

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 380 601**

51 Int. Cl.:
C08L 29/04 (2006.01)
C08F 2/20 (2006.01)
C08F 8/14 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 96 Número de solicitud europea: **08740004 .0**
96 Fecha de presentación: **07.04.2008**
97 Número de publicación de la solicitud: **2154161**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **17.02.2010**

54 Título: **Estabilizante de dispersión para polimerización en suspensión**

30 Prioridad:
16.04.2007 JP 2007106805
16.04.2007 JP 2007106806

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
16.05.2012

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
16.05.2012

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

72 Inventor/es:
KATO, Masaki y
NAKAMAE, Masato

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

ES 2 380 601 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 polimerización en suspensión.

CAMPO TÉCNICO

5 La presente invención se refiere a un estabilizante de dispersión para polimerización en suspensión. Más particularmente, la presente invención se refiere a un estabilizante de dispersión para polimerización en suspensión de un compuesto vinílico.

TÉCNICA ANTECEDENTE

10 Convencionalmente, se sabe que se usan polímeros de alcohol polivinílico parcialmente saponificado como estabilizante de dispersión en polimerización en suspensión de compuestos vinílicos, representados por cloruro de vinilo.

15 Los estabilizantes de dispersión para polimerización en suspensión de compuestos vinílicos se requieren para cumplir idealmente todo el rendimiento requerido siguiente [1] a [4], incluso aunque se usen en pequeñas cantidades. El rendimiento necesario deseado es que: con respecto a las partículas de polímero vinílico a obtener, [1] la absortividad de plastificante es alta, de modo que el procesamiento es fácil, [2] la retirada de los componentes monoméricos residuales tales como un compuesto vinílico es fácil, [3] el número de partículas gruesas es pequeño, [4] su tamaño de partícula es lo más uniforme posible, de modo que puede evitarse la formación de "ojos de pescado" (*fish eyes*) y similares.

20 En respuesta a estos requisitos, por ejemplo, se propone un método en el que alcohol polivinílico que tiene un bajo grado de polimerización y un bajo grado de saponificación se usa como auxiliar de dispersión en combinación con el estabilizante de dispersión para polimerización en suspensión de compuestos vinílicos.

25 El documento JP 4(1992)-154810 A describe el uso de una dispersión acuosa en la que el dispersoide es un polímero de éster vinílico que incluye un grupo amino, un grupo amonio, un grupo carboxilo o un grupo ácido sulfónico en su cadena lateral, y que tiene un grado de saponificación del 70% molar o menos.

30 El documento JP 10(1998)-259213 A describe el uso de una solución acuosa de una resina de éster vinílico parcialmente saponificado que incluye un grupo oxialquileo, un grupo carboxilo, un grupo ácido sulfónico, un grupo amino o un grupo amonio, y que tiene un grado de saponificación del 70% molar o menos.

35 El documento JP 53(1978)-6392 A describe un proceso de polimerizar en suspensión cloruro de vinilo usando un emulsionante no iónico y acetato de polivinilo parcialmente saponificado que tiene un grado de saponificación del 40 al 55% molar y una viscosidad en solución del 4% en un disolvente mixto de isopropanol y agua (isopropanol:agua = 1:1) de 5 a 15 mPa s (que es equivalente a un grado de polimerización promedio de 74 a 80).

40 El documento JP 56(1981)-167745 A describe una dispersión acuosa en la que el estabilizante de dispersión es alcohol polivinílico que tiene un grado de saponificación del 65% molar o más y un grado de polimerización promedio de 100 a 3000, y el dispersoide es éster polivinílico que tiene un grado de saponificación del 20 al 65% molar y un grado de polimerización promedio de 1000 o menos. De acuerdo con la descripción, la dispersión acuosa puede usarse como un auxiliar de estabilización de dispersión para polimerización en suspensión de cloruro de vinilo.

45 El documento WO 91/15518 A describe una dispersión acuosa en la que un polímero de éster polivinílico modificado con un ión terminal que tiene un grado de saponificación del 60% molar o menos y un grado de polimerización promedio del 50 a 3000 se usa como auxiliar de dispersión, y el uso de la dispersión acuosa como estabilizante de dispersión para polimerización en suspensión de monómeros vinílicos, tales como cloruro de vinilo.

50 El documento JP 52(1977)-110797 A describe un auxiliar de dispersión para polimerización en suspensión de cloruro de vinilo compuesto por alcohol polivinílico parcialmente saponificado con una estructura de bloque, que tiene un grado de saponificación del 30 al 65% molar y un grado de polimerización de 60 a 6000.

El documento JP 5(1993)-345805 A describe un auxiliar de dispersión para polimerización en suspensión de un compuesto vinílico compuesto por una dispersión acuosa, en la que el dispersoide es un polímero de éster polivinílico que tiene un grado de saponificación del 60% molar o menos, un

grado de polimerización promedio de 4000 o más, y un tamaño de partícula promedio de 100 μm o menos.

- 5 El documento JP 7(1995)-62006 A describe un proceso para producir un polímero de cloruro de vinilo en el que alcohol polivinílico parcialmente saponificado que tiene un grado de saponificación del 70 al 85% molar y un grado de polimerización promedio de 1500 a 3000 se usa como estabilizante de dispersión, mientras que alcohol polivinílico parcialmente saponificado que tiene un grado de saponificación del 20 al 55% molar y un grado de polimerización promedio de 100 a 600 se usa como auxiliar de dispersión, y la reacción se inicia después de disolver parte o todo el auxiliar de dispersión en un monómero de cloruro de vinilo.
- 10 El documento JP 9(1997)-77807 A describe un auxiliar de dispersión para polimerización en suspensión de un compuesto vinílico compuesto por un polímero de éster vinílico que incluye un grupo hidroxialquilo en su cadena lateral, y que tiene un grado de saponificación de menos del 65% molar.
- 15 El documento JP 10(1998)-168128 A describe un polímero de alcohol polivinílico que es útil, por ejemplo, como auxiliar de dispersión para polimerización en suspensión de un compuesto vinílico, que incluye un grupo iónico en uno de sus extremos, y que tiene un grado de saponificación del 10 al 85% molar y un grado de polimerización de 50 a 3000.
- 20 El documento JP 9(1997)-100301 A describe un auxiliar de dispersión para polimerización en suspensión de un compuesto vinílico compuesto por una solución acuosa que contiene del 10 al 50% en peso de una resina de éster vinílico con un contenido del 0,5 al 10% molar de un grupo oxialquileo y un grado de saponificación del 70% molar o menos.
- 25 El documento JP 10(1998)-152508 A describe un auxiliar de dispersión para polimerización en suspensión de un compuesto vinílico compuesto por un polímero de éster vinílico que contiene el 10% molar o menos de un grupo iónico en su cadena lateral o en su extremo, y que tiene un pH de 4,0 a 7,0 en un estado de una dispersión acuosa y un grado de saponificación del 60% molar o menos.
- 30 El documento JP 9(1997)-183805 A describe un auxiliar de dispersión para polimerización en suspensión de un compuesto vinílico compuesto por un polímero de éster polivinílico que incluye del 0,01 al 0,3% molar de un grupo ácido sulfónico y del 0,05 al 1,0% molar de un grupo carboxilo en su cadena lateral o en su extremo con la proporción molar de los dos estando en el intervalo de 0,1 a 0,5, y que tiene un grado de saponificación del 60% molar o menos.
- 35 El documento JP 8(1996)-109206 A describe un estabilizante de dispersión para polimerización en suspensión de un compuesto vinílico compuesto por un polímero de alcohol polivinílico (A) que incluye un grupo mercapto en su extremo y que tiene un grado de saponificación del 60% molar o más, y un polímero de éster polivinílico (B) que tiene un grado de saponificación de menos del 60% molar, con la proporción en peso del componente (A) con respecto al componente (B) expresada como (A)/(B) estando en el intervalo de 40/60 a 95/5.
- 40 El documento JP 8(1996)-259609 A describe un estabilizante de dispersión para polimerización en suspensión de un compuesto vinílico compuesto mezclando alcohol polivinílico modificado (A) que incluye del 0,01 al 10% molar de uno seleccionado entre un grupo ácido sulfónico, un grupo amino, un grupo amonio, un grupo carboxilo y un grupo catiónico, y que tiene un contenido de unidades de etileno del 1 al 24% molar y un grado de saponificación de más del 80% molar, y un polímero de alcohol polivinílico (B) que tiene un grado de saponificación del 60 al 95% molar y un grado de polimerización de 600 o más, con una proporción de mezclado de componente (A)/componente (B) que está en el intervalo de 1/9 a 8/2 en proporción en peso.
- 45 El documento JP 2002-37807 A describe un estabilizante de dispersión para polimerización en suspensión de un compuesto vinílico compuesto por un polímero de alcohol polivinílico (A) que tiene un grado de saponificación del 60% molar o más y un grado de polimerización del 600 o más, y un polímero de alcohol polivinílico modificado (B) que tiene un contenido de unidades de etileno del 0,5 al 20% molar, un grado de saponificación del 20 al 60% molar y un grado de polimerización de 100 a 600.
- 50 Sin embargo, incluso en el caso del uso de auxiliares de estabilización de dispersión para polimerización en suspensión descritos en estos documentos de patente, el rendimiento requerido [1] a [4] no se ha cumplido de forma suficientemente exhaustiva.

DESCRIPCIÓN DE LA INVENCION

Es un objeto de la presente invención proporcionar un estabilizante de dispersión para polimerización en suspensión que cumple todo el rendimiento requerido [1] a [4] y que tiene excelente estabilidad de polimerización, en polimerización en suspensión de compuestos vinílicos, tales como cloruro de vinilo.

5 Como resultado de estudios concienzudos, los inventores descubrieron que un estabilizante de dispersión para polimerización en suspensión que contiene un polímero de alcohol polivinílico (A) que tiene un grado de saponificación del 60% molar o más y un grado de polimerización de 200 o más, y un polímero de alcohol polivinílico (C) obtenido esterificando un polímero de alcohol polivinílico (B) que
10 tiene un grado de saponificación de menos del 60% molar con un compuesto de ácido carboxílico puede resolver el problema descrito anteriormente, de modo que se consiguió la presente invención.

15 Cuando se usa en la polimerización en suspensión de un compuesto vinílico, incluso en una pequeña cantidad, el estabilizante de dispersión para polimerización en suspensión de acuerdo con la presente invención permite que se consigan excelentes efectos, de modo que las partículas de polímero vinílico que se obtendrán tengan una alta absortividad de plastificante, permitiendo de este modo el fácil procesamiento, que los componentes monoméricos residuales tales como un compuesto vinílico puedan retirarse fácilmente y, dado que el número de partículas gruesas que se formarán es pequeño debido a la elevada estabilidad en polimerización, pueden obtenerse partículas con tamaño de partícula uniforme, así como puede evitarse la formación de "ojos de pescado" o similares.

MEJOR MODO DE REALIZAR LA INVENCION

20 Un polímero de alcohol polivinílico (A) que se usará en la presente invención (en lo sucesivo en este documento, un polímero de alcohol polivinílico puede abreviarse como un polímero de PVA) tiene un grado de saponificación de al menos el 60% molar, preferentemente del 65 al 95% molar, más preferentemente del 70 al 90% molar. Si el grado de saponificación es menor del 60% molar, la solubilidad en agua del polímero de PVA disminuye, de modo que su manejabilidad se vuelve mala.
25 Además, el grado de polimerización del polímero de PVA (A) es de al menos 200, preferentemente de al menos 500, más preferentemente de 550 a 8000, más preferentemente de 600 a 3500. Si el grado de polimerización del polímero de PVA es menor de 500, la estabilidad en polimerización, en polimerización en suspensión de un compuesto vinílico disminuye. El polímero de PVA (A) puede usarse de forma independiente, o dos o más tipos que tienen una diferente propiedad pueden usarse
30 en combinación. El grado de polimerización y el grado de saponificación del polímero de PVA pueden determinarse, por ejemplo, de acuerdo con la norma JIS K6726.

35 Un polímero de PVA (C) que se usará en la presente invención tiene una estructura obtenida esterificando un polímero de PVA (B) que tiene un grado de saponificación de menos del 60% molar con un compuesto de ácido carboxílico. Convencionalmente, alcohol polivinílico que tiene un bajo grado de saponificación se ha estado usando como auxiliar de dispersión para polimerización en suspensión. Sin embargo, en la presente invención, un polímero de PVA que tiene un bajo grado de saponificación se esterifica con un compuesto de ácido carboxílico y, de este modo, una nueva unidad de éster vinílico se introduce en el polímero de PVA como una unidad monomérica. Por lo tanto, la nueva unidad de éster vinílico permite que el rendimiento del polímero de PVA mejore, y permite que
40 la estabilidad de los monómeros de cloruro de vinilo en un estado dispersado mejore, en comparación con el caso del uso de alcohol polivinílico convencional que tiene un bajo grado de saponificación. Particularmente, es posible introducir un doble enlace insaturado y un grupo funcional tal como un grupo carboxilo en esta nueva unidad de éster vinílico, permitiendo de este modo que se obtenga un efecto ventajoso de que la estabilidad de monómeros de cloruro de vinilo en un estado dispersado
45 mejora.

El compuesto de ácido carboxílico que se usará no está particularmente limitado, siempre que los efectos de la presente invención no resulten alterados. Sin embargo, el compuesto de ácido carboxílico debe seleccionarse de modo que se introduzca una unidad de éster vinílico que es diferente de la unidad de éster vinílico incluida en el polímero de PVA saponificado parcial (B) como
50 unidad monomérica. Por ejemplo, si la unidad de éster vinílico incluida en el polímero de PVA (B) es una unidad de acetato de vinilo, un compuesto de ácido carboxílico diferente de ácido acético, particularmente, que tiene tres átomos de carbono debe seleccionarse como el compuesto de ácido carboxílico.

55 Los compuestos de ácido carboxílico pueden clasificarse de manera aproximada en un ácido carboxílico que tiene un doble enlace insaturado, un ácido carboxílico alifático que no contienen ningún enlace insaturado olefinicamente en la molécula, y un ácido carboxílico aromático que no contiene ningún enlace insaturado olefinicamente en la molécula.

Los ejemplos del ácido carboxílico que tiene un doble enlace insaturado incluyen: ácidos monocarboxílicos insaturados tales como ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido crotónico, ácido isocrotónico, ácido 2-pentenoico, ácido 4-pentenoico, ácido 2-heptenoico, ácido 2-octenoico, ácido cinámico, ácido miristoleico, ácido palmitoleico, ácido oleico, ácido elaidico, ácido vaccénico, ácido gadoleico, ácido erúxico, ácido nervónico, ácido linoleico, ácido linolénico, ácido eleosteárico, ácido estearidónico, ácido araquidónico, ácido eicosapentanoico, ácido clupanodónico, ácido docosahexaenoico y ácido sórbico; ácidos dicarboxílicos insaturados tales como ácido maleico, ácido fumárico, ácido itacónico, ácido citracónico y ácido mesacónico. El ácido carboxílico que tiene un doble enlace insaturado puede usarse en esterificación en forma de sales o derivados de las mismas, por ejemplo, anhídridos de ácido carboxílico insaturado tales como anhídrido maleico, anhídrido fumárico, anhídrido itacónico y anhídrido citracónico; monoésteres de ácido carboxílico insaturado tales como éster monoalquílico de ácido maleico, éster monoalquílico de ácido fumárico y éster monoalquílico de ácido itacónico; y diésteres de ácido carboxílico insaturado tales como éster dialquílico de ácido maleico, éster dialquílico de ácido fumárico y éster dialquílico de ácido itacónico.

Los ejemplos del ácido carboxílico alifático que no contiene ningún enlace insaturado olefínicamente en la molécula que se usará en la presente invención incluyen: ácidos monocarboxílicos alifáticos tales como ácido fórmico, ácido acético, ácido propiónico, ácido butírico, ácido valérico, ácido caproico, ácido caprílico, ácido cáprico, ácido láurico, ácido mirístico, ácido palmítico, ácido esteárico, ácido ciclohexanocarboxílico, ácido acetoacético, ácido glicólico, ácido láctico y ácido ascórbico; ácidos dicarboxílicos alifáticos tales como ácido oxálico, ácido malónico, ácido succínico, ácido glutárico, ácido adípico, ácido pimélico, ácido subérico, ácido azelaico, ácido sebácico, ácido tartárico y ácido málico; y ácidos tricarboxílicos alifáticos tales como ácido cítrico.

Además, los ejemplos del ácido carboxílico aromático que no contiene ningún enlace insaturado olefínicamente en la molécula incluyen: ácidos monocarboxílicos aromáticos tales como ácido fenilacético, ácido benzoico, ácido tóluico, ácido p-hidroxibenzoico y ácido salicílico; y ácidos dicarboxílicos aromáticos tales como ácido ftálico, ácido isoftálico y ácido tereftálico. Entre estos, es preferible particularmente el ácido carboxílico alifático y/o el ácido carboxílico aromático que tienen dos o más grupos carboxilo en la molécula.

Dichos ácido carboxílico alifático y ácido carboxílico aromático pueden usarse en forma de sales o derivados, tales como anhídridos y ésteres de ácido, cuando se usa realmente en esterificación.

Es preferible que un ácido carboxílico que tiene un doble enlace insaturado en la molécula se use como el compuesto de ácido carboxílico en la presente invención. En el caso del uso del ácido carboxílico que tiene un doble enlace insaturado en la molécula, el doble enlace insaturado introducido en el polímero de PVA actúa como un punto de adsorción de monómeros de cloruro de vinilo, de modo que los monómeros de cloruro de vinilo en un estado dispersado tienen una mayor estabilidad.

También es preferible que un ácido carboxílico que tiene dos o más grupos carboxilo en la molécula se use como el compuesto de ácido carboxílico en la presente invención. En el caso del uso del ácido carboxílico que tiene dos o más grupos carboxilo en la molécula, (1) si un grupo carboxilo reacciona, la solubilidad en agua aumenta debido al efecto del otro grupo carboxilo, mejorando de este modo la estabilidad de la solución acuosa durante el almacenamiento, (2) si dos grupos carboxilo reaccionan, la reticulación del polímero de PVA (B) avanza, mejorando de este modo la estabilidad del monómero de cloruro de vinilo en estado dispersado. (Sin embargo, dado que la reticulación puede avanzar de forma tan severa que el producto reticulado se vuelva insoluble en agua dependiendo de las condiciones de reacción, las condiciones de reacción deben ajustarse apropiadamente para impedir la aparición de reticulación excesiva: pueden emplearse las condiciones de reacción mencionadas a continuación, por ejemplo.)

El compuesto de ácido carboxílico puede usarse de forma independiente, o dos o más tipos pueden usarse en combinación. En vista del rendimiento del auxiliar de estabilización de dispersión para polimerización en suspensión, son compuestos de ácido carboxílico particularmente preferibles ácido fumárico, ácido itacónico, ácido maleico, ácido citracónico, ácido mesacónico, ácido crotónico, ácido adípico y ácido láurico, y los más preferibles son ácido fumárico, ácido itacónico y ácido maleico.

En la presente invención, el polímero de PVA (B) tiene un grado de saponificación de menos del 60% molar, preferentemente menos del 55% molar, y de forma particularmente preferente el 50% molar o menos. Aunque el límite inferior del grado de saponificación no está particularmente limitado, con vistas a producir los polímeros de PVA parcialmente saponificados, el grado de saponificación es preferentemente al menos el 10% molar, y más preferentemente al menos el 20% molar.

Además, el grado de polimerización del polímero de PVA (B) no está particularmente limitado pero es preferentemente de 650 o menos, más preferentemente de 600 o menos, y de forma particularmente

preferente de 550 o menos. Si el grado de polimerización supera 650, la retirada de componentes monoméricos de las partículas de polímero vinílico que se obtendrán mediante polimerización en suspensión de un compuesto vinílico se vuelve difícil, o la absortividad de plastificante disminuye, de forma no deseable. Aunque el límite inferior del grado de polimerización no está particularmente limitado, con vistas a producir los polímeros de PVA parcialmente saponificados, el grado de polimerización es, preferentemente, de al menos 50, y más preferentemente de al menos 80.

En la presente invención, el polímero de PVA (B) puede usarse de forma independiente, o dos o más tipos que tienen, cada uno, una propiedad diferente pueden mezclarse para usarlos.

En la presente invención, el polímero de PVA (A) y el polímero de PVA (B) pueden producirse cada uno polimerizando monómeros de éster vinílico empleando un método conocido convencionalmente tal como un método de polimerización en masa, un método de polimerización en solución, un método de polimerización en suspensión, un método de polimerización en emulsión, y un método de polimerización en dispersión, seguido por saponificación de los polímeros de éster vinílico resultantes. Desde el punto de vista industrial, son métodos de polimerización preferibles el método de polimerización en solución, el método de polimerización en emulsión, y el método de polimerización en dispersión. Para una operación de polimerización, es posible emplear cualquier método de polimerización seleccionado entre un método discontinuo, un método semidiscontinuo y un método continuo.

Los ejemplos de los monómeros de éster vinílico que pueden usarse para polimerización incluyen acetato de vinilo, formiato de vinilo, propionato de vinilo, caprilato de vinilo y versatato de vinilo. Entre estos, el acetato de vinilo es preferible desde el punto de vista industrial.

En la polimerización de los monómeros de éster vinílico, los monómeros de éster vinílico pueden copolimerizarse con otros monómeros sin alterar los efectos de la presente invención. Los ejemplos de los monómeros que pueden usarse incluyen: alfa-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 y 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 acrilamidopropanosulfónico y sus sales, acrilamidopropildimetilamina y sales ácidas de la misma o sales cuaternarias de la misma, y N-metilolacrilamida y sus derivados; metacrilamida, derivados de metacrilamida tales como N-metilmetacrilamida, N-etilmetacrilamida, ácido metacrilamidopropanosulfónico y sus sales, metacrilamidopropildimetilamina y sales ácidas de la misma o sales cuaternarias de la misma y N-metilolmetacrilamida y sus derivados; éteres vinílicos tales como éter metilvinílico, éter etilvinílico, éter n-propilvinílico, éter i-propilvinílico, éter n-butilvinílico, éter i-butilvinílico, éter t-butilvinílico, éter dodecilvinílico y éter estearilvinílico; nitrilos tales como acrilonitrilo y metacrilonitrilo; vinilos halogenados tales como cloruro de vinilo y fluoruro de vinilo; vinilidenos halogenados tales como cloruro de vinilideno y fluoruro de vinilideno; compuestos alílicos tales como acetato de alilo y cloruro de alilo; ácidos dicarboxílicos insaturados tales como ácido maleico, ácido itacónico y ácido fumárico, y sus sales o sus ésteres; compuestos de vinilsililo tales como viniltrimetoxisilano; monómeros que contienen un grupo oxalquileno tales como (met)acrilato de polioxietileno, (met)acrilato de polioxipropileno, amida del ácido polioxietileno(met)acrílico, amida del ácido polioxipropileno(met)acrílico, éster polioxietileno(1-(met)acrilamida-1,1-dimetilpropílico), éter polioxietileno(met)alílico, éter polioxipropileno(met)alílico, éter polioxietilenvinílico y éter polioxipropilenvinílico; y acetato de isopropenilo.

Además, en la polimerización de monómeros de éster vinílico, un agente de transferencia de cadena puede estar presente conjuntamente para los fines de, por ejemplo, ajustar el grado de polimerización del polímero de éster vinílico que se obtendrá. Los ejemplos del agente de transferencia de cadena incluyen: aldehídos tales como acetaldehído, propionaldehído, butiraldehído y benzaldehído; cetonas tales como acetona, metiletilcetona, hexanona, y ciclohexanona; mercaptanos tales como 2-hidroxi-etanol y dodecil mercaptano; e hidrocarburos halogenados tales como tricloroetileno y percloroetileno. Particularmente, los aldehídos y cetonas se usan adecuadamente. La cantidad del agente de transferencia de cadena que se añadirá se determina de acuerdo con la constante de transferencia de cadena del agente de transferencia de cadena que se añadirá y el grado de polimerización diana del polímero de éster vinílico. Generalmente, la cantidad es deseablemente del 0,1 al 10% en peso con respecto a los monómeros de éster vinílico.

En la presente invención, un polímero de PVA con un gran contenido de enlaces 1,2-glicol que pueden obtenerse mediante saponificación de un polímero de éster vinílico obtenido polimerizando

monómeros de éster vinílico en condiciones de temperatura más elevada de lo habitual también puede usarse. En este caso, el contenido de enlaces 1,2-glicol es preferentemente de al menos el 1,9% molar, más preferentemente al menos el 2,0% molar, y aún más preferentemente al menos el 2,1% molar.

- 5 Una reacción de alcoholólisis o hidrólisis que se realiza usando un catalizador básico conocido convencionalmente, tal como hidróxido sódico, hidróxido potásico o metóxido sódico, o un catalizador ácido conocido convencionalmente, tal como ácido p-toluenosulfónico puede usarse para la reacción de saponificación de un polímero de éster vinílico. Los ejemplos del disolvente que se usará para la reacción de saponificación incluyen: alcoholes tales como metanol y etanol; ésteres tales como acetato de metilo y acetato de etilo; cetonas tales como acetona y metiletil cetona; e hidrocarburos aromáticos tales como benceno y tolueno. Estos pueden usarse de forma independiente, o dos o más de ellos pueden usarse en combinación. Particularmente, es fácil y preferible usar metanol o una solución mixta de metanol y acetato de metilo como disolvente y realizar la reacción de saponificación en presencia de hidróxido sódico que sirve como catalizador básico.
- 10
- 15 El polímero de PVA (A) y el polímero de PVA (B) que se usarán en la presente invención pueden tener, cada uno, un grupo funcional iónico en su extremo. Los ejemplos del grupo funcional iónico incluyen un grupo carboxilo y un grupo ácido sulfónico. Particularmente, el grupo carboxilo es preferible. Estos grupos iónicos también incluyen sales de los mismos, y una sal de metal alcalino es preferible, considerando que el polímero de PVA (A) y el polímero de PVA (B) son, preferentemente, dispersables en agua. Un método para introducir el grupo funcional iónico en la parte terminal del polímero de PVA puede ser, por ejemplo, un método en el que monómeros de éster vinílico tales como acetato de vinilo se polimerizan en presencia de un compuesto de tiol tal como ácido tiolacético, ácido mercaptopropiónico y sal sódica de ácido 3-mercapto-1-propanosulfónico, y el polímero obtenido de este modo está saponificado.
- 20
- 25 En la presente invención, no hay ninguna limitación particular con respecto al método para esterificar el polímero de PVA (B) con un compuesto de ácido carboxílico. Los ejemplos del método incluyen: (i) un método en el que se permite que el polímero de PVA (B) reaccione con un compuesto de ácido carboxílico en un disolvente anhidro en un estado suspendido; (ii) un método en el que un compuesto de ácido carboxílico que está en forma de polvo o que ha sido disuelto o dispersado en agua, acetato de metilo o alcohol, tal como metanol, etanol o propanol se mezcla con el polímero de PVA (B) en forma de suspensión o forma de polvo, que a continuación se trata con calor en una atmósfera de nitrógeno o de aire que se hará reaccionar; (iii) un método en el que un polímero de PVA (B) obtenido añadiendo un compuesto de ácido carboxílico a acetato de polivinilo en forma de pasta y saponificando, se trata con calor; y (iv) un método en el que un polímero de PVA (B) y un compuesto de ácido carboxílico se mezclan en seco con, por ejemplo, un mezclador Brabender de cinta, un mezclador de tipo V, o un mezclador Henschel, que a continuación se funde y se amasa usando, por ejemplo, un mezclador Banbury, un rodillo mezclador, una extrusora de tornillo único o doble o una amasadora. Entre estos, son métodos preferibles el método (ii) en el que el polímero de PVA (B) y un compuesto de ácido carboxílico se mezclan, lo que a continuación se trata con calor en una atmósfera de nitrógeno para que reaccionen y el método (iv) en el que el polímero de PVA (B) y un compuesto de ácido carboxílico se funden y se amasan. Además, en la esterificación, el compuesto de ácido carboxílico puede hacerse reaccionar en forma de sales, o derivados tales como ésteres y anhídridos de ácido.
- 30
- 35
- 40 En el método mencionado anteriormente (ii), las condiciones para tratar con calor la mezcla del polímero de PVA (B) y un compuesto de ácido carboxílico no están particularmente limitadas. Sin embargo, la temperatura de tratamiento con calor es, preferentemente, de 60 a 190°C, más preferentemente de 65 a 185°C, y aún más preferentemente de 70 a 180°C. Además, el tiempo de tratamiento con calor es preferentemente de 0,5 a 20 horas, más preferentemente de 1 a 18 horas, y aún más preferentemente de 1 a 16 horas.
- 45
- 50 En el método mencionado anteriormente (iv), la temperatura que se empleará para fundir y mezclar el polímero de PVA (B) y un compuesto de ácido carboxílico es, preferentemente, de 110 a 250°C, y más preferentemente de 120 a 220°C. El periodo de tiempo durante el cual el polímero de PVA (B) y un compuesto de ácido carboxílico se retienen en el interior del aparato que se usará para fundirlos y amasarlos es, preferentemente, de 1 a 15 minutos y, más preferentemente, de 2 a 10 minutos.
- 55
- 60 Cuando el polímero de PVA (B) y un compuesto de ácido carboxílico se tratan con calor, un plastificante que se usa generalmente para PVA puede mezclarse para impedir la coloración causada por la descomposición de PVA o la formación de polieno en la cadena principal de PVA, y esto también hace posible reducir la temperatura de tratamiento con calor. Los ejemplos del plastificante incluyen: alcoholes polihídricos tales como glicerol, diglicerol, polietilenglicol, polipropilenglicol y sorbitol; compuestos obtenidos mediante adición de óxido de etileno a esos alcoholes; agua;

sacáridos; poliéteres; y compuestos de amida. Puede usarse uno de estos, o dos o más de estos pueden usarse en combinación. La cantidad de estos plastificantes que se usarán es generalmente de 1 a 300 partes en peso, más preferentemente de 1 a 200 partes en peso y aún más preferentemente de 1 a 100 partes en peso, con respecto a 100 partes en peso del polímero de PVA.

5 Además, en el caso en el que el compuesto de ácido carboxílico es un ácido carboxílico que tiene un doble enlace insaturado, cuando el polímero de PVA (B) y ácido carboxílico que tiene un doble enlace insaturado se tratan con calor, también es posible tratarlos con calor con un inhibidor de la polimerización mezclado con ellos para impedir que se forme un gel mediante polimerización térmica del polímero de PVA (B) o ácido carboxílico que tiene un doble enlace insaturado durante el
10 tratamiento con calor. Los ejemplos del inhibidor de la polimerización incluyen inhibidores de la polimerización fenólicos tales como hidroquinona y éter monometílico de hidroquinona, fenotiazina, y N,N-difenil-p-fenilendiamina. La cantidad del inhibidor de la polimerización que se mezclará es, preferentemente, de 0,00001 a 10 partes en peso y, más preferentemente, de 0,0001 a 1 parte en peso, con respecto a 100 partes en peso del polímero de PVA.

15 Además, cuando el polímero de PVA (B) y un compuesto de ácido carboxílico se tratan con calor, es preferible que iones de metal alcalino estén contenidos a una proporción del 0,003 al 3% en peso con respecto a 100 partes en peso del polímero de PVA (B), dado que en este caso, por ejemplo, se puede impedir que ocurra degradación térmica, pirólisis, gelificación y coloración del polímero de PVA (B). Los ejemplos de los iones de metal alcalino incluyen iones de potasio, iones de sodio e iones de
20 magnesio. Estos están principalmente presentes como sales de ácidos grasos inferiores tales como ácido acético y ácido propiónico. En el caso en el que el polímero de PVA (B) tiene un grupo carboxilo o un grupo ácido sulfónico, estos están presentes como sales de estos grupos funcionales. El contenido de los iones de metal alcalino en el polímero de PVA puede medirse mediante un método de absorción atómica.

25 En la presente invención, para promover la esterificación del polímero de PVA (B) con un compuesto de ácido carboxílico, también es posible tratar con calor el polímero de PVA (B) y el compuesto de ácido carboxílico con una sustancia ácida o sustancia básica para servir como un catalizador que se mezcla con ello. Los ejemplos de la sustancia ácida incluyen ácido inorgánicos tales como ácido clorhídrico, ácido sulfúrico, ácido nítrico y ácido fosfórico; ácidos orgánicos tales como ácido fórmico, ácido acético, ácido oxálico y ácido p-toluenosulfónico; sales tales como p-toluenosulfonato de piridinio y cloruro de amonio; y ácidos de Lewis tales como cloruro de zinc, cloruro de aluminio, cloruro de hierro (III), cloruro de estaño (II), cloruro de estaño (IV) y un complejo de éter dietílico de trifluoruro de boro. Puede usarse uno de estos, o dos o más de estos pueden usarse en combinación. Además, los
30 ejemplos de la sustancia básica incluyen hidróxidos de metal alcalino tales como hidróxido sódico e hidróxido potásico; carbonatos de metal alcalino tales como carbonato sódico y carbonato potásico; óxidos metálicos tales como óxido de bario y óxido de plata; hidruros de metal alcalino tales como hidruro de sodio e hidruro de potasio; alcóxidos de metal alcalino tales como metóxido y etóxido sódico; y amidas de metal alcalino tales como amida sódica y amida potásica. Puede usarse uno de estos, o dos o más de estos pueden usarse en combinación. Generalmente, la cantidad de dicha
35 sustancia ácida y sustancia básica que se mezclará es, preferentemente, de 0,0001 a 5 partes en peso con respecto a 100 partes en peso del polímero de PVA.

Mediante la esterificación del polímero de PVA (B) con el compuesto de ácido carboxílico, se obtiene un polímero de PVA (C). La cantidad de modificación con el compuesto de ácido carboxílico puede medirse mediante, por ejemplo, un método en el que un ácido carboxílico sin reaccionar se mide
45 mediante cromatografía de líquidos. En el caso del uso del ácido carboxílico que tiene un doble enlace insaturado, éste puede medirse también mediante un método en el que el polímero de PVA (C) se disuelve en un disolvente DMSO-d₆, que se mide mediante ¹H-RMN y, de este modo, se analiza la señal obtenida del doble enlace.

50 La cantidad de unidades monoméricas esterificadas con el compuesto de ácido carboxílico en el polímero de PVA (C) (la cantidad de modificación del ácido carboxílico del polímero de PVA esterificado (C)) es, preferentemente, del 0,01 al 20% molar, más preferentemente del 0,01 al 18% molar, aún más preferentemente del 0,02 al 15% molar y de forma particularmente preferente del 0,05 al 10% molar en todas las unidades monoméricas del polímero de PVA (C).

55 En la presente invención, en el caso en el que el polímero de PVA (C) es un polímero de PVA obtenido esterificando el polímero de PVA (B) con un compuesto de ácido carboxílico que tiene dos o más grupos carboxilo, el grupo carboxilo que no está implicado en el enlace éster se hace reaccionar adecuadamente con uno cualquiera de hidróxidos de metales monovalentes a trivalentes, sales, alcóxido, amoniaco, sal de amonio, sal de amina y sales de amina, para mejorar su solubilidad en agua.

En el estabilizante de dispersión para polimerización en suspensión de acuerdo con la presente invención, la proporción de uso del polímero de PVA (A) con respecto al polímero de PVA (C) está, preferentemente, en el intervalo de 99/1 a 5/95, más preferentemente de 95/5 a 10/90, aún más preferentemente de 95/5 a 15/85, expresada como la proporción en peso de (A)/(C). Si la proporción en peso de (A)/(C) supera 99/1, puede haber un caso en el que la absortividad de plastificante del polímero vinílico que se obtendrá mediante polimerización en suspensión de un compuesto vinílico disminuye, o la distribución del tamaño de partícula tiende a ser más amplia. Mientras tanto, si ésta es menor de 5/95, la estabilidad en polimerización, en polimerización en suspensión de un compuesto vinílico puede disminuir.

Aditivos tales como un conservante, un fungicida, un agente antibloqueo y un antiespumante que se usan habitualmente en polimerización en suspensión pueden añadirse al estabilizante de dispersión para polimerización en suspensión de la presente invención, según se requiera.

El estabilizante de dispersión para polimerización en suspensión de la presente invención puede usarse añadiéndolo al sistema de polimerización, dado que está en forma de polvo. Como alternativa, el polímero de PVA (A) y el polímero de PVA (C) pueden usarse como una solución o dispersión disolviéndolos o dispersándolos en un disolvente tal como agua o metanol.

En la presente invención, la cantidad de un estabilizante de dispersión para polimerización en suspensión que se usará no está particularmente limitada, pero la cantidad total del polímero de PVA (A) y el polímero de PVA (C) es, preferentemente, de 0,01 a 5 partes en peso, más preferentemente de 0,02 a 2 partes en peso, aún más preferentemente de 0,02 a 1 parte en peso, con respecto a 100 partes en peso de un compuesto vinílico. Si la cantidad total es menor de 0,01 partes en peso, la estabilidad en polimerización, en polimerización en suspensión de un compuesto vinílico tiende a disminuir. Si ésta supera las 5 partes en peso, el residuo líquido después de la polimerización en suspensión tiende a volverse turbia, y la demanda química de oxígeno (COD) tiende a ser mayor.

El estabilizante de dispersión para polimerización en suspensión de la presente invención se usa adecuadamente para polimerización en suspensión, particularmente, de un compuesto vinílico. Los ejemplos del compuesto vinílico incluyen: haluros de vinilo tales como cloruro de vinilo; ésteres vinílicos tales como acetato de vinilo y propionato de vinilo; ácido acrílico, ácido metacrílico, y ésteres y sales de los mismos; ácido maleico, ácido fumárico y ésteres y anhídridos de los mismos; estireno, acrilonitrilo, cloruro de vinilideno, y éter vinílico. Entre estos, de forma particularmente adecuada, se usa cloruro de vinilo independientemente o cloruro de vinilo y monómeros capaces de copolimerizar con cloruro de vinilo se usan conjuntamente en copolimerización en suspensión. Los ejemplos de los monómeros capaces de copolimerizar 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; alfa-olefinas tales como etileno y propileno; ácidos dicarboxílicos insaturados tales como anhídrido maleico y ácido itacónico; acrilonitrilo, estireno, cloruro de vinilideno y éter vinílico.

Para polimerización en suspensión de un compuesto vinílico, puede usarse un iniciador de la polimerización soluble en aceite o soluble en agua que se ha usado convencionalmente para polimerización de monómeros de cloruro de vinilo. Los ejemplos del iniciador de la polimerización soluble en aceite incluyen: compuestos de percarbonato tales como peroxidicarbonato de diisopropilo, peroxidicarbonato di-2-etilhexilo, y peroxidicarbonato de dietoxietilo; compuestos de peréster, tales como peroxineodecanoato de t-butilo, peroxipivalato de t-butilo, peroxipivalato de t-hexilo y peroxineodecanoato de alfa-cumilo; peróxidos tales como peróxido de acetilciclohexilsulfonilo, 2,4,4-trimetilpentil-2-peroxifenoxiacetato, peróxido de 3,5,5-trimetilhexanoilo, y peróxido de lauroilo; y compuestos azo tales como azobis-2,4-dimetilvaleronitrilo y azobis(4-2,4-dimetilvaleronitrilo). Los ejemplos del iniciador de la polimerización soluble en agua incluyen persulfato potásico, persulfato de amonio, peróxido de hidrógeno e hidroperóxido de cumeno. Estos iniciadores de la polimerización, solubles en aceite o solubles en agua pueden usarse de forma independiente, o dos o más de ellos pueden usarse en combinación.

En la polimerización en suspensión de un compuesto vinílico, otros diversos aditivos pueden añadirse al sistema de reacción de polimerización según se requiera. 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, un regulador del pH y un reticulante también pueden añadirse opcionalmente.

En polimerización en suspensión de un compuesto vinílico, la temperatura de polimerización no está particularmente limitada y puede ajustarse no solamente a una temperatura más baja de aproximadamente 20°C sino también a una temperatura más elevada que supera los 90°C. Además, una de realizaciones preferidas también incluye el uso de un polimerizador equipado con un

condensador de reflujo para mejorar la eficacia de retirada con calor del sistema de reacción de polimerización.

5 El estabilizante de dispersión para polimerización en suspensión de la presente invención puede usarse de forma independiente pero puede usarse en combinación con: éter de celulosa soluble en agua tales como metilcelulosa, hidroxietilcelulosa, hidroxipropilcelulosa o hidroxipropilmetilcelulosa, como polímeros solubles en agua tales como gelatina; un emulsionante soluble en aceite tal como monolaurato de sorbitán, trioleato de sorbitán, triestearato de glicerol, o un copolímero de bloque de óxido de etileno/óxido de propileno; o un emulsionante soluble en agua tal como monolaurato de polioxietilensorbitán, oleato de polioxietilenglicerol o laurato sódico, que se usan habitualmente en
10 polimerización en suspensión de un compuesto vinílico en un disolvente acuoso. La cantidad que se añadirá de los mismos no está particularmente limitada, pero es, preferentemente, de 0,01 a 1,0 parte en peso por 100 partes en peso de un compuesto vinílico.

15 En lo sucesivo en este documento, la presente invención se describe con más detalle usando ejemplos, sin embargo, la presente invención no está limitada a estos ejemplos. En los siguientes ejemplos y ejemplos comparativos, "parte(s)" y "%" indican "parte(s) en peso" y "% en peso", respectivamente, a no ser que se especifique otra cosa.

Debe observarse que los polímeros de PVA y las partículas poliméricas de cloruro de vinilo se evaluaron de la siguiente manera.

<Análisis del polímero de PVA>

20 (1) Medición del grado de polimerización

Se realizó de acuerdo con la Norma JIS K6726.

(2) Medición del grado de saponificación

Se realizó de acuerdo con la Norma JIS K6726.

(3) Medición de la cantidad de modificación del ácido carboxílico

25 Se realizó una medición mediante HPLC a 30°C, en la que 1 g del polímero de PVA se disolvió en 100 g de agua de intercambio iónico, se usó una columna ODS y se usó una solución acuosa de dihidrogenofosfato de amonio 0,1 M como fase móvil. La cantidad de modificación del ácido carboxílico se obtuvo a partir del resultado cuantitativo de un ácido carboxílico sin reaccionar.

<Evaluación de partículas poliméricas de cloruro de vinilo>

30 Con respecto a las partículas poliméricas de cloruro de vinilo, la distribución del tamaño de partícula, la absortividad de plastificante, la cantidad de los monómeros residuales, y la tasa de aparición de "ojos de pescado" se midieron de acuerdo con los siguientes métodos. La Tabla 1 indica los resultados de evaluación.

(1) Distribución del tamaño de partícula de partículas poliméricas de cloruro de vinilo

35 El contenido retenido en un tamiz estándar de JIS de malla 42 se indicaba en % en peso.

A: menos del 0,5%

B: no menos del 0,5% y menos del 1%

C: 1% o más

El contenido retenido en un tamiz estándar de JIS de malla 80 se indicaba en % en peso.

40 A: menos del 5%

B: no menos del 5% y menos del 10%

C: 10% o más

Cuanto menor es el número, menor es la cantidad de partículas gruesas y más estrecha es la distribución del tamaño de partícula, lo que indica una excelente estabilidad en polimerización.

45 (2) Cantidad de absorción de plastificante

ES 2 380 601 T3

De acuerdo con un método descrito en ASTM-D3367-75, se midió la cantidad de absorción (%) de ftalato de dioctilo a 23°C.

(3) Cantidad de monómeros de cloruro de vinilo residuales

5 El contenido de monómeros de cloruro de vinilo residuales en la resina de cloruro de vinilo se cuantificó con un cromatógrafo de gases después de que 1 g de partículas poliméricas de cloruro de vinilo se disolviera en 25 g de tetrahidrofurano.

A: menos de 5 ppm

B: no menos de 5 ppm y menos de 10 ppm

C: 10 ppm o más

10 (4) La tasa de aparición de "ojos de pescado"

15 Cinco láminas con un grosor de 0,1 mm y un tamaño de 1400 mm x 1400 mm se produjeron moliendo con rodillo 100 partes de partículas poliméricas de cloruro de vinilo, 50 partes de ftalato de dioctilo (DOP), 5 partes de sulfato de plomo tribásico y 1 parte de estearato de plomo durante 7 minutos a 150°C, y el número de "ojos de pescado" se contó. La tasa de aparición de "ojos de pescado" se expresó como el número de "ojos de pescado" por 1000 cm², y se evaluó mediante los siguientes criterios.

A: de 0 a 3 "ojos de pescado", que es un número excepcionalmente pequeño

B: de 4 a 10 "ojos de pescado", que es un número pequeño

C: 11 o más "ojos de pescado", que es un número grande

20 Ejemplo 1

<Síntesis de polímero de PVA (C) - Método de tratamiento con calor>

25 Después de que 100 partes en peso del polímero de PVA en polvo (B) que tenía un grado de polimerización de 550 y un grado de saponificación del 50% molar se añadieran a una solución obtenida disolviendo 1 parte en peso de ácido fumárico en 200 partes en peso de metanol y a continuación se dejara que hinchar, esto se secó a presión reducida a una temperatura de 40°C durante 24 horas. Posteriormente, esto se trató con calor en una atmósfera de nitrógeno a 120°C durante tres horas. De este modo, se obtuvo un polímero de PVA (C). La cantidad de modificación del ácido carboxílico fue del 0,2% molar.

<Polimerización en suspensión de cloruro de vinilo>

30 El polímero de PVA (A) que tenía un grado de polimerización de 850 y un grado de saponificación del 72% molar y el polímero de PVA (C) obtenido anteriormente se disolvieron en agua desionizada en cantidades equivalentes a 800 ppm y 400 ppm con respecto a monómeros de cloruro de vinilo, respectivamente y, de este modo, se preparó un estabilizante de dispersión. El estabilizante de dispersión obtenido de este modo se introdujo en un autoclave forrado de vidrio al que se le había aplicado un agente antiadhesión de costra, NOXOL WSW (fabricado por CIRS) para ser de 0,3 g/m² como un contenido de sólido. Posteriormente, 0,04 partes de solución al 70% de peroxidicarbonato diisopropilo en tolueno se introdujeron en el autoclave forrado de vidrio. A continuación se retiró el oxígeno mediante desaireación realizada hasta que la presión en el interior del autoclave se redujo a 0,0067 MPa. Seguidamente, se introdujeron 30 partes de cloruro de vinilo, y la temperatura del contenido en el interior del autoclave se incrementó a 63°C y, de este modo, se inició la polimerización con agitación. La presión en el interior del autoclave al comienzo de la polimerización era de 1,02 MPa. En el momento en el que habían transcurrido cinco horas después del comienzo de la polimerización y la presión en el interior del autoclave había alcanzado los 0,5 MPa, la polimerización se detuvo, y el cloruro de vinilo sin reaccionar se retiró. Seguidamente, el reactivo de polimerización se extrajo y se secó a 65°C durante 16 horas. De este modo, se obtuvieron partículas poliméricas de cloruro de vinilo.

Ejemplos 2 a 6

50 Usando un polímero de PVA (C) sintetizado de la misma manera que en el Ejemplo 1 excepto que se usaron un polímero de PVA (B) y un ácido carboxílico que tenía un doble enlace insaturado indicado en la Tabla 1 y el tratamiento con calor se realizó en las condiciones indicadas en la Tabla 1, la polimerización en suspensión de cloruro de vinilo se realizó de la misma manera que en el Ejemplo 1.

De este modo, se obtuvieron partículas poliméricas de cloruro de vinilo. La Tabla 1 indica los resultados de evaluación de las partículas poliméricas de cloruro de vinilo.

Ejemplos comparativos 1 y 2

5 Usando un polímero de PVA (C) sintetizado de la misma manera que en el Ejemplo 1 excepto que se usó el polímero de PVA en polvo (B) mientras que no se usó ningún compuesto de ácido carboxílico y el tratamiento con calor se realizó en las condiciones indicadas en la Tabla 1, la polimerización en suspensión de cloruro de vinilo se realizó de la misma manera que en el Ejemplo 1 en la cantidad usada indicada en la Tabla 1. De este modo, se obtuvieron partículas poliméricas de cloruro de vinilo. La Tabla 1 indica los resultados de evaluación. Las partículas gruesas estaban contenidas y no se obtuvieron partículas poliméricas uniformes. Además, quedaba una gran cantidad de los monómeros de cloruro de vinilo y se produjo un gran número de “ojos de pescado”.

Ejemplo comparativo 3

15 La polimerización en suspensión de cloruro de vinilo se realizó de la misma manera que en el Ejemplo 1 excepto que no se realizó ningún tratamiento con calor, aunque se usó un ácido carboxílico que tenía un doble enlace insaturado indicado en la Tabla 1. De este modo, se obtuvieron partículas poliméricas de cloruro de vinilo. La Tabla 1 indica los resultados de evaluación. Partículas gruesas estaban contenidas y no se obtuvieron partículas poliméricas uniformes. Además, quedaba una gran cantidad de los monómeros de cloruro de vinilo y se produjo un gran número de “ojos de pescado”.

Ejemplo comparativo 4

20 La polimerización en suspensión de cloruro de vinilo se realizó de la misma manera que en el Ejemplo 1 excepto que no se usó ningún polímero de PVA (A) y solamente se usó un polímero de PVA (C) en una cantidad equivalente a 400 ppm con respecto a monómeros de cloruro de vinilo. De este modo, se obtuvieron partículas poliméricas de cloruro de vinilo. La Tabla 1 indica los resultados de evaluación. La polimerización no se realizó de forma estable, dando como resultado un estado bloqueado.

25 Ejemplo comparativo 5

<Proceso para producir polímero de PVA modificado con ácido itacónico>

30 1200 g de acetato de vinilo y 1800 g de metanol se introdujeron en un reactor de 6 l que estaba equipado con un agitador, una entrada de nitrógeno, un condensador de reflujo y una entrada de aditivo, y su temperatura se incrementó a 60°C. A continuación, la atmósfera en el interior del sistema se sustituyó por nitrógeno a través de 30 minutos de burbujeo con nitrógeno. Se preparó una solución disolviendo ácido itacónico como comonómeros en metanol a una concentración del 20%, y su atmósfera se sustituyó por nitrógeno a través de burbujeo con gas de nitrógeno. La temperatura en el interior del reactor se ajustó a 60°C, y se añadieron 3,0 ml de solución de ácido itacónico-metanol al 20%. Seguidamente, se les añadieron 2,0 g de 2,2'-azobis(isobutironitrilo), de modo que la polimerización se inició. Durante la polimerización, la temperatura de polimerización se mantuvo a 35 60°C, y una solución de ácido itacónico-metanol al 20% se añadió de forma continua a una velocidad de 15 ml/hora. En el momento en el que habían transcurrido 4,5 horas y la tasa de polimerización había alcanzado el 65%, la polimerización se detuvo mediante refrigeración. Posteriormente, una solución en metanol de PVAc modificado se obtuvo retirando monómeros de acetato de vinilo sin reaccionar a presión reducida. A la solución de metanol ajustada al 40% se le añadió una solución de NaOH metanol (concentración al 10%) de modo que la proporción molar alcalina (el número de moles de NaOH/el número de moles de las unidades de éster vinílico en el PVAc modificado) es de 0,01, causando de este modo la saponificación. El grado de saponificación del PVA modificado obtenido de este modo era del 50% molar.

45 La purificación por precipitación de nuevo se repitió tres veces, en las que la solución en metanol del PVAc modificado obtenida retirando monómeros de acetato de vinilo sin reaccionar después de la polimerización se vertió gota a gota en n-hexano, dejando que el PVAc modificado precipitara, y a continuación, el PVAc modificado recogido se disolvió en acetona. Seguidamente, se secó a presión reducida a 60°C. De este modo, se obtuvo un material purificado del PVAc modificado. La cantidad de modificación del PVAc modificado medida mediante RMN de protones era del 1% molar. Después de la saponificación de la solución en metanol anterior del PVAc modificado con una proporción molar alcalina de 0,2, se realizó la extracción Soxhlet con metanol durante tres días, seguida por secado. De este modo, se obtuvo un material purificado del PVA modificado. El grado de polimerización promedio del PVA modificado era de 550, según lo medido de acuerdo con la Norma JIS K6726, que es un 55 método convencional.

Usando el polímero de PVA modificado con ácido itacónico obtenido mediante la operación anterior que tiene un grado de polimerización de 550, un grado de saponificación del 50% molar, y una cantidad de modificación del 1,0% molar, la polimerización en suspensión de cloruro de vinilo se realizó de la misma manera que en el Ejemplo 1. De este modo, se obtuvieron partículas poliméricas de cloruro de vinilo. La Tabla 1 indica los resultados de evaluación. Las partículas gruesas estaban contenidas y no se obtuvieron partículas poliméricas uniformes. Además, quedaba una gran cantidad de los monómeros de cloruro de vinilo y se produjo un gran número de "ojos de pescado".

Ejemplo comparativo 6

<Proceso para producir polímero de PVA modificado con ácido maleico>

1200 g de acetato de vinilo y 1800 g de metanol se introdujeron en un reactor de 6 l que estaba equipado con un agitador, una entrada de nitrógeno, un condensador de reflujo y una entrada de aditivo, y su temperatura se incrementó a 60°C. A continuación, la atmósfera en el interior del sistema se sustituyó por nitrógeno a través de 30 minutos de burbujeo con nitrógeno. Se preparó una solución disolviendo anhídrido maleico como comonomeros en metanol a una concentración de 50%, y su atmósfera se sustituyó por nitrógeno a través de burbujeo con gas de nitrógeno. La temperatura en el interior del reactor se ajustó a 60°C y se añadieron 1,8 m de solución de anhídrido maleico-metanol al 50%. Seguidamente, se les añadieron 2,0 g de 2,2'-azobis (isobutironitrilo), de modo que la polimerización se inició. Durante la polimerización, la temperatura de polimerización se mantuvo a 60°C, y la solución de anhídrido maleico-metanol al 50% se añadió de forma continua a una velocidad de 2,5 ml/hora. En el momento en el que habían transcurrido 4,5 horas y la tasa de polimerización había alcanzado el 65%, la polimerización se detuvo mediante refrigeración. Posteriormente, una solución en metanol de PVAc modificado se obtuvo retirando monómeros de acetato de vinilo sin reaccionar a presión reducida. A la solución de metanol ajustada al 40% se le añadió una solución de NaOH metanol (10% concentración) de modo que la proporción molar alcalina (el número de moles de NaOH/el número de moles de las unidades de éster vinílico en el PVAc modificado) es de 0,01, causando de este modo la saponificación. El grado de saponificación del PVA modificado obtenido de este modo era del 50% molar.

La purificación por precipitación de nuevo se repitió tres veces, en las que la solución en metanol del PVAc modificado obtenida retirando monómeros de acetato de vinilo sin reaccionar después de la polimerización se vertió gota a gota en n-hexano, dejando que el PVAc modificado precipitara, y a continuación, el PVAc modificado recogido se disolvió en acetona. Seguidamente, se secó a presión reducida a 60°C. De este modo, se obtuvo un material purificado del PVAc modificado. La cantidad de modificación del PVAc modificado medida mediante RMN de protones era del 0,5% molar. Después de la saponificación de la solución en metanol anterior del PVAc modificado con una proporción molar alcalina de 0,2, se realizó la extracción Soxhlet con metanol durante tres días, seguida por secado. De este modo, se obtuvo un material purificado del PVA modificado. El grado de polimerización promedio del PVA modificado era de 550, según lo medido de acuerdo con la Norma JIS K6726, que es un método convencional.

Usando el polímero de PVA modificado con ácido maleico obtenido mediante la operación anterior que tiene un grado de polimerización de 550, un grado de saponificación del 50% molar, y una cantidad de modificación del 0,5% molar, la polimerización en suspensión de cloruro de vinilo se realizó de la misma manera que en el Ejemplo 1. De este modo, se obtuvieron partículas poliméricas de cloruro de vinilo. La Tabla 1 indica los resultados de evaluación. Las partículas gruesas estaban contenidas y no se obtuvieron partículas poliméricas uniformes. Además, quedaba una gran cantidad de los monómeros de cloruro de vinilo y se produjo un gran número de "ojos de pescado".

Tabla 1

	PVA(A)		PVA(B)		PVA(C)			Cantidad usada de PVA (A) (ppm)	Cantidad usada de PVA (C) (ppm)	Polímero de cloruro de vinilo				
	Grado de polimerización	Grado de saponificación	Grado de polimerización	Grado de saponificación	Condiciones de tratamiento con calor		Cantidad de modificación (% molar)			Distribución del tamaño de partícula		Absortividad de plastificante (%)	Cantidad de monómeros residuales	Tasa de aparición de "ojos de pescado"
					Temperatura (°C)	Periodo de tiempo				Compuesto de ácido carboxílico ¹⁾	Malla 42			

ES 2 380 601 T3

Ej . 1	850	72	550	50	120	3 h	Ácido fumárico (1)	0,2	800	400	A	A	18, 0	A	A
Ej . 2	850	72	550	50	120	3 h	Ácido itaicónico (1)	0,2	800	400	A	A	18, 2	A	A
Ej . 3	850	72	550	50	80	3 h	Anhídri do maleico (0,5)	0,2	800	400	A	A	18, 1	A	A
Ej . 4	850	72	550	50	80	3 h	Anhídri do maleico (10)	4,6	800	400	A	A	17, 5	B	A
Ej . 5	850	72	550	50	80	3 h	Anhídri do maleico (20)	12, 4	800	400	A	B	16, 5	B	B
Ej . 6	850	72	550	50	120	3 h	Ácido crotoníco (0,5)	0,1	800	400	A	A	18, 0	B	A
Ej . C . 1	850	72	550	50	120	3 h	-	-	800	400	C	C	15, 0	C	C
Ej . C . 2	850	72	550	50	120	3 h	-	-	800	500	B	C	17, 2	C	B
Ej . C . 3	850	72	550	50	-	-	Anhídri do maleico (0,5)	0,0	800	400	C	C	15, 0	C	C
Ej . C . 4	-	-	550	50	120	3 h	Anhídri do maleico (0,5)	0,2	-	400	-	-	-	-	-
Ej . C . 5	850	72	Polímero de PVA modificado con ácido itaicónico						800	400 ₂₎	C	C	14, 5	C	C
Ej . C . 6	850	72	Polímero de PVA modificado con ácido maleico						800	400 ₃₎	C	C	15, 0	C	C

1) El número indicado entre paréntesis indica la cantidad (partes en peso) mezclada con respecto a 100 partes en peso de PVA (A)

2) La cantidad usada de polímero de PVA modificado con ácido itaicónico (grado de polimerización: 550, grado de saponificación: 50% molar, cantidad de modificación: 1,0% molar) que se usó en lugar de PVA (C)

5

3) La cantidad usada de polímero de PVA modificado con ácido maleico (grado de polimerización: 550, grado de saponificación: 50% molar, cantidad de modificación: 0,5% molar) que se usó en lugar de PVA (C)

Ejemplo 7

5 <Síntesis de polímero de PVA (C) - Método de fundido y amasado>

10 Con respecto a 100 partes en peso del polímero de PVA en polvo (B) que tenía un grado de polimerización de 250 y un grado de saponificación del 40% molar, 1 parte en peso de ácido fumárico se mezcló en seco. Esto se fundió y se amasó a una temperatura de 160°C durante tres minutos usando un mezclador Labo Prastomill. De este modo, se obtuvo un polímero de PVA (C). La cantidad de modificación del ácido carboxílico era del 0,4% molar.

<Polimerización en suspensión de cloruro de vinilo>

La polimerización en suspensión de cloruro de vinilo se realizó de la misma manera que en el Ejemplo 1. Las partículas poliméricas de cloruro de vinilo resultantes se evaluaron de la misma manera que en el Ejemplo 1. La Tabla 2 indica los resultados de evaluación.

15 Ejemplos 8 a 10

20 Usando un polímero de PVA (C) sintetizado de la misma manera que en el Ejemplo 7 excepto que se usó un ácido carboxílico que tiene un doble enlace insaturado indicado en la Tabla 2 y el tratamiento con calor se realizó en las condiciones indicadas en la Tabla 2, la polimerización en suspensión de cloruro de vinilo se realizó de la misma manera que en el Ejemplo 1. De este modo, se obtuvieron partículas poliméricas de cloruro de vinilo. La Tabla 2 indica los resultados de evaluación de las partículas poliméricas de cloruro de vinilo.

Ejemplos comparativos 7 y 8

25 Usando un polímero de PVA (C) sintetizado de la misma manera que en el Ejemplo 7 excepto por la realización de fundido y amasado sin mezclado en seco de ácido fumárico, la polimerización en suspensión de cloruro de vinilo se realizó de la misma manera que en el Ejemplo 1 en la cantidad usada indicada en la Tabla 2. Sin embargo, las partículas gruesas estaban contenidas y no se obtuvieron partículas poliméricas uniformes. Además, quedaba una gran cantidad de monómeros de cloruro de vinilo y se produjo un gran número de "ojos de pescado".

Tabla 2

	PVA(A)		PVA(B)		PVA(C)				Cantidad usada de PVA (A) (ppm)	Cantidad usada de PVA (C) (ppm)	Polímero de cloruro de vinilo				
	Grado de polimerización	Grado de saponificación	Grado de polimerización	Grado de saponificación	Condiciones de fundido y amasado		Compuesto de ácido carboxílico ¹⁾	Cantidad de modificación (% molar)			Distribución del tamaño de partícula		Absortividad de plastificante (%)	Cantidad de monómeros residuales	Tasa de aparición de "ojos de pescado"
					Temperatura (°C)	Periodo de tiempo					Malla 42	Malla 80			
Ej. 7	850	72	250	40	160	3 min.	Ácido fumárico (1)	0,4	800	200	A	A	16,5	A	A
Ej. 8	850	72	250	40	160	3 min.	Ácido maleico (0,5)	0,2	800	200	A	A	16,6	A	A
Ej. 9	850	72	250	40	160	3 min.	Ácido itacónico (1)	0,4	800	200	A	A	16,3	A	A
Ej. 10	850	72	250	40	160	3 min.	Ácido crotónico (1)	0,5	800	200	A	A	16,0	A	A

Ej · C · 7	850	72	250	40	160	3 min.	-	-	800	200	C	C	13, 0	C	C
Ej · C · 8	850	72	250	40	160	3 min.	-	-	800	250	B	B	15, 8	B	C

1) El número indicado entre paréntesis indica la cantidad (partes en peso) mezclada con respecto a 100 partes en peso de PVA (A)

Ejemplo 11

<Síntesis de polímero de PVA (C) - Método de tratamiento con calor>

5 Después de que 100 partes en peso del polímero de PVA en polvo (B) que tenían un grado de
 polimerización de 600 y un grado de saponificación del 50% molar se añadieran a una solución
 obtenida disolviendo 1 parte en peso de ácido adípico en 200 partes en peso de metanol y a
 10 continuación se dejara que hinchar, se secó a presión reducida a una temperatura de 40°C durante 24
 horas. Posteriormente, esto se trató con calor en una atmósfera de nitrógeno a 120°C durante tres
 horas. De este modo, se obtuvo un polímero de PVA (C). La cantidad de modificación del ácido
 carboxílico era del 0,2% molar.

<Polimerización en suspensión de cloruro de vinilo>

15 El polímero de PVA (A) que tiene un grado de polimerización de 780 y un grado de saponificación del
 72% molar y el polímero de PVA (C) obtenido anteriormente se disolvieron en agua desionizada en
 cantidades equivalentes a 800 ppm y 350 ppm con respecto a monómeros de cloruro de vinilo,
 respectivamente y, de este modo, se preparó un estabilizante de dispersión. El estabilizante de
 20 dispersión obtenido de este modo se introdujo en un autoclave forrado de vidrio al que se le había
 aplacido un agente antiadhesión de costra, NOXOL WSW (fabricado por CIRS) para ser 0,3 g/m²
 como un contenido de sólido. Posteriormente, 0,04 partes de solución al 70% de peroxidicarbonato
 diisopropilo en tolueno se introdujeron en el autoclave forrado de vidrio. A continuación se retiró el
 oxígeno a través de desaireación realizada hasta que la presión en el interior del autoclave se redujo a
 0,0067 MPa. Seguidamente, se introdujeron 30 partes de cloruro de vinilo, y la temperatura del
 contenido en el interior del autoclave se incrementó a 63°C y, de este modo, se inició la polimerización
 25 con agitación. La presión en el interior del autoclave al comienzo de la polimerización era de 1,02
 MPa. En el momento en el que habían transcurrido cinco horas después del comienzo de la
 polimerización y la presión en el interior del autoclave había alcanzado 0,5 MPa, la polimerización se
 detuvo, y el cloruro de vinilo sin reaccionar se retiró. Seguidamente, el reactivo de polimerización se
 extrajo y se secó a 65°C durante 16 horas. De este modo, se obtuvieron partículas poliméricas de
 cloruro de vinilo.

30 Ejemplos 12 a 14

Usando un polímero de PVA (C) sintetizado de la misma manera que en el Ejemplo 11, excepto que
 se usaron un polímero de PVA (B) y un ácido carboxílico que no contenía ningún enlace insaturado
 olefinicamente en la molécula indicada en la Tabla 3 y el tratamiento con calor se realizó en las
 35 condiciones indicadas en la Tabla 3, la polimerización en suspensión de cloruro de vinilo se realizó
 de la misma manera que en el Ejemplo 11. De este modo, se obtuvieron partículas poliméricas de cloruro
 de vinilo. La Tabla 3 indica los resultados de evaluación de las partículas poliméricas de cloruro de
 vinilo.

Ejemplos comparativos 9 y 10

40 Usando un polímero de PVA (C) sintetizado de la misma manera que en el Ejemplo 11, excepto que el
 polímero de PVA en polvo (B) se usó aunque no se usó ningún compuesto de ácido carboxílico y el
 tratamiento con calor se realizó en las condiciones indicadas en la Tabla 3, la polimerización en
 suspensión de cloruro de vinilo se realizó de la misma manera que en el Ejemplo 11 en la cantidad
 usada indicada en la Tabla 3. De este modo, se obtuvieron partículas poliméricas de cloruro de vinilo.
 45 La Tabla 3 indica los resultados de evaluación. Las partículas gruesas estaban contenidas y no se
 obtuvieron partículas poliméricas uniformes. Además, quedaba una gran cantidad de los monómeros
 de cloruro de vinilo y se produjo un gran número de "ojos de pescado".

Ejemplo comparativo 11

5 La polimerización en suspensión de cloruro de vinilo se realizó de la misma manera que en el Ejemplo 11, excepto que no se realizó ningún tratamiento con calor. De este modo, se obtuvieron partículas poliméricas de cloruro de vinilo. La Tabla 3 indica los resultados de evaluación. Las partículas gruesas estaban contenidas y no se obtuvieron partículas poliméricas uniformes. Además, quedaba una gran cantidad de los monómeros de cloruro de vinilo y se produjo un gran número de "ojos de pescado".

Ejemplo comparativo 12

10 La polimerización en suspensión de cloruro de vinilo se realizó de la misma manera que en el Ejemplo 11, excepto que no se usó polímero de PVA (A), solamente se usó un polímero de PVA (C) en una cantidad equivalente a 350 ppm con respecto a monómeros de cloruro de vinilo. De este modo, se obtuvieron partículas poliméricas de cloruro de vinilo. La Tabla 3 indica los resultados de evaluación. La polimerización no se realizó de forma estable, dando como resultado un estado bloqueado.

Tabla 3

	PVA(A)		PVA(B)		PVA(C)				Cantidad usada de PVA (A) (ppm)	Cantidad usada de PVA (C) (ppm)	Polímero de cloruro de vinilo				
	Grado de polimerización	Grado de saponificación	Grado de polimerización	Grado de saponificación	Condiciones de tratamiento con calor		Compuesto de ácido carboxílico ¹⁾	Cantidad de modificación (% molar)			Distribución del tamaño de partícula		Absortividad de plastificante (%)	Cantidad de monómeros residuales	Tasa de aparición de "ojos de pescado"
					Temperatura (°C)	Periodo de tiempo					Malla 42	Malla 80			
Ej. 11	780	72	600	50	130	5 h	Ácido adipico (1)	0,2	800	350	A	A	16,5	A	A
Ej. 12	780	72	600	50	120	5 h	Ácido ftálico (1)	0,2	800	350	A	A	16,6	A	A
Ej. 13	780	72	600	50	120	5 h	Ácido ftálico (10)	2,7	800	350	A	A	16,3	A	A
Ej. 14	780	72	600	50	120	5 h	Ácido ftálico (40)	11,1	800	350	A	B	16,0	B	A
Ej. C. 9	780	72	600	50	120	5 h	-	-	800	350	C	C	14,8	C	C
Ej. C. 10	780	72	600	50	120	5 h	-	-	800	450	B	C	16,8	C	B
Ej. C. 11	780	72	600	50	-	-	Ácido adipico (1)	0,0	800	350	C	C	14,7	C	C
Ej. C.	-	-	600	50	130	5 h	Ácido adipico (1)	0,2	-	350	-	-	-	-	-

1																			
2																			

1) El número indicado entre paréntesis indica la cantidad (partes en peso) mezclada con respecto a 100 partes en peso de PVA (A)

Ejemplo 15

<Síntesis de polímero de PVA (C) - Método de fundido y amasado>

5 Con respecto a 100 partes en peso del polímero de PVA en polvo (B) que tenía un grado de polimerización de 200 y un grado de saponificación del 35% molar, 1 parte en peso de ácido adípico se mezcló en seco. Esto se fundió y se amasó a una temperatura de 160°C durante tres minutos usando un mezclador Labo Prastomill. De este modo, se obtuvo un polímero de PVA (C). La cantidad de modificación del ácido carboxílico era del 0,4% molar.

10 <Polimerización en suspensión de cloruro de vinilo>

La polimerización en suspensión de cloruro de vinilo se realizó de la misma manera que en el Ejemplo 11. Las partículas poliméricas de cloruro de vinilo resultantes se evaluaron de la misma manera que en el Ejemplo 11. La Tabla 4 indica los resultados de evaluación.

Ejemplos 16 y 17

15 Usando un polímero de PVA (C) sintetizado de la misma manera que en el Ejemplo 15, excepto que se usó un ácido carboxílico indicado en la Tabla 4, la polimerización en suspensión de cloruro de vinilo se realizó de la misma manera que en el Ejemplo 11. De este modo, se obtuvieron partículas poliméricas de cloruro de vinilo. La Tabla 4 indica los resultados de evaluación de las partículas poliméricas de cloruro de vinilo.

20 Ejemplos comparativos 13 y 14

25 Usando un polímero de PVA (C) sintetizado de la misma manera que en el Ejemplo 15, excepto por la realización de fundido y amasado sin mezclado en seco de ácido adípico, la polimerización en suspensión de cloruro de vinilo se realizó de la misma manera que en el Ejemplo 11 en la cantidad usada indicada en la Tabla 4. Sin embargo, las partículas gruesas estaban contenidas y no se obtuvieron partículas poliméricas uniformes. Además, quedaba una gran cantidad de los monómeros de cloruro de vinilo y se produjo un gran número de "ojos de pescado".

Tabla 4

	PVA(A)		PVA(B)		PVA(C)				Cantidad usada de PVA (A) (ppm)	Cantidad usada de PVA (C) (ppm)	Polímero de cloruro de vinilo				
	Grado de polimerización	Grado de saponificación	Grado de polimerización	Grado de saponificación	Condiciones de fundido y amasado		Compuesto de ácido carboxílico ¹⁾	Cantidad de modificación (% molar)			Distribución del tamaño de partícula		Absorbtividad de plastificante (%)	Cantidad de monómeros residuales	Tasa de aparición de "ojos de pescado"
					Temperatura (°C)	Periodo de tiempo					Malla 42	Malla 80			
Ej. 15	780	72	200	35	160	4 min.	Ácido adípico (1)	0,4	800	150	A	A	16,2	A	A
Ej. 16	780	72	200	35	160	4 min.	Ácido ftálico (1)	0,4	800	150	A	A	16,2	A	A
Ej. 17	780	72	200	35	160	4 min.	Ácido láurico (1)	0,2	800	150	A	A	16,0	A	A

ES 2 380 601 T3

Ej · C. 1 3	780	72	200	35	160	4 min.	-	-	800	150	C	C	14,0	C	C
Ej · C. 1 4	780	72	200	35	160	4 min.	-	-	800	200	B	B	15,9	B	C

1) El número indicado entre paréntesis indica la cantidad (partes en peso) mezclada con respecto a 100 partes en peso de PVA (A)

APLICABILIDAD INDUSTRIAL

- 5 En el caso en el que el estabilizante de dispersión para polimerización en suspensión de un compuesto vinílico de acuerdo con la presente invención se usó incluso en una pequeña cantidad, las partículas de polímero vinílico que se obtendrían tienen propiedades tales que (1) la absorción de plastificante es alta, conduciendo a un fácil procesamiento, (2) los componentes monoméricos residuales tales como un compuesto vinílico pueden retirarse fácilmente, (3) el número de partículas gruesas que se formarán es pequeño debido a la alta estabilidad en polimerización, (4) el tamaño de partícula es uniforme y (5) puede evitarse la formación de "ojos de pescado" o similares. De este modo, su evaluación industrial es bastante alta.
- 10

REIVINDICACIONES

1. Un estabilizante de dispersión para polimerización en suspensión que comprende:
 - un polímero de alcohol polivinílico (A) que tiene un grado de saponificación del 60% molar o más y un grado de polimerización de 200 o más, y
 - 5 un polímero de alcohol polivinílico (C) obtenido esterificando un polímero de alcohol polivinílico (B) que tiene un grado de saponificación de menos del 60% molar con un compuesto de ácido carboxílico, de modo que se introduce una unidad de éster vinílico que es diferente de la unidad de éster vinílico incluida en el polímero de alcohol polivinílico (B) como una unidad monomérica.
- 10 2. El estabilizante de dispersión para polimerización en suspensión de acuerdo con la reivindicación 1, en el que la proporción en peso (A)/(C) del polímero de alcohol polivinílico (A) con respecto al polímero de alcohol polivinílico (C) está en el intervalo de 99/1 a 5/95.
- 15 3. El estabilizante de dispersión para polimerización en suspensión de acuerdo con la reivindicación 1, en el que la cantidad de unidades monoméricas del polímero de alcohol polivinílico (C) que se han esterificado con el compuesto de ácido carboxílico es del 0,01 al 20% molar en todas las unidades monoméricas del polímero de alcohol polivinílico (C).
4. El estabilizante de dispersión para polimerización en suspensión de acuerdo con la reivindicación 1, en el que el compuesto de ácido carboxílico tiene un doble enlace insaturado en la molécula.
- 20 5. El estabilizante de dispersión para polimerización en suspensión de acuerdo con la reivindicación 1, en el que el compuesto de ácido carboxílico tiene dos o más grupos carboxilo en la molécula.
6. Uso del estabilizante de dispersión de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en la polimerización en suspensión de uno o más compuesto o compuestos vinílicos.
- 25 7. Uso de acuerdo con la reivindicación 6, en el que el compuesto vinílico es al menos uno seleccionado entre el grupo constituido por haluros de vinilo tales como cloruro de vinilo; ésteres vinílicos tales como acetato de vinilo y propionato de vinilo; ácido acrílico, ácido metacrílico, y ésteres y sales de los mismos; ácido maleico, ácido fumárico, y ésteres y anhídridos de los mismos; estireno, acrilonitrilo, cloruro de vinilideno y éter vinílico.
- 30 8. Uso de acuerdo con la reivindicación 6 ó 7, en el que el compuesto o compuestos vinílicos incluyen cloruro de vinilo.
- 35 9. Uso de acuerdo con la reivindicación 8, en el que la polimerización en suspensión es una copolimerización en suspensión de cloruro de vinilo con uno o más monómeros seleccionados entre el grupo constituido por 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; alfa-olefinas tales como etileno y propileno; ácidos dicarboxílicos insaturados tales como anhídrido maleico y ácido itacónico; acrilonitrilo, estireno, cloruro de vinilideno y éter vinílico.