

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 673 618**

51 Int. Cl.:

C08F 8/12	(2006.01) <i>C08F 2/00</i>	(2006.01)
C08F 218/08	(2006.01)	
C08F 216/12	(2006.01)	
C08F 236/20	(2006.01)	
C08F 290/06	(2006.01)	
C08F 216/06	(2006.01)	
B01F 17/52	(2006.01)	
C08F 2/16	(2006.01)	
C08F 2/20	(2006.01)	
C08F 114/06	(2006.01)	

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **17.04.2014 PCT/JP2014/060891**
- 87 Fecha y número de publicación internacional: **23.10.2014 WO14171502**
- 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **17.04.2014 E 14785924 (3)**
- 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **06.06.2018 EP 2987810**

54 Título: **Copolímero de alcohol vinílico y método para producir el mismo**

30 Prioridad:

19.04.2013 JP 2013088189

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

25.06.2018

73 Titular/es:

**KURARAY CO., LTD. (100.0%)
1621, Sakazu, Kurashiki-shi
Okayama 710-0801, JP**

72 Inventor/es:

**KUMAKI, YOSUKE y
TANIDA, TATSUYA**

74 Agente/Representante:

ELZABURU, S.L.P

ES 2 673 618 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

Copolímero de alcohol vinílico y método para producir el mismo

Campo técnico

5 La presente invención se refiere a un copolímero basado en alcohol vinílico soluble en agua que se obtiene saponificando un copolímero de acetato de vinilo y un monómero polifuncional. La presente invención se refiere también a un método de producir el copolímero basado en alcohol vinílico. La presente invención también se refiere a un método de producir un estabilizante de dispersión para polimerización de un monómero basado en vinilo que contiene el copolímero basado en alcohol vinílico.

Antecedentes de la técnica

10 Como un polímero basado en alcohol vinílico (de aquí en adelante, se puede abreviar como PVA) que tiene un doble enlace etilénico introducido en la molécula, se conocen los descritos en los Documentos de Patente 1 a 5 a continuación. El documento de patente 1 describe un PVA post-modificado con una molécula reactiva que contiene un doble enlace etilénico, que tiene por ello un doble enlace etilénico introducido en la cadena secundaria del PVA. El documento de patente 2 describe un producto obtenido, después de obtener un copolímero basado en éster de
15 vinilo que tiene un doble enlace etilénico protegido, retirando la protección y saponificándolo. El documento de patente 3 describe un PVA que tiene un doble enlace etilénico introducido en un extremo de la cadena molecular usando, por ejemplo, aldehído como un agente de transferencia de cadena. El documento de patente 4 describe un producto obtenido por lavado y secado después de obtener un PVA que contiene un grupo carboxilo mediante saponificación después de copolimerizar un derivado de ácido maleico y un monómero de éster de vinilo,
20 introduciendo por ello aleatoriamente un doble enlace etilénico usando el grupo carboxilo como punto de partida en la cadena principal. El Documento de Patente 5 describe un producto obtenido por lavado y secado que se saponifica después de copolimerizar monóxido de carbono y un monómero de éster de vinilo, introduciendo por ello una estructura de enona en la cadena principal.

25 Estos PVAs que tienen un doble enlace etilénico introducido en la molécula se utilizan ampliamente como un material fotosensible y un estabilizador de dispersión para la polimerización en suspensión y la polimerización en emulsión de un monómero basado en vinilo. Entre todos, cuando estos PVA se usan como un estabilizador de dispersión para la polimerización, el doble enlace etilénico presente en la cadena molecular del PVA está implicado en la formación de enlaces químicos con dispersoides y se exhibe una alta estabilidad de polimerización incluso en una pequeña cantidad de uso.

30 Sin embargo, en los métodos de producción descritos en los Documentos de Patente 1 y 2 anteriores, una etapa para introducir un doble enlace etilénico en el PVA es necesaria separadamente distinta de la etapa de producir un PVA. El rendimiento de ellos está por lo tanto limitado desde la perspectiva económica. Cuando se introduce un doble enlace etilénico en la cadena principal de la molécula de PVA mediante los métodos de producción descritos en los Documentos de Patente 3, 4 y 5 anteriores, tales PVAs se colorean fácilmente por calentamiento y, de este
35 modo, su uso es limitado. Además, cuando tales PVAs se usan como estabilizadores de la dispersión para la polimerización, hay un problema de coloración de los polímeros a producir.

Documentos de la técnica anterior

Documentos de patente

Documento de patente 1 JP 04-283749A

40 Documento de patente 2 JP 2001-072720A

Documento de patente 3 JP 2004-250695A

Documento de patente 4 JP 2007-063369A

Documento de patente 5 WO 2008/96727

Sumario de la invención

45 Problemas a resolver por la invención

La presente invención se ha realizado para resolver los problemas anteriores y es para proporcionar un copolímero basado en alcohol vinílico soluble en agua que tiene un doble enlace etilénico introducido en una cadena secundaria. También es para proporcionar un método para producir fácilmente tal copolímero. Es adicionalmente para proporcionar un estabilizador de dispersión para polimerización capaz de exhibir una alta estabilidad de
50 polimerización incluso en una pequeña cantidad de uso en polimerización en suspensión o polimerización en emulsión de un monómero basado en vinilo y también supresión de la coloración del polímero producido con el mismo.

Medios de resolver los problemas

Los problemas anteriores se resuelven proporcionando un copolímero basado en alcohol vinílico, obtenido por saponificación de un copolímero de acetato de vinilo y un monómero polifuncional, en el que el monómero polifuncional contiene dos o más dobles enlaces etilénicos en su molécula, el copolímero basado en alcohol vinílico tiene una cadena secundaria que contiene un grupo alilo y una relación en moles (d) del grupo alilo a un total de unidades de alcohol vinílico y unidades de acetato de vinilo es de 0,05/100 a 2/100, y el copolímero basado en alcohol vinílico es soluble en agua, tal que se disuelve completamente en una disolución acuosa que tiene una concentración de 4% en peso a una temperatura de 90°C.

En este momento, se prefiere que la cadena secundaria contenga un grupo éter alílico.

Los problemas anteriores también se resuelven proporcionando un método para producir el copolímero basado en alcohol vinílico, que comprende: obtener un copolímero basado en éster de vinilo copolimerizando el acetato de vinilo y el monómero polifuncional; y a continuación saponificar el copolímero basado en éster de vinilo.

En este momento, se prefiere que la copolimerización se lleve a cabo con una relación en moles (p) del monómero polifuncional al acetato de vinilo de 0,1/100 a 5/100, y es más preferido que una relación (d/p) de la relación en moles (d) a la relación en moles (p) sea de 0,2 a 0,8. También se prefiere que un porcentaje de polimerización del acetato de vinilo sea de 20% a 90%.

Los problemas anteriores también se resuelven proporcionando un estabilizador de dispersión para la polimerización de un monómero basado en vinilo, que comprende el copolímero basado en alcohol vinílico.

Efectos de la invención

Según la presente invención, es posible proporcionar un copolímero basado en alcohol vinílico soluble en agua que tiene un doble enlace etilénico introducido en una cadena secundaria. También es posible proporcionar un método para producir fácilmente tal copolímero. Es posible además proporcionar un estabilizador de dispersión para la polimerización capaz de exhibir una alta estabilidad de polimerización incluso en una pequeña cantidad de dosificación en polimerización en suspensión o polimerización en emulsión de un monómero basado en vinilo y la supresión de la coloración del polímero producido a partir de la misma.

Breve descripción de los dibujos

[Fig. 1]. La Fig. 1 es un espectro de ¹H-NMR de poli(acetato de vinilo) obtenido en el Ejemplo 1.

[Fig. 2]. La Fig. 2 es un espectro de ¹H-NMR de un copolímero basado en alcohol vinílico obtenido en el Ejemplo 1.

Modos para llevar a cabo la invención

La presente invención se refiere a un copolímero basado en alcohol vinílico obtenido por saponificación de un copolímero de acetato de vinilo y un monómero polifuncional. El copolímero basado en alcohol vinílico de la presente invención se caracteriza por el hecho de que es soluble en agua mientras que tiene una cadena secundaria que contiene una cantidad necesaria de grupo alilo.

Cuando un monómero polifuncional que contiene dos o más dobles enlaces etilénicos en la molécula se polimeriza junto con acetato de vinilo, es inevitable que reaccionen una pluralidad de dobles enlaces etilénicos en el monómero polifuncional. En este caso, dado que las unidades de monómero polifuncional se convierten en puntos de reticulación, el polímero obtenido a partir de ellas a menudo se reticula y resulta ser insoluble en un disolvente. Sin embargo, como resultado de los estudios de los presentes inventores, fue posible obtener un copolímero basado en alcohol vinílico soluble en agua que suprime la reticulación mientras que contiene una cantidad necesaria de doble enlace etilénico. A continuación se dan descripciones detalladas del copolímero basado en alcohol vinílico.

El monómero polifuncional usado en la presente invención contiene dos o más dobles enlaces etilénicos en la molécula y no está particularmente limitado. Sin embargo, el monómero polifuncional no debería inhibir la solubilidad en agua del copolímero basado en alcohol vinílico por el progreso de una reacción de reticulación excesiva, y también tiene que ser capaz de introducir una cantidad necesaria de doble enlace. Se requiere seleccionar un monómero polifuncional que tenga una reactividad apropiada mientras se consideran diversos factores, tales como una relación de mezcla de un monómero polifuncional a acetato de vinilo, una temperatura de polimerización, una concentración de monómero, un porcentaje de polimerización y un grado de polimerización. Desde la perspectiva de suprimir una reacción de reticulación excesiva, se prefiere que el número de dobles enlaces etilénicos contenidos en el monómero polifuncional sea dos.

Se tienen que usar monómeros que contienen un grupo alilo. Los monómeros que contienen un grupo alilo se ejemplifican por compuestos de dieno, tales como pentadieno, hexadieno, heptadieno, octadieno, nonadieno y decadieno; monómeros que contienen un grupo éter alílico como compuestos de éter dialílico, tales como glicerol-dialil-éter, dietilenglicol-dialil-éter, etilenglicol-dialil-éter, trietilenglicol-dialil-éter, polietilenglicol-dialil-éter, trimetilolpropano-dialil-éter, y pentaeritrol-dialil-éter, compuestos de éter trialílico, tales como glicerol-trialil-éter,

- 5 trimetilolpropano-trialil-éter y pentaeritritol-trialil-éter y compuestos de éter tetraalílico, tales como pentaeritritol-tetraalil-éter; monómeros que contienen un grupo éster de alilo como carboxilato de dialilo, tales como ftalato de dialilo, maleato de dialilo, itaconato de dialilo, tereftalato de dialilo y adipato de dialilo; monómeros que contienen un grupo alilamino como compuestos de dialilamina, tales como dialilamina y dialilmetilamina, y trialilamina; monómeros que contienen un grupo alilamonio como sal de dialilamonio, tal como cloruro de dialildimetilamonio; isocianurato de trialilo; 1,3-dialilurea; fosfato de trialilo; y disulfuro de dialilo. Entre ellos, los monómeros que contienen un grupo éter alílico son fáciles para controlar el grado de polimerización y el contenido de doble enlace y se usan más preferentemente.
- 10 Un método para producir el copolímero basado en alcohol vinílico de la presente invención no está particularmente limitado. Un método preferido incluye obtener un copolímero basado en éster de vinilo copolimerizando el acetato de vinilo y el monómero polifuncional; y a continuación saponificando el copolímero basado en éster de vinilo.
- 15 En el método de producción, se prefiere que la copolimerización se lleve a cabo a una relación en moles (p) del monómero polifuncional al acetato de vinilo de 0,1/100 a 5/100. Cuando la relación en moles (p) es inferior a 0,1/100, existe un riesgo de que un doble enlace etilénico no se introduzca fácilmente en una cadena secundaria. La relación en moles (p) es más preferentemente de 0,15/100 o más e incluso más preferentemente de 0,2/100 o más. Por el contrario, cuando la relación en moles (p) es superior a 5/100, existe el riesgo de que sea difícil controlar el grado de polimerización de un copolímero basado en éster de vinilo. También existe el riesgo de que un copolímero basado en alcohol vinílico obtenido por saponificación del copolímero basado en éster de vinilo no sea soluble en agua. La relación en moles (p) es más preferentemente 3/100 o menos e incluso más preferentemente 2/100 o menos.
- 20 Como método de copolimerización, es posible emplear un método de polimerización arbitrario, tal como un método de polimerización en masa, un método de polimerización en disolución, un método de polimerización en suspensión, y un método de polimerización en emulsión. La copolimerización también se puede llevar a cabo en ausencia de disolvente o en presencia de un disolvente basado en alcohol. Entre ellos, se emplean preferentemente un método de polimerización en masa en ausencia de disolvente y un método de polimerización en disolución que usa un disolvente basado en alcohol. El disolvente basado en alcohol no está particularmente limitado, y se puede usar metanol, etanol, y propanol, por ejemplo, solos o mezclando dos o más. El modo de copolimerización no está particularmente limitado y puede ser cualquiera de polimerización discontinua, polimerización semidiscontinua, polimerización continua y polimerización semicontinua.
- 25 La temperatura para la polimerización del acetato de vinilo y el monómero polifuncional (temperatura de copolimerización) no está particularmente limitada. La temperatura de copolimerización es preferentemente de 0°C a 200°C y más preferentemente de 30°C a 140°C. Cuando la temperatura es inferior a 0°C, puede que no se obtenga un porcentaje de polimerización suficiente. Cuando la temperatura es superior a 200°C, hay una preocupación por la degradación del acetato de vinilo y el monómero polifuncional que se usan.
- 30 El método para controlar una temperatura de copolimerización no está particularmente limitado. El método de control puede incluir, por ejemplo, un método para equilibrar el calor generado por la polimerización y la disipación de calor de las superficies del recipiente de polimerización controlando el porcentaje de polimerización. También puede incluir un método de control mediante una camisa externa usando un medio térmico apropiado. Desde la perspectiva de la seguridad, se prefiere el último método.
- 35 El iniciador de polimerización usado para la copolimerización del acetato de vinilo y el monómero polifuncional se puede seleccionar de iniciadores conocidos (por ejemplo, un iniciador basado en azo, un iniciador basado en peróxido, y un iniciador basado en redox) según el método de polimerización. El iniciador basado en azo puede incluir, por ejemplo, 2,2'-azobisisobutironitrilo, 2,2'-azobis(2,4-dimetilvaleronitrilo) y 2,2'-azobis(4-metoxi-2,4-dimetilvaleronitrilo). El iniciador basado en peróxido puede incluir, por ejemplo, compuestos de percarbonato, tales como peroxidicarbonato de diisopropilo, peroxidicarbonato de di-2-etilhexilo y peroxidicarbonato de dietoxietilo; compuestos de perester, tales como t-butilperoxi-neodecanoato, α -cumilperoxi neodecanoato y t-butilperoxi decanoato, acetilciclohexilsulfonilo y 2,4,4-trimetilpentil-2-peroxifenoxiacetato. El iniciador también puede usar estos iniciadores en combinación con persulfato de potasio, persulfato de amonio y peróxido de hidrógeno. El iniciador basado en redox puede incluir, por ejemplo, un iniciador que usa los peróxidos anteriores en combinación con un agente reductor, tal como hidrogenosulfito de sodio, hidrogenocarbonato de sodio, ácido tartárico, ácido L-ascórbico y rongalita. Cuando la copolimerización se lleva a cabo a altas temperaturas, se produce a veces la coloración provocada por la degradación del acetato de vinilo. En ese caso, con el fin de prevenir la coloración, es aceptable añadir aproximadamente de 1 a 100 ppm con relación al acetato de vinilo de un antioxidante, tal como ácido tartárico, al sistema de polimerización.
- 40 En la copolimerización del acetato de vinilo y el monómero polifuncional, también se puede copolimerizar otro monómero con tal de que no afecte al espíritu de la presente invención. Tal otro monómero puede incluir, por ejemplo, α -olefinas, tales como etileno y propileno; ácido (met)acrílico y sus sales; ésteres de ácido (met)acrílico, tales como (met)acrilato de metilo, (met)acrilato de etilo, (met)acrilato de n-propilo, (met)acrilato de i-propilo, (met)acrilato de n-butilo, (met)acrilato de i-butilo, (met)acrilato de t-butilo, (met)acrilato de 2-etilhexilo, (met)acrilato de dodecilo y (met)acrilato de octadecilo; (met)acrilamida; derivados de (met)acrilamida, tales como N-metil(met)acrilamida, N-etil(met)acrilamida, N,N-dimetil(met)acrilamida, diacetona (met)acrilamida, ácido
- 45
- 50
- 55
- 60

(met)acrilamidopropanosulfónico y sus sales, (met)acrilamidopropildimetilamina y sus sales o sales cuaternarias, y N-metilol(met)acrilamida y sus derivados; éteres vinílicos, 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; haluros de vinilo, tales como cloruro de vinilo y fluoruro de vinilo; haluros de vinilideno, tales como cloruro de vinilideno y fluoruro de vinilideno; compuestos de alilo, tales como acetato de alilo y cloruro de alilo; ácidos dicarboxílicos insaturados, tales como ácido maleico, ácido itacónico y ácido fumárico, y sus sales o sus ésteres; compuestos de vinilsililo, tales como viniltrimetoxisilano; acetatos de isopropenilo. La cantidad de copolimerización de dicho otro monómero es usualmente del 5% en moles o menos.

La copolimerización del acetato de vinilo y el monómero polifuncional también se puede llevar a cabo en presencia de un agente de transferencia de cadena con el fin de ajustar el grado de polimerización del copolímero obtenido de este modo con tal de que no afecte el espíritu de la presente invención. El agente de transferencia de cadena puede incluir, por ejemplo, aldehídos, tales como acetaldehído y propionaldehído; cetonas, tales como acetona y metiletilcetona; mercaptanos, tales como 2-hidroxietanotiol; y haluros de hidrocarburo, tales como tricloroetileno y percloroetileno. Entre todos, se usan preferentemente aldehídos y cetonas. Aunque la cantidad de adición del agente de transferencia de cadena se puede determinar según la constante de transferencia de cadena del agente de transferencia de cadena que se va a añadir y el grado de polimerización del copolímero basado en alcohol vinílico deseado, es preferentemente de 0,1 a 10% en peso aproximadamente en relación con el acetato de vinilo en general.

También se prefiere que el porcentaje de polimerización del acetato de vinilo sea de 20% a 90%. Cuando el porcentaje de polimerización es inferior al 20%, existe un riesgo de reducción en la eficiencia de producción debido a la disminución de la cantidad de copolímero basado en éster de vinilo que se puede producir por unidad de tiempo y también hay un riesgo de incremento de los costes para la recuperación de acetato de vinilo. Desde el punto de vista de la eficiencia y los costes de producción, el porcentaje de polimerización es más preferentemente del 30% o más e incluso más preferentemente del 40% o más. Por el contrario, cuando el porcentaje de polimerización es superior al 90%, hay un riesgo de que la reacción de reticulación progrese excesivamente y se reduzca la solubilidad en agua del copolímero basado en alcohol vinílico obtenido de este modo. Desde el punto de vista de la supresión de la reacción de reticulación, el porcentaje de polimerización es más preferentemente del 80% o menos y aún más preferentemente del 70% o menos.

El método de saponificación del copolímero basado en éster de vinilo obtenido por copolimerización del acetato de vinilo y el monómero polifuncional no está particularmente limitado y es posible emplear un método de saponificación conocido. Por ejemplo, puede incluir una reacción de alcoholisis o una reacción de hidrólisis usando un catalizador básico, tal como hidróxido de sodio, hidróxido de potasio y metóxido de sodio, y un catalizador ácido, tal como ácido p-toluenosulfónico. El disolvente que se puede usar para esta reacción puede incluir, por ejemplo, alcoholes, tales como metanol y etanol; ésteres, tales como acetato de metilo y acetato de etilo; cetonas, tales como acetona y metiletilcetona; e hidrocarburos aromáticos, tales como benceno y tolueno. Estos disolventes se pueden usar solos o en combinación de dos o más. Entre todos, se prefiere por conveniencia saponificar usando metanol o una disolución mixta de metanol/acetato de metilo como el disolvente e hidróxido de sodio como el catalizador.

Se prefiere que el copolímero basado en alcohol vinílico de la presente invención tenga un grado de saponificación de 60 a 99,9% en moles. Cuando el grado de saponificación es menor de 60% en moles, el copolímero basado en alcohol vinílico a veces se vuelve insoluble en agua. El grado de saponificación es más preferentemente 65% en moles o más. Por el contrario, cuando el grado de saponificación es más de 99,9% en moles, no solo es difícil de producir industrialmente sino también a veces difícil de manejar debido a la baja estabilidad de la viscosidad de una disolución acuosa de copolímero basado en alcohol vinílico. El grado de saponificación es más preferentemente 98% en moles o menos.

El grado de saponificación es un valor medido en el método de medida de un grado de saponificación según JIS-K6726. En este momento, las unidades distintas de las unidades de alcohol vinílico, las unidades de acetato de vinilo y las unidades de monómero que contienen un doble enlace etilénico están, si están contenidas, en una cantidad pequeña e insignificante.

Se prefiere que el copolímero basado en alcohol vinílico de la presente invención tenga un grado medio de viscosidad de polimerización $P\eta$ de 100 a 8.000. Cuando el grado promedio de viscosidad de la polimerización $P\eta$ es menor que 100, existe el riesgo de que la producción industrial se vuelva difícil. Además, cuando la polimerización del monómero basado en vinilo se lleva a cabo usando dicho copolímero basado en alcohol vinílico como estabilizador de dispersión para la polimerización en suspensión o la polimerización en emulsión, la estabilidad de polimerización a veces se reduce. El grado medio de viscosidad de polimerización $P\eta$ es más preferentemente 200 o más. Por el contrario, cuando el grado medio de viscosidad de la polimerización $P\eta$ es más de 8000, no solo es difícil de producir industrialmente sino también a veces difícil de manejar debido a la muy alta viscosidad de una disolución acuosa de copolímero basado en alcohol vinílico. El grado medio de viscosidad de polimerización $P\eta$ es más preferentemente 5.000 o menos.

El grado medio de viscosidad de polimerización $P\eta$ se mide según la JIS-K6726. Específicamente, se puede calcular por la ecuación siguiente a partir de la viscosidad límite $[\eta]$ (unidad: l/g) medida en agua a 30°C después de la

resaponificación y purificación del copolímero basado en alcohol vinílico.

$$\text{Grado de polimerización} = ([\eta] \times 10000 / 8,29)^{(1/0,62)}$$

- Una relación Mw/Mn de un peso molecular promedio en peso Mw a un peso molecular promedio en número Mn obtenida a partir de cromatografía de exclusión de tamaño del copolímero basado en alcohol vinílico de la presente invención es preferentemente de 2 a 5. Cuando la Mw/Mn es menor de 2, existe el riesgo de que la producción industrial se vuelva difícil. Además, cuando la Mw/Mn es más de 5, la estabilidad de la polimerización se puede reducir en el caso de que la polimerización del monómero basado en vinilo se lleve a cabo usando el copolímero basado en alcohol vinílico como estabilizador de dispersión para polimerización en suspensión o polimerización en emulsión.
- El polímero basado en alcohol vinílico soluble en agua de la presente invención tiene una cadena secundaria que contiene un grupo alilo. Entonces, una relación en moles (d) del grupo alilo a un total de unidades de alcohol vinílico y unidades de acetato de vinilo es de 0,05/100 a 2/100. Cuando la relación en moles (d) es menor que 0,05/100, la estabilidad de polimerización se reduce en el caso de que la polimerización del monómero basado en vinilo se lleve a cabo usando un estabilizador de dispersión para polimerización en suspensión o polimerización en emulsión y, de este modo, las partículas de polímero obtenido de este modo se vuelven gruesas. La relación en moles (d) es preferentemente de 0,07/100 o más y más preferentemente de 0,1/100 o más. Por el contrario, cuando la relación en moles (d) es superior a 2/100, es muy difícil controlar el grado de polimerización del copolímero basado en éster de vinilo, y el copolímero basado en alcohol vinílico obtenido de este modo es propenso a volverse insoluble en agua. La relación en moles (d) del grupo alilo es preferentemente 1,5/100 o menos y más preferentemente 1/100 o menos.
- El copolímero basado en alcohol vinílico de la presente invención tiene una cadena secundaria que contiene un grupo alilo. Dado que el copolímero basado en alcohol vinílico que contiene dicha cadena secundaria tiene solubilidad en agua mientras tiene una cantidad necesaria de doble enlace, es excelente en estabilidad de la polimerización cuando se usa como un estabilizador de dispersión para la polimerización del monómero basado en vinilo.
- Una cantidad del doble enlace etilénico que se introduce se mide a partir de un espectro de ¹H-NMR del copolímero basado en alcohol vinílico en un disolvente de óxido de deuterio o dimetilsulfóxido deuterado, o un espectro de ¹H-RMN del copolímero basado en éster vinílico antes de la saponificación en un disolvente de cloroformo deuterado. La cantidad del doble enlace etilénico que se introduce se controla mediante la relación de mezcla o el porcentaje de polimerización del monómero polifuncional con respecto al monómero basado en éster de vinilo.
- Desde la perspectiva de introducir una cantidad necesaria de doble enlace en el copolímero basado en alcohol vinílico, mientras se suprime una reacción de reticulación, y también se mantiene la eficacia de producción, se prefiere que una relación (d/p) de la relación en moles (d) del grupo alilo al total de unidades de alcohol vinílico y unidades de acetato de vinilo a la relación en moles (p) del monómero polifuncional a acetato de vinilo es 0,2 o más. Cuando la relación (d/p) es menor de 0,2, la relación del producto obtenido por reticulación del acetato de vinilo y el monómero polifuncional se hace grande y hay un riesgo de inhibir la solubilidad en agua del copolímero basado en alcohol vinílico. Aunque es posible aumentar la relación (d/p) ajustando la relación de mezcla del monómero polifuncional a acetato de vinilo y las condiciones de polimerización, se prefiere que la relación (d/p) sea 0,8 o menos considerando la eficiencia de producción.
- La solubilidad en agua del copolímero basado en alcohol vinílico aquí quiere decir solubilidad en agua para obtener una disolución acuosa en la que un copolímero basado en alcohol vinílico que tiene una concentración de 4% en peso de copolímero basado en alcohol vinílico se disuelve completamente a una temperatura de 90°C.
- El uso preferido para el copolímero basado en alcohol vinílico de la presente invención es un estabilizador de dispersión para la polimerización de un monómero basado en vinilo, que se usa preferentemente para la polimerización en suspensión de un monómero basado en vinilo. El monómero basado en vinilo puede incluir haluros de vinilo, tales como cloruro de vinilo; monómeros de éster de vinilo, tales como acetato de vinilo y propionato de vinilo; ácido (met)acrílico y sus ésteres y sales; ácido maleico y ácido fumárico y sus ésteres y anhídridos; estireno, acrilonitrilo, cloruro de vinilideno, y éter vinílico. Entre ellos, se prefiere la polimerización en suspensión de cloruro de vinilo solo o junto con un monómero copolimerizable con cloruro de vinilo. El monómero copolimerizable con cloruro de vinilo puede incluir monómeros de éster 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; α-olefinas, tales como etileno y propileno; ácidos dicarboxílicos insaturados, tales como anhídrido maleico y ácido itacónico; acrilonitrilo, estireno, cloruro de vinilideno y éter vinílico.
- Para la polimerización en suspensión del monómero basado en vinilo, es posible usar un iniciador de polimerización soluble en aceite o soluble en agua que se usa para la polimerización de monómeros de cloruro de vinilo convencionalmente. El iniciador de polimerización soluble en aceite puede incluir, por ejemplo, compuestos de percarbonato, tales como peroxidicarbonato de diisopropilo, peroxidicarbonato de di-2-etilhexilo y peroxidicarbonato de dietoxietilo; compuestos de perester, tales como t-butilperoxi neodecanoato, t-butilperoxi pivalato, t-hexilperoxi pivalato y α-cumilperoxi neodecanoato; peróxidos, tales como peróxido de acetilciclohexilsulfonilo, 2,4,4-

trimetilpentil-2-peroxifenoxiacetato, peróxido de 3,5,5-trimetilhexanoil y peróxido de lauroilo; y compuestos azo, tales como azobis-2,4-dimetilvaleronitrilo y azobis(4-2,4-dimetilvaleronitrilo). El iniciador de polimerización soluble en agua puede incluir, por ejemplo, persulfato de potasio, persulfato de amonio, peróxido de hidrógeno, hidroperóxido de cumeno y similares. Estos iniciadores de polimerización solubles en aceite o solubles en agua se pueden usar solos o en combinación de dos o más.

En la polimerización en suspensión del monómero basado en vinilo, es posible añadir varios otros aditivos al sistema de reacción de polimerización según sea necesario. Los aditivos pueden incluir, por ejemplo, reguladores de polimerización, tales como aldehídos, haluros de hidrocarburo y mercaptanos, inhibidores de polimerización, tales como compuestos de fenol, compuestos de azufre y compuestos de N-óxido. También es posible añadir opcionalmente un ajustador de pH y un reticulador.

En la polimerización en suspensión del monómero basado en vinilo, la temperatura de polimerización no está particularmente limitada y se puede ajustar, por supuesto, a una baja temperatura de aproximadamente 20°C y también a una temperatura elevada de más de 90°C. Además, también es una de las realizaciones preferidas usar un recipiente de polimerización con un condensador de reflujo para mejorar la eficiencia de retirada de calor del sistema de reacción de polimerización.

El copolímero basado en alcohol vinílico de la presente invención también se puede usar como un estabilizador de dispersión para la polimerización en emulsión. Cuando el copolímero basado en alcohol vinílico de la presente invención se usa como un estabilizador de dispersión para la polimerización en emulsión, la cantidad de uso no está particularmente limitada. La cantidad de uso es preferentemente de 1 a 20 partes en peso en términos de contenido sólido basado en 100 partes en peso del monómero insaturado usado para polimerización en emulsión, más preferentemente de 2 a 15 partes en peso, e incluso más preferentemente de 3 a 13 partes en peso. Cuando el copolímero basado en alcohol vinílico se usa como un estabilizador de dispersión en la cantidad dentro del intervalo anterior, la estabilidad de la polimerización se mejora más.

El monómero insaturado puede incluir olefinas, tales como etileno, propileno e isobutileno; haluros de olefina, tales como cloruro de vinilo, fluoruro de vinilo, cloruro de vinilideno y fluoruro de vinilideno; monómeros de éster de vinilo, tales como formiato de vinilo, acetato de vinilo, propionato de vinilo y versatato de vinilo; ésteres de ácido (met)acrílico, tales como ácido (met)acrílico, ácido metacrílico, (met)acrilato de metilo, (met)acrilato de etilo, (met)acrilato de butilo, (met)acrilato de 2-etilhexilo, (met)acrilato de dodecilo; y (met)acrilato de 2-hidroxiethyl; y (met)acrilato de dimetilaminoetilo y metacrilato de dimetilaminoetilo y sus productos cuaternarios. Puede incluir además monómeros basados en (met)acrilamida, tales como (met)acrilamida, N-metil(met)acrilamida, N,N-dimetil(met)acrilamida, ácido (met)acrilamida-2-metilpropanosulfónico y sus sales de sodio; monómeros basados en estireno, tales como estireno, α -metilestireno y sales de ácido p-estirenosulfónico y sodio y potasio; N-vinilpirrolidona; y monómeros basados en dieno, tales como butadieno, isopreno y cloropreno. Estos monómeros insaturados se pueden usar solos o mezclando dos o más. El polímero de un monómero insaturado preferido puede incluir poli(acetato de vinilo), copolímeros de etileno-acetato de vinilo y polímeros basados en éster de ácido (met)acrílico.

En el estabilizador de dispersión, los aditivos, tales como antisépticos, mohicidas, agentes antibloqueantes y antiespumantes, usualmente usados para la polimerización en suspensión y la polimerización en emulsión se pueden mezclar según sea necesario.

Cuando el copolímero basado en alcohol vinílico de la presente invención se usa como estabilizador de dispersión para polimerización en suspensión o polimerización en emulsión, el estabilizador de dispersión se puede usar solo aunque también se puede usar junto con éteres de celulosa solubles en agua, tales como metilcelulosa, hidroxietilcelulosa, hidroxipropilcelulosa e hidroxipropilmetilcelulosa; polímeros solubles en agua, tales como poli(alcohol vinílico) y gelatina; emulsionantes solubles en aceite, tales como monolaurato de sorbitán, trioleato de sorbitán, triestearato de glicerol y copolímeros de bloques de óxido de etileno y óxido de propileno; emulsionantes solubles en agua, tales como monolaurato de polioxietilensorbitán, oleato de polioxietilenglicerol y laurato de sodio.

Cuando el copolímero basado en alcohol vinílico de la presente invención se usa como un estabilizador de dispersión para la polimerización en suspensión, se puede usar junto con una ayuda de estabilización de la dispersión soluble en agua o dispersable en agua. Como ayuda de estabilización de la dispersión, se usan un PVA parcialmente saponificado que tiene un grado de saponificación de menos de 65% en moles y un grado de polimerización de 50 a 750, preferentemente un PVA parcialmente saponificado que tiene un grado de saponificación de 30 a 60% en moles y un grado de polimerización de 180 a 650. La ayuda de estabilización de la dispersión también puede tener un grupo iónico, tal como, por ejemplo, ácido carboxílico y ácido sulfónico introducidos para obtener la autoemulsionabilidad. Una relación en peso (estabilizador de dispersión / ayuda estabilizante de dispersión) en la cantidad de adición del estabilizador de dispersión a ayuda estabilizante de dispersión cuando la ayuda estabilizante de dispersión se usa conjuntamente varía dependiendo del tipo de estabilizador de dispersión, de modo que no es posible definirlo uniformemente aunque se prefiere un intervalo de 95/5 a 20/80 y es más preferido de 90/10 a 30/70. El estabilizador de dispersión y la ayuda estabilizante de dispersión se pueden cargar a la vez en una etapa inicial de polimerización o también se pueden cargar por

separado durante la polimerización.

5 El copolímero basado en alcohol vinílico de la presente invención tiene un doble enlace insaturado alilo polimerizable por radicales, de modo que es posible formar fácilmente un producto de injerto. Por ejemplo, también se prefiere una composición fotosensible que tenga un iniciador de fotopolimerización añadido a una disolución de un copolímero basado en alcohol vinílico o también se prefiere tal disolución con monómeros que tengan un doble enlace etilénico radicalmente polimerizable añadido a la misma. También es aplicable a una placa de resina en relieve obtenida exponiendo una lámina conformada de la composición y lavándola.

10 El copolímero basado en alcohol vinílico de la presente invención también es particularmente útil, por ejemplo, para un material de polímero de injerto y varios adhesivos distintos del uso anterior. También es posible usarlo para el uso de PVA convencional, por ejemplo, una película, una lámina, una tubería, una membrana de separación, fibra, un agente de encolado de fibra, un agente de procesado de papel, un dispersante de pigmento, varios usos de aglomerante, aditivos para mortero y cemento

Ejemplos

Los Ejemplos 1-7 son Ejemplos de referencia

15 A continuación se proporcionan descripciones específicas adicionales de la presente invención usando los Ejemplos. En los Ejemplos y Ejemplos comparativos a continuación, "partes" y "%" están basados en peso a menos que se especifique lo contrario.

Ejemplo 1

Síntesis de copolímero basado en alcohol vinílico que tiene un doble enlace etilénico en la cadena secundaria

20 En un recipiente de reacción de 6 l provisto de un agitador, una entrada de nitrógeno, una entrada de aditivo y un puerto de adición de iniciador, se cargaron 1.200 g de acetato de vinilo, 1.800 g de metanol, 19,8 g de 1,4-butanodiol-divinil-éter como monómero polifuncional, y después de elevar la temperatura a 60°C, dentro del sistema se purgó con nitrógeno mediante burbujeo de nitrógeno durante 30 minutos. La temperatura en el recipiente de reacción se ajustó a 60°C y se añadieron 2,5 g de 2,2'-azobis(isobutironitrilo) para iniciar la polimerización. Durante la polimerización, la temperatura de polimerización se mantuvo a 60°C. Después de tres horas, la polimerización se detuvo por enfriamiento cuando el porcentaje de polimerización alcanzó el 58%. Subsecuentemente, el acetato de vinilo sin reaccionar se retiró a presión reducida para obtener una disolución en metanol de poli(acetato de vinilo) (de aquí en adelante, se puede abreviar como PVAc). El PVAc obtenido de este modo se sometió a purificación por reprecipitación usando acetona como un buen disolvente y hexano como disolvente pobre cinco veces y se secó mediante secado al vacío. Después de eso, el PVAc obtenido se disolvió en cloroformo deuterado para realizar la medida de ¹H-RMN. El resultado de la medida se ilustra en la Fig. 1. Del espectro obtenido en la Fig. 1, la cantidad del doble enlace etilénico que se introdujo se calculó como 0,5% en moles. La concentración de la disolución de metanol de PVAc se ajustó a 30% y se añadió una disolución de NaOH y metanol (10% de concentración) para tener una relación en moles de álcali (número de moles de NaOH / número de moles de la unidad de éster de vinilo en PVAc) de 0,006 para saponificación. El copolímero basado en alcohol vinílico obtenido se lavó con metanol. Mediante las operaciones anteriores, se obtiene un copolímero basado en alcohol vinílico que tiene un grado de polimerización de 1.070 y un grado de saponificación de 79,6% en moles. El copolímero basado en alcohol vinílico obtenido se disolvió en agua a 90°C para preparar una disolución acuosa al 4% en peso, y se disolvió completamente. El copolímero basado en alcohol vinílico obtenido también se disolvió en dimetilsulfóxido deuterado para realizar la medida de ¹H-RMN. El resultado de la medida se ilustra en la Fig. 2.

(Polimerización en suspensión del cloruro de vinilo)

45 El copolímero basado en alcohol vinílico obtenido anteriormente se disolvió en agua desionizada para que estuviera en una cantidad equivalente a 800 ppm con respecto al cloruro de vinilo para preparar una disolución estabilizadora de la dispersión acuosa. En un autoclave de 5 l de capacidad, se cargaron 1.150 g de la disolución estabilizadora de la dispersión acuosa obtenida de este modo. Subsecuentemente, se cargaron en el autoclave 1,5 g de una disolución en tolueno al 70% de peroxidicarbonato de diisopropilo. La desgasificación se llevó a cabo hasta que la presión en el autoclave llegó a 0,0067 MPa para retirar oxígeno. Después de eso, se cargaron 1.000 g de cloruro de vinilo y la temperatura de los contenidos en el autoclave se elevó a 57°C para iniciar la polimerización mientras se agitaba. La presión en el autoclave al iniciar la polimerización era de 0,83 MPa. La polimerización se detuvo cuando pasaron siete horas después de iniciar la polimerización y la presión en el autoclave llegó a 0,44 MPa, y se retiró el cloruro de vinilo sin reaccionar. Después de eso, la suspensión de polimerización se extrajo y se secó a 65°C durante la noche para obtener partículas de polímero de cloruro de vinilo.

(Evaluación de partículas de polímero de cloruro de vinilo)

55 Con respecto a las partículas de polímero de cloruro de vinilo, se midieron un diámetro medio de partícula, una cantidad de partículas gruesas, una cantidad de depósito de incrustaciones y la colorabilidad de la lámina según los siguientes métodos. Los resultados de la evaluación se muestran en la Tabla 2.

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

Usando una malla de alambre estándar de malla Tyler, se midió la distribución del tamaño de partícula por análisis de tamizado en seco para obtener el diámetro medio de partícula.

(2) Cantidad de partículas gruesas de partículas de polímero de cloruro de vinilo

5 Un contenido del tamiz estándar JIS de malla 42 en adelante se expresa en % en peso. Un número más pequeño muestra menos partículas gruesas y excelente estabilidad de polimerización.

(3) Cantidad de depósito de incrustaciones

10 Se observó visualmente un estado de depósito de incrustaciones en la pared interior de un recipiente de polimerización después de sacar la suspensión de polímero del recipiente de polimerización para su evaluación con los siguientes criterios.

A: casi ningún depósito de incrustaciones

B: menos depósito de incrustaciones

C: depósito extremo de incrustaciones blancas

(4) Colorabilidad de la lámina de composición de polímero de cloruro de vinilo

15 A un vaso de porcelana, se añadieron respectivamente 100 g de las partículas de polímero de cloruro de vinilo obtenidas anteriormente, 3 g de sal de dibutilestaño-bis(éster de monoaralquilo de ácido maleico), 0,01 g de Pigment Blue 29 y se mezclaron para obtener una composición de resina de cloruro de vinilo. La composición de cloruro de vinilo obtenida se amasó mediante un rodillo de ensayo a 170°C durante cinco minutos para producir una lámina que tiene un grosor de 0,4 mm. La lámina se cortó en una pluralidad de piezas de lámina de 45 x 30 mm. De 12 a 14 de
20 las piezas de lámina obtenidas se apilaron y prensaron a 195°C durante cinco minutos para producir una pieza de ensayo con un grosor de 5 mm y se midió el índice de amarillo (YI) usando un medidor de color ("SM-T-H". fabricado por Suga Test Instruments Co., Ltd.).

Ejemplos 2 a 12

25 Se obtuvieron copolímeros basados en alcohol vinílico de la misma manera que en el Ejemplo 1 aparte de modificando el tipo de monómero polifuncional a usar y las condiciones de polimerización como se muestra en la Tabla 1. A continuación, de la misma manera que en el Ejemplo 1, se llevó a cabo la polimerización en suspensión de cloruro de vinilo y se evaluaron las partículas de polímero de cloruro de vinilo obtenidas. Los resultados se muestran en la Tabla 1 y la Tabla 2.

30 Como se muestra en la Tabla 1 y la Tabla 2, los copolímeros basados en alcohol vinílico que satisfacen la configuración de la presente invención se disolvieron en agua a 90°C para preparar una disolución acuosa al 4% en peso, y se disolvieron completamente. Además, la polimerización en suspensión del cloruro de vinilo se llevó a cabo usando una disolución estabilizadora de la dispersión acuosa que contiene el copolímero basado en alcohol vinílico, y las partículas de polímero obtenidas de este modo tenían un diámetro medio de partícula pequeño, se formaron
35 partículas menos gruesas y se exhibió una alta estabilidad de polimerización. También fue posible reducir el depósito de incrustaciones. Se descubrió además que la coloración se suprimió a partir de la evaluación de la colorabilidad de la lámina producida a partir de las partículas de polímero obtenidas.

Ejemplos comparativos 1 a 9

40 Los PVAs se obtuvieron de la misma manera que en el Ejemplo 1 aparte de modificando el tipo de monómero a usar y las condiciones de polimerización que se muestra en la Tabla 1. A continuación se llevó a cabo la polimerización en suspensión del cloruro de vinilo de la misma manera que en el Ejemplo 1 para realizar la evaluación de las partículas de polímero obtenidas. Los resultados se muestran en la Tabla 1 y la Tabla 2.

Los ejemplos comparativos 1 y 2 muestran los resultados de la evaluación de PVAs sin modificar que no tienen enlace doble en la molécula. La polimerización en suspensión del monómero de cloruro de vinilo era muy inestable y se generaron bloques debido a la agregación de partículas durante la polimerización.

45 El Ejemplo Comparativo 3 muestra los resultados de la evaluación de copolímeros basados en alcohol vinílico que tienen una cantidad del doble enlace etilénico introducido en la molécula de 0,04% en moles. Las partículas de polímero obtenidas tenían un diámetro medio de partícula de 230 µm y se incrementó el diámetro de partícula. La cantidad de partículas gruesas era del 10% en peso y se encontraron muchas partículas gruesas, y la polimerización era inestable.

50 El Ejemplo Comparativo 4 y el Ejemplo Comparativo 5 muestran los resultados de la evaluación de polímeros basados en alcohol vinílico que tienen un porcentaje de polimerización de acetato de vinilo de más del 90% y una

cantidad de dobles enlaces introducidos de 0,02% en moles. Aunque se realizó un intento de preparar una disolución acuosa al 4% en peso disolviendo los copolímeros obtenidos basados en alcohol vinílico en agua a 90°C, los copolímeros basados en alcohol vinílico no se disolvieron completamente y no fue posible obtener las disoluciones acuosas deseadas. Además, la polimerización en suspensión de cloruro de vinilo después de eso no se llevó a cabo.

El ejemplo comparativo 6 muestra los resultados de la evaluación de un copolímero basado en alcohol vinílico que tiene una cantidad de dobles enlaces etilénicos introducidos en la molécula de 2,5% en moles. Aunque se realizó un intento de preparar una disolución acuosa al 4% en peso disolviendo el copolímero obtenido basado en alcohol vinílico en agua a 90°C, el copolímero basado en alcohol vinílico no se disolvió completamente y no fue posible obtener las disoluciones acuosas deseadas. Además, la polimerización en suspensión de cloruro de vinilo después de eso no se llevó a cabo.

El Ejemplo Comparativo 7 muestra los resultados de la evaluación de un PVA, como se describe en el Documento de Patente 3, usando acetaldehído como agente de transferencia de cadena cuando el acetato de vinilo se polimerizó y teniendo una estructura de enona introducida en el extremo de la molécula. Las partículas de polímero obtenidas tenían un diámetro medio de partícula de 195 μm y se incrementó el diámetro de partícula. La cantidad de partículas gruesas era 3,5% en peso y se encontraron muchas partículas gruesas, y la polimerización era inestable. El YI de la lámina de cloruro de polivinilo producida era 25,6 y se encontró coloración.

Los ejemplos comparativos 8 y 9 muestran los resultados de la evaluación de PVAs, como se describe en el Documento de Patente 4, que tiene una estructura de enona introducida en la cadena molecular obtenida por copolimerización de acetato de vinilo y anhídrido maleico. Las partículas de polímero obtenidas tenían diámetros medios de partícula respectivos de 220 μm y 180 μm y se incrementó el diámetro de partícula. La cantidad de partículas gruesas era 8% en peso y 2,8% en peso, respectivamente, y se encontraron muchas partículas gruesas y la polimerización era inestable. El YI de las láminas de cloruro de polivinilo producidas era 31,9 y 33,2 respectivamente y se encontró coloración.

Como se muestra en los Ejemplos 8 a 12 anteriores, usando el nuevo copolímero basado en alcohol vinílico soluble en agua de la presente invención que tiene un grupo alilo en una cadena secundaria, la polimerización en suspensión del monómero de cloruro de vinilo es muy estable y se suprime la coloración de los artículos conformados obtenidos a partir de la misma, lo que es muy significativo.

Tabla 1

Tabla1	Condiciones de polimerización					
	Acetato de vinilo	Metanol	Monómero polifuncional			Porcentaje de polimerización (%)
	Cantidad de carga (g)	Cantidad de carga (g)	Tipo	Cantidad de carga (g)	Relación en moles de monómero polifuncional ^{a)}	
Ejemplo 1	1.200	1.800	1,4-butanodiol-divinil-éter	19,8	1	58
Ejemplo 2	1.200	1.800	1,4-butanodiol-divinil-éter	19,8	1	80
Ejemplo 3	1.200	1.800	1,4-butanodiol-divinil-éter	2,97	0,15	30
Ejemplo 4	1.200	1.800	1,4-butanodiol-divinil-éter	49,5	2,5	25
Ejemplo 5	840	2.160	1,4-butanodiol-divinil-éter	13,9	1	62
Ejemplo 6	1.200	1.800	1,4-butanodiol-divinil-éter	9,9	0,5	55
Ejemplo 7	1.050	1.950	trietilenglicol-divinil-éter	24,7	1	60
Ejemplo 8	840	2.160	polietilenglicol-dialil-éter	49,3	1	60
Ejemplo 9	500	1.286	polietilenglicol-dialil-éter	14,6	0,5	60

ES 2 673 618 T3

Ejemplo 10	420	1.080	pentaeritritol-trialil-éter	8,3	0,67	60
Ejemplo 11	1.200	1.800	1,9-decadieno	28,9	1	50
Ejemplo 12	1.200	1.800	1,9-decadieno	57,8	2	50
Ejemplo comparativo 1	1.800	1.200	-	-	-	60
Ejemplo comparativo 2	1.800	1.200	-	-	-	60
Ejemplo comparativo 3	1.200	1.800	1,4-butanodiol-divinil-éter	1,98	0,09	58
Ejemplo comparativo 4	1.200	1.800	1,4-butanodiol-divinil-éter	19,8	1	95
Ejemplo comparativo 5	840	2.160	polietilenglicol-dialil-éter	49,3	1	92
Ejemplo comparativo 6	1.200	1.800	1,4-butanodiol-divinil-éter	99	5	30
Ejemplo comparativo 7	1.800	1.200	(acetaldehído)	25	-	60
Ejemplo comparativo 8	1.800	1.200	(anhídrido maleico)	b)	-	60
Ejemplo comparativo 9	1.500	1.500	(anhídrido maleico)	c)	-	60

a) basado en 100 mol de acetato de vinilo

b) la cantidad inicial de carga era 5 g. 187 ml de disolución de metanol al 20% en peso se añadió posteriormente durante cuatro horas.

5 c) la cantidad inicial de carga era 4,2 g. 158 ml de disolución de metanol al 20% en peso se añadió posteriormente durante 4,5 horas

Tabla 2

	Copolímero basado en alcohol vinílico				Partículas de polímero de cloruro de vinilo			
	Cantidad de doble enlace etilénico que se introduce (% en moles)	Grado de polimerización	Grado de saponificación (% en moles)	Solubilidad en agua	Diámetro medio de partícula (µm)	Cantidad de partículas gruesas (% en peso)	Cantidad de depósito de incrustaciones	Colorabilidad de la lámina (YI)
Ejemplo 1	0,5	1.070	79,6	Soluble	143	1,3	A	20,1
Ejemplo 2	0,1	1.350	77,0	Soluble	150	0,1	A	20,3
Ejemplo 3	0,12	800	78,0	Soluble	135	0,8	A	20,0
Ejemplo 4	1,6	1.500	75,8	Soluble	143	0,8	B	22,0
Ejemplo 5	0,4	670	73,7	Soluble	158	0,6	A	19,8
Ejemplo 6	0,2	760	72,2	Soluble	137	1,3	B	20,0
Ejemplo 7	0,5	520	78,0	Soluble	135	0,8	B	21,5
Ejemplo 8	0,3	1.200	72,0	Soluble	117	1,2	A	21,8
Ejemplo 9	0,2	420	71,9	Soluble	130	0,4	B	20,5
Ejemplo 10	0,3	1.280	75,0	Soluble	158	1,5	B	21,0
Ejemplo 11	0,8	850	79,0	Soluble	148	0,8	A	20,0

ES 2 673 618 T3

Ejemplo 12	1,6	1.500	85,0	Soluble	155	0,3	B	20,4
Ejemplo comparativo 1	-	1.050	80,0	Soluble	No se pueden medir debido a la formación de bloques			
Ejemplo comparativo 2	-	1.050	72,5	Soluble	No se pueden medir debido a la formación de bloques			
Ejemplo comparativo 3	0,04	800	77,8	Soluble	230	10	C	20,5
Ejemplo comparativo 4	0,02	-	-	Insoluble	-	-	-	-
Ejemplo comparativo 5	0,02	-	-	Insoluble	-	-	-	-
Ejemplo comparativo 6	2,5	-	-	Insoluble	-	-	-	-
Ejemplo comparativo 7	-	650	71,5	Soluble	195	3,5	C	25,6
Ejemplo comparativo 8	La cantidad de unidad de ácido (anhídrido) maleico introducido era 2% en moles	1.100	79,4	Soluble	220	8	C	31,9
Ejemplo comparativo 9	La cantidad de unidad de ácido (anhídrido) maleico introducido era 2% en moles	720	71,5	Soluble	180	2,8	B	33,2

REIVINDICACIONES

1. Un copolímero basado en alcohol vinílico, obtenido saponificando un copolímero de acetato de vinilo y un monómero polifuncional, en el que
- el monómero polifuncional contiene dos o más dobles enlaces etilénicos en su molécula,
- 5 el copolímero basado en alcohol vinílico tiene una cadena secundaria que contiene un grupo alilo y una relación en moles (d) del grupo alilo a un total de unidades de alcohol vinílico y unidades de acetato es de 0,05/100 a 2/100, y
- el copolímero basado en alcohol vinílico es soluble en agua, tal que se disuelve completamente en una disolución acuosa que tiene una concentración de 4% en peso a una temperatura de 90°C.
2. El copolímero basado en alcohol vinílico según la reivindicación 1, en el que la cadena secundaria contiene
- 10 un grupo éter alílico.
3. Un método para producir el copolímero basado en alcohol vinílico según la reivindicación 1 o 2, que comprende:
- obtener un copolímero basado en éster vinílico copolimerizando el acetato de vinilo y el monómero polifuncional; y a continuación
- 15 saponificar el copolímero basado en éster vinílico.
4. El método para producir el copolímero basado en alcohol vinílico según la reivindicación 3, en el que la copolimerización se lleva a cabo a una relación en moles (p) del monómero polifuncional al acetato de vinilo de 0,1/100 a 5/100.
5. El método para producir el copolímero basado en alcohol vinílico según la reivindicación 4, en el que una
- 20 relación (d/p) de la relación en moles (d) a la relación en moles (p) es de 0,2 a 0,8.
6. El método para producir el copolímero basado en alcohol vinílico según una cualquiera de las reivindicaciones 3 a 5, en el que un porcentaje de polimerización del acetato de vinilo es de 20% a 90%.
7. Un estabilizador de dispersión para la polimerización de un monómero basado en vinilo, que comprende el copolímero basado en alcohol vinílico según una cualquiera de las reivindicaciones 1 o 2.
- 25

Fig. 1

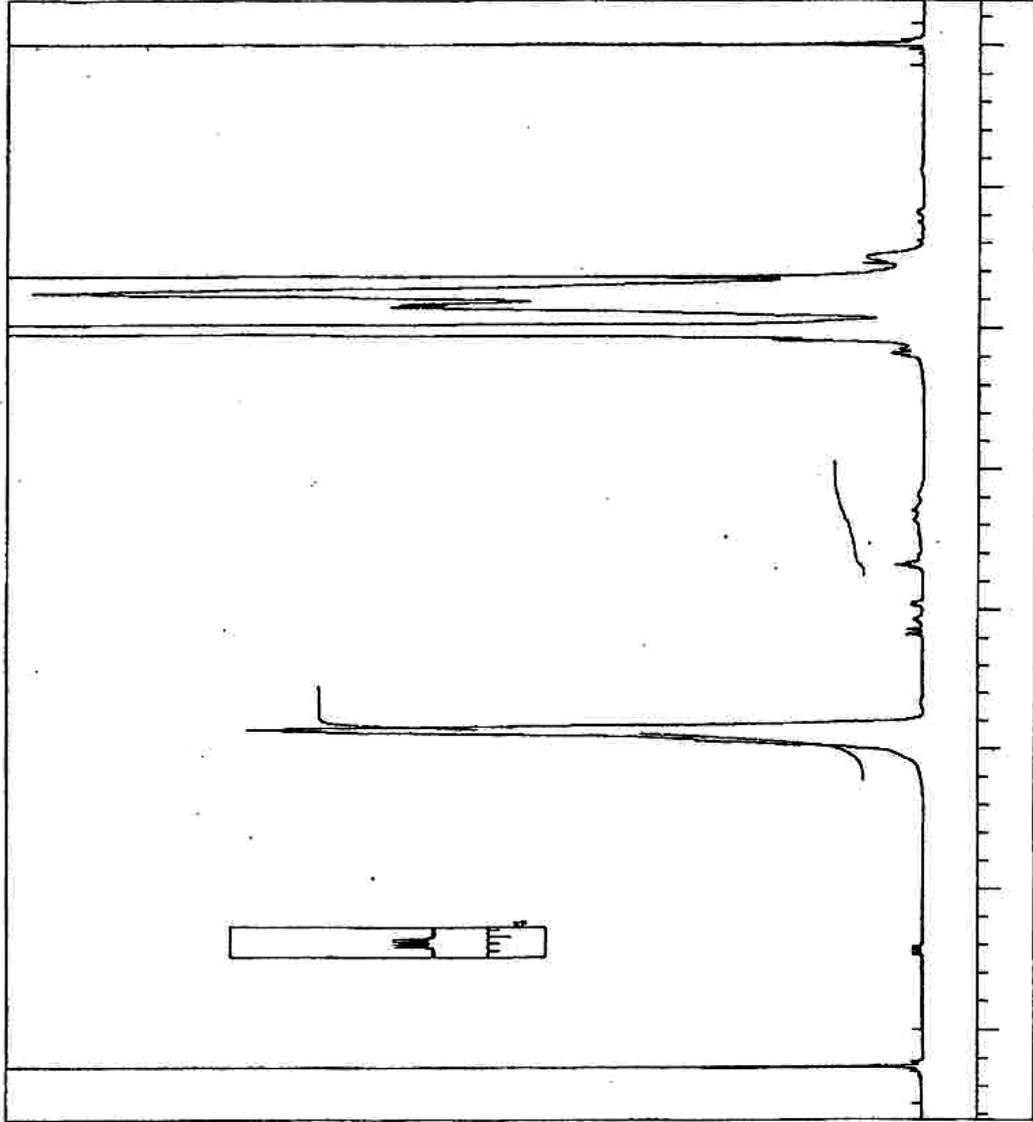


Fig. 2

