

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 423 833**

51 Int. Cl.:

B01F 17/00 (2006.01)

C08F 2/20 (2006.01)

C08F 8/14 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **11.04.2007 E 07741386 (2)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **17.07.2013 EP 2006307**

54 Título: **Estabilizador de dispersión**

30 Prioridad:

12.04.2006 JP 2006109754

12.04.2006 JP 2006109755

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

24.09.2013

73 Titular/es:

KURARAY CO., LTD. (100.0%)

1621, SAKAZU

KURASHIKI-SHI OKAYAMA 710-0801, JP

72 Inventor/es:

KATO, MASAKI;

NII, SHINSUKE;

SAITOU, YASUTOMO y

NAKAMAE, MASATO

74 Agente/Representante:

UNGRÍA LÓPEZ, Javier

ES 2 423 833 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

Estabilizador de dispersión

5 Antecedentes de la invención**Campo de la invención**

10 La presente invención se refiere a estabilizadores de dispersión que se usan para polimerización en suspensión o polimerización en emulsión. Más particularmente, la presente invención se refiere a estabilizadores de dispersión que tienen una excelente estabilidad de polimerización cuando se usan para polimerización en suspensión o polimerización en emulsión de un compuesto de vinilo.

15 Descripción de la técnica relacionada

15 Convencionalmente, los polímeros de alcohol polivinílico se usan ampliamente como estabilizadores de dispersión para polimerización en suspensión y polimerización en emulsión de compuestos de vinilo. Particularmente, son útiles para polimerización en suspensión de una resina de cloruro de polivinilo (en lo sucesivo en el presente documento, se puede abreviar como "resina de PVC").

20 Dado que una resina de PVC es excelente no sólo, por ejemplo, en resistencia química y propiedades aislantes eléctricas sino también en procesabilidad y que puede ser dura o blanda, se usa para diversos materiales de moldeado en una amplia variedad de aplicaciones.

25 Generalmente, la resina de PVC se fabrica a escala industrial mediante un método de polimerización en suspensión en el que los monómeros de, por ejemplo, cloruro de vinilo (en lo sucesivo en el presente documento, un monómero de tipo cloruro de vinilo se puede abreviar como cloruro de vinilo) se polimerizan en presencia de un estabilizador de dispersión en un medio acuoso usando un iniciador de polimerización soluble en aceite.

30 Los ejemplos de los factores que controlan la calidad de la resina de PVC cuando la resina de PVC se fabrica mediante el método de polimerización en suspensión incluyen la velocidad de polimerización de la resina de PVC, la proporción entre agua y cloruro de vinilo en el sistema de reacción de polimerización, la temperatura de polimerización, el tipo y la cantidad de iniciador de polimerización, el tipo de tanque de polimerización, la velocidad de agitación de la solución de reacción de polimerización, y el tipo de estabilizador de dispersión. Entre estos, el tipo
35 de estabilizador de dispersión tiene un efecto considerable.

En numerosos casos, se usa preferentemente alcohol polivinílico (en lo sucesivo el presente documento, se puede abreviar como "PVA") como el estabilizador de dispersión que se usa para la polimerización en suspensión de
40 cloruro de vinilo (Documentos de Patente 1 a 4). Con el fin de mejorar la estabilidad (estabilidad de polimerización) durante la polimerización del cloruro de vinilo, se ha propuesto el uso de PVA tratado térmicamente para la reacción de polimerización (Documentos de Patente 1 a 3). Sin embargo, cuando estos estabilizadores convencionales de dispersión se usan para llevar a cabo la polimerización en suspensión de cloruro de vinilo, no siempre se obtiene un efecto satisfactorio en términos de la estabilidad de polimerización.

45 [Documento de Patente 1] JP 51(1976)-45189 A
[Documento de Patente 2] JP 10(1998)-67806 A
[Documento de Patente 3] JP 2004-250695 A
[Documento de Patente 4] JP 8(1996)-259609 A

50 Por otra parte, el PVA también se usa frecuentemente como dispersante para la polimerización en emulsión de monómeros insaturados. Los PVA usados en general se denominan "PVA completamente saponificado" con un grado de saponificación de aproximadamente un 98% en moles y "PVA parcialmente saponificado" con un grado de saponificación de aproximadamente un 88% en moles. En el caso de que se use el primero como estabilizador de dispersión, se obtiene un polímero insaturado comparativamente bueno en términos de resistencia al agua y fluidez
55 (propiedades de revestimiento de alta velocidad). Sin embargo, dado que la actividad superficial del estabilizador de dispersión por sí mismo es baja, existen los problemas de que la viscosidad del medio acuoso aumenta a bajas temperaturas y ocurre una gelificación que hace difícil llevar a cabo la propia polimerización en emulsión. Por otra parte, en el caso de que se use el último como estabilizador de dispersión, aunque se solucionan los problemas incluyendo el aumento de la viscosidad a bajas temperaturas del medio acuoso y la aparición de gelificación, existe
60 el problema de que el polímero insaturado resultante es inferior en términos de resistencia al agua. Para resolver tales problemas, ambos PVA se usan en combinación o se usa un PVA con un grado de saponificación intermedio entre ambos. En la situación actual, sin embargo, aún no se ha conseguido satisfacer tanto la estabilidad durante la polimerización como la resistencia al agua del polímero insaturado al mismo tiempo.

65 El Documento de Patente JP-55-029579 divulga un polímero de alcohol polivinílico en el que la cadena principal está modificada mediante la copolimerización de acetato de vinilo con un monómero de un ácido monocarboxílico

insaturado tal como ácido acrílico o ácido crotonico. El copolímero obtenido se usa como aditivo para ayudar en la polimerización en suspensión de cloruro de vinilo.

El Documento de Patente US 2 759 909 divulga ésteres de polivinilo obtenidos por reacción de un alcohol polivinílico con un anhídrido de ácido dicarboxílico tal como anhídrido ftálico, anhídrido succínico o anhídrido maleico. El Documento de Patente US 3 148 166 describe ésteres de polivinilo obtenidos por reacción de un alcohol polivinílico con un ácido dicarboxílico alifático tal como ácido fumárico, ácido adípico, ácido azeláico o ácido sebáico.

Sumario de la invención

La presente invención pretende proporcionar un estabilizador de dispersión que tenga una excelente estabilidad de polimerización cuando se use para polimerización en suspensión o polimerización en emulsión.

Como resultado de profundos estudios realizados arduamente, los presentes inventores han descubierto que los problemas mencionados anteriormente se pueden resolver con un estabilizador de dispersión compuesto de un polímero de alcohol polivinílico (B) que tiene un doble enlace en su cadena lateral y que se obtiene por esterificación de un polímero de alcohol polivinílico (A) con un ácido carboxílico que tiene un doble enlace insaturado o una sal del mismo, siendo el ácido carboxílico que tiene un doble enlace insaturado un ácido dicarboxílico insaturado o un anhídrido de ácido carboxílico insaturado. Además, también han descubierto que los problemas mencionados anteriormente se pueden resolver con un estabilizador de dispersión compuesto de un polímero de alcohol polivinílico modificado con ácido carboxílico (C) que se obtiene por esterificación de un polímero de alcohol polivinílico (A) con un ácido carboxílico alifático y/o un ácido carboxílico aromático que no contiene ningún enlace olefínicamente insaturado en la molécula, siendo un ácido carboxílico alifático y/o un ácido carboxílico aromático que tiene al menos dos grupos carboxilo en la molécula. De ese modo, se completa la presente invención.

Cuando se usa el estabilizador de dispersión para polimerización en suspensión de, por ejemplo, cloruro de vinilo, el cloruro de vinilo se puede polimerizar de forma estable. Esto hace posible obtener excelentes efectos que hacen que se reduzcan la adhesión de depósitos y el bloqueo causados por la inestabilidad de la polimerización. Además, se pueden obtener partículas de polímero que incluyen menos partículas gruesas y tienen una distribución del tamaño de partícula definida. De forma similar, cuando se usa el estabilizador de dispersión para polimerización en emulsión de monómeros insaturados, la polimerización de los monómeros insaturados se puede llevar a cabo de forma estable y se puede tener un excelente efecto de que la cantidad de residuos de filtración del polímero resultante es pequeña.

Mejor modo de llevar a cabo la invención

Los ejemplos del ácido carboxílico que tiene un doble enlace insaturado que se usa en la presente invención incluyen: ácidos dicarboxílicos insaturados tales como ácido maleico, ácido fumárico, ácido itacónico, ácido citracónico, y ácido mesacónico; anhídridos de ácido carboxílico insaturado tales como anhídrido maleico, anhídrido fumárico, anhídrido itacónico, y anhídrido citracónico; monoésteres de ácido dicarboxílico insaturado tales como éster de monoalquilo de ácido maleico, éster de monoalquilo de ácido fumárico, y éster de monoalquilo de ácido itacónico; y diésteres de ácido dicarboxílico insaturado tales como éster de dialquilo de ácido maleico, éster de dialquilo de ácido fumárico, y éster de dialquilo de ácido itacónico. Estos ácidos carboxílicos también se pueden usar en forma de las sales de los mismos. Los ácidos carboxílicos o las sales de los mismos se pueden usar independientemente, o se pueden usar dos o más de los mismos en combinación.

Los ejemplos de ácidos carboxílicos alifáticos que no contienen ningún enlace olefínicamente insaturado en la molécula que se usan en otra presente invención incluyen: ácidos dicarboxílicos alifáticos tales como ácido oxálico, ácido malónico, ácido succínico, ácido glutárico, ácido adípico, ácido pimélico, ácido subérico, ácido azeláico, ácido sebáico, ácido tartárico, y ácido málico; y ácidos tricarboxílicos alifáticos tales como ácido cítrico.

Además, los ejemplos de ácidos carboxílicos aromáticos que no contienen ningún enlace olefínicamente insaturado en la molécula incluyen: ácidos dicarboxílicos aromáticos tales como ácido ftálico, ácido isoftálico, ácido tereftálico y ácido p-hidroxibenzoico.

Estos ácidos carboxílicos alifáticos y/o ácidos carboxílicos aromáticos también se pueden usar en forma de las sales los mismos. Los ácidos carboxílicos alifáticos y/o los ácidos carboxílicos aromáticos o las sales de los mismos se pueden usar independientemente, o se pueden usar dos o más de los mismos en combinación.

Cuando un polímero de PVA (B) que tiene un doble enlace en su cadena lateral o un polímero de PVA modificado con ácido carboxílico (C) que se obtiene por esterificación de un polímero de alcohol polivinílico (en lo sucesivo en el presente documento, el polímero de alcohol polivinílico se puede abreviar como "polímero de PVA") (A) se usa como estabilizador de dispersión para polimerización en suspensión, el grado de saponificación del polímero de PVA (A) es preferentemente al menos un 60% en moles y más preferentemente al menos un 70% en moles. El límite superior del grado de saponificación no se limita de forma particular.

Además, cuando el polímero de PVA (B) que tiene un doble enlace en su cadena lateral o el polímero de PVA modificado con ácido carboxílico (C) que se obtiene por esterificación del polímero de PVA (A) se usa como estabilizador de dispersión para polimerización en emulsión, el grado de saponificación del polímero de PVA (A) es preferentemente al menos un 50% en moles, más preferentemente al menos un 70% en moles, aún más preferentemente al menos un 80% en moles, y de forma particularmente preferente al menos un 83% en moles. El límite superior del grado de saponificación no se limita de forma particular.

Además, el grado de polimerización del polímero de PVA (A) no se limita de forma particular pero es preferentemente de 100 a 8000, más preferentemente de 200 a 3000, y aún más preferentemente de 250 a 2500.

En la presente invención, el polímero de éster de vinilo que se usa como material para fabricar el polímero de PVA (A) se puede fabricar por polimerización de monómeros de éster de vinilo usando 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, o un método de polimerización en dispersión. Desde el punto de vista industrial, los métodos de polimerización preferentes son 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 semicontinuo, y un método continuo.

Los ejemplos de los monómeros de éster de vinilo que se pueden usar para la 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 preferente desde el punto de vista industrial.

En la polimerización de los monómeros de éster de vinilo, los monómeros de éster de vinilo se pueden copolimerizar con otros monómeros, siempre que pertenezcan a un grupo que no perjudique el ánimo de la presente invención. Los ejemplos de los monómeros que se pueden usar incluyen: alfa-olefinas tales como etileno, propileno, n-buteno, e isobutileno; ácido acrílico y una sal 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 una sal 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 una sal del mismo, acrilamida propildimetilamina y una sal de la misma o una sal cuaternaria de la misma, y N-metilolacrilamida y los derivados de la misma; metacrilamida, derivados de metacrilamida tales como N-metilmetacrilamida, N-etilmetacrilamida, ácido metacrilamida propanosulfónico y una sal del mismo, metacrilamida propildimetilamina y una sal de la misma o una sal cuaternaria de la misma, y N-metilolmetacrilamida y los derivados de la misma; ésteres de vinilo tales como metil vinil éter, etil vinil éter, n-propil vinil éter, i-propil vinil éter, n-butil vinil éter, i-butil vinil éter, t-butil vinil éter, dodecil vinil éter, y estearil vinil éter; 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, ácido fumárico, y las sales de los mismos o los ésteres de los mismos; compuestos de vinilsililo tales como viniltrimetoxisilano; y acetato de isopropenilo.

Además, en la polimerización de los monómeros de éster de vinilo, puede estar presente junto a estos un agente de transferencia de cadena con el fin de, por ejemplo, ajustar el grado de polimerización del polímero de éster de vinilo que se va a obtener. 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. En particular, se usan adecuadamente aldehídos y cetonas. La cantidad del agente de transferencia de cadena que se añade se determina de acuerdo con la constante de transferencia de cadena del agente de transferencia de cadena que se añade y del grado de polimerización objetivo del polímero de éster de vinilo. Generalmente, la cantidad es deseablemente de un 0,1 a un 10% en peso con respecto a los monómeros de éster de vinilo.

En la presente invención, también se puede usar preferentemente un polímero de PVA que tenga un alto contenido de enlaces 1,2-glicol y que se pueda obtener por saponificación de un polímero de éster de vinilo obtenido mediante polimerización de monómeros de éster de vinilo en unas condiciones de temperatura mayores que lo habitual. En este caso, el contenido de enlaces 1,2-glicol no se limita de forma particular pero es preferentemente al menos un 1,9% en moles, más preferentemente al menos un 2,0% en moles, y aún más preferentemente al menos un 2,1% en moles.

Se puede usar para la reacción de saponificación del polímero de éster de vinilo una reacción de alcoholisis o de hidrólisis que se lleva a cabo usando un catalizador básico convencionalmente conocido tal como hidróxido sódico, hidróxido potásico, o metóxido sódico, o un catalizador ácido convencionalmente conocido tal como ácido p-toluenosulfónico. 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 se pueden usar independientemente, o se pueden usar dos o más de los mismos en combinación. En particular, es fácil y preferente usar como disolvente metanol o una solución mixta de metanol y acetato de metilo y llevar a cabo la reacción de saponificación en presencia de hidróxido sódico que sirve como catalizador básico.

El polímero de PVA (A) que se usa en la presente invención puede tener grupos funcionales iónicos en el extremo del mismo. Los ejemplos de estos grupos funcionales iónicos incluyen un grupo carboxilo y un grupo ácido sulfónico. En particular, el grupo carboxilo es preferente. Estos grupos iónicos también incluyen las sales de los mismos, y es preferente una sal de metal alcalino desde el punto de vista de que el polímero de PVA (A) sea preferentemente dispersable en agua. El método para introducir los grupos funcionales iónicos en el extremo del polímero de PVA pueden ser, por ejemplo, un método en el que se polimerizan monómeros de éster de vinilo tales como acetato de vinilo en presencia de un compuesto de tiol tal como ácido tiolacético, ácido mercaptopropionico, o sal sódica del ácido 3-mercapto-1-propanosulfónico, y se saponifica el polímero obtenido de ese modo.

En la presente invención, no existe ninguna limitación particular con respecto al método para esterificar el polímero de PVA (A) con un ácido carboxílico que tiene un doble enlace insaturado o una sal del mismo o un ácido carboxílico alifático o un ácido carboxílico aromático que no contiene ningún enlace olefinicamente insaturado en la molécula o una sal del mismo (en lo sucesivo en el presente documento estos se pueden abreviar simplemente como "ácido carboxílico (o una sal del mismo)"). Los ejemplos del método incluyen: (i) un método en el que se deja que reaccione el polímero de PVA (A) con el ácido carboxílico o la sal del mismo en un disolvente anhidro en estado de suspensión; (ii) un método en el que se mezclan un ácido carboxílico o una sal del mismo que está en estado de polvo o que se ha disuelto o dispersado en agua o en un alcohol tal como metanol, etanol, o propanol, con el polímero de PVA (A) en estado de suspensión o en estado de polvo, que a continuación se trata térmicamente en una atmósfera de nitrógeno o de aire que para que reaccione; (iii) un método en el que se trata térmicamente un polímero de PVA (A) obtenido por adición de un ácido carboxílico o una sal del mismo a acetato de polivinilo en estado de pasta y saponificación; y (iv) un método en el que se mezclan en seco un polímero de PVA (A) y un ácido carboxílico o una sal del mismo con, por ejemplo, una mezcladora Brabender de cinta, una mezcladora Brabender de tipo V, o una mezcladora Henschel, que a continuación se funde y se amasa usando, por ejemplo, una mezcladora Banbury, un rodillo de mezcla, un extrusor de tornillo único o doble, y una amasadora. Entre estos, los métodos preferentes son el método (ii) en el que se mezclan el polímero de PVA (A) y el ácido carboxílico o la sal del mismo, que a continuación se trata térmicamente en una atmósfera de nitrógeno para que reaccione y el método (iv) en el que se funden y se amasan el polímero de PVA (A) y el ácido carboxílico o la sal del mismo.

En el método (ii) que se ha mencionado anteriormente, las condiciones para el tratamiento térmico de la mezcla del polímero de PVA (A) y el ácido carboxílico o la sal del mismo no se limitan de forma particular. Sin embargo, la temperatura del 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 período del 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) que se ha mencionado anteriormente, la temperatura que se emplea para la fusión y la mezcla del polímero de PVA (A) y el ácido carboxílico o la sal del mismo es preferentemente de 130 a 250 °C y más preferentemente de 140 a 220 °C. El período de tiempo durante el que el polímero de PVA (A) y el ácido carboxílico o la sal del mismo se retienen en el interior del aparato que se usa para la fusión y el amasado de los mismos es preferentemente de 1 a 15 minutos y más preferentemente de 2 a 10 minutos.

Cuando el polímero de PVA (A) y el ácido carboxílico o la sal del mismo se tratan térmicamente, se pueden mezclar con un plastificante que se use generalmente para PVA para evitar la aparición de coloración por la descomposición del PVA o la formación de polieno en la cadena principal de PVA, y esto también hace posible disminuir la temperatura del tratamiento térmico. Los ejemplos del plastificante incluyen: alcoholes polihídricos tales como glicerol, diglicerol, polietilenglicol, polipropilenglicol, y sorbitol; compuestos obtenidos por adición de óxido de etileno a los alcoholes anteriores; agua; sacáridos; poliéteres; y compuestos de amida. Se puede usar uno de ellos, o se pueden usar dos o más de los mismos en combinación. La cantidad de los plastificantes que se usan es generalmente de 1 a 300 partes en peso, más preferente 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.

Cuando el polímero de PVA (A) y el ácido carboxílico que tiene un doble enlace insaturado o la sal del mismo se tratan térmicamente, también es posible realizar el tratamiento térmico con un inhibidor de la polimerización mezclado con los mismos para evitar que se forme un gel a través de la polimerización térmica del polímero de PVA (A) o del ácido carboxílico que tiene un doble enlace insaturado o la una sal del mismo durante el tratamiento térmico. Los ejemplos del inhibidor de la polimerización incluyen inhibidores de la polimerización fenólicos tales como hidroquinona e hidroquinona monometil éter, fenotiazina, y N,N-difenil-p-fenilendiamina. La cantidad del inhibidor de la polimerización que se mezcla 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.

Además, cuando el polímero de PVA (A) y el ácido carboxílico o la sal del mismo se tratan térmicamente, es preferente que estén contenidos iones de metal alcalino en una proporción de un 0,003 a un 3% en peso con respecto a 100 partes en peso del polímero de PVA (A), debido a que en este caso se puede evitar, por ejemplo, que ocurra la degradación térmica, hidrólisis, gelificación, y coloración del polímero de PVA (A). Los ejemplos de los iones de metal alcalino incluyen iones potasio, iones sodio, e iones magnesio. Estos están presentes principalmente en forma de una sal de ácido graso inferior tal como ácido acético o ácido propiónico. Cuando el polímero de PVA (A) tiene un grupo carboxilo y un grupo ácido sulfónico, están presentes en forma de las sales de estos grupos funcionales. El contenido de los iones de metal alcalino en el polímero de PVA se puede medir mediante el método de absorción atómica.

En la presente invención, para estimular la esterificación del polímero de PVA (A) con el ácido carboxílico o la sal del mismo, también es posible el tratamiento térmico del polímero de PVA (A) y el ácido carboxílico que tiene un doble enlace insaturado o la sal del mismo, con una sustancia ácida o una sustancia básica que sirva como catalizador que se mezcla con los mismos. Los ejemplos de la sustancia ácida incluyen ácidos orgánicos tales como ácido clorhídrico, ácido sulfúrico, ácido nítrico, 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 cinc, cloruro de aluminio, cloruro de hierro(III), cloruro de estaño(II), cloruro de estaño(IV), y complejo trifluoruro de boro dietil éter. Se puede usar uno de ellos, o se pueden usar dos o más de los mismos en combinación. Además, los ejemplos de las sustancias básicas incluyen hidróxidos de metales alcalinos tales como hidróxido sódico o 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 etóxido sódico; y amidas de metales alcalinos tales como amida sódica y amida potásica. Se puede usar uno de ellos, o se pueden usar dos o más de los mismos en combinación. Generalmente la cantidad de tal sustancia ácida y sustancia básica que se mezcla es preferente de 0,0001 a 5 partes en peso con respecto a 100 partes en peso del polímero de PVA.

En la presente invención, el polímero de PVA (A) se puede usar independientemente, o se pueden usar en combinación dos o más polímeros de PVA (A) cuyas propiedades sean diferentes entre sí.

Mediante la esterificación de un polímero de PVA (A) con un ácido carboxílico que tiene un doble enlace insaturado o una sal del mismo, se obtiene un polímero de PVA (B) que tiene un doble enlace en su cadena lateral. La cantidad de modificación con el ácido carboxílico que tiene un doble enlace insaturado o la sal del mismo se puede medir mediante, por ejemplo, un método en el que el polímero de PVA (B) se disuelve en un disolvente de d_6 -DMSO, el cual se mide mediante RMN ^1H y se analiza de ese modo la señal derivada del doble enlace, o un método en el que se mide el ácido carboxílico sin reaccionar y se determina mediante cromatografía líquida de alto rendimiento.

En la presente invención, con respecto al polímero de PVA (B) y al polímero de PVA (C), la cantidad de modificación con el ácido carboxílico o la sal del mismo introducido a través de la esterificación es preferentemente de un 0,01 a un 50% en moles, más preferentemente de un 0,01 a un 25% moles, aún más preferentemente de un 0,02 a un 20% en moles, y de forma particularmente preferente de un 0,05 a un 15% en moles con respecto a las unidades de monómero del polímero de PVA (A).

En la presente invención, cuando el polímero de PVA (B) es un polímero de PVA obtenido por esterificación del polímero de PVA (A) con ácidos dicarboxílicos insaturados o cuando el polímero de PVA (C) es un polímero de PVA obtenido por esterificación del polímero de PVA (A) con ácidos dicarboxílicos o ácidos tricarboxílicos, para mejorar la solubilidad en agua del mismo, el grupo carboxilo que no está involucrado en el enlace éster se hace reaccionar adecuadamente con uno cualquiera de hidróxidos de metales monovalentes o trivalentes, sales, alcóxidos, amoníaco, sal de amonio, sal de amina, y sales de amina.

El polímero de PVA (B) o el polímero de PVA (C) se añade adecuadamente como estabilizador de dispersión para polimerización en suspensión, en particular para polimerización en suspensión de un compuesto de vinilo. Los ejemplos del compuesto de vinilo incluyen: haluros de vinilo tales como cloruro de vinilo; ésteres de vinilo tales como acetato de vinilo y propionato de vinilo; ácido acrílico, ácido metacrílico, y los ésteres y las sales de los mismos; ácido maleico, ácido fumárico, y los ésteres y los anhídridos de los mismos; estireno, acrilonitrilo, cloruro de vinilideno, y vinil éter. Entre estos, de forma particularmente adecuada, se usa independientemente cloruro de vinilo o se usan en conjunto cloruro de vinilo y monómeros capaces de copolimerizar con cloruro de vinilo en polimerización en suspensión. Los ejemplos de los monómeros capaces de copolimerizar con cloruro de vinilo incluyen: ésteres de vinilo 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 vinil éter.

Para la polimerización en suspensión de un compuesto de vinilo, se puede usar un iniciador de polimerización soluble en aceite o soluble en agua que se use convencionalmente para la polimerización de, por ejemplo, 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 de di-2-etilhexilo, y peroxidicarbonato de dietoxietilo; compuestos de peréster tales como peroxineodecanato de t-butilo, peroxipivalato

de t-butilo, peroxipivalato de t-hexilo, y peroxineodecanato de alfa-cumilo; peróxidos tales como peróxido de acetil ciclohexil sulfonilo, 2,4,4-trimetilpentil-2-peroxifenoxiacetato, peróxido de 3,5,5-trimetilhexanoilo, y peróxido de lauroilo; y azo compuestos 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 aceites o solubles en agua se pueden usar independientemente, o se pueden usar dos o más de los mismos en combinación.

En la polimerización en suspensión de un compuesto de vinilo, se pueden añadir otros aditivos diversos al sistema de reacción de polimerización según necesidades. 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 de fenol, compuestos de azufre, y compuestos de N-óxido. Además, también se pueden añadir opcionalmente un ajustador de pH y un reticulador.

En la polimerización en suspensión de un compuesto de vinilo, la temperatura de polimerización no se limita de forma particular y se puede ajustar no solamente a una temperatura inferior de aproximadamente 20 °C sino también a una temperatura superior que excede de 90 °C. Además, una de las realizaciones preferentes también incluye el uso de un polimerizador equipado con un condensador de reflujo para mejorar la retirada de calor de forma eficaz del sistema de reacción de polimerización.

Cuando el polímero de PVA (B) o el polímero de PVA (C) se usa como estabilizador de dispersión para polimerización en emulsión, la cantidad del mismo que se usa no se limita de forma particular. Se usa preferentemente en el intervalo de 1 a 20 partes en peso, más preferentemente de 2 a 15 partes en peso, y de forma particularmente preferente de 3 a 13 partes en peso en términos de contenido sólido con respecto a 100 partes en peso de los monómeros insaturados que se usan para la polimerización en emulsión. Cuando el polímero de PVA (B) se usa como estabilizador de dispersión en una cantidad dentro del intervalo mencionado anteriormente, la estabilidad de la polimerización mejora adicionalmente.

Los ejemplos de monómeros insaturados incluyen: olefinas tales como etileno, propileno, e isobutileno; olefinas halogenadas tales como cloruro de vinilo, fluoruro de vinilo, cloruro de vinilideno, y fluoruro de vinilideno; ésteres de vinilo tales como formiato de vinilo, acetato de vinilo, propionato de vinilo, y versatato de vinilo; ácido acrílico, ácido metacrílico, ésteres de ácido acrílico tales como acrilato de metilo, acrilato de etilo, acrilato de butilo, acrilato de 2-etilhexilo, acrilato de dodecilo, y acrilato de 2-hidroxietilo; ésteres de ácido metacrílico tales como metacrilato de metilo, metacrilato de etilo, metacrilato de butilo, metacrilato de 2-etilhexilo, metacrilato de dodecilo, y metacrilato de 2-hidroxietilo; acrilato de dimetilaminoetilo, metacrilato de dimetilaminoetilo, y productos cuaternizados de los mismos. Los ejemplos adicionales de los mismos incluyen: monómeros de acrilamida tales como acrilamida, metacrilamida, N-metilolacrilamida, N,N-dimetilacrilamida, ácido acrilamida-2-metilpropanosulfónico, y las sales de sodio del mismo; monómeros de estireno tales como estireno, alfa-metilestireno, ácido p-estirenosulfónico, así como la sal de sodio y potasio; N-vinilpirrolidona; y monómeros de dieno tales como butadieno, isopreno, y cloropreno. Estos monómeros insaturados se pueden usar independientemente, o se pueden usar dos o más de los mismos en combinación. Los ejemplos de los polímeros preferentes de los monómeros insaturados incluyen acetato de polivinilo, un copolímero de etileno-acetato de vinilo, y un (co)polímero de éster de ácido (met)acrílico.

Se pueden añadir aditivos tales como un conservante, un fungicida, un agente antibloqueante, y un antiespumante que se usen habitualmente para polimerización en suspensión y polimerización en emulsión a un estabilizador de dispersión compuesto del polímero de PVA (B) o el polímero de PVA (C) usado en la presente invención según necesidades.

Cuando el estabilizador de dispersión usado en la presente invención se usa para polimerización en suspensión o polimerización en emulsión, el estabilizador de dispersión se puede usar independientemente pero se puede usar junto con un éter de celulosa soluble en agua tal como metilcelulosa, hidroxietilcelulosa, hidroxipropilcelulosa, o hidroxipropilmetilcelulosa; un polímero soluble en agua tal como alcohol polivinílico o gelatina; un emulgente soluble en aceite tal como monolaurato de sorbitán, trioleato de sorbitán, triestearato de glicerol, o un copolímero en bloque de óxido de etileno/óxido de propileno; o un emulgente soluble en agua tal como monolaurato de polioxietilén sorbitán, oleato de polioxietilén glicerol, o laurato sódico.

Además, cuando el estabilizador de dispersión usado en la presente invención se usa para polimerización en suspensión, se puede usar junto con un adyuvante de estabilización de dispersión dispersable en agua o soluble en agua. Un adyuvante de estabilización de dispersión que se usa adecuadamente es un PVA parcialmente saponificado con un grado de saponificación de menos de un 65% en moles y un grado de polimerización de 50 a 750 y preferentemente con un grado de saponificación de un 30 a un 60% en moles y un grado de polimerización de 180 a 650. Además, el adyuvante de estabilización de dispersión puede ser el que se proporciona con la auto-emulsionabilidad debida a la introducción de un grupo iónico tal como ácido carboxílico o ácido sulfónico.

La proporción en peso (estabilizador de dispersión/adyuvante de estabilización de dispersión) entre el estabilizador de dispersión y el adyuvante de estabilización de dispersión que se añade cuando el adyuvante de estabilización de dispersión se usa junto con este no se puede especificar de forma uniforme dado que varía de acuerdo con, por

ejemplo, el tipo de estabilizador de dispersión que se usa. Sin embargo, la proporción en peso está preferentemente en el intervalo de 95/5 a 20/80 y de forma particularmente preferente de 90/10 a 30/70. El estabilizador de dispersión y el adyuvante de estabilización de dispersión se pueden introducir en conjunto en una etapa temprana de la polimerización o se pueden introducir en cantidades fraccionarias en la parte media de la polimerización.

5

[Ejemplos]

En lo sucesivo en el presente documento, la presente invención se describe con mayor detalle usando ejemplos. En los siguientes ejemplos y ejemplos comparativos, "partes" y "%" denotan "partes en peso" y "% en peso", respectivamente, a menos que se especifique otra cosa.

10

Ejemplo 1

<Método de síntesis/tratamiento térmico del polímero de PVA (B)>

15

Después de añadir 100 partes en peso de un polímero de PVA (A) en polvo con un grado de polimerización de 700 y un grado de saponificación de un 70% en moles a una solución en la que se habían disuelto 5 partes en peso de ácido fumárico en 200 partes en peso de metanol y permitir a continuación que se hinchara, se secó a presión reducida a una temperatura de 40 °C durante 24 horas. Posteriormente, esto se trató térmicamente en una atmósfera de nitrógeno a 130 °C durante una hora y a continuación se sometió a un lavado Soxhlet usando tetrahidrofurano (THF). Se obtuvo de ese modo un polímero de PVA (B). Este polímero de PVA (B) se disolvió en un disolvente de d_6 -DMSO y a continuación se sometió a una medición de RMN 1H . Como resultado, se observó una señal derivada de un doble enlace a 6,5 ppm. La cantidad de modificación del polímero de PVA (B) con el ácido carboxílico fue de un 0,5% en moles. Además, se midió la cantidad de iones de metal alcalino contenidos en el polímero de PVA (B) resultante mediante el método de absorción atómica. Como resultado, se observaron iones sodio que parecían derivar de un producto secundario de saponificación y la cantidad de los mismos fue de un 1,5% en peso en términos de acetato sódico.

20

25

<Polimerización en suspensión de cloruro de vinilo>

30

El polímero de PVA (B) obtenido anteriormente se disolvió en agua desionizada en una cantidad equivalente a 600 ppm con respecto al cloruro de vinilo y se preparó de ese modo el estabilizador de dispersión. A continuación se introdujeron 1150 g del estabilizador de dispersión obtenido de ese modo en el interior de una autoclave revestida de vidrio con un volumen de 5 l. Posteriormente, se introdujeron 1,5 g de una solución al 70% de peroxidicarbonato de diisopropilo en tolueno en la autoclave revestida de vidrio. A continuación se retiró el oxígeno a través de un purgado que se llevó a cabo hasta que la presión interior de la autoclave se redujo hasta 0,0067 MPa. Posteriormente, se introdujeron 1000 g de cloruro de vinilo, la temperatura del contenido del interior de la autoclave se aumentó a 57 °C, y a continuación comenzó la polimerización con agitación. La presión interior de la autoclave al comienzo de la polimerización fue de 0,83 MPa. En el momento en que habían transcurrido siete horas después del comienzo de la polimerización y la presión interna de la autoclave había alcanzado 0,44 MPa, se detuvo la polimerización, y se retiró el cloruro de vinilo que no había reaccionado. Después de esto, se recogió la suspensión de polimerización y se secó durante una noche a 65 °C. Se obtuvieron de ese modo partículas de polímero de cloruro de vinilo.

35

40

<Evaluación de las partículas de polímero de cloruro de vinilo>

45

Con respecto a las partículas de polímero de cloruro de vinilo, se midieron el diámetro medio de partícula, la distribución del tamaño de partícula, y la adhesión de depósitos de acuerdo con los siguientes métodos. La Tabla 1 indica los resultados de la evaluación.

50

(1) Diámetro medio de partícula de las partículas de polímero de cloruro de vinilo

Se usó una malla metálica de malla Tyler estándar para medir la distribución del tamaño de partícula mediante el análisis del tamizado en seco y a continuación se determinó el diámetro medio de partícula.

55

(2) Distribución del tamaño de partícula de las partículas de polímero de cloruro de vinilo

Se indicó en % en peso el contenido retenido en un tamiz estándar JIS de malla 42. A menor número, menor cantidad de partículas gruesas y más definida la distribución del tamaño de partícula, lo que indica una excelente estabilidad de polimerización.

60

(3) Cantidad de adhesión de depósitos

Después de haber retirado la suspensión de polímero del tanque de polimerización, se observó visualmente el estado de adhesión de depósitos en la pared interna del tanque de polimerización y se evaluó de acuerdo con el siguiente criterio:

65

- ⊙: Apenas se adhirieron depósitos,
- O: Se adhirieron algunos depósitos, y
- X: Se adhirieron depósitos blancos considerablemente.

5 Ejemplos 2 a 10 y Ejemplos comparativos 1 a 2

Usando un polímero de PVA (B) sintetizado de la misma forma que en el Ejemplo 1 excepto en que se usó el polímero de PVA (A) y el ácido carboxílico que se indican en la Tabla 1 y el tratamiento térmico se llevó a cabo en las condiciones que se indican en la Tabla 1, se llevó a cabo la polimerización en suspensión de cloruro de vinilo de la misma forma que en el Ejemplo 1. Se obtuvieron de ese modo partículas de polímero de cloruro de vinilo. La Tabla 1 indica los resultados de la evaluación de las partículas de polímero de cloruro de vinilo.

Ejemplo comparativo 3

15 Se usó directamente polvo del polímero de PVA (A) como estabilizador de dispersión, y se llevó a cabo la polimerización en suspensión de cloruro de vinilo de la misma forma que en el Ejemplo 1. Sin embargo, la polimerización no fue posible debido al bloqueo del cloruro de vinilo. Por lo tanto, no se obtuvieron partículas de polímero de cloruro de vinilo.

20 Ejemplos comparativos 4 y 5

Se sintetizó un polímero de PVA de la misma forma que en el Ejemplo 1 excepto en que se añadió el polvo del polímero de PVA (A) que se indica en la Tabla 1 a una solución de metanol sin ácido fumárico y esto se trató térmicamente. Usando esto, se llevó a cabo la polimerización en suspensión de cloruro de vinilo de la misma forma que en el Ejemplo 1. Se obtuvieron de ese modo partículas de polímero de cloruro de vinilo. La Tabla 1 indica los resultados de la evaluación. Se encontraron partículas gruesas y no se obtuvieron partículas de polímero uniformes. Además, se adhirieron una gran cantidad de depósitos y, por lo tanto, la polimerización no se llevó a cabo de forma estable.

30 Ejemplo comparativo 6

Se llevó a cabo la polimerización en suspensión de cloruro de vinilo de la misma forma que en el Ejemplo 1 excepto en que no se llevó a cabo el tratamiento térmico. Sin embargo, la polimerización no fue posible debido al bloqueo de cloruro de vinilo. Por lo tanto, no se obtuvieron partículas de polímero de cloruro de vinilo.

Ejemplo 11

<Método de síntesis/tratamiento térmico del polímero de PVA (C)>

40 Después de añadir 100 partes en peso de un polímero de PVA (A) en polvo con un grado de polimerización de 750 y un grado de saponificación de un 72% en moles a una solución en la que se habían disuelto 5 partes en peso de ácido malónico en 200 partes en peso de metanol y permitir a continuación que se hinchara, se secó a presión reducida a una temperatura de 40 °C durante 24 horas. Posteriormente, esto se trató térmicamente en una atmósfera de nitrógeno a 140 °C durante dos horas y a continuación se sometió a un lavado Soxhlet usando tetrahidrofurano (THF). Se obtuvo de ese modo un polímero de PVA (C). La cantidad de modificación del polímero de PVA (C) con el ácido carboxílico fue de un 0,8% en moles. Además, se midió la cantidad de iones de metal alcalino contenidos en el polímero de PVA (C) resultante mediante el método de absorción atómica. Como resultado, se observaron iones de sodio que parecían derivar de un producto secundario de saponificación y la cantidad de los mismos fue de un 0,5% en peso en términos de acetato sódico.

<Polimerización en suspensión de cloruro de vinilo>

El polímero de PVA (C) obtenido anteriormente se disolvió en agua desionizada en una cantidad equivalente a 800 ppm con respecto al cloruro de vinilo y se preparó de ese modo el estabilizador de dispersión. A continuación se introdujeron 1150 g del estabilizador de dispersión obtenido de ese modo en el interior de una autoclave revestida de vidrio con un volumen de 5 l. Posteriormente, se introdujeron 1,5 g de una solución al 70% de peroxidicarbonato de diisopropilo en tolueno en la autoclave revestida de vidrio. A continuación se retiró el oxígeno a través de un purgado que se llevó a cabo hasta que la presión interior de la autoclave se redujo hasta 0,0067 MPa. Posteriormente, se introdujeron 1000 g de cloruro de vinilo, la temperatura del contenido del interior de la autoclave se aumentó a 57 °C, y a continuación comenzó la polimerización con agitación. La presión interior de la autoclave al comienzo de la polimerización fue de 0,83 MPa. En el momento en que habían transcurrido siete horas después del comienzo de la polimerización y la presión interna de la autoclave había alcanzado 0,44 MPa, se detuvo la polimerización, y se retiró el cloruro de vinilo que no había reaccionado. Después de esto, se recogió la suspensión de polimerización y se secó durante una noche a 65 °C. Se obtuvieron de ese modo las partículas de polímero de cloruro de vinilo.

Ejemplos 12 a 17 y Ejemplo comparativo 7

5 Usando un polímero de PVA (C) sintetizado de la misma forma que en el Ejemplo 11 excepto en que se usó el polímero de PVA (A) y el ácido carboxílico que se indican en la Tabla 1 y el tratamiento térmico se llevó a cabo en las condiciones que se indican en la Tabla 1, se llevó a cabo la polimerización en suspensión de cloruro de vinilo de la misma forma que en el Ejemplo 11. Se obtuvieron de ese modo partículas de polímero de cloruro de vinilo. La Tabla 1 indica los resultados de la evaluación de las partículas de polímero de cloruro de vinilo.

Ejemplo comparativo 8

10 Se llevó a cabo la polimerización en suspensión de cloruro de vinilo de la misma forma que en el Ejemplo 11 excepto en que no se llevó a cabo el tratamiento térmico. Sin embargo, la polimerización no fue posible debido al bloqueo del cloruro de vinilo. Por lo tanto, no se obtuvieron partículas de polímero de cloruro de vinilo.

[Tabla 1]

	PVA (A)			Condiciones para el tratamiento térmico		Ácido carboxílico ¹⁾	Cantidad de modificación % en moles	Polímero de cloruro de vinilo		
	Grado de polimerización	Grado de saponificación % en moles	Contenido de sodio ²⁾ % en peso	Temperatura °C	Tiempo h			Diámetro medio de partícula µm	Distribución del tamaño de partícula %	Adhesión de depósitos
Ej. 1	700	70	1,5	130	1	Ácido fumárico (5)	0,5	137	0,0	⊙
Ej. 2	700	70	1,5	130	1	Ácido maleico (2)	0,4	140	0,0	⊙
Ej. C. 1	700	70	1,5	130	1	Ácido acrílico (5)	1,2	158	0,0	⊙
Ej. C. 2	700	70	1,5	130	1	Ácido crotonico(5)	1,0	153	0,0	⊙
Ej. 3	700	60	1,5	130	1,5	Ácido fumárico (5)	0,5	165	1,0	⊙
Ej. 4	2000	80	0,5	130	1	Ácido fumárico (1)	0,3	134	0,0	⊙
Ej. 5	700	70	1,5	100	1	Ácido maleico (0,1)	0,005	190	3,0	○
Ej. 6	700	70	1,5	130	2	Ácido maleico (20)	5,0	122	2,0	○
Ej. 7	700	70	1,5	130	2	Ácido maleico (50)	12,0	112	2,0	○
Ej. 8	700	70	3,5	130	2	Ácido maleico (100)	30,0	188	3,0	○
Ej. 9	700	70	0,5	120	4	Ácido itacónico (1)	0,2	140	0,0	⊙
Ej. 10	2000	80	0,5	80	2	Anhídrido maleico (1)	0,4	135	0,0	⊙

(continúa)

	PVA (A)			Condiciones para el tratamiento térmico		Ácido carboxílico ¹⁾	Cantidad de modificación	Polímero de cloruro de vinilo		
	Grado de polimerización	Grado de saponificación	Contenido de sodio ²⁾	Temperatura	Tiempo			Diámetro medio de partícula	Distribución del tamaño de partícula	Adhesión de depósitos
Ej. C. 3	700	70	1,5	Ninguna	Ninguno	-	-	La polimerización no fue posible debido al bloqueo		
Ej. C. 4	700	70	1,5	130	1	-	-	256	10,0	X
Ej. C. 5	2000	80	0,5	130	1	-	-	177	5,0	X
Ej. C. 6	700	70	1,5	Ninguna	Ninguno	Ácido fumárico (5)	-	La polimerización no fue posible debido al bloqueo		
Ej. 11	750	72	0,5	140	2	Ácido malónico (5)	0,8	165	0,0	⊙
Ej. 12	750	72	0,5	140	2	Ácido adipico (5)	0,6	162	0,0	⊙
Ej. C. 7	750	72	0,5	140	2	Ácido propiónico (5)	0,5	187	2,0	○
Ej. 13	750	72	0,5	140	4	Ácido adipico (50)	10,5	151	0,5	⊙
Ej. 14	750	72	0,5	140	4	Ácido adipico (100)	26,0	172	1,0	○
Ej. 15	750	72	0,5	100	2	Ácido adipico (0,5)	0,005	182	1,2	○
Ej. 16	2400	80	0,2	140	2	Ácido adipico (10)	1,4	143	0,0	⊙
Ej. 17	2400	80	0,2	140	2	Ácido ftálico (10)	1,0	153	0,0	⊙

(continúa)

	PVA (A)			Condiciones para el tratamiento térmico		Ácido carboxílico ¹⁾	Cantidad de modificación	Polímero de cloruro de vinilo		
	Grado de polimerización	Grado de saponificación	Contenido de sodio ²⁾	Temperatura	Tiempo			Diámetro medio de partícula	Distribución del tamaño de partícula	Adhesión de depósitos
		% en moles	% en peso	°C	h		% en moles	µm	%	
Ej. C. 8	750	72	0,5	Ninguna	Ninguno	Ácido malónico (5)	-	La polimerización no fue posible debido al bloqueo		

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

2) En términos de acetato sódico

Ejemplo 18

<Método de síntesis/fusión y amasado del polímero de PVA (B)>

- 5 Con respecto a 100 partes en peso del polímero de PVA (A) en polvo con un grado de polimerización de 500 y un grado de saponificación de un 74% en moles, se mezcló en seco 1 parte en peso de ácido fumárico. Esto se fundió y se amasó a una temperatura de 203 °C durante dos minutos usando un Labo Prastomill. La mezcla amasada se sometió a un lavado Soxhlet usando THF. Se obtuvo de ese modo un polímero de PVA (B). El polímero de PVA (B) se disolvió en un disolvente de d₆-DMSO y a continuación se sometió a una medición de RMN ¹H. Como resultado,
- 10 se observó una señal derivada de un doble enlace a 6,5 ppm. La cantidad de modificación del polímero de PVA (B) con el ácido carboxílico fue de un 0,5% en moles.

<Polimerización en suspensión de cloruro de vinilo>

- 15 La polimerización en suspensión de cloruro de vinilo se llevó a cabo de la misma forma que en el Ejemplo 1. Las partículas de polímero de cloruro de vinilo resultantes se evaluaron de la misma forma que en el Ejemplo 1. La Tabla 2 indica los resultados de la evaluación.

Ejemplos 19 a 20

- 20 Usando un polímero de PVA (B) sintetizado de la misma forma que en el Ejemplo 18 excepto en que se usó el ácido carboxílico que se indica en la Tabla 2 y el tratamiento térmico se llevó a cabo en las condiciones que se indican en la Tabla 2, se llevó a cabo la polimerización en suspensión de cloruro de vinilo de la misma forma que en el Ejemplo 1. Se obtuvieron de ese modo partículas de polímero de cloruro de vinilo. La Tabla 2 indica los resultados de la
- 25 evaluación de las partículas de polímero de cloruro de vinilo.

Ejemplo comparativo 9

- 30 Usando un polímero de PVA (B) sintetizado de la misma forma que en el Ejemplo 18 excepto en que no se mezcló en seco ácido fumárico y la fusión y el amasado se llevaron a cabo en las condiciones que se indican en la Tabla 2, se llevó a cabo la polimerización en suspensión de cloruro de vinilo de la misma forma que en el Ejemplo 1. Sin embargo, la polimerización no fue posible debido al bloqueo del cloruro de vinilo. Por lo tanto, no se obtuvieron partículas de cloruro de vinilo.

Ejemplo 21

<Método de síntesis/fusión y amasado del polímero de PVA (C)>

- 40 Con respecto a 100 partes en peso del polímero de PVA (A) en polvo con un grado de polimerización de 550 y un grado de saponificación de un 74% en moles, se mezcló en seco 1 parte en peso de ácido glutárico. Esto se fundió y se amasó a una temperatura de 200 °C durante dos minutos usando un Labo Prastomill. La mezcla amasada se sometió a un lavado Soxhlet usando THF. Se obtuvo de ese modo un polímero de PVA (C). La cantidad de modificación del polímero de PVA (C) con el ácido carboxílico fue de un 0,5% en moles.

- 45 <Polimerización en suspensión de cloruro de vinilo>

La polimerización en suspensión de cloruro de vinilo se llevó a cabo de la misma forma que en el Ejemplo 11. Las partículas de polímero de cloruro de vinilo resultantes se evaluaron de la misma forma que en el Ejemplo 11. La Tabla 2 indica a los resultados de la evaluación.

50

Ejemplo 22

- 55 Usando un polímero de PVA (C) sintetizado de la misma forma que en el Ejemplo 21 excepto en que se usó 1 parte en peso de ácido adípico en lugar de 1 parte en peso de ácido glutárico y el tratamiento térmico se llevó a cabo en las condiciones que se indican en la Tabla 2, se llevó a cabo la polimerización en suspensión de cloruro de vinilo de la misma forma que en el Ejemplo 9. Se obtuvieron de ese modo las partículas de polímero de cloruro de vinilo. La Tabla 2 indica los resultados de la evaluación de las partículas de polímero de cloruro de vinilo.

[Tabla 2]

	PVA (A)			Condiciones para el tratamiento térmico		Ácido carboxílico ¹⁾	Cantidad de modificación	Polímero de cloruro de vinilo		
	Grado de polimerización	Grado de saponificación	Contenido de sodio ²⁾	Temperatura	Tiempo			Diámetro medio de partícula	Distribución del tamaño de partícula	Adhesión de depósitos
Ej. 18	500	74	1,2	203	2	Ácido fumárico (1,5)	0,5	152	0,0	⊙
Ej. 19	500	74	1,2	195	2	Ácido maleico (0,5)	0,2	149	0,0	⊙
Ej. 20	500	74	1,2	195	2	Ácido itacónico (1)	0,4	145	0,0	⊙
Ej. C. 9	500	74	1,2	210	2	-	-	La polimerización no fue posible debido al bloqueo		
Ej. 21	550	74	0,6	200	2	Ácido glutárico (1,5)	0,5	152	0,0	⊙
Ej. 22	550	74	0,6	198	2	Ácido adípico (1,5)	0,4	149	0,0	⊙

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

2) En términos de acetato sódico

Ejemplo 23

<Método de síntesis/tratamiento térmico del polímero de PVA (B)>

- 5 Se sintetizó un polímero de PVA (B) de la misma forma que en el Ejemplo 1 excepto en que se usó un polímero de PVA (A) en polvo con un grado de polimerización de 1700 y un grado de saponificación de un 98,5% en moles, se usó 1 parte en peso de ácido fumárico como ácido carboxílico que tiene un doble enlace insaturado, y el tratamiento térmico se llevó a cabo en las condiciones que se indican en la Tabla 3.

10 <Polimerización en emulsión de acetato de vinilo>

Después de introducir 312 g de polímero de PVA (B) cuya concentración se había ajustado a un 2,5% en un reactor de vidrio con un volumen de 1 l que se equipó con un agitador, un condensador de reflujo, un embudo de adición, un tubo de introducción de nitrógeno, y un termómetro y la temperatura del mismo se ajustó a 60 °C, se introdujeron 26 g de acetato de vinilo y 15 g de solución acuosa al 20% de tartrato sódico. La atmósfera dentro del sistema se reemplazó a continuación por nitrógeno. Mientras que el contenido del reactor se agitaba a 200 rpm, se añadieron de forma continua gota a gota 30 g de solución al 5% de peróxido de hidrógeno durante 2,5 horas y de ese modo se llevó a cabo la polimerización. La conclusión de la polimerización inicial se confirmó 30 minutos después del comienzo de la polimerización. Además, se añadieron de forma continua 234 g de acetato de vinilo durante dos horas y se completó la polimerización. Se obtuvo de ese modo una emulsión de resina de acetato de polivinilo con una concentración de contenido sólido de un 48%. La emulsión obtenida de ese modo se filtró con una malla metálica de malla 200 hecha de acero inoxidable. Como resultado, la cantidad de residuo de la filtración fue pequeña, específicamente un 0,1% (contenido sólido), y la estabilidad durante la polimerización también fue muy buena. La Tabla 3 indica los resultados.

25

Ejemplos 24 a 25

Usando un polímero de PVA (B) sintetizado de la misma forma que en el Ejemplo 23 excepto en que se usó el ácido carboxílico indicado en la Tabla 3, se llevó a cabo la polimerización en emulsión de acetato de vinilo de la misma forma que en el Ejemplo 23. Se obtuvo de ese modo una emulsión de resina de acetato de polivinilo. La emulsión obtenida de ese modo se filtró con una malla metálica de malla 200 hecha de acero inoxidable. Como resultado, la cantidad de residuo de la filtración fue pequeña, específicamente un 0,2% (contenido sólido), y la estabilidad durante la polimerización también fue muy buena. La Tabla 3 indica los resultados.

35 Ejemplo 26

Usando un polímero de PVA (B) sintetizado de la misma forma que en el Ejemplo 20 excepto en que se usó PVA con un grado de polimerización de 1700, un grado de saponificación de un 98,5% en peso, y un contenido de enlaces 1,2-glicol de un 2,2% en moles como polímero de PVA (A), la polimerización en emulsión de acetato de vinilo se llevó a cabo de la misma forma que en el Ejemplo 23. Se obtuvo de ese modo una emulsión de resina de acetato de polivinilo. La emulsión obtenida de ese modo se filtró con una malla metálica de malla 200 hecha de acero inoxidable. Como resultado, la cantidad de residuo de la filtración fue pequeña, específicamente un 0,05 % (contenido sólido), y la estabilidad durante la polimerización también fue muy buena. La Tabla 3 indica los resultados.

45

Ejemplo comparativo 10

Usando un polímero de PVA (B) sintetizado de la misma forma que en el Ejemplo 26 excepto en que no se usó ácido fumárico, la polimerización en emulsión de acetato de vinilo se llevó a cabo de la misma forma que en el Ejemplo 23. Se obtuvo de ese modo una emulsión de resina de acetato de polivinilo. La emulsión obtenida de ese modo se filtró con una malla metálica de malla 200 hecha de acero inoxidable. Como resultado, la cantidad de residuo de la filtración fue de un 20% (contenido sólido), y no fue posible llevar a cabo de forma estable la polimerización en emulsión. La Tabla 3 indica los resultados.

55 Ejemplo 27

< Método de síntesis/tratamiento térmico del polímero de PVA (C)>

Se sintetizó un polímero de PVA (C) de la misma forma que en el Ejemplo 11 excepto en que se usó polímero de PVA (A) en polvo con un grado de polimerización de 1700 y un grado de saponificación de un 98,5% en moles, se usó 1 parte en peso de ácido malónico como ácido carboxílico, y el tratamiento térmico se llevó a cabo en las condiciones que se indican en la Tabla 3.

<Polimerización en emulsión de acetato de vinilo>

65

Después de introducir 312 g de polímero de PVA (C) cuya concentración se había ajustado a un 2,5% en un reactor de vidrio con un volumen de 1 l que se equipó con un agitador, un condensador de reflujo, un embudo de adición, un tubo de introducción de nitrógeno, y un termómetro y la temperatura del mismo se ajustó a 60 °C, se introdujeron 26 g de acetato de vinilo y 15 g de solución acuosa al 20% de tartrato sódico. La atmósfera dentro del sistema se reemplazó a continuación por nitrógeno. Mientras que el contenido del reactor se agitaba a 200 rpm, se añadieron de forma continua gota a gota 30 g de solución al 5% de peróxido de hidrógeno durante 2,5 horas y de ese modo se llevó a cabo la polimerización. La conclusión de la polimerización inicial se confirmó 30 minutos después del comienzo de la polimerización. Además, se añadieron de forma continua 234 g de acetato de vinilo durante dos horas y se completó la polimerización. Se obtuvo de ese modo una emulsión de resina de acetato de polivinilo con una concentración de contenido sólido de un 48%. La emulsión obtenida de ese modo se filtró con una malla metálica de malla 200 hecha de acero inoxidable. Como resultado, la cantidad de residuo de la filtración fue pequeña, específicamente un 0,2% (contenido sólido), y la estabilidad durante la polimerización también fue muy buena. La Tabla 3 indica los resultados.

15 Ejemplo 28

Usando un polímero de PVA (C) sintetizado de la misma forma que en el Ejemplo 27 excepto en que se usó ácido adípico en lugar de ácido malónico, la polimerización en emulsión de acetato de vinilo se llevó a cabo de la misma forma que en el Ejemplo 27. Se obtuvo de ese modo una emulsión de resina de acetato de polivinilo. La emulsión obtenida de ese modo se filtró con una malla metálica de malla 200 hecha de acero inoxidable. Como resultado, la cantidad de residuo de la filtración fue pequeña, específicamente un 0,3% (contenido sólido), y la estabilidad durante la polimerización también fue muy buena. La Tabla 3 indica los resultados.

25 Ejemplo 29

Usando un polímero de PVA (C) sintetizado de la misma forma que en el Ejemplo 27 excepto en que se usó PVA con un grado de polimerización de 1700, un grado de saponificación de un 98,5% en moles, y un contenido de enlaces 1,2-glicol de un 2,2% en moles como polímero de PVA (A) y se usó ácido adípico como ácido carboxílico en lugar de ácido malónico, la polimerización en emulsión de acetato de vinilo se llevó a cabo de la misma forma que en el Ejemplo 27. Se obtuvo de ese modo una emulsión de resina de acetato de polivinilo. La emulsión obtenida de ese modo se filtró con una malla metálica de malla 200 hecha de acero inoxidable. Como resultado, la cantidad de residuo de la filtración fue pequeña, específicamente un 0,03% (contenido sólido), y la estabilidad durante la polimerización también fue muy buena. La Tabla 3 indica los resultados.

[Tabla 3]

	PVA (A)				Condiciones para el tratamiento térmico		Ácido carboxílico ¹⁾	Cantidad de modificación	Emulsión de resina de acetato de vinilo	
	Grado de polimerización	Grado de saponificación	1,2-Glj ²⁾	Contenido de sodio ³⁾	Temperatura	Tiempo			Cantidad de modificación	Cantidad de residuo de filtración
		% en moles	% en moles	% en peso	°C	h	% en moles	%		
Ej. 23	1700	98,5	-	0,3	130		Ácido fumárico (4)	0,5	0,1	
Ej. 24	1700	98,5	-	0,3	130		Ácido maleico (3)	0,7	0,2	
Ej. 25	1700	98,5	-	0,3	130		Ácido itacónico (2)	0,3	0,1	
Ej. 26	1700	98,5	2,2	0,3	130		Ácido fumárico (4)	0,5	0,05	
Ej. C. 10	1700	98,5	-	0,3	130		-	-	20,0	
Ej. 27	1700	98,5	-	0,1	140		Ácido malónico (5)	0,8	0,2	
Ej. 28	1700	98,5	-	0,1	140		Ácido adípico (5)	0,9	0,3	
Ej. 29	1700	98,5	2,2	0,1	140		Ácido adípico (5)	1,2	0,03	

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

2) Contenido de enlaces 1,2-glicol

3) En términos de acetato sódico

5 El estabilizador de dispersión usado en la presente invención es excelente en estabilidad de polimerización cuando se usa en polimerización en suspensión. Por lo tanto, reduce el bloqueo y la adhesión de depósitos que causa una polimerización inestable, y se pueden obtener partículas de polímero con menos partículas gruesas y una distribución del tamaño de partícula definida. Cuando se usa en polimerización en emulsión, también es excelente en la estabilidad de polimerización, y por lo tanto se puede obtener un polímero con una menor cantidad de residuo de filtración. Por lo tanto, es muy útil industrialmente.

REIVINDICACIONES

1. Uso de un estabilizador de dispersión en una polimerización en emulsión que involucra monómeros insaturados, donde el estabilizador de dispersión está compuesto de un polímero de alcohol polivinílico (B) que tiene un doble enlace en su cadena lateral, obteniéndose el polímero de alcohol polivinílico (B) por esterificación de un polímero de alcohol polivinílico (A) con un ácido carboxílico que tiene un doble enlace insaturado o una sal del mismo, siendo el ácido carboxílico que tiene un doble enlace insaturado un ácido dicarboxílico insaturado o un anhídrido de ácido carboxílico insaturado.
2. El uso de acuerdo con la reivindicación 1, donde la cantidad de modificación del polímero de alcohol polivinílico (B) que tiene un doble enlace en su cadena lateral con el ácido carboxílico que tiene un doble enlace insaturado o la sal del mismo es de un 0,01 a un 50% en moles con respecto a las unidades de monómero del polímero de alcohol polivinílico (A).
3. Uso de un estabilizador de dispersión en una polimerización en emulsión que involucra monómeros insaturados, donde el estabilizador de dispersión está compuesto de un polímero de alcohol polivinílico modificado con ácido carboxílico (C), obteniéndose el polímero de alcohol polivinílico (C) por esterificación de un polímero de alcohol polivinílico (A) con ácido carboxílico alifático y/o ácido carboxílico aromático que no contiene ningún enlace olefínicamente insaturado en la molécula o una sal del mismo, siendo el ácido carboxílico alifático y/o el ácido carboxílico aromático que no contiene ningún enlace olefínicamente insaturado en la molécula un ácido carboxílico alifático y/o un ácido carboxílico aromático que tiene al menos dos grupos carboxilo en la molécula.
4. El uso de acuerdo con la reivindicación 3, donde la cantidad de modificación del polímero de alcohol polivinílico modificado con ácido carboxílico (C) con el ácido carboxílico alifático y/o el ácido carboxílico aromático que no contiene ningún enlace olefínicamente insaturado en la molécula o la sal del mismo es de un 0,01 a un 50% en moles con respecto a las unidades de monómero del polímero de alcohol polivinílico (A).
5. Uso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, donde los monómeros insaturados incluyen cloruro de vinilo.
6. Uso de un estabilizador de dispersión en una polimerización en suspensión que involucra compuestos de vinilo, donde el estabilizador de dispersión está compuesto de un polímero de alcohol polivinílico (B) que tiene un doble enlace en su cadena lateral, obteniéndose el polímero de alcohol polivinílico (B) por esterificación de un polímero de alcohol polivinílico (A) con un ácido carboxílico que tiene un doble enlace insaturado o una sal del mismo, siendo el ácido carboxílico que tiene un doble enlace insaturado un ácido dicarboxílico insaturado o un anhídrido de ácido carboxílico insaturado.
7. El uso de acuerdo con la reivindicación 6, donde la cantidad de modificación del polímero de alcohol polivinílico (B) que tiene un doble enlace en su cadena lateral con el ácido carboxílico que tiene un doble enlace insaturado o la sal del mismo es de un 0,01 a un 50% en moles con respecto a las unidades de monómero del polímero de alcohol polivinílico (A).
8. Uso de un estabilizador de dispersión en una polimerización en suspensión que involucra compuestos de vinilo, donde el estabilizador de dispersión está compuesto de un polímero de alcohol polivinílico modificado con ácido carboxílico (C), obteniéndose el polímero de alcohol polivinílico (C) por esterificación de un polímero de alcohol polivinílico (A) con ácido carboxílico alifático y/o ácido carboxílico aromático que no contiene ningún enlace olefínicamente insaturado en la molécula o una sal del mismo, siendo el ácido carboxílico alifático y/o el ácido carboxílico aromático que no contiene ningún enlace olefínicamente insaturado en la molécula un ácido carboxílico alifático y/o un ácido carboxílico aromático que tiene al menos dos grupos carboxilo en la molécula.
9. El uso de acuerdo con la reivindicación 8, donde la cantidad de modificación del polímero de alcohol polivinílico modificado con ácido carboxílico (C) con el ácido carboxílico alifático y/o el ácido carboxílico aromático que no contiene ningún enlace olefínicamente insaturado en la molécula o la sal del mismo es de un 0,01 a un 50% en moles con respecto a las unidades de monómero del polímero de alcohol polivinílico (A).
10. Uso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 6 a 9, donde los compuestos de vinilo incluyen cloruro de vinilo.