivas que contienen una estructura de enona y las unidades de alcohol vinílico. En la presente descripción, el valor de este contenido total se denomina como un "grado de saponificación".

Es preferible que, en el PVA modificado con CO que constituye el estabilizante de dispersión de la presente invención, el grado de polimerización promedio en viscosidad P_{η} y el contenido de las unidades de CO (cantidad de modificación con CO) Y (% en moles) cumplan la relación representada mediante la siguiente fórmula (I):

$$2 \leq 0,01 \times P_{\eta} \times Y \leq 50 \quad \dots\text{(I)}$$

Cuando un valor obtenido multiplicando el producto del grado de polimerización (P_{η}) y la cantidad de modificación con CO (Y) por 0,01 es al menos 2 pero no superior a 50, la cantidad de costra depositada sobre el recipiente de polimerización durante la polimerización en suspensión del compuesto vinílico se reduce adicionalmente.

El PVA modificado con CO que constituye el estabilizante de dispersión de la presente invención puede contener unidades constitucionales diferentes de la unidad de CO, la unidad de alcohol vinílico y la unidad de éster vinílico

que es el precursor de la unidad de alcohol vinílico, siempre que se consigan los efectos ventajosos de la presente invención. Un ejemplo de dicha unidad constitucional es una unidad derivada de un monómero (A) que se describirá más adelante.

5 El estabilizante de dispersión de la presente invención puede contener materiales diferentes del PVA modificado con CO anterior, siempre que se consigan los efectos ventajosos de la presente invención.

El método de producción del estabilizante de dispersión de la presente invención no está particularmente limitado. Por ejemplo, el estabilizante de dispersión puede producirse mediante un método de producción de un estabilizante de dispersión como se describe a continuación.

[Método de producción de estabilizante de dispersión]

10 El estabilizante de dispersión de la presente invención puede producirse, por ejemplo, saponificando un copolímero de monóxido de carbono-éster vinílico (PVEs modificado con CO) que contiene unidades de éster vinílico y unidades de CO. La saponificación convierte las unidades de éster vinílico en unidades de alcohol vinílico y, de este modo, el PVEs modificado con CO se convierte en un PVA modificado con CO. Además, durante la saponificación, una estructura adyacente a la unidad de CO en el PVEs modificado con CO se convierte mediante reacción de
15 descarboxilación y/o reacción de deshidratación en una estructura de enona. En el caso en el que el copolímero anterior incluye unidades de acetato de vinilo como unidades de éster vinílico, éste se somete a una reacción de desacetilación como reacción de descarboxilación.

20 Parte de las estructuras de enona formadas mediante la saponificación puede convertirse además en estructuras de dieno o estructuras de trieno en algunos casos, dado que las unidades de alcohol vinílico adyacentes a las estructuras de enona se deshidratan adicionalmente durante el proceso de secado realizado posteriormente a la saponificación.

25 La saponificación del PVEs modificado con CO puede realizarse mediante métodos bien conocidos basados en una reacción de alcoholólisis o una reacción de hidrólisis usando un catalizador básico tal como hidróxido sódico, hidróxido potásico y metóxido sódico, o un catalizador ácido tal como ácido p-toluenosulfónico. Los ejemplos de un disolvente que se usará para estas reacciones incluyen: alcoholes tales como metanol y etanol; ésteres tales como acetato de metilo y acetato de etilo; cetonas tales como acetona y metil etil cetona; e hidrocarburos aromáticos tales como benceno y tolueno. Estos disolventes pueden usarse en solitario o en combinación de dos o más tipos de los mismos. Particularmente, es relativamente fácil y preferible saponificar el PVEs modificado con CO usando metanol o una solución mixta de metanol/acetato de metilo como disolvente e hidróxido sódico como catalizador.

30 El método de formación del PVEs modificado con CO no está particularmente limitado. Es preferible usar un método para copolimerizar monóxido de carbono y un monómero de éster vinílico en una atmósfera que contiene monóxido de carbono en ausencia de un disolvente, o en una atmósfera que contiene monóxido de carbono en un disolvente a base de alcohol. En este método, las unidades de CO pueden introducirse eficazmente en la cadena principal del PVEs.

35 Es preferible que la copolimerización se realice a una presión parcial de CO de 0,01 a 8 MPa. En este caso, es relativamente fácil formar un PVEs modificado con CO con la cantidad de modificación con CO en el intervalo del 0,01 al 8% en moles. Cuando la presión parcial de CO es excesivamente baja durante la copolimerización, no puede formarse un PVEs modificado con CO con una cantidad suficiente de modificación con CO. Cuando la presión parcial de CO es excesivamente alta, la cantidad de modificación con CO en el PVEs modificado con CO obtenido
40 se vuelve excesivamente grande.

Es preferible que la copolimerización se realice en una atmósfera de CO. En este caso, las unidades de CO se introducen eficazmente en la cadena principal del PVEs.

45 La temperatura para realizar la copolimerización es preferentemente de 0 a 200°C, y más preferentemente de 30 a 140°C. Cuando la temperatura es menor de 0°C, en algunos casos no puede obtenerse una velocidad de polimerización suficiente. Cuando la temperatura es superior a 200°C, la cantidad de CO disuelta en el disolvente disminuye y, de este modo, en algunos casos no puede obtenerse un PVEs modificado con CO con una cantidad deseada de modificación con CO.

50 El método para controlar la temperatura de la copolimerización no está particularmente limitado. Por ejemplo, hay métodos tales como un método para controlar la velocidad de polimerización para equilibrar el calor generado por la polimerización y el calor liberado desde la superficie del recipiente de polimerización, y un método para controlar la temperatura de la copolimerización mediante una camisa externa que emplea un medio de calentamiento apropiado. Desde un punto de vista de la seguridad, se prefiere este último método.

55 El método de copolimerización no está particularmente limitado siempre que la copolimerización pueda realizarse en ausencia de un disolvente o en un disolvente a base de alcohol. Por ejemplo, pueden usarse métodos de polimerización, tales como polimerización en bloque, polimerización en solución, polimerización en suspensión y polimerización en emulsión, según se requiera. En particular, la polimerización en bloques en ausencia de un

disolvente y la polimerización en solución en un disolvente a base de alcohol pueden usarse adecuadamente. Se recomienda usar polimerización en emulsión para obtener un PVEs modificado con CO que tiene un alto grado de polimerización.

5 El tipo de copolimerización no está particularmente limitado. Por ejemplo, puede seleccionarse cualquiera de polimerización discontinua, polimerización semi-discontinua, polimerización continua y polimerización semi-continua.

El disolvente a base de alcohol no está particularmente limitado. Por ejemplo, alcoholes tales como alcohol metílico, alcohol etílico y alcohol propílico pueden usarse en solitario o en combinación de dos o más de ellos.

10 Como iniciador de la polimerización usado para la copolimerización, por ejemplo, un iniciador bien conocido, tal como un iniciador azo, un iniciador de peróxido o un iniciador redox, puede seleccionarse adecuadamente dependiendo del método de polimerización. Los ejemplos de iniciadores azo incluyen 2,2'-azobisisobutironitrilo, 2,2'-azobis(2,4-dimetilvaleronitrilo) y 2,2'-azobis(4-metoxi-2,4-dimetilvaleronitrilo). Los ejemplos de iniciadores de peróxido incluyen: compuestos de percarbonato tales como peroxidicarbonato de diisopropilo, peroxidicarbonato de di-2-etilhexilo y peroxidicarbonato de dietoxietilo; compuestos de peréster tales como peroxineodecanato de t-butilo, peroxineodecanato de α -cumilo y peroxidecanato de t-butilo; peróxido de acetilciclohexilsulfonilo; y 2,4,4-trimetilpentil-2-peroxifenoxiacetato. Una combinación de cualquiera de los iniciadores mencionados anteriormente con, por ejemplo, persulfato potásico, persulfato de amonio o peróxido de hidrógeno también puede usarse como iniciador. Los ejemplos de iniciadores redox incluyen combinaciones de los peróxidos mencionados anteriormente con un agente reductor tal como hidrogenosulfito sódico, hidrogenocarbonato sódico, ácido tartárico, ácido L-ascórbico, Rongalit, etc. Cuando la copolimerización de CO y un monómero de éster vinílico se realiza a una alta temperatura, la coloración de PVEs causada por la descomposición del monómero de éster vinílico puede observarse en algunos casos. En tal caso, un antioxidante tal como ácido tartárico en una cantidad de 1 a 100 ppm (con respecto a la cantidad total del monómero de éster vinílico) puede añadirse al sistema de polimerización para impedir la coloración.

25 El monómero de éster vinílico que se copolimerizará con CO no está particularmente limitado. Los ejemplos del monómero de éster vinílico incluyen formiato de vinilo, acetato de vinilo, propionato de vinilo, butirato de vinilo, isobutirato de vinilo, pivalato de vinilo, versatato de vinilo, caproato de vinilo, caprilato de vinilo, laurilato de vinilo, palmitato de vinilo, estearato de vinilo, oleato de vinilo y benzoato de vinilo. Entre estos, el acetato de vinilo es preferible.

30 En la copolimerización de CO y el monómero de éster vinílico, otro monómero (A) puede copolimerizarse sin alejarse del alcance de la presente invención. Los ejemplos del monómero (A) incluyen: α -olefinas tales como etileno, propileno, n-buteno e isobutileno; ácido acrílico y sus sales; ésteres de ácido acrílico tales como acrilato de metilo, acrilato de etilo, acrilato de n-propilo, acrilato de i-propilo, acrilato de n-butilo, acrilato de i-butilo, acrilato de t-butilo, acrilato de 2-etilhexilo, acrilato de dodecilo, acrilato de octadecilo; ácido metacrílico y sus sales; ésteres de ácido metacrílico tales como metacrilato de metilo, metacrilato de etilo, metacrilato de n-propilo, metacrilato de i-propilo, metacrilato de n-butilo, metacrilato de i-butilo, metacrilato de t-butilo, metacrilato de 2-etilhexilo, metacrilato de dodecilo y metacrilato de octadecilo; acrilamida; derivados de acrilamida tales como N-metilacrilamida, N-etilacrilamida, N,N-dimetilacrilamida, diacetonaacrilamida, ácido acrilamido-propanosulfónico y sus sales, acrilamida propil dimetilamina y sales o sales cuaternarias de la misma, y N-metilolacrilamida y sus derivados; metacrilamida; derivados de metacrilamida tales como N-metilmecacrilamida, N-etilmecacrilamida, ácido metacrilamido-propanosulfónico y sus sales, metacrilamida propil dimetilamina y sus sales o sales cuaternarias, y N-metilolmetacrilamida y sus derivados; éteres vinílicos tales como éter metil vinílico, éter etil vinílico, éter n-propil vinílico, éter i-propil vinílico, éter n-butil vinílico, éter i-butil vinílico, éter t-butil vinílico, éter dodecil vinílico y éter estearil vinílico; nitrilos tales como acrilonitrilo y metacrilonitrilo; haluros de vinilo tales como cloruro de vinilo y fluoruro de vinilo; haluros de vinilideno tales como cloruro de vinilideno y fluoruro de vinilideno; compuestos de alilo tales como acetato de alilo y cloruro de alilo; ácidos dicarboxílicos insaturados tales como ácido maleico, ácido itacónico, y ácido fumárico, y sales o ésteres de los mismos; compuestos de vinilsililo tales como viniltrimetoxisilano; y acetato de isopropenilo.

50 La copolimerización de CO y el monómero de éster vinílico puede realizarse en presencia de un agente de transferencia de cadena con los fines de, por ejemplo, ajustar el grado de polimerización del copolímero resultante, sin alejarse del alcance de la presente invención. Los ejemplos del agente de transferencia de cadena incluyen: aldehídos tales como acetaldehído y propionaldehído; cetonas tales como acetona y metil etil cetona; mercaptanos tales como 2-hidroxi etanotiol; y haluros de hidrocarburo tales como tricloroetileno y percloroetileno. Entre estos, los aldehídos y las cetonas pueden usarse adecuadamente. La cantidad del agente de transferencia de cadena a añadir puede determinarse de acuerdo con la constante de transferencia de cadena del agente de transferencia de cadena a añadir y el grado de polimerización diana del PVEs modificado con CO. Generalmente, la cantidad del agente de transferencia de cadena a añadir es deseablemente de aproximadamente el 0,1 al 10% en peso con respecto a la cantidad total del monómero de éster vinílico.

[Método de producción de un polímero de compuesto vinílico]

En el método de producción del polímero de compuesto vinílico de la presente invención (el método de producción

de la presente invención), la polimerización en suspensión de un compuesto vinílico se realiza usando el estabilizante de dispersión mencionado anteriormente de la presente invención. Este método de producción hace posible suprimir la formación de partículas gruesas y la deposición de costra sobre el recipiente de polimerización, y estrechar la distribución del tamaño de partícula del polímero vinílico obtenido.

- 5 Etapas específicas en el método de producción de la presente invención pueden realizarse de la misma manera que etapas específicas en los métodos de producción conocidos, excepto que el estabilizante de dispersión de la presente invención se usa como estabilizante de dispersión.

10 La polimerización en suspensión se realiza en un medio acuoso. La temperatura del medio acuoso no está particularmente limitada. Como medio acuoso, puede usarse adecuadamente no solamente agua fría a aproximadamente 20°C sino también agua caliente a 90°C o más. Este medio acuoso puede ser agua. Puede ser una solución acuosa que contiene diversos aditivos, o una solución acuosa que contiene un disolvente orgánico. La cantidad del medio acuoso a añadir al sistema de polimerización no está limitada, siempre que permita que el sistema de polimerización se caliente suficientemente. Para aumentar la eficacia de retirada de calor, puede usarse un recipiente de polimerización equipado con un condensador de reflujo. Puede emplearse adecuadamente un método en el que se usa agua caliente como medio acuoso y un compuesto vinílico calentado previamente se carga en un recipiente de polimerización.

15 La cantidad del estabilizante de dispersión de la presente invención a usar para la polimerización en suspensión (la cantidad del estabilizante de dispersión a añadir al sistema de polimerización) no está particularmente limitada. Generalmente, es preferentemente de 0,01 a 5 partes en peso con respecto a 100 partes en peso del compuesto vinílico, más preferentemente de 0,02 a 2 partes en peso, más preferentemente de 0,02 a 1 partes en peso, y de forma particularmente preferente de 0,02 a 0,1 partes en peso. Como se muestra en los Ejemplos que se describirán más adelante, la cantidad del estabilizante de dispersión puede ser menor de 0,1 partes en peso con respecto a 100 partes en peso del compuesto vinílico. Esta cantidad es extremadamente menor que las cantidades de estabilizantes de dispersión convencionales a usar.

25 El estabilizante de dispersión de la presente invención puede usarse en solitario, o junto con un agente emulsionante soluble en agua que se usa habitualmente para la polimerización en suspensión de un compuesto vinílico. Los ejemplos dicho agente emulsionante soluble en agua incluyen: ésteres de celulosa solubles en agua tales como metilcelulosa, hidroxietilcelulosa, hidroxipropilcelulosa e hidroxipropilmetilcelulosa; polímeros solubles en agua tales como alcohol polivinílico y gelatina; agentes emulsionantes solubles en aceite tales como monolaurato de sorbitán, trioleato de sorbitán, triestearato de glicerol, y copolímeros de bloque de óxido de etileno-óxido de propileno; monolaurato de polioxi-etilensorbitán; oleato de polioxi-etilenglicerina; y laurato sódico. La cantidad del agente emulsionante soluble en agua a añadir al sistema de polimerización no está particularmente limitada. Ésta es preferentemente de 0,01 a 1,0 partes en peso con respecto a 100 partes en peso del compuesto vinílico.

30 En el método de producción de la presente invención, otros diversos aditivos pueden añadirse al sistema de polimerización según sea necesario. Los ejemplos de los aditivos incluyen: reguladores de la polimerización tales como aldehídos, hidrocarburos halogenados y mercaptanos; e inhibidores de la polimerización tales como compuestos fenólicos, compuestos de azufre y compuesto de N-óxido. Además, también pueden añadirse agentes de ajuste del pH, agentes inhibidores de costra y agentes reticulantes. Una pluralidad de estos aditivos pueden usarse conjuntamente.

35 En el método de producción de la presente invención, puede seleccionarse un iniciador de la polimerización entre los usados convencionalmente para la polimerización en suspensión de un compuesto vinílico.

40 En el método de producción de la presente invención, las condiciones para la polimerización en suspensión del compuesto vinílico, por ejemplo, el orden de carga de los componentes tales como un compuesto vinílico, un iniciador de la polimerización, un estabilizante de dispersión, un medio acuoso y otros aditivos, las proporciones de estos componentes a cargar, y la temperatura de polimerización, pueden determinarse de acuerdo con las condiciones usadas convencionalmente para la polimerización en suspensión de compuestos vinílicos tales como cloruro de vinilo.

45 Los ejemplos de los compuestos vinílicos que pueden someterse a polimerización en suspensión usando el estabilizante de dispersión de la presente invención incluyen cloruro de vinilo en solitario, y una mezcla de cloruro de vinilo y un monómero que puede copolimerizarse con cloruro de vinilo (en el que el contenido de cloruro de vinilo es al menos el 50% en peso). Los ejemplos del monómero que pueden copolimerizarse con cloruro de vinilo incluyen: ésteres vinílicos tales como acetato de vinilo, y propionato de vinilo; ésteres de ácido (met)acrílico tales como (met)acrilato de metilo, y (met)acrilato de etilo; α -olefinas tales como etileno y propileno; ácidos dicarboxílicos insaturados tales como anhídrido maleico y ácido itacónico; acrilonitrilo; estireno; cloruro de vinilideno; y éter vinílico.

50 El estabilizante de dispersión de la presente invención puede usarse en cualquier caso en el que los compuestos de vinilo mencionados anteriormente diferentes de cloruro de vinilo se someten a polimerización en suspensión individualmente o donde dos o más de ellos se someten a polimerización en suspensión.

EJEMPLOS

En lo sucesivo en este documento, la presente invención se describe con más detalle en referencia a los Ejemplos y Ejemplos comparativos. La presente invención no se limita a los siguientes Ejemplos en absoluto. En los siguientes Ejemplos, "partes" y "%" indican "partes en peso" y "% en peso", respectivamente, a menos que se especifique otra cosa.

En los Ejemplos, los PVA modificados con CO obtenidos en los siguientes Ejemplos de producción (incluyendo un PVA no modificado del Ejemplo de producción 17) se usaron como estabilizantes de dispersión para realizar la polimerización en suspensión de monómeros de cloruro de vinilo. Se evaluaron la distribución del tamaño de partícula de las partículas de cada polímero cloruro de vinilo (partículas de cloruro de vinilo) formadas mediante la polimerización así como la cantidad de costra depositada sobre el recipiente de polimerización durante la polimerización en suspensión.

(1) Evaluación de la distribución del tamaño de partícula de partículas de cloruro de vinilo

Las partículas de cloruro de vinilo formadas mediante la polimerización en suspensión se clasificaron en los siguientes grupos con tamices JIS convencionales: partículas que no pasan a través de un tamiz de malla 60 (60 *mesh on*); partículas que pasan a través de un tamiz de malla 60 pero no a través de un tamiz de malla 100 (60 *mesh pass*, 100 *mesh on*); partículas que pasan a través de un tamiz de malla 100 pero no a través de un tamiz de malla 150 (100 *mesh pass*, 150 *mesh on*); partículas que pasan a través de un tamiz de malla 150 pero no a través de un tamiz de malla 200 (150 *mesh pass*, 200 *mesh on*); y partículas que pasan a través de un tamiz de malla 200. A continuación, se midió la proporción (% en peso) de partículas de cada grupo con respecto a todas las partículas clasificadas. Las partículas que no pasan a través de un tamiz de malla 60 son partículas gruesas.

(2) Evaluación de la cantidad de deposición de costra

Después de la polimerización en suspensión, la costra depositada en el interior del condensador de reflujo se recogió y se midió el peso de la misma. La proporción del peso (% en peso) de la costra con respecto al peso total del monómero de cloruro de vinilo sometido a la polimerización en suspensión se calculó, y la cantidad de deposición de costra se evaluó de acuerdo con los siguientes criterios:

A: Menos del 0,1% en peso con respecto al peso total del monómero de cloruro de vinilo;

B: De al menos el 0,1% en peso a menos del 0,5% en peso con respecto el peso total del monómero de cloruro de vinilo;

C: De al menos el 0,5% en peso a menos del 1,0% en peso con respecto al peso total del monómero de cloruro de vinilo; y

D: El 0,1% en peso o más con respecto al peso total del monómero de cloruro de vinilo.

[Producción de PVA modificado con CO]

(Ejemplo de producción 1: Producción de PVA1)

275 g de monómero de acetato de vinilo, 225 g de metanol y 10 mg de ácido tartárico se cargaron en un recipiente de reacción a presión que tenía un volumen interno de 1 litro y equipado con un agitador, una entrada de nitrógeno, una entrada de CO y una entrada de iniciador de la polimerización, y la temperatura del contenido se elevó a 60°C. A continuación, la atmósfera de reacción se sustituyó por nitrógeno mediante burbujeo de nitrógeno durante 30 minutos. A continuación, la atmósfera de reacción se sustituyó por CO mediante burbujeo de CO durante 30 minutos y, a continuación, se introdujo CO para elevar la presión en el recipiente de reacción a 1,0 MPa. Posteriormente, como iniciador de la polimerización, se inyectaron 0,25 g de 2,2'-azobisisobutironitrilo (AIBN) en el recipiente, de modo que se inició la copolimerización del monómero de acetato de vinilo con CO. Durante la polimerización, la presión en el recipiente de reacción se mantuvo a 1,0 MPa mediante la aplicación de presión a CO, y la temperatura de polimerización también se mantuvo a 60°C. Dos horas después del inicio de la polimerización, cuando la conversión de polimerización alcanzó el 35%, se añadieron 30 mg de ácido sórbico al sistema de reacción, de modo que el sistema se refrigeró para detener la polimerización. Una tubería de gas de escape provista en el recipiente de reacción se abrió para liberar CO a su través, y se burbujeo un gas de nitrógeno para liberar completamente el CO en el sistema de reacción. A continuación, el monómero de acetato de vinilo sin reaccionar que quedaba en el sistema de reacción se retiró del recipiente de reacción a presión reducida. De este modo, se obtuvo una solución en metanol de un acetato de polivinilo modificado con CO (PVAc modificado con CO).

A continuación, se añadió metanol a la solución obtenida para ajustar la concentración de la solución, y 7,26 g de una solución alcalina (solución en metanol de hidróxido sódico con una concentración del 5%) se añadieron a 192,74 g de la solución ajustada (que contenía 40 g de PVAc modificado con CO) para saponificar el PVAc modificado con CO. Debe observarse que la concentración del PVAc modificado con CO en la solución de saponificación era del 20%, y la proporción molar de hidróxido sódico con respecto a las unidades de acetato de vinilo en el PVAc

modificado con CO era de 0,0195.

5 La solución de saponificación se dejó durante una hora después de la adición de la solución alcalina para continuar con la saponificación. A continuación, se añadieron 200 g de acetato de metilo para neutralizar el álcali restante. Una vez confirmada la completa neutralización usando un indicador de fenolftaleína, se obtuvo un sólido blanco mediante filtración de la solución de reacción, y el sólido obtenido se introdujo en 1000 g de metanol, y se lavó mientras se dejaba a 50°C durante una hora. A continuación, la filtración de la solución resultante y el lavado del sólido blanco obtenido mediante la filtración colocando el sólido en metanol se repitieron tres veces, y a continuación, el producto obtenido se centrifugó y el sólido blanco resultante se dejó en un secador a 65°C durante un día y se secó. De este modo, se obtuvo un PVA modificado con CO (PVA1). El grado de polimerización promedio en viscosidad P_{η} , el grado de saponificación y la cantidad de modificación con CO del PVA1 obtenido se evaluaron mediante el método como se ha descrito anteriormente (los siguientes Ejemplos de producción también se evaluaron de la misma manera que anteriormente). Como resultado de la evaluación, el grado de polimerización era de 860, el grado de saponificación era del 70,2% en moles, y la cantidad de modificación con CO era del 0,9% en moles.

(Ejemplos de producción 2 a 17: Producción de PVA2 a PVA17)

15 Diversos tipos de PVA modificados con CO (PVA2 a PVA16) y un PVA no modificado (PVA17) se produjeron de la misma manera que en el Ejemplo de producción 1, excepto por los siguientes puntos que cambiaron adecuadamente como se muestra en la Tabla 1 a continuación: las cantidades de carga de monómero de acetato de vinilo y metanol; las condiciones de polimerización (tales como una presión de CO durante la polimerización); y las condiciones de saponificación (tales como una concentración de PVAc modificado con CO durante la saponificación, y una proporción molar de hidróxido sódico con respecto a unidades de acetato de vinilo). La Tabla 1 muestra los resultados de la evaluación del grado de polimerización, el grado de saponificación y la cantidad de modificación con CO de cada PVA producido de este modo.

(Ejemplo de producción 18: Producción de PVA18)

25 Un PVA que tiene un grupo carbonilo en la molécula se produjo de acuerdo con el Ejemplo 1 del documento JP 05(1993)-88251 B. 1200 g de monómero de acetato de vinilo, 745 g de metanol y 28 g de acetaldehído se cargaron en un matraz de 5 litros separable, y a continuación la atmósfera se sustituyó por nitrógeno suficientemente. A continuación, la temperatura externa del matraz se incrementó a 65°C, y en el momento en el que la temperatura interna del matraz alcanzaba los 60°C, se añadieron 10 g de metanol que contenía 0,25 g de 2,2'-azobisisobutironitrilo (AIBN) como iniciador de la polimerización. A continuación, cuando la conversión de polimerización alcanzaba el 30%, se añadieron 30 mg de ácido sórbico de modo que el matraz se enfrió para detener la polimerización. A continuación, el monómero de acetato de vinilo y acetaldehído sin reaccionar se retiraron del matraz a presión reducida. De este modo, se obtuvo una solución en metanol de acetato de polivinilo. A continuación, una parte de la solución se extrajo, y su concentración se ajustó al 50%. A continuación, la solución se cargó en un amasador, y se añadió una solución alcalina (solución en metanol de hidróxido sódico con una concentración del 2%) a la solución mientras se mantenía la temperatura de la solución a 35°C, y la mezcla se amasó a 35°C. De este modo, se obtuvo el PVA que contenía un grupo carbonilo. A continuación, el PVA obtenido se sometió a tratamiento térmico a 165°C durante 2,5 horas, y de este modo se obtuvo un PVA (PVA18) modificado con una enona en el extremo de su cadena principal y que tenía un grado de polimerización promedio en viscosidad P_{η} de 800 y un grado de saponificación del 72,0% en moles. Como resultado de la evaluación de la cantidad de modificación con CO en el PVA18, (que se considera que corresponde al contenido de grupos carbonilo del PVA18), éste era del 0%. Se considera que esto es debido a que el PVA18 contiene un grupo carbonilo solamente en uno de los extremos de su cadena principal y, por lo tanto, tiene un contenido del mismo extremadamente bajo. La Tabla 1 también muestra los resultados de evaluación del grado de polimerización y el grado de saponificación del PVA18 así como la cantidad de modificación con CO del mismo.

Tabla 1

Nº de ejemplo de producción	Nº de PVA	Cambio inicial		Condiciones de polimerización					Condiciones de saponificación		Estructura del PVA			
		Monómero de acetato de vinilo (partes)	Metanol (partes)	Presión de CO durante la polimerización (MPa)	Temperatura de polimerización (°C)	Tiempo de polimerización (horas)	Conversión de polimerización (%)	Concentración de PVAc (%)	Proporción molar de NaOH ¹⁾	Grado de polimerización	Cantidad de modificación con CO (% en moles)	Grado de saponificación (% en moles)	Valor de la Fórmula (I)	
Ejemplo de producción 1	PVA 1	275	225	1,0	60	2,0	35	20	0,0195	860	0,9	70,2	7,7	
Ejemplo de producción 2	PVA 2	400	100	1,0	60	2,5	50	20	0,0180	1700	1,0	75,0	17,0	
Ejemplo de producción 3	PVA 3	500	0	1,0	60	2,5	50	20	0,0190	3620	1,0	72,1	36,2	
Ejemplo de producción 4	PVA 4	275	225	1,0	60	2,0	60	20	0,0195	400	0,9	72,0	3,6	
Ejemplo de producción 5	PVA 5	50	450	1,0	60	2,0	60	20	0,0200	100	0,9	70,1	0,9	
Ejemplo de producción 6	PVA 6	275	225	1,0	60	2,0	35	20	0,0225	860	0,9	87,2	7,7	
Ejemplo de producción 7	PVA 7	275	225	1,0	60	2,0	35	20	0,0240	860	0,9	89,6	7,7	
Ejemplo de producción 8	PVA 8	275	225	1,0	60	2,0	35	20	0,0255	860	0,9	92,1	7,7	
Ejemplo de producción 9	PVA 9	275	225	1,0	60	2,0	35	20	0,0185	860	0,9	66,2	7,7	
Ejemplo de producción 10	PVA 10	275	225	1,0	60	2,0	35	20	0,0180	860	0,9	63,1	7,7	

Ejemplo de producción 11	PVA 11	275	225	1,0	60	2,0	35	20	0,0170	860	0,9	58,2	7,7
Ejemplo de producción 12	PVA 12	275	225	4,0	60	2,5	35	5	0,0280	810	3,5	71,0	28,4
Ejemplo de producción 13	PVA 13	275	225	8,5	60	3,5	35	5	0,0240	680	7,5	72,3	51,0
Ejemplo de producción 14	PVA 14	275	225	10,0	60	4,0	35	5	0,0400	600	9,3	70,5	55,8
Ejemplo de producción 15	PVA 15	275	225	0,4	60	2,0	35	20	0,0100	880	0,3	71,0	2,6
Ejemplo de producción 16	PVA 16	275	225	0,1	60	2,0	35	20	0,0070	920	0,04	70,3	0,4
Ejemplo de producción 17	PVA 17	275	225	0,0	60	2,0	35	20	0,0050	1020	0	72,8	0,0
Ejemplo de producción 18	PVA 18	1200	745	0,0	60	4,0	30	50	0,0030	800	0	72,0	0,0
1) Proporción molar de hidróxido sódico (NaOH) con respecto a unidades de acetato de vinilo en PVAc modificado con CO													
2) En todos los Ejemplos de producción, se usaron 0,25 partes en peso de 2,2'-azobisisobutironitrilo (AIBN) como iniciador de la polimerización.													

(Ejemplo 1: Producción de partículas de cloruro de vinilo)

5 Un autoclave forrado de vidrio (con un volumen interno de 5 litros) equipado con un condensador de reflujo se cargó con 40 g de una solución acuosa de PVA1 producida como se ha descrito anteriormente (agua desionizada que contiene 0,018 g de PVA1 disuelto en ella) y 0,04 g de una solución en tolueno de peroxidicarbonato de diisopropilo (con una concentración del 70%). El autoclave se evacuó para retirar oxígeno hasta que la presión en el interior del autoclave se redujo a 0,0067 MPa. A continuación, 30 g de monómero de cloruro de vinilo se cargaron en su interior, y la solución de reacción se calentó a 57°C, mientras se agitaba, para realizar la polimerización en suspensión (la proporción en peso de PVA1 con respecto al monómero de cloruro de vinilo era de 0,0006). Al comienzo de la polimerización, la presión en el interior del autoclave era de 0,83 MPa. Esta presión alcanzaba 0,44 MPa siete horas después del comienzo de la polimerización, momento en el cual la polimerización se detuvo. El monómero de cloruro de vinilo sin reaccionar que quedaba en el autoclave se purgó, y el contenido del autoclave se extrajo y se deshidrató a sequedad. De este modo, se obtuvieron partículas de polímero de cloruro de vinilo. El rendimiento de polimerización del polímero de cloruro de vinilo era del 85%, y el grado de polimerización promedio del mismo era de 1050. La distribución del tamaño de partícula de las partículas obtenidas de este modo y la cantidad de costra depositada sobre el recipiente de polimerización se evaluaron. Los resultados de la evaluación se muestran en la Tabla 2 a continuación.

(Ejemplos 2 a 11 y Ejemplos comparativos 1 a 7)

20 Se obtuvieron partículas de polímero de cloruro de vinilo de la misma manera que en el Ejemplo 1 excepto que se usaron PVA2 a PVA18 como PVA en lugar de PVA1. Las distribuciones del tamaño de partícula de las partículas obtenidas de este modo y las cantidades de costra depositada sobre los recipientes de polimerización se evaluaron. Los resultados de la evaluación se muestran en la Tabla 2 a continuación.

(Ejemplo 12)

25 Se obtuvieron partículas de polímero de cloruro de vinilo de la misma manera que en el Ejemplo 1 excepto que la cantidad de PVA1 usada se cambió a 0,015 g (la proporción en peso de PVA1 con respecto al monómero de cloruro de vinilo era de 0,0005). La distribución del tamaño de partícula de las partículas obtenidas de este modo y la cantidad de costra depositada sobre el recipiente de polimerización se evaluaron. Los resultados de la evaluación se muestran en la Tabla 2 a continuación.

(Ejemplo 13)

30 Se obtuvieron partículas de polímero de cloruro de vinilo de la misma manera que en el Ejemplo 1 excepto que la cantidad de PVA1 usada se cambió a 0,012 g (la proporción en peso de PVA1 con respecto al monómero de cloruro de vinilo era de 0,0004). La distribución del tamaño de partícula de las partículas obtenidas de este modo y la cantidad de costra depositada sobre el recipiente de polimerización se evaluaron. Los resultados de la evaluación se muestran en la Tabla 2 a continuación.

35

Tabla 2

Nº de ejemplo de producción	Nº de PVA	60 mesh on (% en peso)	60 mesh pass 100 mesh on (% en peso)	100 mesh pass 150 mesh on (% en peso)	150 mesh pass 200 mesh on (% en peso)	200 mesh pass (% en peso)	Deposición de costra
Ejemplo 1	PVA1	0,3	16,9	49,9	27,5	5,4	A
Ejemplo 2	PVA2	0,2	22,4	52,2	21,2	4,0	B
Ejemplo 3	PVA4	0,7	17,0	50,0	27,0	5,3	A
Ejemplo 4	PVA6	0,6	23,0	54,0	19,0	3,4	B
Ejemplo 5	PVA9	0,8	24,9	57,5	15,0	1,8	B
Ejemplo 6	PVA7	1,4	27,7	57,0	13,0	0,9	B
Ejemplo 7	PVA10	1,1	26,2	55,3	15,0	2,4	B
Ejemplo 8	PVA12	0,1	6,5	55,5	19,6	8,3	A
Ejemplo 9	PVA15	0,5	19,0	52,4	25,9	2,2	A
Ejemplo 10	PVA13	1,2	25,6	55,6	17,5	0,1	C

Ejemplo 11	PAV16	1,7	26,5	57,2	14,5	0,1	C
Ejemplo 12	PVA1	0,2	24,2	49,2	21,2	5,2	A
Ejemplo 13	PVA1	1,4	27,3	52,1	15,0	4,2	A
Ejemplo comparativo 1	PVA3	5,2	58,6	36,0	0,2	0,0	D
Ejemplo comparativo 2	PVA5	12,1	54,4	33,3	0,2	0,0	D
Ejemplo comparativo 3	PVA8	3,8	33,5	53,1	9,5	0,1	D
Ejemplo comparativo 4	PVA11	7,8	39,8	49,2	4,0	0,0	D
Ejemplo comparativo 5	PVA14	7,8	33,5	54,7	4,0	0,0	D
Ejemplo comparativo 6	PVA17	60,2	24,5	14,2	1,0	0,1	D
Ejemplo comparativo 7	PVA18	24,2	61,1	12,3	1,6	0,8	D

5 Como es evidente a partir de las Tablas 1 y 2, en cada uno de los Ejemplos 1 a 13 que usan, como estabilizante de dispersión, un PVA modificado con CO que tiene una cantidad de modificación con CO, un grado de polimerización promedio en viscosidad y un grado de saponificación, respectivamente, en los intervalos de valores mencionados anteriormente, podía producirse un polímero de cloruro de vinilo que casi no contenía partículas gruesas y que tenía una distribución del tamaño de partícula muy estrecha, y la cantidad de costra depositada sobre el recipiente de polimerización también podía reducirse, en comparación con los siguientes Ejemplos comparativos: Ejemplos comparativos 1 a 5 que usan cada uno, como estabilizante de dispersión, un PVA modificado con CO en el que uno seleccionado entre la cantidad de modificación con CO, el grado de polimerización promedio en viscosidad y el grado de saponificación está fuera del intervalo de valores mencionado anteriormente; el Ejemplo comparativo 6 que usa un PVA no modificado como estabilizante de dispersión; y el Ejemplo comparativo 7 que usa, como estabilizante de dispersión, un PVA que contiene un grupo carbonilo convencional, que tiene estructuras de enona solamente en los extremos de su cadena principal. Particularmente en cada uno de los Ejemplos 1 a 9, 12 y 13 que usan, como estabilizante de dispersión, un PVA modificado con CO que cumple la fórmula (I), la cantidad de costra depositada sobre el recipiente de polimerización podía reducirse significativamente.

15 Además, como se muestra en los Ejemplos 12 y 13, se descubrió que, incluso cuando se usaba una cantidad extremadamente pequeña del estabilizante de dispersión de la presente invención para la polimerización en suspensión de cloruro de vinilo, podía producirse un polímero de cloruro de vinilo que casi no contiene partículas gruesas y que tiene una distribución del tamaño de partícula muy estrecha y, en este caso, casi no se observó deposición de costra sobre el recipiente de polimerización.

20 **Aplicabilidad industrial**

25 Cuando el estabilizante de dispersión de la presente invención se usa para la polimerización en suspensión de un compuesto vinílico, puede producirse un polímero de compuesto vinílico que contiene menos partículas gruesas formadas y que tiene una distribución del tamaño de partículas más estrecha que nunca antes, y la cantidad de costra depositada sobre el recipiente de polimerización puede reducirse significativamente. Además, incluso aunque se añada una cantidad extremadamente pequeña del estabilizante de dispersión de la presente invención, los efectos ventajosos mencionados anteriormente pueden conseguirse. Por lo tanto, su valor industrial es extremadamente alto.

REIVINDICACIONES

1. Un estabilizante de dispersión para la polimerización en suspensión de un compuesto vinílico, estando el estabilizante de dispersión compuesto por un copolímero de monóxido de carbono-alcohol vinílico que contiene una unidad constitucional derivada de monóxido de carbono (una unidad de CO) y una unidad de alcohol vinílico,

5 en el que el copolímero tiene un contenido de la unidad de CO del 0,01 al 8% en moles, un grado de polimerización promedio en viscosidad de 200 a 3500 y un grado de saponificación del 60 al 90% en moles.

2. El estabilizante de dispersión para la polimerización en suspensión de un compuesto vinílico de acuerdo con la reivindicación 1, en el que en el copolímero, el grado de polimerización promedio en viscosidad $P\eta$ y el contenido de la unidad de CO Y en % en moles cumplen una relación representada mediante la siguiente fórmula (I):

10
$$2 \leq 0,01 \times P\eta \times Y \leq 50 \quad \dots(I)$$

3. El estabilizante de dispersión para la polimerización en suspensión de un compuesto vinílico de acuerdo con la reivindicación 1, en el que el copolímero tiene en su cadena principal una estructura de enona en una posición diferente de los extremos de la cadena principal.

15 4. Un método de producción de un polímero de compuesto vinílico, comprendiendo el método realizar la polimerización en suspensión de un compuesto vinílico usando un estabilizante de dispersión,

en el que el estabilizante de dispersión es un copolímero de monóxido de carbono-alcohol vinílico que contiene una unidad constitucional derivada de monóxido de carbono (una unidad de CO) y una unidad de alcohol vinílico, y que tiene un contenido de la unidad de CO del 0,01 al 8% en moles, un grado de polimerización promedio en viscosidad de 200 a 3500 y un grado de saponificación del 60 al 90% en moles.

20