

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 415 406**

51 Int. Cl.:

C08F 2/18 (2006.01)

C08F 2/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **10.06.2008** **E 08777137 (4)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **20.03.2013** **EP 2177540**

54 Título: **Proceso para producir resina vinílica**

30 Prioridad:

13.07.2007 JP 2007183893

13.07.2007 JP 2007183894

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
25.07.2013

73 Titular/es:

KURARAY CO., LTD. (100.0%)

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 2 415 406 T3

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

DESCRIPCIÓN

Proceso para producir resina vinílica.

5 CAMPO TÉCNICO

La presente invención se refiere a un método para producir una resina vinílica con excelente productividad mediante polimerización en suspensión de un compuesto vinílico usando un tanque de polimerización equipado con un condensador de reflujo. Más específicamente, la presente invención se refiere a un método para producir una resina vinílica en el que se obtienen partículas uniformes de polímero de cloruro de vinilo y se consigue una excelente propiedad antiespumante contra la espuma seca que se produce en el tanque de polimerización en fases medias a tardías de la polimerización.

TÉCNICA ANTECEDENTE

Recientemente, en la producción de resinas vinílicas tales como cloruro de polivinilo, se desea la reducción del tiempo necesario para un lote de polimerización para mejorar la productividad. Por lo tanto, se ha propuesto un método en el que un tanque de polimerización equipado con un condensador de reflujo se usa para aumentar la velocidad de retirada de calor de polimerización, o un método (carga en caliente) en el que un medio acuoso precalentado se introduce para reducir el tiempo de calentamiento. Sin embargo, en el caso del uso de dicho tanque de polimerización equipado con un condensador de reflujo, ha habido un problema en que la presión alrededor del condensador de reflujo disminuye con la condensación del vapor de un compuesto vinílico (monómero), que da como resultado un aumento de la aparición de espuma húmeda o espuma seca. La espuma húmeda principalmente contiene agua derivada principalmente de alcohol polivinílico. Por otro lado, la espuma seca principalmente contiene cloruro de polivinilo (PVC) o un monómero de cloruro de vinilo (VCM), que principalmente se produce en fases medias a tardías de la polimerización. La espuma seca que se ha producido cubre la superficie de la capa líquida de la mezcla introducida y flota sobre ella. Dicha espuma es difícil de retirar incluso mediante agitación y, por lo tanto, está sometida a polimerización en forma de espuma, tal y como está. Por esta razón, ha habido problemas, por ejemplo, en que (1) una costra se adhiere a la interfaz entre una parte de fase de vapor y una parte de fase líquida a la que se adhiere la espuma en el tanque de polimerización, reduciendo de este modo la productividad, (2) la adhesión de la costra hace imposible el control de la temperatura del tanque de polimerización, (3) se forma un polímero en forma de espuma, reduciendo de este modo el rendimiento, (4) se forman defectos por materias extrañas, reduciendo de este modo la calidad del producto, y (5) partículas irregulares derivadas del polímero espumado se mezclan, lo que hace imposible obtener partículas uniformes. Estos problemas tienden a aumentar con un aumento de tamaño del condensador de reflujo. Además, en el caso de no usar un condensador de reflujo, aunque no se produce espuma seca, existe un problema de baja productividad debido a que se requiere un tiempo de polimerización más largo.

En respuesta a esto, el documento de patente 1 (JP 2(1990)-180908 A) desvela un método en el que, en el momento en que la cantidad de calor de polimerización retirado por un condensador de reflujo es el 10% o menos del calor de polimerización total, se añaden siliconas tales como dimetil polisiloxano, alcohol polivinílico con un bajo grado de saponificación o similares.

El documento de patente 2 (JP 3(1991)-212409 A) desvela un método en el que, antes de que la cantidad de calor de polimerización retirado por un condensador de reflujo supere el 10% del calor de polimerización total, con respecto a 100 partes en peso de un monómero de cloruro de vinilo, de 0,002 a 0,007 partes en peso de alcohol polivinílico parcialmente saponificado insoluble en agua que tiene un grado de saponificación del 20 al 50% molar y un grado de polimerización de 200 a 400, y se añaden de 0,001 a 0,01 partes en peso de un antiespumante tal como dimetil polisiloxano.

El documento de patente 3 (JP 55(1980)-137105 A) desvela que se añade alcohol polivinílico con modificación iónica que tiene un grado de saponificación del 60 al 80% antes del comienzo de la polimerización.

El documento de patente 4 (JP 7(1995)-179507 A) desvela un método en el que, en el momento en el que la conversión de polimerización es del 5 al 50%, se añade alcohol polivinílico soluble en agua que tiene un grado de saponificación del 70 al 85% molar y un grado de polimerización de 700 a 3000, y la polimerización se lleva a cabo a una temperatura que varía entre 58 y 70°C.

Además, el documento de patente 5 (JP 7(1995)-53607 A) desvela un método en el que, durante el periodo desde el comienzo de la polimerización hasta el momento en el que la conversión de polimerización es del 5 al 50%, se añade de forma continua o de forma consecutiva alcohol polivinílico soluble en agua que tiene un grado de saponificación del 70 al 85% molar y un grado de polimerización de 700 a 3000.

El documento de patente 6 (JP 7(1995)-18007 A) desvela un método en el que, mientras la conversión de polimerización es del 30 al 60%, se añade alcohol polivinílico soluble en agua que tiene un grado de saponificación del 75 al 85% molar y un grado de polimerización de 1500 a 2700.

5 El documento de patente 7 (JP 8(1996)-73512 A) desvela un método en el que, mientras la conversión de polimerización es del 20 al 60%, se añade alcohol polivinílico parcialmente saponificado que tiene un grado de saponificación del 20 al 55% molar y un grado de polimerización promedio de 150 a 600.

El documento de patente 8 (JP 10(1998)-1503 A) desvela un método en el que, en el momento en el que la conversión de polimerización es del 30 al 90%, se añade un polímero de alcohol vinílico que tiene un grado de saponificación del 85% molar o menos.

10 El documento de patente 9 (JP 11(1999)-116630 A) desvela un método en el que, en el momento en el que la conversión de polimerización es del 30 al 90%, un polímero de alcohol vinílico que tiene un grado de saponificación del 85% molar o menos se añade de forma continua o en dos o más veces.

15 El documento de patente 10 (JP 2001-122910 A) desvela un método en el que, en el momento en el que la conversión de polimerización es del 30% o más, se añade una resina de alcohol polivinílico que tiene un grado de saponificación del 65% molar o más y un grado de polimerización de 700 o más que cumple la fórmula, $0,0300 \leq (3-Y)/X \leq 0,0330$, (en la que X: un grado de saponificación, e Y: desarrollo de color de yodo).

20 Sin embargo, los métodos desvelados en los documentos de patente 1 y 2 han padecido un problema de que la aparición de espuma seca ha aumentado y, por lo tanto, la gravedad específica de empaquetamiento de la resina de cloruro de vinilo tiende a disminuir. Los métodos desvelados en los documentos de patente 3, 4, 5, 6 y 7 tienen también un problema de que, dado que no se usa un condensador de reflujo, es necesario que el tiempo de polimerización sea largo, dando como resultado baja productividad. Además, aunque los métodos desvelados en los documentos de patente 8, 9 y 10 usan un tanque de polimerización equipado con un condensador de reflujo y, por lo tanto, se consigue alta productividad, están lejos de ser satisfactorios en lo que respecta a la propiedad antiespumante para prevenir la espuma seca y siguen teniendo problemas tales como adhesión de costra. Por lo tanto, se ha deseado una mejora adicional.

DIVULGACIÓN DE LA INVENCION

30 Es un objeto de la presente invención proporcionar un método para producir una resina vinílica en el que, en polimerización en suspensión de un compuesto vinílico usando un tanque de polimerización equipado con un condensador de reflujo, se obtienen partículas uniformes de polímero de cloruro de vinilo y se consigue una excelente propiedad antiespumante contra espuma seca que se produce en fases medias a tardías de la polimerización.

35 Como resultado de diligentes estudios para resolver los anteriores problemas, los inventores han descubierto que, en polimerización en suspensión de un compuesto vinílico usando un tanque de polimerización equipado con un condensador de reflujo en presencia de un estabilizante de dispersión para polimerización en suspensión, el problema mencionado anteriormente podía resolverse mediante el siguiente método: en el momento en el que la conversión de polimerización es del 20-85%, se añaden de 0,001 a 5 partes en peso de un polímero de alcohol vinílico (A) que tiene, en su cadena lateral, un doble enlace insaturado, un grupo aromático que tiene opcionalmente un grupo carboxilo, un grupo alifático saturado que tiene un grupo carboxilo, o un grupo alifático saturado que tiene al menos 11 átomos de carbono, con respecto a 100 partes en peso del compuesto vinílico en el que el polímero se obtiene de acuerdo con la reivindicaciones 1. De este modo, se ha conseguido la presente invención.

40 De acuerdo con el método de la presente invención para producir una resina vinílica, se consigue una excelente propiedad antiespumante contra espuma seca que se produce en fases medias a tardías de la polimerización y, por lo tanto, la productividad de la resina vinílica puede mejorar. Además, pueden obtenerse partículas de polímero vinílico que tienen un tamaño de partícula uniforme y, de este modo, es posible proporcionar una resina vinílica de alta calidad.

MEJOR MODO PARA LLEVAR A CABO LA INVENCION

50 En lo sucesivo, la presente invención se describe en detalle. En la presente invención, se usa un condensador de reflujo para retirar eficazmente el calor de polimerización generado por la polimerización en suspensión de un compuesto vinílico. El vapor de un compuesto vinílico (monómero) sin reaccionar que se genera a partir de la suspensión en un tanque de polimerización es licuado por un condensador de reflujo, y devuelto al tanque de polimerización, de modo que el calor de polimerización se retira. La temperatura del agua de refrigeración en el condensador de reflujo es generalmente de 10 a 50°C. Generalmente, se usa una camisa o un serpentín en combinación para controlar la temperatura del tanque de polimerización además del condensador de reflujo que retira el calor. La cantidad de calor de polimerización a retirar por el condensador de reflujo no está particularmente limitada, sino que es preferentemente del 10 al 80%, más preferentemente del 20 al 60%, del calor de polimerización total.

La polimerización en suspensión del compuesto vinílico se lleva a cabo en presencia de un estabilizante de dispersión para polimerización en suspensión. No existe ninguna limitación particular con respecto al estabilizante de dispersión para polimerización en suspensión. Los ejemplos del mismo incluyen derivados de celulosa tales como metilcelulosa, hidroxipropilcelulosa, hidroxipropilmetilcelulosa y carboximetilcelulosa, y polímeros solubles en agua tales como gelatina, alcohol polivinílico, y polivinilpirrolidona. Entre estos, el alcohol polivinílico que tiene un grado de saponificación del 60 al 95% molar, preferentemente del 68 al 93% molar, y un grado de polimerización de 200 a 3500, preferentemente de 500 de 2500, es adecuado para su uso.

En la presente invención, aunque la cantidad del estabilizante de dispersión para polimerización en suspensión a usar no está particularmente limitada, ésta 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 partes en peso, con respecto a 100 partes en peso del compuesto vinílico. Si la cantidad del mismo es menor de 0,01 partes en peso, puede darse un caso en el que la estabilidad de polimerización disminuye en polimerización en suspensión del compuesto vinílico. Si ésta supera las 5 partes en peso, puede darse un caso en el que los residuos líquidos después de la polimerización en suspensión son turbios, dando como resultado un aumento de la demanda química de oxígeno (COD).

En la presente invención, en el caso de polimerización en suspensión de un compuesto vinílico usando un tanque de polimerización equipado con un condensador de reflujo en presencia de un estabilizante de dispersión para polimerización en suspensión, en el momento en el que la conversión de polimerización es del 20-80%, se añade un polímero de alcohol vinílico (A) (en lo sucesivo en el presente documento, que puede abreviarse como PVA (A)) que tiene, en su cadena lateral, un doble enlace insaturado, un grupo aromático que tiene opcionalmente un grupo carboxilo, un grupo alifático saturado que tiene un grupo carboxilo, o un grupo alifático saturado que tiene al menos 11 átomos de carbono. Diferente del alcohol polivinílico parcialmente saponificado usado convencionalmente, el PVA (A) tiene dicho grupo funcional en su cadena lateral. Usando dicho PVA (A), la propiedad antiespumante que impide la espuma seca mejora, se impide la adhesión de costra, y la uniformidad de las partículas de polímero vinílico que se obtendrán mejora.

El PVA (A) puede tener dos o más tipos de grupos funcionales seleccionados entre un doble enlace insaturado, un grupo aromático que tiene opcionalmente un grupo carboxilo, un grupo alifático saturado que tiene un grupo carboxilo, y un grupo alifático saturado que tiene al menos 11 átomos de carbono en una molécula. El PVA (A) tiene preferentemente, en su cadena lateral, un doble enlace insaturado, un grupo aromático que tiene un grupo carboxilo, o un grupo alifático saturado que tiene un grupo carboxilo.

La cantidad de los grupos funcionales mencionados anteriormente incluidos en la cadena lateral del PVA (A) es, preferentemente, del 0,01 al 50% molar, más preferentemente del 0,01 al 25% molar, aún más preferentemente del 0,02 al 20% molar, de la forma más preferente del 0,05 al 15% molar, con respecto a unidades monoméricas del PVA (A).

El grado de polimerización del PVA (A) es, preferentemente, al menos 200, más preferentemente de 200 a 3000, aún más preferentemente de 300 a 2500. Si el grado de polimerización es menor de 200, puede darse un caso en el que el efecto de prevención contra espuma seca es insuficiente y la espuma húmeda aumenta de forma inversa. Si éste supera 3000, puede darse un caso en el que la absorbencia del plastificante de la resina vinílica que se obtendrá disminuye.

En la presente invención, la estructura específica del PVA (A) no está particularmente limitada siempre que un doble enlace insaturado, un grupo aromático que tiene opcionalmente un grupo carboxilo, un grupo alifático saturado que tiene un grupo carboxilo, o un grupo alifático saturado que tiene al menos 11 átomos de carbono esté incluido en la cadena lateral del polímero. Estos grupos funcionales enlazados cada uno a la cadena principal del PVA (A) mediante un enlace éster, un enlace éter, un enlace uretano. Además, estos grupos funcionales pueden sustituirse por un grupo hidroxilo. En vista de la facilidad de producción, el PVA (A) tiene preferentemente una estructura obtenida mediante esterificación de un polímero de alcohol vinílico (B) con un compuesto de ácido carboxílico que tiene un doble enlace insaturado, un grupo aromático que tiene opcionalmente un grupo carboxilo, un grupo alifático saturado que tiene un grupo carboxilo, o un grupo alifático saturado que tiene al menos 11 átomos de carbono.

Los ejemplos del compuesto de 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 eláldico, ácido vaccénico, ácido gadoleico, ácido erúxico, ácido nervónico, ácido linoleico, ácido linolénico, ácido eleosteárico, ácido estearidónico, ácido araquidónico, ácido eicosapentaenoico, ácido clupanodónico, ácido docosahexaenoico, y ácido sórbico; y ácidos dicarboxílicos insaturados tales como ácido maleico, ácido fumárico, ácido itacónico, ácido citracónico, y ácido mesacónico. Pueden usarse dos o más tipos del compuesto de ácido carboxílico que tienen un doble enlace insaturado. El compuesto de ácido carboxílico que tiene un doble enlace insaturado puede usarse como un anhídrido o éster cuando se produce el PVA (A). Los ejemplos de los mismos incluyen anhídrido de ácido carboxílico insaturado tales como anhídrido maleico, anhídrido fumárico, anhídrido itacónico, y anhídrido citracónico; monoésteres de ácido dicarboxílico insaturado tales como éster monoalquílico del ácido maleico, éster monoalquílico del ácido fumárico, y éster monoalquílico del ácido itacónico; y diésteres del ácido dicarboxílico insaturado tales como éster dialquílico del ácido maleico, éster dialquílico del ácido

fumárico, y éster dialquílico del ácido itacónico. Estos compuestos de ácido carboxílico también pueden usarse como sales de los mismos.

Los ejemplos del compuesto de ácido carboxílico que tiene un grupo aromático que tiene opcionalmente un grupo carboxilo (que no contienen ningún enlace olefinicamente insaturado) incluye: ácidos monocarboxílicos aromáticos tales como ácido fenilacético, ácido benzoico, ácido p-hidroxibenzoico, ácido toluico, y ácido salicílico, como uno que tiene un grupo aromático que no tiene ningún grupo carboxilo; y ácidos dicarboxílicos aromáticos tales como ácido ftálico, ácido isoftálico, y ácido tereftálico, como un que tiene un grupo aromático que tiene un grupo carboxilo.

Los ejemplos del compuesto de ácido carboxílico que tiene un grupo alifático saturado que tiene un grupo carboxilo incluyen: ácidos dicarboxílicos alifáticos tales como ácido oxálico, ácido malónico, ácido succínico, ácido glutárico, ácido adípico, ácido pimélico, ácido subérico, ácido azelaico, ácido sebáico, ácido tartárico, y ácido málico; y ácidos tricarboxílicos alifáticos tales como ácido cítrico.

Los ejemplos del compuesto de ácido carboxílico que tiene un grupo alifático saturado que tiene al menos 11 átomos de carbono (que no tiene ningún grupo carboxilo) incluyen ácido láurico, ácido mirístico, ácido palmítico y ácido esteárico. El grupo alifático saturado incluido en el compuesto de ácido carboxílico preferentemente tiene de 11 a 20 átomos de carbono.

Dicho compuesto de ácido carboxílico aromático y un compuesto de ácido carboxílico que tiene un grupo alifático saturado pueden usarse en forma de sales, en la producción de PVA (A).

Es preferible que los compuestos de ácido carboxílico mencionados anteriormente (particularmente, el compuesto de ácido carboxílico aromático y el compuesto de ácido carboxílico que tiene un grupo alifático saturado) sean cada uno un ácido carboxílico que tiene al menos dos grupos carboxilo (es decir, un ácido dicarboxílico, un ácido tricarboxílico o similares).

El grado de saponificación del polímero de alcohol vinílico (B) (en lo sucesivo en el presente documento, que puede abreviarse como PVA (B)) es preferentemente del 50 al 99% molar, más preferentemente del 60 al 98% molar, y aún más preferentemente del 70 al 95% molar. Si el grado de saponificación es menor del 50% molar, puede darse un caso en el que el efecto de prevención contra espuma seca no puede obtenerse y se produce espuma. Si éste supera el 99%, puede darse un caso en el que la absorbencia del plastificante de la resina vinílica que se obtendrá disminuye. Cuando se usa el PVA (B) que tiene un grado de saponificación de menos del 100%, el compuesto de ácido carboxílico se selecciona preferentemente de modo que una unidad de éster vinílico diferente de una unidad de éster vinílico originalmente incluida en el PVA (B) se introduce mediante esterificación con el compuesto de ácido carboxílico. Mediante la introducción de la unidad de éster vinílico diferente de la unidad de éster vinílico incluida en el PVA (B), las funciones del PVA (A) pueden mejorarse adicionalmente.

El grado de polimerización del PVA (B) es, preferentemente, de al menos 200, más preferentemente de 200 a 3000, y aún más preferentemente de 300 a 2500. Si el grado de polimerización es menor de 200, puede darse un caso en el que el efecto de prevención contra espuma seca es insuficiente y la espuma húmeda aumenta de forma inversa. Si éste supera 3000, puede darse un caso en el que la absorbencia del plastificante de la resina vinílica que se obtendrá disminuye.

En la presente invención, el 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 PVA (B) puede producirse polimerizando un monómero de éster vinílico usando un método de polimerización conocido convencionalmente, tal como un método de polimerización en solución, un método de polimerización en emulsión, un método de polimerización en suspensión, un método de polimerización en emulsión, o un método de polimerización en dispersión, y saponificando el polímero de éster vinílico obtenido. 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 el método discontinuo, el método semidiscontinuo, y el método continuo.

Los ejemplos del monómero 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 del monómero de éster vinílico, el monómero de éster vinílico puede copolimerizarse con otros monómeros, siempre que esté en el intervalo en el que el espíritu de la presente invención no resulte alterado. Los ejemplos de los monómeros que pueden usarse incluyen: alfa-olefinas tales como etileno, propileno, n-buteno, e isobutileno; ácido acrílico y sales del mismo, 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 sales del mismo, 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, diacetona acrilamida, ácido acrilamida propanosulfónico y sales del mismo, acrilamida propildimetilamina y sales de ácido de la misma o sal cuaternaria de la misma, y N-metilolacrilamida y derivados de la misma, metacrilamida, derivados de metacrilamida tales como N-metilmetacrilamida, N-etilmetacrilamida, ácido metacrilamida propanosulfónico y sales de los mismos, metacrilamida propildimetilamina y sales de ácido de la misma o sal cuaternaria de la misma, y N-metilolmetacrilamida y éteres vinílicos de derivados de la misma, 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 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 de los mismos o ésteres de los mismos, compuestos vinilsilílicos tales como viniltrimetoxisilano; monómeros que contienen un grupo oxialquilenos tales como polioxietilen(met)acrilato, polioxipropilen(met)acrilato, amida del ácido polioxietilen(met)acrílico, amida del ácido polioxipropilen(met)acrílico, éster polioxietilen(1-(met)acrilamida-1,1-dimetilpropílico), éster polioxietilen(met)alílico, éster polioxipropilen(met)alílico, éster polioxietilenvinílico, y éster polioxipropilenvinílico; y acetato de isopropenilo.

Además, en la polimerización del monómero 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, metil etil cetona, hexanona, y ciclohexanona; mercaptanos tales como 2-hidroxi-etanol y dodecil mercaptano; e hidrocarburos halogenados tales como tricloroetileno y percloroetileno. Particularmente, 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 al monómero de éster vinílico.

En la presente invención, el PVA que tiene un gran contenido de enlaces 1,2-glicol que puede obtenerse mediante polimerización de un monómero de éster vinílico en un estado de temperatura más alta de lo habitual también puede usarse. En este caso, el contenido de enlaces 1,2-glicol es preferentemente al menos el 1,9% molar, más preferentemente al menos el 2,0% molar, aún más preferentemente al menos el 2,1% molar.

Una reacción de alcoholisis o hidrólisis que se lleva a cabo usando un catalizador básico conocido convencionalmente tal como hidróxido sódico, hidróxido potásico o metóxido sódico, o un catalizador ácido conocido convencionalmente tales como ácido p-toluenosulfónico puede usarse para la reacción de saponificación de un polímero de éster vinílico. Los ejemplos del disolvente que se usa 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 metil etil 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 llevar a cabo la reacción de saponificación en presencia de hidróxido sódico que sirve como catalizador básico.

El PVA (B) puede tener un grupo funcional iónico en un extremo del mismo. Los ejemplos del grupo funcional iónico incluyen un grupo carboxilo y un grupo ácido sulfónico. Particularmente, el grupo carboxilo es preferible. Los ejemplos del grupo funcional iónico también incluyen sales del mismo, y una sal de metal alcalino es preferible desde el punto de vista de que el PVA (B) sea preferentemente dispersable en agua. Como método para introducir dicho grupo funcional iónico en la parte del extremo del PVA, por ejemplo, puede usarse un método en el que un monómero de éster vinílico tal como acetato de vinilo se polimeriza en presencia de un compuesto de tiol tal como ácido tiolacético, ácido mercaptopropiónico, o sal sódica del ácido 3-mercaptopropiónico, y el polímero obtenido de este modo se saponifica.

En la presente invención, el PVA (A) puede obtenerse, por ejemplo, mediante esterificación del polímero de alcohol vinílico (B) con un ácido carboxílico que tiene un doble enlace insaturado, un grupo aromático que tiene opcionalmente un grupo carboxilo, un grupo alifático saturado que tiene un grupo carboxilo, o un grupo alifático saturado que tiene al menos 11 átomos de carbono.

No existe ninguna limitación particular con respecto al método para esterificar el PVA (B) con el compuesto de ácido carboxílico. Los ejemplos del método incluyen: (i) un método en el que al PVA (B) se le permite reaccionar con el compuesto de ácido carboxílico en un disolvente anhidro en estado suspendido; (ii) un método en el que el compuesto de ácido carboxílico que está en forma de polvo o que ha sido disuelto o dispersado en agua, acetato de metilo, acetato de etilo o alcohol tal como metanol, etanol y propanol se mezcla con el 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 el PVA (B) obtenido añadiendo el compuesto de ácido carboxílico a acetato de polivinilo en forma de pasta y saponificándolo se trata con calor; y (iv) un método en el que el PVA (B) y

el compuesto de ácido carboxílico se mezclan en seco con, por ejemplo, un mezclador Brabender de cinta, un mezclador Brabender 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, y una amasadora. Entre estos, métodos preferibles son el método (ii) en el que se mezclan el PVA (B) y el compuesto de ácido carboxílico, que a continuación se trata con calor en una atmósfera de nitrógeno para hacerle reaccionar y el método (iv) en el que el PVA (B) y el compuesto de ácido carboxílico se funden y se amasan.

En el método (ii) mencionado anteriormente, las condiciones para tratar con calor la mezcla del PVA (B) y el compuesto de ácido carboxílico no están particularmente limitadas. Sin embargo, la temperatura de tratamiento térmico 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 térmico es, preferentemente, de 0,5 a 20 horas, más preferentemente de 1 a 18 horas, y aún más preferentemente de 1 a 16 horas.

En el método (iv) mencionado anteriormente, la temperatura a emplear para fundir y amasar el PVA (B) y el compuesto de ácido carboxílico es, preferentemente, de 130 a 250°C, más preferentemente de 140 a 220°C. El periodo de tiempo durante el cual el PVA (B) y el ácido carboxílico que tiene un doble enlace insaturado son retenidos dentro del aparato usado para fundirlos y amasarlos es, preferentemente, de 1 a 15 minutos, más preferentemente de 2 a 10 minutos.

Cuando el PVA (B) y el compuesto de ácido carboxílico se tratan con calor, un plastificante que se usa generalmente para PVA puede mezclarse para impedir la descomposición del PVA y para impedir la coloración causada por la formación de polieno en la cadena principal del PVA, y esto también hace posible reducir la temperatura de tratamiento térmico. 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 ellos pueden usarse en combinación. La cantidad de aquellos 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 PVA (B).

Cuando el PVA (B) y el compuesto de ácido carboxílico se tratan con calor, es preferible que iones de metal alcalino estén contenidos a una relación de 0,003 a 3 partes en peso con respecto a 100 partes en peso del PVA (B), dado que, en este caso, por ejemplo, puede impedirse que ocurra degradación térmica, pirolisis, gelificación, y coloración del PVA (B). Los ejemplos de los iones de metal alcalino incluyen iones de potasio, iones de sodio, e iones de magnesio. Estos están principalmente presentes como una sal de ácido graso inferior tal como ácido acético o ácido propionico. Cuando el 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 PVA puede medirse mediante el método de absorción atómica.

Para promover la esterificación del PVA (B) con el compuesto de ácido carboxílico, también es posible tratar con calor el PVA (B) y el compuesto de ácido carboxílico con una sustancia ácida o sustancia básica para servir como catalizador que se mezcla con él. Los ejemplos de la sustancia ácida incluyen ácidos 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 dietiléter de trifluoruro de boro. Uno de estos puede usarse, o dos o más de ellos pueden usarse en combinación. Además, los ejemplos de la sustancia básica incluyen hidróxidos de metales alcalinos tales como hidróxido sódico e hidróxido potásico; carbonatos de metales alcalinos tales como carbonato sódico y carbonato potásico; óxidos metálicos tales como óxido de bario y óxido de plata; hidruros de metales alcalinos tales como hidruro sódico e hidruro potásico; alcóxidos de metales alcalinos tales como metóxido sódico y epóxido sódico; y amidas de metales alcalinos tales como amida sódica y amida potásica. Puede usarse uno de estos, o dos o más de ellos pueden usarse en combinación. Generalmente, la cantidad de dicha sustancia ácida y sustancia básica que se mezclarán es, preferentemente, de 0,0001 a 5 partes en peso con respecto a 100 partes en peso del PVA (B).

En el caso del uso de un compuesto de ácido carboxílico que tiene un doble enlace insaturado como compuesto de ácido carboxílico, cuando se trata con calor el PVA (B) y el compuesto de ácido carboxílico que tiene un doble enlace insaturado, también es posible mezclar un inhibidor de la polimerización en su interior para impedir que se forme un gel mediante polimerización térmica del PVA (B) o el compuesto de ácido carboxílico. 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, más preferentemente de 0,0001 a 1 partes en peso, con respecto a 100 partes en peso del PVA (B).

Esterificando el PVA (B) con el compuesto de ácido carboxílico, se obtiene el PVA (A). La cantidad de modificación con el compuesto de ácido carboxílico puede medirse mediante, por ejemplo, un método en el que un compuesto de ácido carboxílico sin reaccionar se mide mediante cromatografía de líquidos. En el caso en el que un compuesto de ácido carboxílico que tiene un doble enlace insaturado se usa como ácido carboxílico, éste puede medirse también

mediante un método en el que el PVA (A) se disuelve en un disolvente de DMSO- d_6 , que se mide mediante 1H -RMN y, de este modo, se analiza la señal derivada del doble enlace.

En cuanto al PVA (A), la cantidad de modificación con el compuesto de ácido carboxílico introducido mediante esterificación es, preferentemente, del 0,01 al 50% molar, más preferentemente del 0,01 al 25% molar, aún más preferentemente del 0,02 al 20% molar, de forma particularmente preferente del 0,05 al 15% molar, con respecto a unidades monoméricas del PVA (B).

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

En polimerización en suspensión del compuesto vinílico, el momento de la adición del PVA (A) es en el momento en el que la conversión de polimerización del compuesto vinílico es del 20 al 85%. Dado que el PVA (A) se añadirá durante la polimerización en suspensión, no es necesario decir que debe añadirse antes de la finalización de la reacción de polimerización como muy tarde. A este respecto, aunque la conversión de polimerización en el momento de la finalización de la reacción de polimerización depende, por ejemplo, del tipo del compuesto vinílico que se polimerizará y el iniciador de la polimerización que se usará, y las condiciones de la reacción, se recomienda que el PVA (A) se añada en el momento en el que la conversión de polimerización es del 20% al 85%. Además, en el caso en el que el espumado debido a espuma seca se produce justo antes de que la presión interna del tanque de polimerización comience a disminuir o justo después de que la presión interna del tanque de polimerización ha comenzado a disminuir, el PVA (A) se añade preferentemente también en ese momento. El método para añadir el PVA (A) no está particularmente limitado, sino que ejemplos del mismo incluyen un método de añadirlo en forma de una solución acuosa, una dispersión acuosa, una solución en un disolvente orgánico tal como metanol, o una solución mixta de metanol-agua. La concentración del PVA (A) en la solución es, generalmente, del 0,01 al 30% en peso. La temperatura de la solución de PVA (A) no está particularmente limitada. Puede ser una temperatura ambiente o puede elevarse a temperatura de polimerización. La cantidad del PVA (A) que se añadirá es de 0,001 a 5 partes en peso, preferentemente de 0,001 a 0,5 partes en peso, más preferentemente de 0,01 a 0,1 partes en peso, con respecto a 100 partes en peso del compuesto vinílico que se someterá a polimerización en suspensión. Si la cantidad del PVA (A) que se añadirá es menor de 0,001 partes en peso, el efecto de prevención contra espuma seca es insuficiente, mientras que si la cantidad del PVA (A) que se añadirá supera 5 partes en peso, la densidad aparente de la resina de cloruro de vinilo que se obtendrá aumenta demasiado, de forma no preferente.

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

Los ejemplos del compuesto vinílico que se someterá a polimerización en suspensión 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. La polimerización en suspensión de cloruro de vinilo puede ser homopolimerización o copolimerización. 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 éster vinílico.

Como un iniciador de la polimerización que puede usarse para la polimerización en suspensión del compuesto vinílico, cualesquiera catalizadores solubles en aceite o solubles en agua usados convencionalmente para polimerización de monómeros de cloruro de vinilo o similares también pueden usarse. Los ejemplos de los catalizadores solubles en aceite incluyen: compuestos de percarbonato tales como peroxidicarbonato de diisopropilo, peroxidicarbonato de di-2-etilhexilo, y peroxidicarbonato de dietoxietilo; compuestos de peréster tales como peroxineoheptanoato de t-butilo, peroxineodecanoato de t-butilo, peroxipivalato de t-butilo, peroxipivalato de t-hexilo, y peroxineodecanoato de alfa-cumilo; peróxidos tales como ciclohexil sulfonil peróxido, 2,4,4-trimetilpentil-2-peroxifenoxiacetato, 3,5,5-trimetilhexanoil peróxido, y peróxido de laurolo; y compuestos de azo tales como azobis-2,4-dimetilvaleronitrilo y azobis(4-2,4-dimetilvaleronitrilo). Los ejemplos de los catalizadores solubles en agua incluyen persulfato potásico, persulfato de amonio, peróxido de hidrógeno, e hidroperóxido de cumeno. Estos catalizadores 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 del compuesto vinílico, pueden añadirse otros aditivos diversos 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 sulfúricos, y compuestos de N-óxido. Además, un ajustador del pH y un reticulante también pueden añadirse opcionalmente. Una pluralidad de estos aditivos pueden usarse en combinación.

En la polimerización en suspensión del compuesto vinílico, un polímero de alcohol vinílico parcialmente saponificado que tiene un grado de saponificación del 60% molar o menos puede usarse como un auxiliar estabilizante de la dispersión. La cantidad del mismo que se añadirá es preferentemente de 0,1 a 120 partes en peso, más preferentemente de 0,5 a 110 partes en peso, de forma particularmente preferente de 1 a 100 partes en peso, con respecto a 100 partes en peso del estabilizante de dispersión para polimerización en suspensión. El polímero de alcohol vinílico parcialmente saponificado que se usará como auxiliar estabilizante de la dispersión puede ser, por ejemplo, un polímero de alcohol vinílico parcialmente saponificado que contiene el 10% molar o menos de grupos oxialquilenos o grupos iónicos tales como un grupo carboxilo en su cadena lateral o extremos, diferente de un polímero de alcohol vinílico parcialmente saponificado no modificado.

En la presente invención, en la polimerización en suspensión del compuesto vinílico, un emulsionante soluble en aceite tal como monolaurato de sorbitán, trioleato de sorbitán, triestearato de glicerol, y un copolímero de bloque de óxido de etileno/óxido de propileno; o puede usarse un emulsionante soluble en agua tal como monolaurato de polioxietilensorbitán, oleato de polioxietilenglicerol, o laurato sódico. La cantidad del mismo que se añadirá no está particularmente limitada, sino que es, preferentemente, del 0,01 a 1,0 partes en peso por 100 partes en peso del compuesto vinílico.

De acuerdo con el método de la presente invención para producir una resina vinílica, puede conseguirse una excelente propiedad antiespumante contra espuma seca que se produce en fases medias a tardías de la polimerización, permitiendo de este modo que la productividad de la resina vinílica mejore. Además, pueden obtenerse partículas de polímero vinílico que tienen un tamaño de partícula uniforme y, de este modo, es posible proporcionar una resina vinílica de alta calidad.

En lo sucesivo en el presente documento, la presente invención se describe con más detalle usando 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.

El PVA, partículas de polímero de cloruro de vinilo y la aparición de espuma seca se evaluaron de la siguiente manera.

<Análisis de PVA>

(1) Medición de la cantidad de la modificación de ácido carboxílico

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

<Evaluación de partículas de polímero de cloruro de vinilo>

Con respecto a las partículas de polímero de cloruro de vinilo, la distribución del tamaño de partícula y la gravedad específica de empaquetamiento se midieron de acuerdo con los siguientes métodos.

(1) Distribución del tamaño de partícula

Cada contenido de partículas de tamiz estándar de JIS sobre malla 42 y partículas de tamiz estándar de JIS que pasan malla 200 se indicaban en % en peso. "sobre malla 42" significa que las partículas no pasan a través de la criba del tamiz estándar de JIS de malla 42 para quedar retenidas sobre la criba. Cuanto menor sea el contenido de partículas "sobre malla 42", menos deben ser las partículas gruesas. "que pasan la malla 200" significa que las partículas pasan a través de la criba del tamiz estándar de JIS de malla 200. Cuanto más pequeño sea el contenido de partículas "que pasan la malla 200", menos deben ser las micropartículas. Por consiguiente, esto significa que cuanto menor sea el contenido de éstas, más partículas uniformes se han obtenido.

A: menos del 0,5%

B: el 0,5% o más pero menos del 1%

C: el 1% o más

(2) Gravedad específica de empaquetamiento

Se realizó una medición de acuerdo con la norma JIS K6721.

<Evaluación de la aparición de espuma seca>

La aparición de espuma seca en el tanque de polimerización se evaluó mediante el siguiente método.

(1) Espumado

Después de la finalización de la polimerización, antes de purgar un monómero de cloruro de vinilo sin reaccionar, el estado de espumado en el tanque de polimerización se observó desde una ventana de observación en el lado del autoclave. Éste se evaluó de acuerdo con los siguientes criterios:

A: Aparecía una cantidad muy pequeña de espuma;

5 B: Aparecía espumado; y

C: Aparecía una cantidad considerable de espuma.

(2) Adhesión de costra

Después de que la suspensión de polímero se había extraído del tanque de polimerización, la adhesión de costra sobre la pared interna del tanque de polimerización se observó visualmente para evaluación. Ésta se evaluó de acuerdo con los siguientes criterios:

A: Se adhería muy poca cantidad de costra;

B: Se adhería costra; y

C: Se adhería una cantidad considerable de costra.

Ejemplo 1

15 <Síntesis de PVA (A) - método de tratamiento con calor>

Después de 100 partes del PVA (B) en polvo con un grado de polimerización de 400 y un grado de saponificación del 80% molar se añadieron a una solución en la que 4 partes de ácido fumárico se habían disuelto en 200 partes de metanol y a continuación se le permitió hincharse, esto se secó a presión reducida a una temperatura de 40°C durante 24 horas. Posteriormente, esto se trataba con calor en una atmósfera de nitrógeno a 125°C durante 2 horas. De este modo, se obtenía PVA (A). La cantidad de modificación con el ácido carboxílico era del 0,36% molar.

<Polimerización en suspensión de cloruro de vinilo>

0,1 partes de PVA con un grado de polimerización de 2000 y un grado de saponificación del 80% molar se disolvieron en agua desionizada (90 l) de modo que se preparó un estabilizante de dispersión, y esto se introdujo en un tanque de polimerización equipado con un condensador de reflujo con un volumen de 200 l. A continuación 0,1 partes de peroxineoheptanoato de t-butilo se introdujeron en su interior y a continuación se retiró oxígeno mediante desaireación llevada a cabo hasta que la presión dentro del tanque de polimerización se redujo a 0,0067 MPa. Seguidamente, se introdujeron 100 partes de cloruro de vinilo, y con agitación, la temperatura de las mismas se elevó a 63°C dejando pasar agua caliente a través de la camisa. De este modo, comenzó la polimerización. La presión dentro del tanque de polimerización al comienzo de la polimerización era de 1,02 MPa. La polimerización se continúa posteriormente y, en el momento en el que la conversión de polimerización había alcanzado el 70%, se le añadieron 10 l de una solución acuosa del PVA (A) sintetizado anteriormente (0,02 partes expresadas como el PVA (A)) modificado con ácido fumárico. En el momento en el que la presión dentro del tanque de polimerización había alcanzado 0,5 MPa, la polimerización se detuvo, y se recogió un monómero sin reaccionar. Seguidamente, la suspensión de polimerización se extrajo y se secó durante una noche a 65°C. De este modo, se obtuvieron partículas de polímero de cloruro de vinilo. La Tabla 1 indica los resultados de la evaluación para las partículas de polímero de cloruro de vinilo obtenidas de este modo y la aparición de espuma seca.

Ejemplos 2 a 7

Usando PVA (A) sintetizado de la misma manera que en el Ejemplo 1 excepto que se usaron el PVA (B) y un compuesto de ácido carboxílico que tiene un doble enlace insaturado indicado en la Tabla 1 y el tratamiento con calor se llevó a cabo en las condiciones indicadas en la Tabla 1, la polimerización en suspensión de cloruro de vinilo se llevó a cabo de la misma manera que en el Ejemplo 1 excepto que el PVA (A) se añadió en el momento de la conversión de polimerización indicado en la Tabla 1. De este modo, se obtuvieron partículas de polímero de cloruro de vinilo. La Tabla 1 indica los resultados de la evaluación para las partículas de polímero de cloruro de vinilo.

Ejemplo comparativo 1

La polimerización en suspensión de cloruro de vinilo se llevó a cabo de la misma manera que en el Ejemplo 1 excepto que no se añadió el PVA (A). De este modo, se obtuvieron partículas de polímero de cloruro de vinilo. La Tabla 1 indica los resultados de la evaluación. Un gran número de partículas gruesas estaban contenidas y no se obtuvieron partículas de polímero uniformes. Además, después de la polimerización, se observó una considerable cantidad de espuma y una considerable cantidad de costra se adhirió a la pared interna del tanque de polimerización.

Ejemplo comparativo 2

Usando PVA obtenido de la misma manera que en el Ejemplo 1 excepto que no se usó el compuesto de ácido carboxílico y el PVA (B) en polvo se trató con calor en las condiciones indicadas en la Tabla 1, la polimerización en suspensión de cloruro de vinilo se llevó a cabo de la misma manera que en el Ejemplo 1. De este modo, se obtuvieron partículas de polímero de cloruro de vinilo. La Tabla 1 indica los resultados de la evaluación. Partículas gruesas estaban contenidas y no se obtuvieron partículas de polímero uniformes. Además, después de la polimerización, se observó espuma y se adhirió costra a la pared interna del tanque de polimerización.

Ejemplo comparativo 3

Usando PVA obtenido de la misma manera que en el Ejemplo 1, excepto que se usó un compuesto de ácido carboxílico que tiene un doble enlace insaturado indicado en la Tabla 1 y no se llevó a cabo ningún tratamiento con calor sobre él, la polimerización en suspensión de cloruro de vinilo se llevó a cabo de la misma manera que en el Ejemplo 1. De este modo, se obtuvieron partículas de polímero de cloruro de vinilo. La Tabla 1 indica los resultados de la evaluación. Partículas gruesas estaban contenidas y no se obtuvieron partículas de polímero uniformes. Además, después de la polimerización, se observó espuma y se adhirió costra a la pared interna del tanque de polimerización.

Ejemplo comparativo 4

La polimerización en suspensión de cloruro de vinilo se llevó a cabo de la misma manera que en el Ejemplo 1 excepto que PVA (A) sintetizado de la misma manera que en el Ejemplo 2 se añadió en el momento en el que la conversión de polimerización era del 5%. De este modo, se obtuvieron partículas de polímero de cloruro de vinilo. La Tabla 1 indica los resultados de la evaluación. Partículas gruesas estaban contenidas y no se obtuvieron partículas de polímero uniformes. Además, después de la polimerización, se observó una considerable cantidad de espuma y una considerable cantidad de costra se adhirió a la pared interna del tanque de polimerización.

Ejemplo comparativo 5

<Síntesis de polímero de PVA modificado con ácido itacónico (copolímero de ácido itacónico-alcohol vinílico)>

1050 g de acetato de vinilo y 1950 g de metanol se introdujeron en un reactor de 6 l equipado con un agitador, una entrada de nitrógeno, un condensador de reflujo y una entrada de aditivo, y la temperatura del mismo se elevó a 60°C. A continuación, la atmósfera dentro del sistema se sustituyó por nitrógeno mediante burbujeo con nitrógeno durante 30 minutos. Se preparó una solución disolviendo ácido itacónico como comonomero en metanol a una concentración del 20%, y la atmósfera del mismo se sustituyó por nitrógeno mediante burbujeo con nitrógeno gaseoso. La temperatura dentro del reactor se ajustó a 60°C, y se añadieron 2,8 ml de solución de ácido itacónico-metanol al 20%. Seguidamente, se le añadieron 2,0 g de 2,2'-azobis(isobutironitrilo) de modo que comenzó la polimerización. Durante la polimerización, la temperatura de polimerización se mantuvo a 60°C, y una solución de ácido itacónico-metanol al 20% se añadió de forma continua a una velocidad de 10 ml/hora. En el momento en el que habían transcurrido 4,5 horas y la conversión de polimerización había alcanzado el 50%, la polimerización se detuvo mediante refrigeración. Posteriormente, una solución de metanol de PVAc modificado se obtuvo retirando un monómero 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 relación molar de álcali (el número de moles de NaOH/el número de moles de las unidades de éster vinílico en el PVAc modificado) era de 0,02, causando de este modo saponificación. El grado de saponificación del PVA modificado obtenido de este modo era del 68% molar.

La purificación por reprecipitación se repitió tres veces en las que la solución de metanol del PVAc modificado obtenido retirando un monómero de acetato de vinilo sin reaccionar después de la polimerización se vertió en n-hexano, dejando que el PVAc modificado precipite, 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 una materia purificada del PVAc modificado. La cantidad de modificación del PVAc modificado determinada mediante RMN protónica era del 1% molar. Después de la saponificación de la solución de metanol anterior del PVAc modificado con relación molar de álcali de 0,2, se realizó la extracción Soxhlet con metanol durante tres días, seguida por secado. De este modo, se obtuvo una materia purificada del PVA modificado. El grado de polimerización promedio del PVA modificado era de 520, según lo medido de acuerdo con JIS K6726, que es un método convencional.

Un polímero de PVA modificado con ácido itacónico se obtuvo mediante la operación anterior, que tenía un grado de polimerización de 520, un grado de saponificación del 68% molar y una cantidad de modificación del 1,0% molar. Usando el polímero de PVA modificado con ácido itacónico, la polimerización en suspensión de cloruro de vinilo se llevó a cabo de la misma manera que en el Ejemplo 1. De este modo, se obtuvieron partículas de polímero de cloruro de vinilo. La Tabla 1 indica los resultados de la evaluación. Partículas gruesas estaban contenidas y no se obtuvieron partículas de polímero uniformes. Además, después de la polimerización, se observó espuma y se adhirió costra a la pared interna del tanque de polimerización.

Tabla 1

	PVA (B)		PVA (A)							Partículas de polímero de cloruro de vinilo			Aparición de espuma seca	
			Condiciones de tratamiento con calor		Compuesto de ácido carboxílico	Cantidad de modificación	Cantidad de adición	Tiempo de adición (conversión de polimerización)	Distribución del tamaño de partícula		Gravedad específica de empaquetamiento	Espumado	Cantidad de adhesión de costra	
	Grado de polimerización	Grado de saponificación	Temperatura	Tiempo					Sobre malla 42	pasan la malla 200				
			% molar	°C	h.		% molar	(parte)	%		A	A	g/cc	
EJ.1	400	80	125	2	Ácido fumárico	0,36	0,02	70	A	A		0,54	A	A
EJ.2	400	80	125	2	Ácido maleico	0,18	0,02	70	A	A		0,53	A	A
EJ.3	400	80	125	2	Ácido itacónico	0,28	0,02	50	A	A		0,53	A	A
EJ.4	400	80	125	2	Ácido crotonico	0,37	0,02	50	A	A		0,54	A	A
EJ.5	2000	80	115	3	Ácido itacónico	0,31	0,02	70	A	A		0,55	A	A
EJ.6	400	80	125	2	Ácido fumárico	0,36	0,02	30	A	A		0,52	A	A
EJ.7	400	80	125	2	Ácido fumárico	0,36	0,02	80	A	A		0,55	A	A
EJ.C.1	-	-	-	-	-	-	-	-	C	A		0,44	C	C
EJ.C.2	400	80	125	2	-	-	0,02	70	B	A		0,45	B	B
EJ.C.3	400	80	-	-	Ácido maleico	0,00	0,02	70	B	A		0,45	B	B
EJ.C.4	400	80	125	2	Ácido maleico	0,18	0,02	5	B	C		0,50	C	C
EJ.C.5	(520)	(68)	PVA modificado con ácido itacónico (copolímero)			(1,0)	0,02	70	B	A		0,50	B	B

Ejemplo 8

<Síntesis de polímero PVA (A) - método de fusión y amasado >

5 Con respecto a 100 partes del PVA (B) en polvo que tenía un grado de polimerización de 600 y un grado de saponificación del 70% molar, 1 parte de ácido fumárico se mezcló en seco. Esto se fundió y se amasó a una temperatura de 200°C durante 3 minutos usando un mezclador Labo Prastomill. De este modo, se obtuvo PVA (A). La cantidad de modificación de ácido carboxílico era del 0,41% molar.

<Polimerización en suspensión de cloruro de vinilo>

10 La polimerización en suspensión de cloruro de vinilo se llevó a cabo de la misma manera que en el Ejemplo 1 excepto que la cantidad y el momento de adición del PVA (A) eran tal como se indica en la Tabla 2. De este modo, se obtuvieron partículas de polímero de cloruro de vinilo. La Tabla 2 indica los resultados de la evaluación.

Ejemplo 9

15 Usando PVA (A) sintetizado de la misma manera que en el Ejemplo 8 excepto que un compuesto de ácido carboxílico indicado en la Tabla 2 se usó y la fusión y el amasado se llevaron a cabo en las condiciones indicadas en la Tabla 2, la polimerización en suspensión de cloruro de vinilo se llevó a cabo de la misma manera que en el Ejemplo 8. De este modo, se obtuvieron partículas de polímero de cloruro de vinilo. La Tabla 2 indica los resultados de la evaluación.

Ejemplo comparativo 6

20 Usando PVA obtenido de la misma manera que en el Ejemplo 8 excepto que la fusión y el amasado se llevaron a cabo sin ácido fumárico siendo mezclado en seco, la polimerización en suspensión de cloruro de vinilo se llevó a cabo de la misma manera que en el Ejemplo 8. Un gran número de partículas gruesas estaban contenidas y no se obtuvieron partículas de polímero uniformes. Además, después de la polimerización, se observó espuma y se adhirió costra a la pared interna del tanque de polimerización.

Tabla 2

	PVA (B)		PVA (A)							Partículas de polímero de vinilo			Aparición de espuma seca	
			Condiciones de tratamiento con calor		Compuesto de ácido carboxílico	Cantidad de modificación	Cantidad de adición	Tiempo de adición (conversión de polimerización)	Distribución del tamaño de partícula		Gravedad específica de empaquetamiento	Espumado	Cantidad de adhesión de costra	
									Grado de polimerización	Grado de saponificación				Sobre malla 42
			% molar	Temperatura	h.									
				°C			% molar	(parte)	%					
EJ. 8	600	70	200	3	Ácido fumárico	0,41	0,03	50	A	A	0,55	A	A	
EJ. 9	600	70	195	3	Ácido itacónico	0,39	0,03	50	A	A	0,54	A	A	
EJ.C. 6	600	70	205	3	-	-	0,03	50	C	C	0,44	B	B	

Ejemplo 10

<Síntesis de PVA (A) - método de tratamiento con calor >

Después de que 100 partes en peso del PVA (B) en polvo que tenía un grado de polimerización de 500 y un grado de saponificación del 80% molar se añadieran a una solución en la que 3 partes de ácido adípico se habían disuelto en 200 partes de metanol y a continuación se le dejó hincharse, esto se secó a presión reducida a una temperatura de 40°C durante 24 horas. Posteriormente, esto se trataba con calor en una atmósfera de nitrógeno a 120°C durante 5 horas. De este modo, se obtuvo PVA (A). La cantidad de modificación con el ácido carboxílico era del 0,32% molar.

<Polimerización en suspensión de cloruro de vinilo>

0,1 partes de PVA con un grado de polimerización de 2400 y un grado de saponificación del 80% molar se disolvieron en agua desionizada (90 l) de modo que se preparó un estabilizante de dispersión, y éste se introdujo en un tanque de polimerización equipado con un condensador de reflujo con un volumen de 200 l. A continuación 0,1 partes de peroxineoheptanoato de t-butilo se introdujeron en su interior y a continuación se retiró el oxígeno mediante desaireación llevada a cabo hasta que la presión dentro del tanque de polimerización se redujo a 0,0067 MPa. Seguidamente, 100 partes de cloruro de vinilo se introdujeron, y en agitación, la temperatura del mismo se elevó a 63°C dejando pasar agua caliente a través de la camisa. De este modo, comenzó la polimerización. La presión dentro del tanque de polimerización al comienzo de la polimerización era de 1,02 MPa. La polimerización se continúa posteriormente, y en el momento en el que la conversión de polimerización había alcanzado el 75%, se le añadieron 10 l de una solución acuosa del PVA (A) sintetizado anteriormente (0,02 partes expresadas como el PVA (A)) modificada con ácido adípico. En el momento en el que la presión dentro del tanque de polimerización había alcanzado 0,5 MPa, la polimerización se detuvo, y se recogió un monómero sin reaccionar. Seguidamente, la suspensión de polimerización se extrajo y se secó durante una noche a 65°C. De este modo, se obtuvieron partículas de polímero de cloruro de vinilo. La Tabla 3 indica los resultados de la evaluación para las partículas de polímero de cloruro de vinilo obtenidas de este modo y la aparición de espuma seca.

Ejemplos 11 a 13

Usando PVA (A) sintetizado de la misma manera que en el Ejemplo 10 excepto que se usaron PVA (B) y un compuesto de ácido carboxílico indicado en la Tabla 3 y el tratamiento con calor se llevó a cabo en las condiciones indicadas en la Tabla 3, la polimerización en suspensión de cloruro de vinilo se llevó a cabo de la misma manera que en el Ejemplo 10 excepto que el PVA (A) se añadió en el momento de la conversión de polimerización indicado en la Tabla 3. De este modo, se obtuvieron partículas de polímero de cloruro de vinilo. La Tabla 3 indica los resultados de la evaluación para las partículas de polímero de cloruro de vinilo.

Ejemplo comparativo 7

La polimerización en suspensión de cloruro de vinilo se llevó a cabo de la misma manera que en el Ejemplo 10 excepto que el PVA (A) no se añadió. De este modo, se obtuvieron partículas de polímero de cloruro de vinilo. La Tabla 3 indica los resultados de la evaluación. Un gran número de partículas gruesas estaban contenidas y no se obtuvieron partículas de polímero uniformes. Además, después de la polimerización, se observó una considerable cantidad de espuma y una considerable cantidad de costra se adhirió a la pared interna del tanque de polimerización.

Ejemplo comparativo 8

Usando PVA obtenido de la misma manera que en el Ejemplo 10 excepto que no se usó un compuesto de ácido carboxílico y el PVA (B) en polvo se trató con calor en las condiciones indicadas en la Tabla 3, la polimerización en suspensión de cloruro de vinilo se llevó a cabo de la misma manera que en el Ejemplo 10. De este modo, se obtuvieron partículas de polímero de cloruro de vinilo. La Tabla 3 indica los resultados de la evaluación. Partículas gruesas estaban contenidas y no se obtuvieron partículas de polímero uniformes. Además, después de la polimerización, se observó espuma y se adhirió costra a la pared interna del tanque de polimerización.

Ejemplo comparativo 9

Usando PVA obtenido de la misma manera que en el Ejemplo 10 excepto que no se llevó a cabo el tratamiento con calor en una atmósfera de nitrógeno, la polimerización en suspensión de cloruro de vinilo se llevó a cabo de la misma manera que en el Ejemplo 10. De este modo, se obtuvieron partículas de polímero de cloruro de vinilo. La Tabla 3 indica los resultados de la evaluación. Partículas gruesas estaban contenidas y no se obtuvieron partículas de polímero uniformes. Además, después de la polimerización, se observó espuma y se adhirió costra a la pared interna del tanque de polimerización.

Ejemplo comparativo 10

- 5 La polimerización en suspensión de cloruro de vinilo se llevó a cabo de la misma manera que en el Ejemplo 10 excepto que PVA (A) sintetizado de la misma manera que en el Ejemplo 10 se añadió en el momento en el que la conversión de polimerización era del 5%. De este modo, se obtuvieron partículas de polímero de cloruro de vinilo. La Tabla 3 indica los resultados de la evaluación. Partículas gruesas estaban contenidas y no se obtuvieron partículas de polímero uniformes. Además, después de la polimerización, se observó una considerable cantidad de espuma y una considerable cantidad de costra se adhirió a la pared interna del tanque de polimerización.

Tabla 3

	PVA (B)		PVA (A)						Partículas de polímero de cloruro de vinilo			Aparición de espuma seca	
			Condiciones de tratamiento con calor		Compuesto de ácido carboxílico	Cantidad de modificación	Cantidad de adición	Tiempo de adición (conversión de polimerización)	Distribución del tamaño de partícula		Gravedad específica de enpaquetamiento	Espumado	Cantidad de adhesión de costra
	Grado de polimerización	Grado de saponificación	Temperatura °C	Tiempo h.					Sobre malla 42	pasan la malla 200			
E.J. 10	500	80	120	5	Ácido adipico	0,32	0,02	75	A	A	0,55	A	A
E.J. 11	500	80	120	5	Ácido ftálico	0,25	0,02	75	A	A	0,53	A	A
E.J. 12	500	80	120	5	Ácido láurico	0,26	0,02	55	A	A	0,54	A	A
E.J. 13	1700	80	110	6	Ácido ftálico	0,27	0,02	75	A	A	0,54	A	A
E.J.C. 7	-	-	-	-	-	-	-	-	C	A	0,44	C	C
E.J.C. 8	500	80	120	5	-	-	0,02	75	B	A	0,46	B	B
E.J.C. 9	500	80	-	-	Ácido adipico	0,00	0,02	75	B	A	0,46	B	B
E.J.C. 10	500	80	120	5	Ácido adipico	0,32	0,02	5	B	C	0,51	C	C

Ejemplo 14

<Síntesis de polímero de PVA (A) - método de fusión y amasado>

5 Con respecto a 100 partes de PVA (B) en polvo que tenía un grado de polimerización de 550 y un grado de saponificación del 70% molar, 1 parte de ácido adípico se mezcló en seco. Esto se fundió y se amasó a una temperatura de 198°C durante 3 minutos usando un mezclador Labo Prastomill. De este modo, se obtuvo PVA (A). La cantidad de modificación de ácido carboxílico era del 0,31% molar.

<Polimerización en suspensión de cloruro de vinilo>

10 La polimerización en suspensión de cloruro de vinilo se llevó a cabo de la misma manera que en el Ejemplo 10 excepto que la cantidad y el momento de adición del PVA (A) eran tal como se indica en la Tabla 4. De este modo, se obtuvieron partículas de polímero de cloruro de vinilo. La Tabla 4 indica los resultados de la evaluación.

Ejemplo 15

15 Usando PVA (A) sintetizado de la misma manera que en el Ejemplo 14 excepto que se usó un compuesto de ácido carboxílico indicado en la Tabla 4 y la fusión y el amasado se llevaron a cabo en las condiciones indicadas en la Tabla 4, la polimerización en suspensión de cloruro de vinilo se llevó a cabo de la misma manera que en el Ejemplo 14. De este modo, se obtuvieron partículas de polímero de cloruro de vinilo. La Tabla 4 indica los resultados de la evaluación.

Ejemplo comparativo 11

20 Usando PVA obtenido de la misma manera que en el Ejemplo 14 excepto que la fusión y el amasado se llevaron a cabo sin ácido adípico mezclándose en seco, la polimerización en suspensión de cloruro de vinilo se llevó a cabo de la misma manera que en el Ejemplo 14. Un gran número de partículas gruesas estaban contenidas y no se obtuvieron partículas de polímero uniformes. Además, después de la polimerización, se observó espuma y se adhirió costra a la pared interna del tanque de polimerización.

Tabla 4

PVA (B)		PVA (A)							Partículas de polímero de cloruro de vinilo			Aparición de espuma seca	
		Condiciones de tratamiento con calor			Compuesto de ácido carboxílico	Cantidad de modificación	Cantidad de adición	Tiempo de adición (conversión de polimerización)	Distribución del tamaño de partícula		Gravedad específica de empaquetamiento	Espumado	Cantidad de adhesión de costra
									Temperatura	Tiempo			
		Grado de polimerización	Grado de saponificación	°C									
EJ. 14	550	70	198	3	Ácido adipico	0,31	0,03	60	A	A	0,55	A	A
EJ. 15	550	70	202	3	Ácido ftálico	0,31	0,03	60	A	A	0,55	A	A
EJ.C. 11	550	70	200	3	-	-	0,03	60	C	C	0,45	B	B

APLICABILIDAD INDUSTRIAL

- 5 En la producción de una resina vinílica mediante polimerización en suspensión de un compuesto vinílico usando un tanque de polimerización equipado con un condensador de reflujo, si se le añade el PVA mencionado anteriormente, pueden obtenerse partículas uniformes de polímero de cloruro de vinilo y puede conseguirse una excelente propiedad antiespumante contra espuma seca que se produce en un tanque de polimerización en fases medias a tardías de la polimerización, por ejemplo. De este modo, la evaluación industrial de la misma es bastante alta.

REIVINDICACIONES

1. Un método para producir una resina vinílica que comprende la etapa de
 5 en polimerización en suspensión de un compuesto vinílico usando un tanque de polimerización equipado con un condensador de reflujo en presencia de un estabilizante de dispersión para polimerización en suspensión, añadir, en el momento en el que la conversión de polimerización es del 20 al 85%, de 0,001 a 5 partes en peso, con respecto a 100 partes en peso del compuesto vinílico, de un polímero de alcohol vinílico (A) que tiene, en su cadena lateral, un doble enlace insaturado, un grupo aromático que tiene opcionalmente un grupo carboxilo, un grupo alifático saturado que tiene un grupo carboxilo, o un grupo alifático saturado que tiene al menos 11 átomos de carbono, en el que el
 10 polímero de alcohol vinílico (A) es un polímero de alcohol vinílico obtenido mediante esterificación de un polímero de alcohol vinílico (B) con un compuesto de ácido carboxílico que tiene un doble enlace insaturado, un grupo aromático que tiene opcionalmente un grupo carboxilo, un grupo alifático saturado que tiene un grupo carboxilo, o un grupo alifático saturado que tiene al menos 11 átomos de carbono.
- 15 2. El método para producir una resina vinílica de acuerdo con la reivindicación 1, en el que el polímero de alcohol vinílico (A) tiene, en su cadena lateral, un doble enlace insaturado, un grupo aromático que tiene un grupo carboxilo o un grupo alifático saturado que tiene un grupo carboxilo.
- 20 3. El método para producir una resina vinílica de acuerdo con la reivindicación 1, en el que el polímero de alcohol vinílico (B) tiene un grado de saponificación del 50 al 99% molar.
4. El método para producir una resina vinílica de acuerdo con la reivindicación 1, en el que el compuesto de ácido carboxílico es un ácido carboxílico que tiene al menos dos grupos carboxilo.
- 25 5. El método para producir una resina vinílica de acuerdo con la reivindicación 1, en el que la cantidad de modificación del polímero de alcohol vinílico (A) con el compuesto de ácido carboxílico es del 0,01 al 50% molar con respecto a unidades monoméricas del polímero de alcohol vinílico (B).
- 30 6. El método para producir una resina vinílica de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en el que el compuesto o compuestos vinílicos sometidos a polimerización en suspensión incluyen un haluro de vinilo.
7. El método para producir una resina vinílica de acuerdo con la reivindicación 6, en el que el haluro de vinilo es cloruro de vinilo, sometido a homopolimerización o copolimerización.

35