

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 684 999**

51 Int. Cl.:

C08F 2/38 (2006.01)

C08F 2/20 (2006.01)

C08F 8/12 (2006.01)

C08F 218/08 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **27.03.2015 PCT/GB2015/050937**

87 Fecha y número de publicación internacional: **01.10.2015 WO15145173**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **27.03.2015 E 15718376 (5)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **20.06.2018 EP 3119815**

54 Título: **Método de fabricación de un polímero ramificado, un polímero ramificado y usos de un polímero de este tipo**

30 Prioridad:

28.03.2014 GB 201405624

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

05.10.2018

73 Titular/es:

**SYNTHOMER (UK) LTD. (100.0%)
Central Road, Templefields
Harlow, Essex CM20 2BH, GB**

72 Inventor/es:

**SHAW, PETER;
BATTY, JON;
CHABROL, VIRGINIE;
FARRELL, MONIKA y
SAMBE, LENA**

74 Agente/Representante:

SUGRAÑES MOLINÉ, Pedro

ES 2 684 999 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

Método de fabricación de un polímero ramificado, un polímero ramificado y usos de un polímero de este tipo

5 **Campo de la invención**

La presente invención se refiere a métodos de fabricación de polímeros ramificados, a polímeros ramificados y a usos de dichos polímeros ramificados, por ejemplo, como agentes de suspensión primarios en la polimerización en suspensión de monómeros de alqueno tales como cloruro de vinilo.

10

Antecedentes de la invención

La polimerización en suspensión de un monómero (tal como cloruro de vinilo) normalmente usa un agente de suspensión primario. Dichos agentes de suspensión primarios normalmente ayudan a controlar el tamaño de las partículas de polímero y ayudan a inhibir la coagulación de las partículas de polímero. A veces es deseable poder fabricar partículas de polímero pequeñas, pero algunos agentes de suspensión primarios conocidos no facilitan la producción de partículas de polímero pequeñas. Dentro de la presente solicitud, el término "partícula" se entiende en su sentido más amplio e incluye partículas no agregadas, así como partículas formadas a partir de agregados de gotitas de monómero polimerizadas, por lo general conocidos en el estado de la técnica como "granos".

15

20

Se conocen polímeros que contienen grupos carbonilo conjugados con dobles enlaces carbono-carbono (tales como Alcotex® B72, Synthomer (Reino Unido) Ltd) y algunos se usan como agentes de suspensión primarios. Sin embargo, algunos polímeros que contienen grupos carbonilo son de color amarillo y esta coloración puede no ser aceptable para algunos usuarios.

25

"*Facile Synthesis of Branched Poly(vinyl alcohol)s*", Baudry y Sherrington, *Macromolecules*, 2006, vol. 39, páginas 5230-5237, describe métodos de síntesis de poli(alcoholes vinílicos) ramificados. El documento EP2006307 desvela un estabilizador de dispersión que comprende un polímero de poli(alcohol vinílico) con un doble enlace en su cadena lateral.

30

La presente invención busca mitigar uno o más de los problemas mencionados anteriormente. Como alternativa o adicionalmente, la presente invención busca proporcionar un agente de suspensión primario alternativo y/o mejorado.

35 **Sumario de la invención**

De acuerdo con un primer aspecto de la presente invención, se proporciona un método de polimerización por radicales libres de fabricación de un polímero ramificado que comprende grupos (C=C)-(C=C)-CO, comprendiendo el método:

40

(i) Proporcionar, en mezcla, al menos un monómero monofuncional que comprende un doble enlace carbono-carbono polimerizable por monómero, al menos un monómero multifuncional que comprende al menos dos dobles enlaces carbono-carbono polimerizables por monómero, al menos un agente de transferencia de cadenas que comprende un aldehído o cetona y, opcionalmente, al menos un iniciador de polimerización; y

45

(ii) Formar un polímero a partir de la mezcla;

(iii) Hidrolizar el polímero formando de este modo un polímero hidrolizado.

50

Los grupos (C=C)-(C=C)-CO se forman normalmente mediante la hidrólisis de un poli(alcanoato de alqueno) adecuadamente modificada; no existe ningún requisito para el tratamiento posterior a la hidrólisis, tal como calentamiento, para producir la estructura (C=C)-(C=C)-CO. Los grupos (C=C)-(C=C)-CO se forman al final de las cadenas en virtud del uso del agente de transferencia de cadenas que contiene carbonilo.

55

Para evitar dudas, el método de la presente invención es una polimerización de radicales libres. Los radicales pueden generarse usando cualquier medio conocido por los expertos en la materia, tal como uno o más de uno de: un iniciador de polimerización, productos químicos redox y exposición a radiación electromagnética de una longitud de onda adecuada (tal como radiación ultravioleta).

60

Los expertos en la materia se darán cuenta de que la etapa de hidrolizar el polímero no produce necesariamente un polímero de hidrólisis al 100 %.

65

Para evitar dudas, las etapas (i), (ii) y (iii) anteriores no son necesariamente etapas separadas y secuenciales. Por ejemplo, el método de la presente invención puede comprender proporcionar inicialmente al menos un monómero monofuncional, al menos un monómero multifuncional y al menos un iniciador de polimerización en mezcla y, posteriormente, añadir al menos un agente de transferencia de cadenas que comprende un aldehído o cetona. La polimerización tendrá lugar en ausencia del agente de transferencia de cadenas, pero una vez que se añade al menos un agente de transferencia de cadenas habrá una mezcla que comprenderá al menos un monómero

monofuncional, al menos un monómero multifuncional, al menos un agente de transferencia de cadenas y al menos un iniciador a partir del cual se forma un polímero.

5 Al menos un agente de transferencia de cadenas que comprende un aldehído o cetona puede comprender de 1 a 20, opcionalmente de 1 a 10, opcionalmente de 2 a 6 y opcionalmente de 2 a 4 átomos de carbono. Por ejemplo, al menos uno (y opcionalmente cada uno) de dichos agentes de transferencia de cadenas puede comprender acetaldehído, propionaldehído (con frecuencia conocido como propanal), butiraldehído (con frecuencia conocido como butanal), isobutiraldehído, pentanal, hexanal, isovaleraldehído, 5-cloropentanal, 5,5-dimetil-1,3-ciclohexanodiona (también conocida como dimedona), ciclohexanocarbaldehído, 3-metilciclohexanocarbaldehído, 3,3-dibromociclopentanocarbaldehído, trans-2-metilciclopentanocarbaldehído, benzaldehído, benzaldehídos sustituidos, crotonaldehído, paraldehído, cloral, pentanodial, butanodial, 4-hidroxibutanal, 4-hidroxi-3-metilbutanal o acetona, butan-2-ona (con frecuencia conocida como metil etil cetona o MEK), metil propil cetona, metil isopropil cetona, metil isobutil cetona, etil propil cetona, dietil cetona, acetofenona, ciclohexanona, acetilacetona, benzofenona u oxopentanal, 3,4-dioxopentanal, 3-metil-3-oxo-butanal, butan-2,3-diona), 2,4-pentanodiona, 2,3-hexanodiona, 15 ciclopentanona, 2-bromociclopentanona, 4-hidroxiciclohexanona, 2-bromo-5-metilciclohexanona, 1,4-ciclohexanodiona, 1,2-ciclopentanodiona, 4-hidroxi-2-butanona, 1,5-dihidroxi-3-pentanona, 4-penten-2-ona, trans-3-pentenal, (E)-3-metil-3-pentenal, (Z)-5-bromo-4-hexen-3-ona, benzoína, furfural o furfurales sustituidos y similares.

20 El método puede comprender proporcionar más de un agente de transferencia de cadenas. Por ejemplo, el método puede comprender proporcionar un primer agente de transferencia de cadenas que comprende un grupo carbonilo tal como un aldehído o una cetona y un segundo agente de transferencia de cadenas. El segundo agente de transferencia de cadenas puede comprender opcionalmente un aldehído o una cetona, o el segundo agente de transferencia de cadenas puede opcionalmente no comprender un aldehído o cetona.

25 La cantidad de agente de transferencia de cadenas que comprende un aldehído o cetona puede ser del 0,005 al 50 % en moles de la cantidad de monómero monofuncional, es decir, el número de moles de agente de transferencia de cadenas que comprende un aldehído o cetona puede ser opcionalmente del 0,005 al 50 % del número de moles de monómero monofuncional. Esto debe calcularse usando la cantidad total de agente de transferencia de cadenas que comprende un aldehído o cetona y la cantidad total de monómero monofuncional, incluso si se usa más de un monómero monofuncional y/o más de un agente de transferencia de cadenas que comprende un aldehído o cetona.

30 La cantidad de agente de transferencia de cadenas que comprende un aldehído o cetona puede ser opcionalmente de al menos el 0,005 % en moles, al menos el 0,05 % en moles, al menos el 0,5 % en moles, al menos el 1 % en moles, al menos el 5 % en moles, al menos el 7 % en moles, al menos el 10 % en moles, no más del 20 % en moles, no más del 25 % en moles, no más del 30 % en moles, no más del 40 % en moles, no más del 45 % en moles y opcionalmente no más del 50 % en moles de la cantidad de monómero monofuncional, basada en la cantidad total de agente de transferencia de cadenas que comprende un aldehído o cetona y la cantidad total de monómero monofuncional. Opcionalmente, la cantidad de agente de transferencia de cadenas que comprende un aldehído o cetona puede ser opcionalmente del 0,5 al 50 % en moles, del 0,5 al 45 % en moles, del 0,5 al 30 % en moles, del 1 al 25 % en moles, del 5 al 45 % en moles, del 5 al 25 % en moles, del 7 al 40 % en moles, del 10 al 25 % en moles y opcionalmente del 10 al 20 % en moles de la cantidad de monómero monofuncional, basada en la cantidad total de agente de transferencia de cadenas que comprende un aldehído o cetona y la cantidad total de monómero monofuncional. La cantidad de dicho agente de transferencia de cadenas puede, por ejemplo, depender de la naturaleza del disolvente utilizado. Por ejemplo, algunos disolventes tienen una constante de transferencia de cadenas relativamente alta para la reacción de polimerización en cuestión y, por tanto, puede no ser necesario usar grandes cantidades de dicho agente de transferencia de cadenas con el fin de inhibir la formación de geles. Por ejemplo, un disolvente que comprende un contenido de isopropanol relativamente alto reduce la cantidad de agente de transferencia de cadenas requerida para inhibir la formación de gel cuando el monómero monofuncional es acetato de vinilo porque el isopropanol tiene una constante de transferencia de cadenas relativamente alta para la polimerización de acetato de vinilo. Sin embargo, los expertos en la materia se darán cuenta de que la incorporación de un residuo de disolvente, en lugar de un residuo de agente de transferencia de cadenas, en un polímero puede no ser deseable desde el punto de vista de incorporar al polímero la funcionalidad de carbonilo requerida asociada al residuo de agente de transferencia de cadenas de un aldehído o cetona. Los expertos en la materia se darán cuenta de que pueden usarse disolventes con constantes de transferencia de cadenas muy bajas.

55 La relación del número de moles del agente de transferencia de cadenas que comprende un aldehído o cetona con respecto al número de moles de monómero multifuncional puede ser de al menos 10:1, de al menos 20:1, de al menos 30:1, de al menos 50:1, de al menos 70:1, de al menos 100:1 y de al menos 120:1, basada en la cantidad total de agente de transferencia de cadenas que comprende un aldehído o cetona y la cantidad total de monómero multifuncional. La relación del número de moles del agente de transferencia de cadenas que comprende un aldehído o cetona con respecto al número de moles de monómero multifuncional puede ser de no más de 100:1, de no más de 120:1, de no más de 150:1, de no más de 200:1 y opcionalmente de no más de 300:1, basada en la cantidad total de agente de transferencia de cadenas que comprende un aldehído o cetona y la cantidad total de monómero multifuncional. Por ejemplo, para la polimerización en solución, la cantidad relativa de dicho agente de transferencia de cadenas es normalmente mayor que para una polimerización en suspensión y, por tanto, la relación en la polimerización en solución puede ser, por ejemplo, de al menos 50:1, opcionalmente de al menos 70:1,

opcionalmente de al menos 90:1, opcionalmente de no más de 150:1, opcionalmente de no más de 200:1 y opcionalmente de no más de 300:1, basada en la cantidad total de agente de transferencia de cadenas que comprende un aldehído o cetona y la cantidad total de monómero multifuncional. Por ejemplo, la relación del número de moles del agente de transferencia de cadenas que comprende un aldehído o cetona con respecto al número de moles de monómero multifuncional puede ser de 30:1 a 200:1, opcionalmente de 50:1 a 150:1 y opcionalmente de 70:1 a 120:1, basada en la cantidad total de agente de transferencia de cadenas que comprende un aldehído o cetona y la cantidad total de monómero multifuncional.

Para la polimerización en suspensión, la relación puede ser inferior, por ejemplo, de al menos 30:1, de al menos 50:1, opcionalmente de no más de 100:1 y opcionalmente de no más de 150:1, basada en la cantidad total de agente de transferencia de cadenas que comprende un aldehído o cetona y la cantidad total de monómero multifuncional.

Sustancialmente todo el agente de transferencia de cadenas que comprende un aldehído o cetona puede mezclarse con uno o más de al menos un monómero monofuncional, al menos un monómero multifuncional y opcionalmente al menos un iniciador de polimerización (si está presente) al comienzo de la reacción de polimerización. Esto puede ser eficaz, por ejemplo, si la cantidad de monómero multifuncional es relativamente baja (por ejemplo, no más del 0,1 % en moles y opcionalmente no más del 0,05 % en moles de la cantidad de monómero monofuncional) o si la reacción de polimerización es una reacción en suspensión.

Como alternativa, el método puede comprender la adición retardada de al menos parte del agente de transferencia de cadenas que comprende un aldehído o cetona. El método puede comprender la adición retardada de al menos el 50 %, opcionalmente al menos el 60 %, opcionalmente al menos el 70 %, opcionalmente al menos el 80 %, opcionalmente al menos el 90 % y opcionalmente sustancialmente todo el agente de transferencia de cadenas que comprende un aldehído o cetona. Por tanto, el método puede comprender tener menos del 10 % (y opcionalmente sustancialmente nada) del agente de transferencia de cadenas que comprende un aldehído o cetona en la mezcla de reacción al comienzo de la reacción. El método puede comprender proporcionar al menos el 5 %, opcionalmente al menos el 10 % y opcionalmente al menos el 15 % del agente de transferencia de cadenas que comprende un aldehído o cetona en mezcla con uno o más de al menos un monómero monofuncional, al menos un monómero multifuncional y, opcionalmente, al menos un iniciador de polimerización (si está presente) antes del inicio de la reacción de polimerización. La adición retardada de dicho agente de transferencia de cadenas puede tener lugar de forma continua o discontinua (por ejemplo, como una serie de porciones individuales). El método puede comprender la adición de al menos el 50 %, opcionalmente al menos el 60 % y, opcionalmente, al menos el 70 % de dicho agente de transferencia de cadenas que comprende un aldehído o cetona en un periodo de hasta 4 horas, opcionalmente de hasta 3 horas, opcionalmente de hasta 2 horas y, opcionalmente, en un periodo de hasta 1 hora después del comienzo de la reacción de polimerización. El método puede comprender la adición de al menos el 50 %, opcionalmente al menos el 60 %, opcionalmente al menos el 70 %, opcionalmente al menos el 80 %, opcionalmente al menos el 90 % de dicho agente de transferencia de cadenas que comprende un aldehído o cetona cuando el porcentaje de conversión de monómeros monoinsaturados no es superior al 70 %.

Se ha descubierto que puede ser ventajoso realizar la adición retardada en un período de tiempo relativamente corto después del comienzo de la reacción de polimerización. El método puede comprender la adición de al menos el 50 %, opcionalmente al menos el 60 %, opcionalmente al menos el 70 %, opcionalmente al menos el 80 %, opcionalmente al menos el 90 % y, opcionalmente, sustancialmente todo dicho agente de transferencia de cadenas que comprende un aldehído o cetona antes de que el % de conversión del monómero monofuncional alcance el 60 %, opcionalmente el 40 %, opcionalmente el 30 % y, opcionalmente, el 20 %.

Cada monómero monofuncional comprende un doble enlace carbono-carbono polimerizable (y solamente uno) por molécula. El doble enlace carbono-carbono experimentará una reacción de polimerización de adición para formar un polímero.

Al menos un monómero monofuncional puede comprender otros grupos insaturados, por ejemplo, tales como un doble enlace C=O.

Cada monómero monofuncional puede comprender cualquier monómero que pueda polimerizarse mediante un mecanismo de radicales libres. El término "monómero" también incluye oligómeros (que comprenden normalmente menos de 5 unidades de repetición) o polímeros (que comprenden normalmente 5 o más unidades de repetición) adecuadamente reactivos.

El doble enlace carbono-carbono polimerizable de al menos un monómero monofuncional (y, opcionalmente, cada monómero monofuncional) puede estar en forma de un doble enlace carbono-carbono etilénico.

Al menos un monómero monofuncional (y, opcionalmente, cada monómero monofuncional) puede comprender de 1 a 20 átomos de carbono, por ejemplo, pero puede comprender opcionalmente más de 20 átomos de carbono. Opcionalmente, el monómero monofuncional puede comprender de 1 a 10, opcionalmente de 2 a 8 y, opcionalmente, de 3 a 6 átomos de carbono.

La masa molecular de al menos un monómero monofuncional (y, opcionalmente, cada monómero monofuncional) puede ser, por ejemplo, inferior a 2000, opcionalmente inferior a 1500, opcionalmente inferior a 1000, opcionalmente inferior a 500 y, opcionalmente, inferior a 200 g.mol⁻¹.

5 Al menos un monómero monofuncional puede ser, por ejemplo, un éster (tal como un alcanato de alqueno [por ejemplo, acetato de vinilo]). Al menos un monómero monofuncional puede estar opcionalmente sustituido. Al menos un monómero monofuncional puede comprender opcionalmente un alcanato de alqueno opcionalmente sustituido.

10 Como se ha indicado anteriormente, el método puede comprender proporcionar al menos un monómero monofuncional (y, por tanto, potencialmente más de uno).

Por tanto, puede haber presente un segundo monómero monofuncional. Uno o los dos monómeros monofuncionales primero y segundo pueden ser, por ejemplo, un éster (tal como un alcanato de alqueno [por ejemplo, propionato de vinilo] o un alquenoato de alquilo [tal como acrilato de metilo]), una amida (tal como acrilamida), un anhídrido de ácido (tal como anhídrido maleico), un ácido (tal como ácido itacónico), una imida (tal como maleimida) o un alqueno (tal como etileno). El segundo monómero monofuncional puede estar opcionalmente sustituido. El segundo monómero monofuncional puede comprender opcionalmente un alcanato de alqueno opcionalmente sustituido o un alquenoato de alquilo opcionalmente sustituido. El alcanato de alqueno, si está presente, comprende opcionalmente de 3 a 10 átomos de carbono, opcionalmente de 3 a 6 átomos de carbono. El alquenoato de alquilo, si está presente, comprende opcionalmente de 3 a 10 átomos de carbono, opcionalmente de 3 a 6 átomos de carbono.

Al menos un monómero monofuncional puede comprender restos reactivos para una reacción posterior una vez que se ha sintetizado un polímero. Por ejemplo, al menos un monómero monofuncional puede comprender uno o más restos éster que pueden hidrolizarse para formar grupos hidroxilo o ácido.

El doble enlace C-C de al menos un monómero monofuncional puede incorporarse en un resto acíclico. Como alternativa, al menos un monómero monofuncional puede comprender uno o más restos cíclicos, incorporándose el doble enlace C-C en el resto cíclico, tal como en el anhídrido maleico.

Los ejemplos adicionales de monómeros monofuncionales adecuados incluyen acetato de metilvinilo, acetato de propenilo, acetato de metilpropenilo, acetato de etilpropenilo, acetato de butenilo, acetato de metil butenilo, propanoato de vinilo, propanoato de propenilo, benzoato de vinilo, 4-t-butilbenzoato de vinilo, cloroformiato de vinilo, cinamato de vinilo, decanoato de vinilo, neodecanoato de vinilo, propionato de vinilo, butirato de vinilo, pivalato de vinilo, hexanoato de vinilo, heptanoato de vinilo, octanoato de vinilo, 2-propilheptanoato de vinilo, nonanoato de vinilo, neononanoato de vinilo, estearato de vinilo, trifluoroacetato de vinilo y valerato de vinilo.

Los ejemplos de monómeros monofuncionales adecuados incluyen: etileno, ésteres de ácidos monocarboxílicos C3-C6 monoetilénicamente insaturados con alcanos C1-C20, cicloalcanos, fenil-alcanos C1-C4 o fenoxi-alcanos C1-C4, más en particular los ésteres de ácido acrílico mencionados anteriormente y también los ésteres de ácido metacrílico mencionados anteriormente; diésteres de ácidos dicarboxílicos C4-C6 monoetilénicamente insaturados con alcanos C1-C20, cicloalcanos, fenil-alcanos C1-C4 o fenoxi-alcanos C1-C4, más en particular los ésteres de ácido maleico mencionados anteriormente y ésteres de ácido fumárico; amidas de ácidos monocarboxílicos C3-C6 monoetilénicamente insaturados con alquilaminas C4-C20 o di-alquilaminas C2-C20; ésteres vinílicos, alílicos y metalílicos de ácidos carboxílicos alifáticos saturados, en particular de ácidos monocarboxílicos C2-C18 alifáticos saturados, especialmente los ésteres vinílicos. Son ejemplos de ésteres de ácidos monocarboxílicos C3-C6 monoetilénicamente insaturados con alcanos C1-C20, cicloalcanos, fenil-alcanos C1-C4 o fenoxi-alcanos C1-C4, en particular, los ésteres de ácido acrílico tales como acrilato de metilo, acrilato de etilo, acrilato de n-propilo, acrilato de isopropilo, acrilato de n-butilo, acrilato de 2-butilo, acrilato de isobutilo, acrilato de terc-butilo, acrilato de n-hexilo, acrilato de 2-etilhexilo, acrilato de 3-propilheptilo, acrilato de decilo, acrilato de laurilo, acrilato de estearilo, acrilato de ciclohexilo, acrilato de bencilo, acrilato de 2-feniletilo, acrilato de 1-feniletilo, acrilato de 2-fenoxietilo y también los ésteres del ácido metacrílico tales como metacrilato de metilo, metacrilato de etilo, metacrilato de n-propilo, metacrilato de isopropilo, metacrilato de n-butilo, metacrilato de 2-butilo, metacrilato de isobutilo, metacrilato de terc-butilo, metacrilato de n-hexilo, metacrilato de 2-etilhexilo, metacrilato de decilo, metacrilato de laurilo, metacrilato de estearilo, metacrilato de ciclohexilo, metacrilato de bencilo, metacrilato de 2-feniletilo, metacrilato de 1-feniletilo y metacrilato de 2-fenoxietilo. Son ejemplos de diésteres de ácidos dicarboxílicos C4-C6 monoetilénicamente insaturados con alcanos C1-C20, cicloalcanos, fenil-alcanos C1-C4 o fenoxi-alcanos C1-C4, en particular, los diésteres de ácido maleico y los diésteres de ácido fumárico, más en particular maleinatos de di-alquilo C1-C20 y fumaratos de di-alquilo C1-C20 tales como maleinato de dimetilo, maleinato de dietilo, maleinato de di-n-butilo, fumarato de dimetilo, fumarato de dietilo y fumarato de di-n-butilo. Los ejemplos de ésteres vinílicos, alílicos y metalílicos de ácido carboxílico alifático saturado incluyen en particular los ésteres vinílicos de ácidos monocarboxílicos C2-C18 tales como acetato de vinilo, propionato de vinilo, butirato de vinilo, pivalato de vinilo, hexanoato de vinilo, hexanoato de vinil-2-etilo, laurato de vinilo y estearato de vinilo, y también los ésteres alílicos y metalílicos correspondientes. Los monómeros adicionales incluyen los ésteres de ácidos monocarboxílicos C3-C6 monoetilénicamente insaturados, más en particular los ésteres de ácido acrílico o de ácido metacrílico, con alcanos

C1-C20, cicloalcanoles, fenil-alcanoles C1-C4 o fenoxi-alcanoles C1-C4, se prefieren diésteres de ácidos dicarboxílicos C4-C6 monoetilénicamente insaturados con alcanoles C1-C20, cicloalcanoles, fenil-alcanoles C1-C4 o fenoxi-alcanoles C1-C4.

- 5 Los ejemplos adicionales de monómeros monofuncionales adecuados incluyen los ésteres de ácidos monocarboxílicos C3-C6 monoetilénicamente insaturados, más en particular se prefieren opcionalmente los ésteres de ácido acrílico o de ácido metacrílico, con alcanoles C1-C20.

- 10 Los ejemplos adicionales de monómeros monofuncionales adecuados incluyen los ésteres de ácido acrílico con alcanoles C2-C10 (tales como acrilatos de alquilo C2-C10), pudiéndose preferir los ésteres de ácido metacrílico con alcanoles C1-C10 (tales como metacrilatos de alquilo C1-C10).

- 15 Los ejemplos adicionales de monómeros monofuncionales adecuados incluyen ácidos monocarboxílicos C3-C8 monoetilénicamente insaturados, tales como ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido 2-butenoico, ácido 3-butenoico, ácido 2-acriloxietilacético y ácido 2-metacriloxietilacético; ácidos monocarboxílicos C4-C8 monoetilénicamente insaturados, tales como ácido maleico, ácido itacónico y ácido fumárico; las amidas primarias de los ácidos monocarboxílicos C3-C8 monoetilénicamente insaturados anteriormente mencionados, más en particular acrilamida y metacrilamida, las amidas cíclicas de los ácidos monocarboxílicos C3-C8 monoetilénicamente insaturados anteriormente mencionados con aminas cíclicas tales como pirrolidina, piperidina, morfolina o piperazina, más en particular N-acrilil morfolina o N-metacrilil morfolina, ésteres de hidroxialquilo de los ácidos monocarboxílicos C3-C8 monoetilénicamente insaturados anteriormente mencionados, por ejemplo, acrilato de hidroxietilo, metacrilato de hidroxietilo, acrilato de 2- y 3-hidroxipropilo, metacrilato de 2- y 3-hidroxipropilo, monoésteres de los ácidos monocarboxílicos C3-C8 y dicarboxílicos C4-C8 monoetilénicamente insaturados anteriormente mencionados con polialquilen C2-C4-glicoles, más en particular los ésteres de estos ácidos carboxílicos con polietilenglicol o con alquil-polietilenglicoles, teniendo el radical (alquil)polietilenglicol normalmente un peso molecular en el intervalo de 100 a 5000, en particular de 100 a 3000; N-vinilamidas de ácidos carboxílicos C1-C10 alifáticos y N-vinil lactamas, tales como N-vinilformamida, N-vinilacetamida, N-vinilpirrolidona y N-vinilcaprolactama, ácidos sulfónicos monoetilénicamente insaturados en los que el grupo ácido sulfónico está unido a un radical hidrocarbonado alifático, y ésteres y sales de los mismos, tales como ácido vinylsulfónico, ácido alilsulfónico, ácido metililsulfónico, ácido 2-metacrilamido-2-metilpropanosulfónico, ácido 2-acrilamidoetanosulfónico, ácido 2-acrililoxietanosulfónico, ácido 2-metacrililoxietanosulfónico, ácido 3-acrililoxipropanosulfónico, ácido 2,2-etilhexilaminoetanosulfónico y ácido 2-metacrililoxipropanosulfónico, y sales de los mismos, ácidos fosfónicos monoetilénicamente insaturados en los que el grupo ácido fosfónico está unido a un radical hidrocarbonado alifático, y ésteres y sales de los mismos, tales como ácido vinylfosfónico, ácido 2-acrilamido-2-metilpropanofosfónico, ácido 2-metacrilamido-2-metilpropanofosfónico, ácido 2-acrililamidoetanosulfónico, ácido 2-metacrililamidoetanosulfónico, ácido 2-acrililoxietanosulfónico, ácido 2-metacrililoxietanosulfónico, ácido 3-acrililoxipropanofosfónico y ácido 2-metacrililoxipropanofosfónico, y sales de los mismos, y monoésteres fosfóricos monoetilénicamente insaturados, más en particular los monoésteres de ácido fosfórico con acrilatos de hidroxialquilo C2-C4 y metacrilatos de hidroxialquilo C2-C4, tales como, por ejemplo, fosfato de 2-acrililoxietilo, fosfato de 2-metacrililoxietilo, fosfato de 3-acrililoxipropilo, fosfato de 3-metacrililoxipropilo, fosfato de 4-acrililoxibutilo y fosfato de 4-metacrililoxibutilo, y sales de los mismos.

- 45 Los ejemplos de monómeros monofuncionales incluyen ácidos monocarboxílicos C3-C8 monoetilénicamente insaturados, más en particular ácido acrílico y ácido metacrílico, las amidas de los ácidos monocarboxílicos C3-C8 monoetilénicamente insaturados anteriormente mencionados, más en particular acrilamida y metacrilamida, y los ésteres hidroxialquílicos de los ácidos monocarboxílicos C3-C8 monoetilénicamente insaturados anteriormente mencionados, por ejemplo, acrilato de hidroxietilo, metacrilato de hidroxietilo, acrilato de 2- y 3-hidroxipropilo, metacrilato de 2- y 3-hidroxipropilo.

- 50 Los ejemplos de combinaciones de monómeros monofuncionales incluyen acetato de vinilo y propionato de vinilo, acetato de vinilo y ácido itacónico, acetato de vinilo y maleato de di(alquilo), acetato de vinilo y etileno, o acetato de vinilo y (met)acrilato de metilo. Dichos copolímeros pueden ser estadísticos o tener una distribución "en bloque" de las unidades monoméricas monofuncionales constituyentes a lo largo de las cadenas de polímero.

- 55 Cada monómero multifuncional puede comprender cualquier monómero que pueda polimerizarse mediante un mecanismo de radicales libres. En cuanto al monómero o monómeros monofuncionales, el término "monómero" también incluye oligómeros adecuadamente reactivos (que comprenden normalmente menos de 5 unidades de repetición) o polímeros (que comprenden normalmente 5 o más unidades de repetición).

- 60 Uno o más (y, opcionalmente, cada uno) de los dobles enlaces carbono-carbono de al menos un monómero multifuncional (y, opcionalmente, cada monómero multifuncional) puede ser un doble enlace carbono-carbono etilénico.

- 65 Al menos un monómero multifuncional comprende opcionalmente al menos dos (y, opcionalmente, al menos tres) dobles enlaces carbono-carbono polimerizables por molécula.

Al menos un monómero multifuncional puede comprender un monómero bifuncional, es decir, comprende dos y no

más de dos, dobles enlaces C-C polimerizables. Los ejemplos de monómeros bifuncionales adecuados incluyen di(met)acrilato o compuestos de dialilo, tales como diacrilatos y di(met)acrilatos, tales como di(met)acrilato de etilenglicol, di(met)acrilato de hexanodiol, di(met)acrilato de tripropilenglicol, di(met)acrilato de butanodiol, di(met)acrilato de neopentilglicol, di(met)acrilato de dietilenglicol, di(met)acrilato de trietilenglicol, di(met)acrilato de dipropilenglicol y acrilatos de vinilo, tales como (met)acrilato de alilo, butadieno, succinato de dialilo, carbonato de dialilo, ftalato de dialilo y análogos sustituidos de los mismos.

Por ejemplo, al menos un monómero multifuncional puede ser un monómero trifuncional, es decir, comprende tres y no más de tres, dobles enlaces C-C polimerizables.

Los monómeros trifuncionales incluyen: tri(met)acrilato de tripropilenglicol, tri(met)acrilato de trimetilol propano, tri(met)acrilato de pentaeritritol, 1,3,5-trialil-1,3,5-triazina-2,4,6 (1*H*,3*H*,5*H*)-triona ("TTT") o maleato de dialilo.

Al menos un monómero multifuncional puede comprender un monómero tetrafuncional que comprende cuatro (y solamente cuatro) dobles enlaces C-C polimerizables. Son ejemplos de monómeros tetrafuncionales tetra(met)acrilato de pentaeritritol.

Al menos un monómero multifuncional puede comprender un monómero pentafuncional que comprende cinco (y solamente cinco) dobles enlaces C-C polimerizables. Los ejemplos de monómeros pentafuncionales incluyen: penta(met)acrilato de glucosa.

Al menos uno y preferentemente cada monómero multifuncional es uno que no experimenta reacciones de hidrólisis/transesterificación.

La masa molecular de al menos un monómero multifuncional puede ser, por ejemplo, de más de 100, opcionalmente más de 200, opcionalmente más de 300, opcionalmente menos de 2000, opcionalmente menos de 1500, opcionalmente menos de 1000 y, opcionalmente, menos de 500 g.mol⁻¹.

Al menos un monómero multifuncional puede comprender opcionalmente un resto cíclico al que están unidos grupos que comprenden dobles enlaces carbono-carbono polimerizables. Normalmente, cada doble enlace carbono-carbono polimerizable se unirá, opcionalmente a través de un espaciador, a átomos mutuamente diferentes del resto cíclico. El resto cíclico puede, por ejemplo, comprender un anillo de cinco o seis miembros. Por ejemplo, el anillo puede comprender un resto 1,3,5-triazina-2,4,6-triona o un resto benceno.

Como se ha indicado anteriormente, el método puede comprender proporcionar más de un monómero multifuncional, comprendiendo cada monómero multifuncional que comprende más de un doble enlace carbono-carbono polimerizable. Cada monómero multifuncional puede comprender las características descritas anteriormente en relación con monómeros multifuncionales. El método puede comprender, por ejemplo, proporcionar un primer monómero multifuncional y un segundo monómero multifuncional. Los ejemplos de combinaciones adecuadas incluyen di(met)acrilato de etilenglicol y di(met)acrilato de butanodiol, di(met)acrilato de etilenglicol y maleato de dialilo, TTT y maleato de dialilo, TTT y succinato de dialilo, TTT y carbonato de dialilo, TTT y di(met)acrilato de butanodiol, TTT y di(met)acrilato de etilenglicol.

La cantidad de monómero multifuncional puede ser de al menos el 0,005 % en moles, al menos el 0,05 % en moles, al menos el 0,1 % en moles, opcionalmente al menos el 0,2 % en moles, opcionalmente no más del 0,4 % en moles, no más del 0,5 % en moles, no más del 0,6 % en moles, no más del 0,8 % en moles, no más del 1 % en moles, no más del 2 % en moles y, opcionalmente, no más del 5 % en moles del contenido de monómero monofuncional (basada normalmente en el contenido total de monómeros monofuncionales y en la cantidad total de monómeros multifuncionales). Opcionalmente, la cantidad de monómero multifuncional puede ser del 0,005 al 1 % en moles, del 0,05 al 8 % en moles, del 0,1 al 0,6 % en moles, del 0,1 al 0,5 % en moles, opcionalmente del 0,1 al 0,4 % en moles y, opcionalmente, del 0,2 al 0,4 % en moles del contenido de monómero monofuncional (basada normalmente en el contenido total de monómeros monofuncionales y en la cantidad total de monómeros multifuncionales).

El método puede comprender realizar una polimerización en solución, una polimerización en masa o una polimerización en suspensión.

Si la reacción de polimerización es una reacción de polimerización en solución, el disolvente utilizado en la polimerización en solución puede comprender una mezcla de un primer componente disolvente que tiene una primera constante de transferencia de cadenas y un segundo componente disolvente que tiene una segunda constante de transferencia de cadenas, siendo la segunda constante de transferencia de cadenas mayor que la primera constante de transferencia de cadenas, opcionalmente al menos dos veces mayor, opcionalmente al menos tres veces mayor, opcionalmente al menos cuatro veces mayor, opcionalmente al menos cinco veces mayor y, opcionalmente, al menos seis veces mayor que la primera constante de transferencia de cadenas. Esto puede ser de uso particular si se desea o se requiere que el disolvente participe en el proceso de terminación de la cadena, por ejemplo, para inhibir la reticulación y la gelificación excesivas. Los expertos en la materia se darán cuenta de que la constante de transferencia de cadenas dependerá del o de los monómeros monofuncionales que se polimerizan. Por

- ejemplo, para la polimerización de un monómero de vinilo, el disolvente puede comprender metanol e isopropanol, teniendo el isopropanol una constante de transferencia de cadenas de aproximadamente 8 veces la del metanol. El segundo componente disolvente puede comprender al menos el 1 % en moles, al menos el 3 % en moles, al menos el 5 % en moles, al menos el 8 % en moles, al menos el 10 % en moles y, opcionalmente, al menos el 15 % en moles del primer contenido de componente disolvente. El segundo componente disolvente puede comprender no más de 10 % en moles, no más de 15 % en moles, no más de 20 % en moles, no más de 25 % en moles y, opcionalmente, no más de 30 % en moles en el primer contenido en componentes de disolventes.
- La polimerización puede tener lugar entre 0 °C y 25 °C usando un sistema redox, por ejemplo, más normalmente tiene lugar a una temperatura elevada, normalmente al menos a 30 °C, al menos a 40 °C, al menos a 50 °C, al menos a 60 °C, al menos a 65 °C, al menos a 70 °C, opcionalmente a no más de 100 °C, no más de 90 °C y, opcionalmente, no más de 80 °C a presión atmosférica. Los expertos en la materia comprenderán que estos valores pueden elevarse si la reacción se realiza a presión.
- El método puede comprender la adición retardada de al menos parte de al menos uno o más de al menos un monómero monofuncional, al menos un iniciador (si está presente) y al menos un monómero multifuncional. El método puede comprender la adición retardada de al menos parte de al menos un monómero monofuncional, es decir, al menos parte del monómero monofuncional no está presente en la mezcla de reacción al comienzo de la reacción. El método puede comprender la adición retardada de hasta el 5 %, opcionalmente de hasta el 10 %, opcionalmente de hasta el 20 % y, opcionalmente, de hasta el 50 % del monómero monofuncional.
- El método puede comprender proporcionar al menos un iniciador. Dichos iniciadores son capaces de generar radicales libres. El iniciador puede, por ejemplo, comprender un iniciador de azo, tal como azobis (isobutironitrilo) (AIBN), azobis (2-metilbutironitrilo) (AIVN), azobis (2,4-dimetilvaleronitrilo), azobis (ácido 4-cianoaléxico) o un peróxido, tal como peróxido de hidrógeno, hidroperóxido de t-butilo, peróxido de dilauroilo, peroxineodecanoato de terc-butilo, peróxido de dibenzoilo, peróxido de cumilo, peroxi-2-etil hexanoato de terc-butilo, peroxi dietil acetato de terc-butilo y peroxi benzoato de terc-butilo o un persulfato tal como persulfato de amonio, persulfato de sodio, persulfato de potasio. El iniciador puede comprender un iniciador redox, un fotoiniciador o un iniciador soluble en aceite.
- Pueden encontrarse ejemplos de iniciadores redox en el documento US2007/0184732, en particular en el párrafo [0043].
- Pueden encontrarse ejemplos de sistemas fotoiniciadores en el documento US8603730, en particular en las columnas de texto 6 y 7.
- Pueden encontrarse ejemplos adicionales de iniciadores, en particular iniciadores solubles en aceite, en el documento US209/0258953, en particular en los párrafos [0026] a [0028].
- El método puede comprender tener menos del 10 % (y, opcionalmente, sustancialmente nada) de iniciador en la mezcla de reacción al comienzo de la reacción. El método puede comprender proporcionar al menos un 5 %, opcionalmente al menos un 10 % y, opcionalmente, al menos un 15 % del iniciador en mezcla con uno o más de al menos un monómero monofuncional, al menos un monómero multifuncional y dicho agente de transferencia de cadenas antes del inicio de la reacción de polimerización. La adición retardada del iniciador puede tener lugar de forma continua o discontinua (por ejemplo, como una serie de porciones individuales). El método puede comprender la adición de al menos el 50 %, opcionalmente al menos el 60 % y, opcionalmente, al menos el 70 % de dicho iniciador en un período de hasta 4 horas, opcionalmente de hasta 3 horas, opcionalmente de hasta 2 horas y, opcionalmente, en un período de hasta 1 hora después del comienzo de la reacción de polimerización. El método puede comprender la adición de al menos el 50 %, opcionalmente al menos el 60 %, opcionalmente al menos el 70 %, opcionalmente al menos el 80 %, opcionalmente al menos el 90 % del iniciador cuando el porcentaje de conversión de monómeros monoinsaturados no es superior al 70 %.
- Se ha descubierto que puede ser ventajoso realizar la adición retardada en un período de tiempo relativamente corto después del comienzo de la reacción de polimerización. El método puede comprender la adición de al menos el 50 %, opcionalmente al menos el 60 %, opcionalmente al menos el 70 %, opcionalmente al menos el 80 %, opcionalmente al menos el 90 % y, opcionalmente, sustancialmente todo el iniciador antes de que el % de conversión del monómero monofuncional alcance el 60 %, opcionalmente el 40 %, opcionalmente el 30 % y, opcionalmente, el 20 %.
- El método puede comprender tener menos del 10 % (y, opcionalmente, sustancialmente nada) del al menos un monómero monofuncional en la mezcla de reacción al comienzo de la reacción. El método puede comprender proporcionar al menos el 5 %, opcionalmente al menos el 10 % y, opcionalmente, al menos el 15 % del al menos un monómero monofuncional en mezcla con uno o más iniciadores (si están presentes), al menos un monómero multifuncional y dicha cadena agente de transferencia antes del inicio de la reacción de polimerización. La adición retardada del al menos un monómero monofuncional puede tener lugar de forma continua o discontinua (por ejemplo, como una serie de porciones individuales). El método puede comprender la adición de al menos el 50 %,

opcionalmente al menos el 60 % y, opcionalmente, al menos el 70 % de dicho al menos un monómero monofuncional en un período de hasta 4 horas, opcionalmente hasta 3 horas, opcionalmente hasta 2 horas y, opcionalmente, en un período de hasta 1 hora después del comienzo de la reacción de polimerización.

- 5 El método puede comprender tener menos del 10 % (y, opcionalmente, sustancialmente nada) del al menos un monómero multifuncional en la mezcla de reacción al comienzo de la reacción. El método puede comprender proporcionar al menos el 5 %, opcionalmente al menos el 10 % y, opcionalmente, al menos el 15 % del al menos un monómero multifuncional en mezcla con uno o más de al menos un monómero monofuncional, iniciador (si está presente) y dicho agente de transferencia de cadenas antes del comienzo de la reacción de polimerización. La
- 10 adición retardada del al menos un monómero multifuncional puede tener lugar de forma continua o discontinua (por ejemplo, como una serie de porciones individuales). El método puede comprender la adición de al menos el 50 %, opcionalmente al menos el 60 % y, opcionalmente, al menos el 70 % del al menos un monómero multifuncional en un período de hasta 4 horas, opcionalmente hasta 3 horas, opcionalmente hasta 2 horas y, opcionalmente, en un período de hasta 1 hora después del comienzo de la reacción de polimerización. El método puede comprender la
- 15 adición de al menos el 50 %, opcionalmente al menos el 60 %, opcionalmente al menos el 70 %, opcionalmente al menos el 80 %, opcionalmente al menos el 90 % del monómero multifuncional cuando el porcentaje de conversión de monómeros monoinsaturados no es superior al 70 %.

20 Se ha descubierto que puede ser ventajoso realizar la adición retardada en un período de tiempo relativamente corto después del comienzo de la reacción de polimerización. El método puede comprender la adición de al menos el 50 %, opcionalmente al menos el 60 %, opcionalmente al menos el 70 %, opcionalmente al menos el 80 %, opcionalmente al menos el 90 % y, opcionalmente, sustancialmente todo el al menos un monómero multifuncional antes de que el % de conversión del monómero monofuncional alcance el 60 %, opcionalmente el 40 %, opcionalmente el 30 % y, opcionalmente, el 20 %.

25 El % de conversión del monómero monofuncional puede ser de al menos el 70 %, opcionalmente de al menos el 80 % y, opcionalmente, de al menos el 90 %.

30 La hidrólisis puede realizarse mediante cualquier método adecuado conocido por los expertos en la materia y puede controlarse para alcanzar un grado deseado de hidrólisis, opcionalmente al menos el 60 % en moles, opcionalmente al menos el 65 % en moles, opcionalmente al menos el 70 % en moles, opcionalmente no más del 98 % en moles, opcionalmente no más del 95 % en moles y, opcionalmente, no más del 90 % en moles. Opcionalmente, el grado de hidrólisis es del 65 % al 95 % en moles y, opcionalmente, del 70 % al 90 % en moles.

35 Dentro de la presente solicitud, el término "hidrólisis" se entiende en su sentido más amplio e incluye la hidrólisis catalizada por bases, la saponificación, la acidólisis y la transesterificación. Pueden encontrarse directrices adicionales en relación con la hidrólisis en "*Polyvinyl alcohol developments*", editado por C.A. Finch, (C) 1992 John Wiley & Sons Ltd, Capítulo 3: *Hydrolysis of Polyvinyl Acetate to Polyvinyl Alcohol*, de F.L. Marten; C.W. Zvanut, páginas 57-77.

40 El polímero formado antes de la hidrólisis puede comprender un poli(alcanoato de alquenilo), tal como un poli(acetato de vinilo). El polímero formado después de la hidrólisis puede comprender un poli(alcohol alquenílico)-co-poli(alcanoato de alquenilo), tal como un poli(alcohol vinílico)-co-poli (acetato de vinilo).

45 De acuerdo con un segundo aspecto de la presente invención, se proporciona un polímero ramificado modificable de acuerdo con el método del primer aspecto de la presente invención.

50 De acuerdo con un tercer aspecto de la presente invención, se proporciona un polímero ramificado que comprende restos (C=C)-(C=C)-C=O, comprendiendo el polímero residuos de:

- (i) Al menos un monómero monofuncional que tiene un doble enlace polimerizable por molécula;
- (ii) Al menos un monómero multifuncional que tiene al menos dos dobles enlaces polimerizables por molécula; y
- (iii) Al menos un agente de transferencia de cadenas que comprende un aldehído o cetona.

55 Los grupos (C=C)-(C=C)-CO se forman al final de las cadenas en virtud del uso del agente de transferencia de cadenas que contiene carbonilo.

60 El polímero puede comprender opcionalmente residuos de uno o más de:
Uno o más componentes disolventes, uno o más iniciadores y un segundo agente de transferencia de cadenas. El segundo agente de transferencia de cadenas puede usarse, por ejemplo, para introducir ciertas funcionalidades en el polímero, como se describe en relación con el método del primer aspecto de la presente invención.

65 El polímero puede, por supuesto, comprender residuos de más de un monómero monofuncional y/o más de un monómero multifuncional.

El polímero comprende opcionalmente cantidades de los diversos componentes mencionados anteriormente como

se expone en relación con el método del primer aspecto de la presente invención. Por ejemplo, el polímero puede comprender al menos el 0,5 % en moles, al menos el 1 % en moles, al menos el 5 % en moles, al menos el 10 % en moles, no más del 20 % en moles, no más del 25 % en moles, no más del 30 % en moles y, opcionalmente, no más del 50 % en moles de residuos de agente de transferencia de cadenas que comprende un aldehído o cetona, basándose en el número total de moles de residuos de monómero monofuncional y el número total de moles de residuos de agentes de transferencia de cadenas que comprenden un aldehído o cetona.

Los expertos en la materia se darán cuenta de que los residuos pueden tratarse posteriormente. Por ejemplo, el polímero puede comprender residuos de acetato de vinilo en forma de grupos acetato unidos a una cadena principal polimérica. Estos grupos acetato pueden hidrolizarse para formar grupos hidroxilo. Además, el polímero puede comprender residuos de maleato de dialquilo en forma de grupos alcohol unidos a una cadena principal polimérica. Estos grupos alcohol pueden hidrolizarse para formar grupos ácido carboxílico.

El polímero puede estar hiperramificado. Dentro de la presente solicitud, el término "hiperramificación" se entiende en su sentido más amplio y se usa de forma coherente con *Pure Appl. Chem.*, Vol. 81, N.º 6, págs. 1131-1186, 2009. doi: 10.1351/PAC-REC-08-01-30 © 2009 IUPAC, fecha de publicación (web): 5 de mayo de 2009; División de Polímeros de la Unión Internacional de Química Pura y Aplicada; Comisión sobre nomenclatura macromolecular; subcomité sobre terminología macromolecular y subcomité sobre glosario de terminología de polímeros de nombres de clase de polímeros basados en la estructura química y la arquitectura molecular

En términos más amplios, hiperramificación se refiere a un polímero compuesto por macromoléculas altamente ramificadas en el que cualquier subcadena lineal puede conducir en cualquier dirección a al menos otras dos subcadenas.

El polímero puede ser un poli(alcanoato de alqueno) o un poli(alcohol alquénico)-co-poli(alcanoato de alqueno) o un poli(alcohol alquílico)-co-poli(alquenoato alquilo). El polímero puede comprender, por tanto, grupos éster, grupos ácido carboxílico y grupos hidroxilo, por ejemplo. El polímero puede tener un grado de hidrólisis de al menos el 60 % en moles, opcionalmente al menos el 65 % en moles, opcionalmente al menos el 70 % en moles, opcionalmente no más del 95 % en moles y, opcionalmente, no más del 90 % en moles. Se ha descubierto que este grado relativamente alto de hidrólisis es eficaz para promover un buen comportamiento como agente de suspensión primario en ciertas reacciones de polimerización, tales como la polimerización de compuestos de alqueno, tales como cloruro de vinilo y sus copolímeros.

El polímero puede tener opcionalmente un peso molecular promedio en peso (M_p) de al menos 3.000, opcionalmente al menos 10.000, opcionalmente al menos 20.000, opcionalmente al menos 40.000 y, opcionalmente, al menos 50.000. El polímero puede tener opcionalmente un peso molecular promedio en peso (M_p) de no más de 60.000, opcionalmente no más de 70.000, opcionalmente no más de 80.000, opcionalmente no más de 100.000, opcionalmente no más de 200.000, opcionalmente no más de 300.000, opcionalmente no más de 400.000, opcionalmente no más de 500.000, opcionalmente no más de 750.000 y no más de 1.000.000 g.mol⁻¹.

El polímero puede tener opcionalmente un peso molecular promedio en número (M_n) de al menos 1.500, opcionalmente al menos 2.000, opcionalmente al menos 2.500, opcionalmente al menos 3.000 y, opcionalmente, al menos 4.000. El polímero puede tener opcionalmente un peso molecular promedio en número (M_n) de no más de 6.000, opcionalmente no más de 7.000, opcionalmente no más de 8.000, opcionalmente no más de 10.000, opcionalmente no más de 12.000, opcionalmente no más de 15.000, opcionalmente no más de 25.000, opcionalmente no más de 30.000, opcionalmente no más de 50.000, opcionalmente no más de 100.000, opcionalmente no más de 200.000, opcionalmente no más de 300.000, opcionalmente no más de 400.000 y, opcionalmente, no más de 500.000 g.mol⁻¹.

El M_p y el M_n se midieron mediante cromatografía de exclusión por tamaño (CET) (también conocida como cromatografía de permeación en gel, CPG) en solución de THF. La muestra se inyectó en un sistema PL-GPC-50 a través de un automuestreador, usando THF estabilizado como fase móvil y tres columnas de gel PL en serie, teniendo cada columna dimensiones de 300 mm x 7,5 mm x 10 μ m. El sistema se calibró con patrones de poliestireno PS High Easivials® en el intervalo de peso molecular M_p de 6.035.000 – 580 g.mol⁻¹ (suministrados por Agilent Technologies).

La dispersión (definida como M_p/M_n , con frecuencia conocida como polidispersidad o índice de polidispersidad (IPD)) del polímero puede ser de al menos 2, al menos 3, al menos el 5 y, opcionalmente, al menos 10. La dispersión puede ser opcionalmente de no más de 20, opcionalmente de no más de 25, opcionalmente de no más de 30, opcionalmente de no más de 50, opcionalmente de no más de 100, opcionalmente de no más de 150 y, opcionalmente, de no más de 200. Opcionalmente, la dispersión del polímero puede ser de 3 a 200, opcionalmente de 5 a 150, opcionalmente de 3 a 30 y, opcionalmente, de 5 a 25.

La viscosidad de una solución al 4 % (p/p) del polímero hidrolizado a 20 °C, normalmente un poli(acetato de vinilo)-co-poli(alcohol vinílico), puede ser de no más de 50 mPa.s, opcionalmente de no más de 30 mPa.s, opcionalmente de no más de 20 mPa.s, opcionalmente de no más de 10 mPa.s, opcionalmente de no más de 8 mPa.s y,

opcionalmente, de no más de 5 mPa.s. Opcionalmente, la viscosidad es de al menos 1 mPa.s, opcionalmente de al menos 2 mPa.s y, opcionalmente, de al menos 5 mPa.s.

La viscosidad de la solución al 4 % (p/p) mencionada anteriormente se midió disolviendo el material seco en agua destilada para proporcionar la concentración deseada, colocando la cantidad necesaria de solución en un viscosímetro de tubo en U calibrado (cuyo tamaño de capilar se eligió para proporcionar un tiempo de flujo de aproximadamente 60 segundos), equilibrado a $20 \pm 0,2$ °C en un baño de agua. El tiempo para que la solución equilibrada fluya entre 2 marcas en el capilar se usa para calcular la viscosidad de la solución. La viscosidad de la solución se calculó de este modo:

$$\text{Viscosidad} = (\text{tiempo de flujo registrado}) \times (\text{densidad de la solución al 4 \% (p/p)}) \times (\text{factor de calibración para el viscosímetro}).$$

Se realizaron mediciones de viscosidad en solución sobre poli(alcanoatos de alqueniolo), tales como poli(acetato de vinilo) para determinar el valor K. En este caso, las mediciones del valor K se realizaron usando una solución al 2 % (p/v) del polímero en acetato de etilo en un viscosímetro de tubo en U "C" equilibrado a $20 \pm 0,2$ °C en un baño de agua. El tiempo para que la solución equilibrada fluya entre 2 marcas en el capilar se usa para calcular la viscosidad relativa de la solución.

$$\text{La viscosidad relativa de la solución} = (\text{tiempo de flujo registrado de la solución al 2 \% (p/v)}) / (\text{tiempo de flujo registrado de acetato de etilo}).$$

El valor K puede ser de al menos 10, de al menos 15, de al menos 20 y, opcionalmente, de al menos 25. El valor K puede ser opcionalmente de no más de 40, de no más de 50, de no más de 60, de no más de 70, de no más de 80 y, opcionalmente, de no más de 100. El valor K puede ser de 20 a 70, opcionalmente de 25 a 70, opcionalmente de 25 a 60 y, opcionalmente, de 30 a 60.

El polímero de la presente invención comprende opcionalmente más restos C=C-C=C-O que restos (C=C)₃CO, opcionalmente significativamente más. La intensidad del pico de absorbancia de UV a 280 nm (atribuida al resto C=C-C=C-O) generada por una solución del polímero puede ser opcionalmente mayor que la intensidad del pico de absorbancia de UV a 320 nm (atribuida al resto (C=C)₃CO), el pico a 280 nm que tiene opcionalmente al menos dos veces la intensidad, opcionalmente al menos tres veces la intensidad, opcionalmente al menos cuatro veces la intensidad, opcionalmente al menos el 5 veces y, opcionalmente, al menos el 6 veces la intensidad del pico a 320 nm. Los expertos en la materia se darán cuenta de que las longitudes de onda precisas a las que se observan los picos pueden variar ligeramente entre 280 nm y 320 nm.

Para evitar dudas, la intensidad de los picos de absorbancia de UV se midió de este modo. Se formó una solución o dispersión del polímero en agua destilada, normalmente a una concentración del 0,1 % o el 0,2 % (p/p). El espectro de UV de la solución se registra después en un espectrómetro de UV de haz único (Thermo Spectronic), usando una célula de cuarzo de 10 mm de paso de luz, corrigiéndose el espectro para el disolvente/dispersante (agua). La absorbancia se multiplica por un número adecuado (normalmente 10 o 5, dependiendo de la concentración inicial utilizada) para proporcionar una absorbancia a una concentración de polímero del 1 % (p/p).

Los expertos en la materia se darán cuenta de que el polímero del tercer aspecto de la presente invención puede incorporar las características descritas con referencia al método del primer aspecto de la presente invención. Además, el método del primer aspecto de la presente invención puede incorporar las características del polímero del tercer aspecto de la presente invención y el método del primer aspecto de la presente invención puede usarse para fabricar un polímero del tercer aspecto de la presente invención.

De acuerdo con un cuarto aspecto de la presente invención, se proporciona un uso de un polímero de acuerdo con el segundo o tercer aspecto de la presente invención en una polimerización en suspensión de un monómero insaturado. El polímero se usa opcionalmente como agente de suspensión primario. Los agentes de suspensión primarios se usan normalmente para controlar el tamaño de partícula y para controlar la coagulación de las partículas.

De acuerdo con un quinto aspecto de la presente invención, se proporciona una composición de reacción de polimerización en suspensión que comprende una fase continua en la que se dispersan perlas líquidas del monómero que se ha de polimerizar y un polímero de acuerdo con el segundo o tercer aspecto de la presente invención.

Normalmente, se usa un agente de suspensión primario a un nivel de 400 ppm y 1500 ppm, opcionalmente en combinación con 0-2000 ppm de un agente de suspensión secundario, dependiendo los valores exactos de la geometría del reactor, la agitación, el nivel de oxígeno, los aditivos (tal como tampón), la temperatura, la presencia de condensadores de reflujo, etc. Además, un agente de suspensión primario puede comprender más de un componente; por ejemplo, puede comprender un 72 % en moles de PVOH hidrolizado en combinación con un 88 % en moles de PVOH hidrolizado, opcionalmente en combinación con un 88 % en moles de PVOH hidrolizado,

opcionalmente en presencia de un agente de suspensión primario celulósico. De forma similar, un agente de suspensión secundario puede ser un poli(acetato de vinilo) de baja hidrólisis (normalmente menos del 60 % en moles), un material celulósico o un tensioactivo no iónico tal como monolaurato de sorbitano o una combinación de los mismos, por ejemplo. La fase continua puede ser acuosa. El monómero puede comprender un compuesto de alqueno, tal como cloruro de vinilo y sus copolímeros. Las expresiones "agente de suspensión primario" y "agente de suspensión secundario" son bien conocidos por los expertos en la materia. Un agente de suspensión primario normalmente controla la coalescencia de las partículas de polímero y, por tanto, determina principalmente el tamaño de las partículas de polímero formadas de este modo. Un agente de suspensión secundario normalmente define características secundarias de las partículas de polímero, tales como la forma y la porosidad de la partícula. Dichos agentes de suspensión secundarios comprenden normalmente acetatos de polivinilo parcialmente hidrolizados (con un grado normal de hidrólisis de aproximadamente el 55 % en moles).

Las realizaciones de la presente invención se describirán a continuación a modo de ejemplo solamente.

15 Descripción detallada

En la siguiente descripción, se usan las siguientes abreviaturas o términos:

IPA - alcohol isopropílico (2-propanol)
 20 TTT - 1,3,5-trialil-1,3,5-triazina-2,4,6-triona
 M_n - peso molecular promedio en número
 M_w - peso molecular promedio en peso
 IPD - M_w/M_n
 K - Valor K
 25 AR - Acetato residual (% (p/p))
 GH - Grado de hidrólisis (% en moles)
 MeOH - metanol
 VAc - acetato de vinilo
 AIBN - azobisisobutironitrilo
 30 AIVN - azobis(2-metilbutironitrilo)
 tBP2EH - Peroxi-2-etilhexanoato de t-butilo
 ATC - agente de transferencia de cadenas
 4-L/SP - reactor de 4 litros de volumen
 1-L/SP - reactor de 1 litro de volumen
 35 UV₂₈₀ - intensidad del pico de adsorción de UV a 280 nm expresado a una concentración del 1 % (p/p)
 UV₃₂₀ - intensidad del pico de adsorción de UV a 320 nm expresado a una concentración del 1 % (p/p)
 GH - grado de hidrólisis (% en moles) - el grado de hidrólisis se calcula a partir del valor de acetato residual (AR). El valor de acetato residual para el polímero se mide por reflujo con un exceso conocido de solución de hidróxido de sodio 0,1 N. También se realiza una determinación en blanco sin polímero. El hidróxido de sodio restante se titula frente a ácido clorhídrico 0,1 N usando el indicador fenolftaleína. El acetato residual en el polímero se calcula usando la siguiente fórmula.

$$\text{Acetato residual (\% (p/p))} = \frac{(V_{\text{Blanco}} - V_{\text{Título}}) \times 0,86}{\text{Peso de la muestra}}$$

$$\text{Grado de hidrólisis (\% en moles)} = 100 \times \frac{1,9545(100-AR)}{[1,9545(100-AR)]-AR}$$

45 Viscosidad al 4 % (p/p) - la viscosidad de una solución al 4 % (p/p) de un poli(alcohol vinílico)-co-poli(acetato de vinilo) se midió como se ha descrito anteriormente.

CTS - contenido total de sólidos. El porcentaje de contenido total de sólidos (CTS) se determina pesando una muestra de material antes y después de secar en un horno de vacío, a aproximadamente -900 a -1000 mbar (-90 a -100 kPa) y 105 °C, durante una hora.

MH - Constante de Mark-Houwink

55 Esto se generó mediante el software de CET, la recogida de datos se hizo usando Cirrus® Multi Online CPG/CET versión 3.2 suministrado por Varian Inc. El análisis de datos se realizó usando Cirrus® Multi Offline CPG/CET versión 3.2 suministrado por Varian Inc.

La ecuación de Mark-Houwink se usa para describir la relación entre la viscosidad intrínseca de un polímero y su masa molecular relativa:

$$[\eta] = K \cdot M_r^a$$

Donde

5 $[\eta]$ = viscosidad intrínseca y K y 'a' son constantes (con frecuencia denominadas constantes de Mark-Houwink) que dependen de la naturaleza del polímero y del disolvente, así como también de la temperatura y por lo general son uno de los promedios de masa molecular relativa (<http://goldbook.iupac.org/M03706.html>). Para un polímero dado (y un grado de hidrólisis equivalente) en el mismo disolvente a la misma temperatura y concentración, K será constante y solamente el término exponencial "a" reflejará la naturaleza lineal o ramificada del polímero. Se acepta ampliamente que, bajo estas circunstancias, una disminución en el valor de a indica un aumento en el grado de ramificación/hiperramificación.

15 D_{50} - esta es una medida del tamaño de grano del PVC y se determina de la siguiente manera. Se pesan 12,5 g de resina y se colocan sobre una pila de seis tamices que tienen aberturas de 315, 250, 200, 160, 100 y 75 micrómetros, respectivamente, y una bandeja recolectora para recoger todo lo que pase a través del tamiz de 75 micrómetros. La pila se fija a un vibrador y se agita durante 15 minutos. La masa de resina en cada tamiz se registra y cada valor se divide por 12,5 para proporcionar una medida de la fracción de la masa total capturada por ese tamiz. Los valores se representan en un gráfico logarítmico y se determina el valor al que se alcanza el 50 % de la masa.

25 DTG - distribución de tamaño de grano. La DTG se determina usando el gráfico obtenido para la medición del tamaño de grano D_{50} para determinar el tamaño de grano al que se alcanza el 16 % de la masa de la resina y el tamaño de grano al que se alcanza el 84 % de la masa de la resina. La DTG se calcula dividiendo a la mitad la diferencia entre el tamaño de grano al que se alcanza el 84 % de la masa y el tamaño de grano al que se alcanza el 16 % de la masa y dividiendo ese resultado por D_{50} .

30 DA - densidad aparente. Se coloca una cantidad de resina en un secador de lecho fluido y se seca a 50 °C durante una hora. La resina se enfría durante una hora. Después, la resina se vierte a través de un embudo en un recipiente de acero inoxidable de 100 cm³ precisamente, conforme con la norma ASTM 1895B. Se usa una cuchilla afilada para nivelar el montón de resina y el recipiente se pesa. La DA (densidad aparente) se calcula a partir de la masa y el volumen de la resina en el recipiente.

35 APF: la APF (absorción del plastificante en frío) del PVC puede determinarse pesando cuidadosamente 2,5 g de la resina y 4 g de ftalato de dioctilo (un plastificante) en un vaso que contenga una membrana. El vaso se encamisa y se centrifuga a 3000 rpm durante una hora (para proporcionar el mismo valor que el patrón de ASTM). El vaso se vuelve a pesar para determinar la masa de plastificante que ha sido adsorbida por la resina. Puede calcularse una cifra porcentual con respecto a la masa de la resina.

40 FC - la fracción de compactación del PVC es una medida de qué tan bien se compactan los granos de resina. Se calcula de este modo:

$$FC = \frac{(1 + 0,014 APF)(0,1DA)}{1,4}$$

45 Antes del ensayo, todas las muestras de resina se lavaron dos veces con laurilsulfato de sodio al 1 % (p/p) y se secaron durante la noche en un horno a 50 °C. Después, la resina se pesó, se colocó en el horno durante una hora adicional y después se volvió a pesar. Solo cuando la masa ya no disminuye en más de 1,0 g se considera lo suficientemente seco para el ensayo.

50 La presente invención se describirá a continuación a modo de ejemplo solamente.

Todos los materiales se usaron tal como se suministraron sin purificación adicional. Todos los materiales se obtuvieron de Aldrich aparte de AIBN (de Pergan GmbH), IPA (de Fisher Scientific), metanol (de Brenntag GmbH o Mitsui & Co. Europe PLC) y VAc (de Brenntag GmbH o LyondellBasell Industries N.V.).

55 Se realizaron ejemplos del método de la presente invención mediante polimerización en solución y polimerización en suspensión. En primer lugar, se describirán ejemplos del método de la presente invención usando polimerización en solución

60 A - Método general utilizado para la producción de PVAc usando polimerización en solución

El monómero monofuncional (normalmente acetato de vinilo), monómero multifuncional (en este caso, TTT),

iniciador (normalmente AIBN), disolvente (metanol y/o IPA) y ATC (normalmente propanal) se mezclaron en un matraz reactor (normalmente un matraz de 1 litro) y se desoxigenaron con nitrógeno durante 30 minutos. Después, la mezcla se calentó después a una temperatura de reacción (normalmente 70 °C). Si se han de añadir componentes adicionales (tales como ATC), normalmente se añaden durante la siguiente hora (aunque este período puede ser superior a una hora). Después, la reacción se mantuvo a la temperatura de reacción durante 4 horas adicionales (haciendo un total de 5 horas a la temperatura de reacción). Después, el exceso de líquido se retiró mediante destilación y añadiéndose una alimentación constante de metanol durante 4 horas para mantener las viscosidades viables.

10 B - Producción de PVOH a partir de PVAc

Se hidrolizó el PVAc fabricado mediante el método descrito en general en "A" usando una solución al 45 % (p/p) del PVAc en metanol. Normalmente, se usaron 14 ml de catalizador (NaOH al 10 % (p/p) en metanol) por 100 g de polímero. A veces es necesario usar cantidades mayores de catalizador (por ejemplo, hasta 20 ml de catalizador (NaOH al 10 % (p/p) en metanol) por 100 g de polímero). La hidrólisis de PVAc a PVOH usando una solución de hidróxido de sodio (NaOH) es bien conocida por los expertos en la materia, por ejemplo, el documento GB749458, y se describe en "Polyvinyl alcohol developments", Editado por C.A. Finch, (C) 1992 John Wiley & Sons Ltd, Capítulo 3: *Hydrolysis of Polyvinyl Acetate to Polyvinyl Alcohol*, de F.L. Marten; C.W. Zvanut, páginas 57-77. Las reivindicaciones de la presente solicitud pueden incorporar cualquiera de las características desveladas en esos documentos. En particular, las reivindicaciones de la presente solicitud pueden modificarse para incluir características relacionadas con la hidrólisis de los residuos de monómero de éster en la cadena de polímero descrita en estos documentos.

Para evitar dudas, el uso del alcohol polivinílico de la descripción también abarca poli(alcohol vinílico) y poli(acetato de vinilo) parcialmente hidrolizado y poli(acetato de vinilo) parcialmente hidrolizado y PVOH.

Para evitar dudas, el uso del poli(acetato de vinilo) de la descripción también abarca poli(acetato de vinilo) y PVAc.

Se describen a continuación ejemplos de polímeros de poli(acetato de vinilo) usando el método general descrito anteriormente en "A" con referencia a la Tabla 1. Los ejemplos marcados "Ej. C" son ejemplos comparativos y no están dentro del alcance de la presente invención.

El disolvente fue IPA y/o metanol. El ATC fue propanal, todo el cual estaba inicialmente presente en la mezcla de reacción, es decir, no hubo adición retardada de ATC. El tiempo de reacción fue de 5 horas y la temperatura de reacción fue de 70 °C.

Los ejemplos anteriores ilustran que podrían obtenerse niveles de conversión satisfactorios, pero que fueron necesarios niveles apreciables de IPA con el fin de inhibir la gelificación, dadas las cantidades de ATC y TTT presentes en la mezcla de reacción.

Tabla 1

Ejemplo N.º	m _{IPA} (g)	m _{MeOH} (g)	TTT:VAc (mol:mol), %	Propanal:VAc (mol:mol), %	Conversión. (%)	Valor K	M _n g.mol ⁻¹	M _p g.mol ⁻¹	IPD
1	150	0	0,17	0,51	82	14,3	3300	10500	3,2
Ej. C, 1	150	0	0,00	0,50	82	14,0	2800	9100	3,2
2	75	75	0,17	0,51	81	15,0	5200	18000	3,4
3	52	52	0,17	0,51	92	26,0	11300	115000	10,2
4	0	150	0,17	0,51			Gelificado	ND	ND
5	38	113	0,17	0,51	87	28,0	125,0	118,5	9,5
6	26	78	0,17	0,51			Gelificado	ND	ND
7	38	66	0,17	0,51			Gelificado	ND	ND
8	26	78	0,17	0,76	89	55,1	-	-	
9	26	78	0,33	1,01			Gelificado	ND	ND
10	52	52	0,33	1,01			Gelificado	ND	ND
11	52	52	0,33	2,03			Gelificado	ND	ND
12	52	52	0,25	1,01			Gelificado	ND	ND

ND no se determina, debido a la gelificación.

Se describen a continuación ejemplos adicionales con referencia a la Tabla 2, que ilustra que la adición retardada del ATC inhibe la gelificación.

Tabla 2

Ejemplo N.º	Propanal _{ini} (g)	Propanal _{ret} (g)	IPA _{ini} (g)	MeOH _{ini} (g)	MeOH _{ret} (g)	CTS (%)	Valor K
13	1,28	-	64,7	194	-	47,4	55
14	1,92	-	64,7	194	-	46,2	56
15	-	1,92	64,7	144	50	Gelificado	
16	0,96	1,92	64,7	144	50	44,6	58
17	0,96	3,84	64,7	144	50	44,5	53
18	2,88	7,68	64,7	144	50	45,5	45
19	3,46	12,0	51,8	144	50	41,8	31
20	4,04	14,0	38,8	144	50	45,6	40
21	4,04	14,0	19,4	144	50	39,6	53
22	4,85	16,8	-	164	50	36,6	54
23	4,85	16,8	-	144	50	Gelificado	
24	5,82	20,2	-	164	50	Gelificado	
25 *	6,79	23,5	-	164	50	Gelificado	
26	6,79	23,5	-	164	50	44,4	32

* Sin control de velocidad de alimentación de propano

Los polímeros de la Tabla 2 se sintetizaron usando el método general descrito anteriormente. IPA_{ini}, MeOH_{ini} y Propanal_{ini} se refieren a la cantidad de IPA, metanol y propanal inicialmente en la mezcla de reacción. También estaban presentes inicialmente en la mezcla de reacción 248,8 g de VAc, 1,20 g de TTT y 9,5 g de AIBN. Se añadió propanal (Propanal_{ret}) adicional de forma continua (junto con metanol, marcado MeOH_{ret}) durante un período de una hora después de que la mezcla de reacción se hubo llevado hasta la temperatura de reacción.

Los Ejemplos de la Tabla 2 ilustran que es posible obtener polímeros que no estén gelificados, incluso en ausencia de IPA o con poco IPA presente, retrasando la adición de al menos parte del ATC. Los ejemplos de la Tabla 2 ilustran que se prefiere la adición controlada; en el Ejemplo 25, la adición retardada de propanal no se controla y se observa gelificación, mientras que en el Ejemplo 26, la adición retardada de propanal se controla y no se forma un gel. En los ejemplos anteriores, el metanol es un disolvente preferido porque tiene una constante de transferencia de cadenas más baja que el IPA y, por tanto, se incorporan menos residuos de disolvente en el polímero. Esto es deseable porque se desea incorporar más residuos de ATC para aumentar la cantidad de grupos carbonilo en el polímero.

Se realizaron investigaciones para determinar las características de los alcoholes polivinílicos fabricados mediante el método descrito en general en "A" y "B". Se describirán a continuación ejemplos de poli(alcoholes vinílicos) haciendo referencia a la Tabla 3. A menos que se indique lo contrario, los polímeros de acetato de vinilo de los ejemplos de la Tabla 3 se sintetizaron a 70 °C, con 248,8 g de VAc, 1,20 g de TTT, 9,5 g de AIBN y 6,79 g de propanal y 213,9 g de MeOH inicialmente presentes en la mezcla de reacción, añadiéndose 23,5 g de propanal continuamente a la mezcla de reacción durante un período de una hora, manteniéndose la reacción a la temperatura de reacción durante 4 horas adicionales después de que se añadiera el propanal. Después, los acetatos de polivinilo obtenidos de este modo se hidrolizaron para formar poli(alcoholes vinílicos).

Tabla 3

Ejemplo n.º	TTT:VAc (mol:mol), %	Valor K	GH (% en moles)	UV ₂₈₀	UV ₃₂₀	M _n g.mol ⁻¹	M _p g.mol ⁻¹	IPD	MH
Ej. C. 2	0	26,0	81,0	6,50	0,75	4600	12900	2,8	0,62
Ej. C. 3	0	32,0	75,5 78,5	4,37 4,64	0,75 0,90	6600 5900	20400 18700	3,1 3,2	0,64 0,66
27	0,10	30,0	75,4 78,7	4,86 4,90	0,85 0,75	5800 4900	37200 33300	6,4 6,8	0,51 0,50
28	0,16	48,8	70,3	5,08	1,00	5900	81700	13,7	0,44
29	0,17	34,8	71,7	5,50	1,00	8500	91800	11,0	0,41
Ej. C. 4	0,17	52,0	74,0 80,0	1,05 0,85	0,80 0,75	4150 3900	104500 91800	25,0 23,0	0,41 0,43
30	0,17	43,5	74,4 77,0	6,50 6,25	1,40 2,50	5300 5000	81200 77500	16,0 15,0	0,42 0,44
31	0,17	31,5	75,4 81,3	6,40 6,80	0,65 1,00	5000 4500	57800 50800	11,5 11,2	0,43 0,45
32	0,20	32,0	73,5	7,60	1,75	5900	71400	12,0	0,39

Ejemplo n.º	TTT:VAc (mol:mol), %	Valor K	GH (% en moles)	UV ₂₈₀	UV ₃₂₀	M _n g.mol ⁻¹	M _p g.mol ⁻¹	IPD	MH
33	0,24	40,8	72,0	7,85	1,50	4700	82200	17,0	0,41
Ej. C. 2 - Sin TTT, Propanal _{ini} = 5,82 g, Propanal _{ret} = 20,6 g Ej. C. 3 - Sin TTT, VAc = 300 g, Propanal _{ini} = 5,82 g, Propanal _{ret} = 20,6 g Ej. 27 - 0,7 g TTT Ej. 28 - VAc = 265 g, Propanal _{del} = 25 g Ej. 29 - MeOH _{ini} = 163,9 g, MeOH _{ret} = 50 g Ej. C. 4 - Se usó IPA en lugar de propanal. IPA _{ini} = 24,4 g, IPA _{ret} = 100 g Ej. 32 - MeOH _{ini} = 163,9 g, TTT = 1,45 g, Propanal _{ini} = 8,5 g, Propanal _{ret} = 24,5 g, MeOH _{ret} = 50 g Ej. 33 - TTT = 1,7 g, adición de "alícuota adicional" de propanal (5,66 g a t = 10-20-30-40-50-60 minutos)									

El uso del subíndice "ini" se refiere a la cantidad de un componente particular inicialmente presente en la mezcla de reacción. El uso del subíndice "ret" se refiere a la cantidad de componente que está sujeto a una adición retardada.

- 5 Los parámetros enumerados en la Tabla 3 anterior se midieron para los alcoholes polivinílicos, aparte de los valores K que se midieron para los acetatos de polivinilo.

- 10 Los ejemplos de la Tabla 3 ilustran que es posible fabricar polímeros con una alta concentración de TTT mediante el uso de una cantidad correspondientemente grande de ATC, con la adición de al menos parte de ese ATC que se retarda y se controla. Por ejemplo, para el Ejemplo 38, se añadieron inicialmente 10,1 g del propanal y después se añadieron 43 g durante un período de aproximadamente una hora. Los ejemplos de la Tabla 3 ilustran adicionalmente que el aumento de la cantidad de TTT aumenta la intensidad del pico de absorción UV a 280 nm, lo que indica que la concentración de especies de $-(C=C)_2C=O$ aumenta con la cantidad de TTT utilizada. La intensidad del pico de absorción UV a 320 nm no aumenta apreciablemente con la cantidad de TTT utilizada, lo que indica que la concentración de la especie de $(C=C)_3C=O$ no aumenta marcadamente. Además, el pequeño pico observado a 320 nm es coherente con la coloración blanca del polímero. La constante de Mark-Houwink disminuye con una cantidad creciente de TTT utilizada, lo que indica que el aumento de TTT conduce a una mayor cantidad de ramificación.

- 20 Se realizaron experimentos adicionales para investigar el efecto de la fabricación del acetato de polivinilo en un reactor de 4 litros (en oposición a un reactor de 1 litro).

Tabla 4

Ejemplo N.º	TTT:VAc (mol:mol), %	ATC:TTT (mol:mol)	Reactor	Conversión (%)	Valor K	GH (% en moles)	UV ₂₈₀	UV ₃₂₀	viscosidad al 4 % (p/p) (mPa.s)
34 (rpt. Ej. 30)	0,17	108,4	4-L/SP	84	26	71,5 74,9 80,2	7,0 7,8 8,5	0,8 0,8 1,0	3,00
Ej. C. 5 (rpt. Ej. 4)	0,17	430,0	4-L/SP	74	44	74,8 77,3 81,5	0,6 0,5 0,4	0,4 0,3 0,2	4,27
35 (rpt. Ej. 32)	0,20	96,2	4-L/SP	86	28	73,5 75,0 78,2 79,2	8,4 9,0 9,1 9,5	1,0 1,0 1,0 1,3	2,87
36	0,24	106,1	4-L/SP	86	26	72,0 76,4 77,9 80,2	8,5 9,1 9,2 9,7	1,0 0,8 1,3 1,0	2,68
37	0,28	105,2	1-L/SP	85	22	72,8 74,4 83,5	8,7 9,7 8,5	1,3 1,3 1,0	2,18
38	0,30	106,0	1-L/SP	83	26	74,5 76,7 79,0	12,3 13,0 14,2	1,3 1,5 1,5	2,35

- 25 Los acetatos de polivinilo se fabricaron usando el método descrito en general anteriormente en relación con los ejemplos de la Tabla 3. Los acetatos de polivinilo se hidrolizaron después como se ha descrito anteriormente en "B". La intensidad del pico de absorción UV a 280 nm aumenta con la cantidad de TTT utilizada. Las viscosidades de las soluciones de los poli(alcoholes vinílicos) son generalmente bajas, lo que indica que el carácter ramificado del polímero se retiene después de la hidrólisis.

Se enviaron seis muestras de polímero para el análisis por CPG.

Tabla 4A

Ejemplo	M _n	M _p	IPD	MH
35	5.200	159.100	31	0,38
34	6.900	122.900	18	0,42
Ej. C. 5	6.500	380.500	59	0,43
36	6.000	133.000	22	0,40
37	5.100	114.300	22	0,39
38	5.500	337.600	61	0,42

5 Se realizaron experimentos para determinar si el método descrito anteriormente podría adaptarse para usar otros monómeros tri-insaturados, en lugar del monómero tri-insaturado, TTT. Se describirán a continuación ejemplos de poli(alcoholes vinílicos) fabricados usando maleato de dialilo ("DAM") con referencia a la Tabla 5.

10

Tabla 5

Ejemplo N.º	DAM:VAc (mol:mol), %	ATC: DAM (mol: mol)	Conversión (%)	Valor K	GH (% en moles)	UV ₂₈₀	UV ₃₂₀	Viscosidad al 4 % (mPa.s)
38	0,30 *	106,0	83	26	74,5 76,7 79,0	12,3 13,0 14,2	1,3 1,5 1,5	2,35
40	0,31	94,4			Gelificado			
41	0,31	110,3			Microgelificado			
42	0,31	135,7	91	30	75,4 76,6 79,6	14,2 14,7 14,8	1,0 1,0 1,0	2,20

* Ej. 38 – se usó TTT, sin DAM

15 Los acetatos de polivinilo se fabricaron usando el método descrito en general anteriormente. Todas las reacciones se realizaron a 70 °C con VAc = 248,8 g, MeOH = 214 g, AIBN = 9,5 g y DAM = 1,9 g. El ATC (propanal) se añadió durante un período de una hora y la mezcla de reacción se mantuvo después a la temperatura de reacción durante un período adicional de 4 horas. Las cargas iniciales de propanal añadidas al inicio fueron 10,1 g, 10,1 g y 11,0 g para los Ejemplos 40, 41 y 42, respectivamente. Se añadió una cantidad adicional de propanal (43,0 g, 47,6 g y 60,0 g para los Ejemplos 40, 41 y 42 respectivamente) durante una hora.

20 Se observó que se requiere una mayor cantidad de propanal para evitar la formación de gel cuando se usa DAM que cuando se usa TTT. Las intensidades del pico de absorción de UV₂₈₀ son ligeramente mayores para el polímero fabricado usando DAM que para el polímero fabricado usando TTT, lo que indica una concentración ligeramente mayor de restos (C=C)₂C=O. El valor K del Ej. 42 (fabricado usando DAM) es mayor que el del Ej. 38 (fabricado usando TTT), pero las mediciones de viscosidad al 4 % son similares, lo que indica que algunas ramas probablemente se han escindido durante la hidrólisis. Se investigó el efecto de una alimentación diferida de monómero monofuncional y, opcionalmente, monómero multifuncional, mostrándose los resultados a continuación en la Tabla 6.

Tabla 6

30 El tiempo de alimentación en cada caso indica el período de tiempo durante el cual se añadieron los componentes retardados. El tiempo de reacción total (incluyendo el tiempo de alimentación) fue de 5 horas en cada caso.

Ejemplo N.º	Temperatura (°C)	Alimentación (h)	Conversión (%)	Valor K	GH (% en moles)	UV ₂₈₀	UV ₃₂₀
43	60	3	72	31,5	71,5	7,6	1,5
44	65	3	Gelificado		ND	ND	ND
45	65	3	Microgel		ND	ND	ND
46	70	3	38	-	-	-	-
47	70	2	38	<20,0	-	-	-
48	75	2	81	23,0	*	ND	ND

Ejemplo N.º	Temperatura (°C)	Alimentación (h)	Conversión (%)	Valor K	GH (% en moles)	UV ₂₈₀		UV ₃₂₀
49	70	2	84	22,1	72,5 73,9 79,2	5,3 7,2 7,2		0,6 1,5 1,0
ND no determinado Ej. 43 - Mezcla inicial - MeOH = 250 g, VAc _{ini} = 200 g, TTT = 1,2 g, AIBN = 9,5 g, propanal _{ini} = 6,79 g. Adición retardada de propanal = 33,8 g y VAc = 100 g Ej. 44 - Mezcla inicial - MeOH = 250 g, VAc _{ini} = 200 g, TTT = 1,2 g, AIBN = 9,5 g y propanal _{ini} = 6,79 g. Adición retardada de propanal = 25 g y VAc = 100 g Ej. 45 - Mezcla inicial - MeOH = 250 g, VAc _{ini} = 200 g, TTT = 1,2 g, AIBN = 9,5 g y propanal _{ini} = 6,79 g. Adición retardada de propanal = 25 g y VAc = 50 g Ej. 46 - 48 - Mezcla inicial - MeOH = 250 g, VAc _{ini} = 50 g, AIBN = 9,5 g y propanal _{ini} = 10,1 g. Adición retardada de propanal = 43 g, TTT = 2,15 g y VAc = 199 g Ej. 48 - no se alcanzaron los niveles de hidrólisis requeridos. Ej. 49 - Mezcla inicial - MeOH = 250 g, VAc _{ini} = 50 g, AIBN = 9,5 g y propanal _{ini} = 10,1 g. Adición retardada de TTT = 2,15 g y VAc = 199 g. Adición retardada de propanal = 43 g por separado de la alimentación retardada de VAc y TTT.								

Los numerosos ejemplos anteriores ilustran la síntesis y las propiedades de los poli(acetatos de vinilo) y poli(alcoholes vinílicos) fabricados usando polimerización en solución.

5

Se investigó la influencia del tipo de iniciador sobre las propiedades del polímero.

Los polímeros de la Tabla 7 a continuación se sintetizaron y se caracterizaron usando el método descrito anteriormente en "A" y "B". Los polímeros de acetato de vinilo de los ejemplos se polimerizaron normalmente a 70 °C, con 248,8 g de VAc, 2,15 g de TTT, 10,1 g de propanal y MeOH (normalmente 214 g, pero difiere de acuerdo con el ejemplo) inicialmente presentes en la mezcla de reacción; añadiéndose propanal = 43 g continuamente a la mezcla de reacción durante un período de una hora. La polimerización se mantuvo a la temperatura de reacción durante 4 horas adicionales después de que se hubiera añadido todo el propanal. El iniciador y el método de carga del iniciador se describen a continuación. Después, los poli(acetatos de vinilo) obtenidos de este modo se hidrolizaron a poli(alcoholes vinílicos) de acuerdo con el método general descrito anteriormente.

10

15

Ejemplo	Iniciador	I:VAc (mol:mol), %	Conversión (%)	Valor K	GH (% en moles)	UV ₂₈₀	UV ₃₂₀	4 % (mPa.s)
101	AIBN	1,28	89	29	81,9	14,4	1,9	3,2
102	AIVN	1,44	89	29	77,41	12,8	1,2	2,8
103	^t BP2EH	1,04	98	29	73,8 75,6	13,8 14	1,6 1,6	2,5
104	^t BP2EH	0,8	93	29	72,2	14,6	1,7	2,5
105	^t BP2EH	0,56	96	28	76,2 78,6 81,9	14,8 16,0 16,4	1,6 1,7 1,8	2,7
106	^t BP2EH	0,32	87	26	75,5 80,5	15,6 17,0	1,6 2,0	2,6

Tabla /
 "I" en la tercera columna indica "iniciador".
 En los ejemplos 101 a 106 a continuación, el subíndice "ini" se refiere a la cantidad inicialmente en la mezcla de reacción.
 Ej. 101 - AIBN_{ini} = 4,94 g. AIBN = 1,14 g añadidos como 1 alícuota después de 45 minutos de polimerización.
 Ej. 102 - MeOH_{ini} = 209 g, AIVN_{ini} = 6,5 g. AIVN = 1,5 g disueltos en 5 g de MeOH añadidos como 1 alícuota después de 45 minutos de polimerización.
 Ej. 103 - ^tBP2EH_{ini} = 3,5 g. ^tBP2EH = 1,5 g y alícuotas adicionales añadidas después de 45 minutos y 1 hora y 30 minutos de polimerización, respectivamente.
 Ej. 104 - ^tBP2EH_{ini} = 3,5 g. ^tBP2EH = 1,5 g añadidos como 1 alícuota después de 45 minutos de polimerización. El poli(acetato de vinilo) no hidrolizado del Ej. 104 tenía M_n = 3.700 g.mol⁻¹, M_p = 334.900 g.mol⁻¹, IPD = 91, MH = 0,42.
 Ej. 105 - MeOH_{ini} = 194 g, ^tBP2EH_{ini} = 1,5 g. Se añadieron ^tBP2EH = 2 g disueltos en 20 g de MeOH de una manera retardada, pero continuamente durante un período de 2 horas y 30 minutos.
 Ej. 106 - MeOH_{ini} = 194 g, ^tBP2EH_{ini} = 0,5 g. Se añadieron ^tBP2EH = 1,5 g disueltos en 20 g de MeOH de una manera retardada, pero continuamente durante un período de 2 horas y 30 minutos.

Puede observarse a partir de la Tabla 7 que el uso de diferentes iniciadores o diferentes cantidades molares de

iniciador en acetato de vinilo, o un protocolo diferente para la adición del iniciador, no afectó drásticamente a las propiedades de los acetatos de polivinilo y los alcoholes polivinílicos. Las intensidades del pico de absorción de UV₂₈₀, el valor K y las mediciones de viscosidad de la solución al 4 % fueron todas similares y similares a las descritas anteriormente.

5 Los ejemplos de la Tabla 7 ilustran que es posible fabricar polímeros que no se gelifiquen y que mantengan las propiedades de los alcoholes polivinílicos finales, usando una diversidad de iniciadores capaces de generar radicales libres. Además, pueden generarse valores de absorbancia de UV suficientemente altos mediante la adición de dicho iniciador en la carga de monómero inicial, al inicio de la polimerización o mediante una combinación de la carga tanto inicial como retardada del iniciador.

Tabla 7.1 - Acetato de polivinilo no hidrolizado

Muestra	Valor K	M _n g/mol	M _p g/mol	IPD	MH
EJ. 104	29	3.700	334.900	91	0,42

Los datos que se muestran en la Tabla 7.1 confirman la formación de un acetato de polivinilo hiperramificado.

Se investigó el efecto de cambiar el agente de transferencia de cadenas.

Tabla 8

Ejemplo N.º	ATC:TTT (mol/mol)	ATC:VAc (mol/mol), %	Conversión (%)	Valor K	GH (% en moles)	UV ₂₈₀	UV ₃₂₀	Viscosidad al 4 % (mPa.s)
104	106	31,6	98	29	72,2	14,6	1,7	2,5
108	83,8	25,0	92	41	73,2 76,1 79,2	13,4 14,1 14,4	1,6 1,7 1,9	3,1
109	106	31,6	95	<20	80,1	22,2	3,74	2,3
110	85,4	25,5	95	29	75,8 77,7	16,6 16,5	2,4 2,3	2,5
111	98,2	29,3	95	23	75,5 77,0	19,4 18,6	2,3 2,4	2,2

Los Ej. 104 y 108 usaron propanal y los Ej. 109 y 111 usaron butiraldehído.

Ej. 104 - propanal_{ini} = 10,1 g, propanal_{ret} = 43,0 g

Ej. 108 - propanal_{ini} = 8,0 g, propanal_{ret} = 34,0 g

Ej. 109 - butiraldehído_{ini} = 12,54 g, butiraldehído_{ret} = 53,4 g

Ej. 110 - butiraldehído_{ini} = 10,1 g, butiraldehído_{ret} = 43,0 g

Ej. 111 - butiraldehído_{ini} = 11,6 g, butiraldehído_{ret} = 49,5 g

20 Los acetatos de polivinilo se prepararon usando el método general descrito anteriormente. Todas las reacciones se realizaron a 70 °C, con VAc = 248,8 g, ¹BP2EH = 3,5 g, TTT = 2,15 g, MeOH = 214 g y una cantidad inicial de agente de transferencia de cadenas (indicada por el subíndice "ini") inicialmente presente en la mezcla de reacción, añadiéndose continuamente una cantidad de agente de transferencia de cadenas (indicada por el subíndice "ret") a la mezcla de reacción de polimerización durante una hora. La reacción de polimerización se mantuvo a 70 °C durante 4 horas adicionales después de que se añadiera todo el agente de transferencia de cadenas. Se añadió una alícuota de 1,5 g de ¹BP2EH después de 45 minutos de polimerización.

Los resultados que se muestran en la Tabla 8 indican que la intensidad del pico de absorción de UV₂₈₀ aumentó considerablemente cuando el butiraldehído se sustituyó por propanal como agente de transferencia de cadenas (en una base molar equivalente). Sin quedar ligados a teoría alguna, esta observación indica que está presente una mayor concentración de los restos (C=C)₂C=O deseados cuando se usa butiraldehído. Los valores K y los valores de viscosidad de la solución al 4 % obtenidos para el Ej. 109 y el Ej. 110 (fabricados con butiraldehído) fueron más bajos que los del Ej. 107 y el Ej. 108 (fabricados usando propanal) respectivamente. Sin quedar ligados a teoría alguna, esto es coherente con que se producen más reacciones de transferencia de cadenas con butiraldehído.

Muestra	Valor K	M _n g/mol	M _p g/mol	IPD	MH
EJ. 111	29	4.600	142.900	91	0,42

Tabla 8.1 Acetato de polivinilo sin hidrolizar

Los datos que se muestran en la Tabla 8.1 confirman la formación de un acetato de polivinilo hiperramificado.

Se investigaron diferentes protocolos de polimerización usando la metodología general descrita anteriormente en "A" y "B".

Ejemplo	ATC:TTT (mol/mol)	Temp. (°C)	Alimentación (horas)	Conversión (%)	Valor K	GH (% en moles)	UV ₂₈₀	UV ₃₂₀	Viscosidad al 4 % (mPa.s)
112	72,9	70	1	92	34,5	75,1 76,6 80,4	12,4 12,1 13,3	1,9 1,7 2	3,8
113	65,7	70	1	100	40	73,8 77,8 80,8	11,5 12 12,6	1,7 1,7 1,7	3,8
114	85,8	70	1,5	97	31	70,8 78,3 80,9	10,2 11,5 12,4	1,3 1,5 1,2	3,2
115	61,1	70	1,5	98	48	-72 75,8 79,9	8,2 9,1 9,1	1,4 1,5 1,4	5,1
116	106,0	70	1	98	27	73,7 77,7 80,8	14,5 14,6 14,7	2,1 2,2 2,1	3,0
117	63,7	70	2,5	91	29,5	73,0 76,3 79,7	12,6 11,9 13,7	1,9 1,6 2,0	2,9
118	67,9	70	1,5	92	48	71,8 75,7 77,7 80,8	9,8 10,8 10,6 10,9	2,1 2,2 2,1 2,0	4,1

Tabla 9

Ej. 112 - Mezcla inicial de MeOH = 200 g, VAc_{ini} = 100 g, TTT_{ini} = 0,7 g, ^tBP2EH_{ini} = 3,5 g. Se añadió ^tBP2EH = 1,5 g después de 45 minutos de polimerización. Adición retardada de MeOH = 14 g, TTT = 1,45 g y VAc = 148,8 g que se añadieron durante el período de 1 hora después del comienzo de la polimerización. Adición retardada de propanal = 36,5 g durante un período de 1 hora después del inicio de la polimerización y separada de la alimentación retardada de VAc y TTT.

Ej. 113 - Mezcla inicial - MeOH = 214 g, VAc_{ini} = 100 g, TTT_{ini} = 0,7 g, ^tBP2EH_{ini} = 3,5 g. Se añadió ^tBP2EH = 1,5 g como una alícuota después de 45 minutos de polimerización. Adición retardada de TTT = 1,45 g y VAc = 148,8 g que se añadieron durante el período de 1 hora después del comienzo de la polimerización. Adición retardada de propanal = 32,9 g durante un período de 1 hora después del comienzo de la polimerización y separada de la alimentación retardada de VAc y TTT.

Ej. 114 - Mezcla inicial - MeOH = 210 g, VAc_{ini} = 248,8 g, TTT_{ini} = 0,71 g, ^tBP2EH_{ini} = 3,5 g. Se añadió ^tBP2EH = 1,5 g como una alícuota después de 45 minutos de polimerización. Se realizaron adiciones múltiples de TTT = 0,72 g en 2 g de MeOH, una después de 45 minutos y una después de 1 hora y 15 minutos después del inicio de la polimerización. Se realizó una adición retardada de propanal = 43 g durante un período de 1 hora y 30 minutos después del inicio de la polimerización.

Ej. 115 - Mezcla inicial - MeOH = 210 g, VAc_{ini} = 248,8 g, TTT_{ini} = 0,71 g, ^tBP2EH_{ini} = 3,5 g. Se añadió ^tBP2EH = 1,5 g como una alícuota después de 45 minutos de polimerización. Se realizaron adiciones múltiples de TTT = 0,72 g en 2 g de MeOH, una después de 45 minutos y una después de 1 hora y 15 minutos después del inicio de la polimerización. Se realizó una adición retardada de propanal = 30,6 g durante un período de 1 hora y 30 minutos después del inicio de la polimerización.

Ej. 116 - Mezcla inicial - MeOH = 196,2 g, VAc_{ini} = 248,8 g, ^tBP2EH_{ini} = 3,5 g. Se añadió ^tBP2EH = 1,5 g después de 45 minutos de polimerización. Se realizó una adición retardada de MeOH = 21,4 g y TTT = 2,15 g durante el período de 1 hora después del inicio de la polimerización. También se realizó una adición retardada de propanal = 43 g durante el período de 1 hora después del inicio de la polimerización, separada de la alimentación retardada TTT.

Ej. 117 - Mezcla inicial - MeOH = 856 g, se formó una mezcla de VAc = 995,2 g, TTT = 8,6 g, ^tBP2EH = 14 g, propanal = 127,6 g. Se cargó inicialmente un 20 % en peso de la mezcla en el reactor, antes del inicio de la polimerización, añadiéndose el 80 % restante de la mezcla añadida como una adición retardada durante 2 horas y 30 minutos. Después, el lote se cocinó durante 2 horas y 30 minutos a 80 °C.

Ej. 118 - Mezcla inicial - MeOH = 210 g, VAc_{ini} = 248,8 g, TTT_{ini} = 0,71 g, ^tBP2EH_{ini} = 3,5 g. Se añadió ^tBP2EH = 1,5 g como una alícuota después de 45 minutos de polimerización. Se realizaron adiciones múltiples de TTT = 0,72 g en 2 g de MeOH, una después de 45 minutos y una después de 1 hora y 15 minutos después del inicio de la polimerización. Se realizó una adición retardada de propanal = 34,0 g durante un período de 1 hora y 30 minutos después del inicio de la polimerización.

Tabla 9.1 Acetato de polivinilo no hidrolizado

Muestra	Valor K	M _n g/mol	M _p g/mol	IPD	MH
EJ. 115	48	8.800	1.428.700	162	0,44
Ej. 118	48	6.900	1.029.500	149	0,43

Los datos que se muestran en la Tabla 9.1 confirman la formación de un poli(acetato de vinilo) hiperramificado.

5 Se sintetizaron ejemplos adicionales de polímeros de la presente invención usando un proceso de polimerización en suspensión.

C - Polimerización en suspensión para formar PVAc

10 Se cargaron 1200 g de H₂O, 216 g de sal, 1,36 g de éter de celulosa, 0,44 g de carbonato de sodio, 4,44 g de pirofosfato tetrasódico, 7,28 g de bicarbonato de sodio, 0,4 ml de ácido fórmico y 0,6 ml de antiespumante y se mezclaron en el reactor de 4 litros a 30 °C durante 30 minutos. Se añadió una solución de 900 g de VAc, 5,8 g de TTT y 89,8 g de propanal y el baño de agua aumentó a 59 °C. Después de 10 minutos a 59 °C, se añadieron 35 g de AIBN solubilizado en 100 g de VAc y la temperatura se ajustó a 72 °C. Después del final del reflujo, la suspensión se mantuvo a 88 °C durante 30 minutos, después se destiló a 120 °C durante 1 hora y 45 minutos. Una vez que la reacción se enfrió a 40 °C, se añadieron 44 g de sal y el medio de reacción se agitó durante 1 hora, antes de enfriar.

D - Formación de PVOH a partir de PVAc fabricado mediante polimerización en suspensión

20 Las perlas fabricadas de acuerdo con "C" anterior se extrajeron, se lavaron con agua y se secaron durante la noche. Se preparó una solución disolviendo la perla en metanol al 45 % (p/p). Esta solución se usó después para la hidrólisis, usando 14 ml de hidróxido de sodio metanólico (10 % (p/p)) (como se ha descrito anteriormente en relación con la polimerización en solución) para 100 g de polímero.

25 El Ejemplo de la Tabla 10 ilustra la producción de PVAc y PVOH usando un proceso de polimerización en suspensión.

Tabla 10

Ejemplo N.º	ATC:TTT (mol/mol)	ATC	Valor K	GH (% en moles)	UV ₂₈₀	UV ₃₂₀	Viscosidad al 4 % (mPa.s)
53	66,5	Propanal	28	70,0	13,1	1,6	2,45

30 El ejemplo de la tabla 10 ilustra que es posible fabricar acetatos de polivinilo y poli(alcoholes vinílicos) de la presente invención usando polimerización en suspensión. Además, no se requiere una alimentación retardada de ATC con el fin de evitar la gelificación. Sin quedar ligados a teoría alguna, esto puede ser el resultado de la solubilidad relativamente alta del propanal en agua que reduce el contacto entre el ATC y los monómeros.

35 Algunos de los ejemplos de alcohol polivinílico descritos anteriormente se usaron como agente de suspensión primario en un proceso de polimerización de PVC en suspensión, ya sea en un reactor de 1 litro o en un reactor de 10 litros.

Condiciones del reactor de 1 litro

40 Se prepararon diversas muestras de una composición de poli(cloruro de vinilo) sobre la base de la siguiente receta:

Tabla 11

Agua desmineralizada	350 g
Monómero de cloruro de vinilo	189 g
Peroxidocarbonato de di(4-terc-butilciclohexilo)	1.000 ppm (p/p) de sólidos en cloruro de vinilo
Agente de suspensión primario	1.300 ppm (p/p) de sólidos en cloruro de vinilo
Agente de suspensión secundario Alcotex® 552P (suministrado por Synthomer (Reino Unido) Ltd.), poli(acetato de vinilo) parcialmente hidrolizado que tiene un grado de hidrólisis de aproximadamente el 55 % en moles y una distribución aleatoria de grupos acetato, solución acuosa al 40 % (p/p)	0 - 450 ppm (p/p) de sólidos en cloruro de vinilo
Solución de bicarbonato de sodio (1 % (p/p) en agua desmineralizada)	800 ppm (p/p) de sólidos en cloruro de vinilo

45 El agua desmineralizada, los agentes de suspensión, el tampón y el iniciador se cargaron en un reactor de acero inoxidable Büchi de 1 litro (que anteriormente se había sido recubierto con supresor de acumulación Alcotex® 225 suministrado por Synthomer (Reino Unido) Ltd.) y se ensambló en la plataforma. La receta de la Tabla 11 se diseñó para proporcionar un tamaño de grano final que fuera coherente con un producto comercial habitual. Después, el

5 reactor se sometió a ensayo de presión, se desgasificó a la presión atmosférica y después se cargó monómero de cloruro de vinilo a través de una bomba volumétrica a presión de nitrógeno. Se preparó una suspensión de cloruro de vinilo en agitación con aproximadamente 750 rpm. El reactor se calentó después en 6 minutos con agitación a 750 rpm hasta la temperatura de polimerización deseada dentro del intervalo de 57 °C, se continuó agitando a aproximadamente 750 rpm, se registró la presión máxima y la reacción se detuvo después de una caída de presión de 0,2 MPa (enfriando y desgasificando a la presión atmosférica). El reactor se sometió después a un vacío de aproximadamente 50 kPa durante 45 minutos. El contenido del reactor se decantó después en un embudo de filtración y se lavó dos veces con solución de lauril sulfato de sodio al 1 % (p/p) (como tratamiento antiestático). La muestra se colocó después en un horno con ventilador circulante a 50 °C durante 12 horas para el secado. Después se realizó un análisis de PVC y los resultados se muestran en la Tabla 12.

Los resultados obtenidos en el reactor de 1 litro se muestran a continuación en la Tabla 12.

Tabla 12

PVOH utilizado como agente de suspensión primario	TTT:VAc (mol:mol) %	GH (% en moles)	UV ₂₈₀	UV ₃₂₀	D ₅₀ (µm)	DTG	AFC (%)	DA (g/l)	FC
Ej. C. 6	0,00	73,0	5,7	4,6	125	0,25	18,7	516	46,5
Ej. C. 7	0,00	80,0	0,1	0,05	162	0,53	13,1	649	54,9
Ej. C. 3	0,00	75,5	4,4	0,9	198	0,23	24,8	467	44,9
Ej. C. 3	0,00	78,5	4,6	0,9	232	0,62	16,2	504	44,2
Ej. 27	0,10	75,4	4,9	0,9	166	0,23	15,2	522	45,3
Ej. 27	0,10	80,5	5,5	0,9	191	0,28	11,5	570	47,3
Ej. C. 4	0,17	74,2	0,8	0,8	163	0,25	16,7	506	44,6
Ej. C. 4	0,17	74,2	0,8	0,8	148	0,28	20,8	505	46,5
Ej. C. 4	0,17	80,6	0,8	0,8	128	0,23	10,5	543	44,5
Ej. C. 4	0,17	80,6	0,8	0,8	157	0,28	13,8	539	48,5
Ej. 30	0,17	74,4	6,5	1,4	127	0,21	16,4	519	45,6
Ej. 30	0,17	74,4	6,5	1,4	125	0,27	25,2	488	47,1
Ej. 30	0,17	77,1	6,5	2,5	117	0,29	13,2	545	46,1
Ej. 32	0,20	73,5	7,6	1,8	119	0,27	17,4	508	45,1
Ej. 32	0,20	73,5	7,6	1,8	107	0,32	21,6	507	47,2
Ej. 33	0,24	72,0	7,9	1,5	137	0,31	20,1	524	47,9
Ej. 33	0,24	72,0	7,9	1,5	120	0,30	23,0	504	47,6
104	0,3	72,2	14,6	1,7	121	0,27	24,4	468	44,9
108	0,3	73,2	13,4	1,6	123	0,24	17,2	567	50,2
108	0,3	76,1	14,1	1,7	90	0,73	14,0	576	49,2
111	0,3	75,5	19,4	2,3	121	0,27	27,3	463	45,8
111	0,3	77,0	18,6	2,4	110	0,30	12,2	610	51,0
112	0,3	75,1	12,4	1,9	115	0,31	20,0	543	49,7
113	0,3	73,8	11,5	1,7	114	0,29	16,0	568	49,6
113	0,3	77,8	12,0	1,7	92	0,79	13,0	613	51,7
114	0,3	70,8	10,2	1,3	119	0,27	25,6	507	49,2
114	0,3	78,3	11,5	1,5	123	0,25	20,2	492	45,1
115	0,3	75,8	9,1	1,5	116	0,28	14,4	567	48,7
116	0,3	73,7	14,5	2,1	117	0,29	16,0	577	50,5
117	0,3	73,0	12,6	1,9	136	0,27	23,4	521	49,38
118	0,3	71,8	9,8	2,1	119	0,26	14,0	566	48,3
118	0,3	75,7	10,8	2,2	122	0,29	12,6	596	50,1
118	0,3	77,7	10,6	2,1	93	0,77	10,8	606	49,8
Ej. C. 6 = Alcotex® B72 - disponible en Synthomer (Reino Unido) Limited									
Ej. C. 7 = Alcotex® 80 - disponible en Synthomer (Reino Unido) Limited									

15 Los expertos en la materia se darán cuenta de que el TTT:VAc, GH, UV₂₈₀ y UV₃₂₀ utilizados en las Tablas 12 y 13 se refieren a las propiedades del PVOH utilizado como un agente de suspensión y de que D₅₀, DTG, AFC, DA y FC son propiedades del cloruro de polivinilo (PVC).

Condiciones del reactor de 10 litros

5 El monómero fue cloruro de vinilo. El PVOH de ejemplo se añadió a 1300 ppm. No se usó ningún agente de suspensión secundario. El tampón fue 200 ppm (como una solución de bicarbonato de sodio al 1 % (p/p)). El iniciador fue 1000 ppm de peroxidicarbonato de di(4-terc-butilciclohexilo). La temperatura de reacción fue de 57 °C, en un recipiente de reactor de acero inoxidable de 10 litros recubierto con supresor de acumulación Alcotex® 225, con un agitador convencional funcionando a una velocidad de agitación de 600 rpm.

10 Los resultados obtenidos usando el reactor de 10 litros se muestran a continuación en la Tabla 13.

Tabla 13

PVOH usado como agente de suspensión primario	TTT:VAc (mol:mol), %	GH (% en moles)	UV ₂₈₀	UV ₃₂₀	D ₅₀ (µm)	DTG	AFC (%)	DA (g/l)	FC
Ej. C. 6	0,00	73,0	5,7	4,6	132	0,26	29,2	498	50,2
Ej. C. 8	0,00	72,5	3,6	1,5	180	0,24	27,8	504	50,0
Ej. C. 9	0,00	78,0	3,7	1,7	168	0,32	23,6	511	48,6
Ej. C. 5	0,17	74,8	0,6	0,4	205	0,39	24,7	521	50,5
Ej. 36	0,24	72,0	8,5	1,0	138	0,42	24,5	495	47,6
Ej. 36	0,24	76,4	9,1	0,8	133	0,28	24,4	522	50,0
Ej. 36	0,24	74,9	7,8	0,8	119	0,63	21,8	493	45,9
Ej. C. 5	0,17	77,3	0,5	0,3	173	0,34	26,7	535	52,5
Ej. 38	0,30	74,5	12,3	1,3	100	0,31	28,2	494	49,2
Ej. C. 8 = Alcotex® 72.5 - disponible en Synthomer (Reino Unido) Limited									
Ej. C. 9 = Alcotex® 78 - disponible en Synthomer (Reino Unido) Limited									

15 Los datos de las Tablas 12 y 13 sugieren que los poli(alcoholes vinílicos) de la presente invención actuaron satisfactoriamente como agentes de suspensión primarios en la producción de PVC.

20 Los datos indican adicionalmente que los poli(alcoholes vinílicos) de la presente invención tienen un efecto positivo sobre la reducción del tamaño de grano del PVC. Sin desear quedar ligado a teoría alguna, se espera que esto se asocie a la naturaleza altamente ramificada del poli(alcohol vinílico) y con la presencia de restos $-(C=C)_2C=O$. De hecho, parece que hay una correlación inversa entre la intensidad del pico de UV₂₈₀ y el tamaño de grano medido por D₅₀, es decir, cuanto mayor es la intensidad del pico de UV₂₈₀, menor es el tamaño de grano del polímero. Además, los poli(alcoholes vinílicos) de la presente invención son normalmente de color blanco o blanquecino, no de color amarillo, anaranjado o marrón. Esta falta de coloración puede ser deseable.

25 Aunque la presente invención se ha descrito e ilustrado con referencia a realizaciones particulares, los expertos en la materia apreciarán que la invención se presta a muchas variaciones diferentes que no se ilustran específicamente en el presente documento. A modo de ejemplo solamente, se describirán a continuación ciertas posibles variaciones.

30 Los polímeros de los ejemplos anteriores se fabrican a partir de un monómero monofuncional y un monómero multifuncional. Los expertos en la materia se darán cuenta de que puede usarse más de un monómero monofuncional y/o más de un monómero multifuncional.

35 Los ejemplos anteriores ilustran el uso de acetato de vinilo como monómero monofuncional. Los expertos en la materia se darán cuenta de que podrían usarse otros monómeros monofuncionales (tales como acrilatos) como comonómeros.

40 Análogamente, podrían usarse monómeros multifuncionales distintos de los descritos anteriormente en los ejemplos. Los ejemplos anteriores ilustran el uso de propanal o butiraldehído como agente de transferencia de cadenas. Se podrían usar otros agentes de transferencia de cadenas que contengan grupos carbonilo.

45 Los ejemplos de polimerización de PVC demostrados en la presente solicitud son de un tipo conocido como cargado en frío, estando presentes los agentes de suspensión primario y secundario al comienzo de la secuencia de carga. Se conocen otros métodos. Por lo general, se cargan primero agua, coloide o coloides protectores y aditivos opcionales adicionales en el reactor y después se añaden el monómero de cloruro de vinilo licuado y el o los comonómeros opcionales. Opcionalmente, la carga del coloide protector puede ser simultánea con el monómero de cloruro de vinilo en un reactor precalentado que contenga parte o la totalidad de la fase acuosa. Opcionalmente, la carga del coloide protector puede ser simultánea con una parte o la totalidad del agua caliente desmineralizada que forma la fase acuosa de manera que, en el momento en que se cargan el agua, el coloide o coloides y el monómero (tal como cloruro de vinilo), el reactor está a la temperatura de polimerización deseada o a una temperatura cercana.

Este proceso se conoce como "carga en caliente". Opcionalmente, el iniciador se carga después al reactor.

5 Además, es bien sabido en el estado de la técnica que los poli(alcoholes vinílicos) que pueden usarse como agentes de suspensión primarios en la polimerización de PVC también pueden usarse para estabilizar dispersiones de iniciador que pueden usarse en polimerizaciones de PVC, por ejemplo véase el documento WO9818835

10 El agente de suspensión primario poli(alcohol vinílico) puede usarse junto con otros coloides protectores, tales como otros coloides protectores primarios y con coloides protectores secundarios y terciarios. Se enumeran ejemplos específicos de coloides protectores en *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, 5ª Edición, 1992, página 722, Tabla 3.

15 Cuando en la descripción anterior se mencionan números enteros o elementos que tengan equivalentes conocidos, obvios o previsibles, entonces dichos equivalentes se incorporan en el presente documento como si se hubieran expuesto individualmente. Debe hacerse referencia a las reivindicaciones para determinar el verdadero alcance de la presente invención, que debe interpretarse de manera que abarque cualquiera de dichos equivalentes. El lector también apreciará que los números enteros o las características de la invención que se describen como preferibles, ventajosos, convenientes o similares son opcionales y no limitan el alcance de las reivindicaciones independientes.

20 Además, ha de entenderse que dichos números enteros o características opcionales, aunque tengan un posible beneficio en algunas realizaciones de la invención, pueden no ser deseables y, por tanto, pueden estar ausentes, en otras realizaciones.

REIVINDICACIONES

1. Un método de fabricación de un polímero ramificado que comprende grupos (C=C)-(C=C)-CO, comprendiendo el método:
- 5 (i) Proporcionar, en mezcla, al menos un monómero monofuncional que comprende un doble enlace carbono-carbono polimerizable por monómero, al menos un monómero multifuncional que comprende al menos dos dobles enlaces carbono-carbono polimerizables por monómero, al menos un agente de transferencia de cadenas que comprende un aldehído o una cetona y, opcionalmente, al menos un iniciador de polimerización; y
- 10 (ii) Formar un polímero a partir de la mezcla;
- (iii) Hidrolizar el polímero formando de este modo un polímero hidrolizado.
2. Un método de acuerdo con la reivindicación 1 en el que la cantidad de agente de transferencia de cadenas que comprende un aldehído o cetona es de al menos el 5 % en moles y de no más del 50 % en moles de la cantidad de monómero monofuncional.
- 15 3. Un método de acuerdo con la reivindicación 1 o la reivindicación 2 en el que la relación del número de moles del agente de transferencia de cadenas que comprende un aldehído o cetona con respecto al número de moles de monómero multifuncional es de al menos 10:1 y de no más de 300:1.
- 20 4. Un método de acuerdo con cualquier reivindicación anterior en el que sustancialmente todo el agente de transferencia de cadenas que comprende un aldehído o cetona se mezcla con uno o más de al menos un monómero monofuncional, al menos un monómero multifuncional y, opcionalmente, al menos un iniciador de polimerización (si está presente) en el inicio de la reacción de polimerización.
- 25 5. Un método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3 en el que el método comprende retardar la adición de al menos parte del agente de transferencia de cadenas que comprende un aldehído o cetona.
- 30 6. Un método de acuerdo con la reivindicación 5 en el que sustancialmente ningún agente de transferencia de cadenas que comprende un aldehído o cetona se añade a la mezcla de reacción al comienzo de la reacción de polimerización, y/o que comprende la adición de al menos el 50 % de dicho agente de transferencia de cadenas antes de que el % de conversión del monómero monofuncional alcance el 60 %, y/o que proporciona al menos una porción del agente de transferencia de cadenas que comprende un aldehído o cetona en mezcla con uno o más de al menos un monómero monofuncional, al menos un monómero multifuncional y, opcionalmente, al menos un iniciador de polimerización (si está presente) antes del inicio de la reacción de polimerización.
- 35 7. Un método de acuerdo con cualquier reivindicación anterior 1 en el que la cantidad de monómero multifuncional es de al menos el 0,05 % en moles y de no más del 2 % en moles del contenido de monómero monofuncional.
- 40 8. Un método de acuerdo con cualquier reivindicación anterior en el que el polímero se hidroliza para formar un polímero hidrolizado que tiene un grado de hidrólisis de al menos el 60 % en moles.
9. Un método de acuerdo con cualquier reivindicación anterior en el que el polímero tiene una absorbancia de UV a 280 nm que es al menos tres veces la absorbancia de UV a 320 nm.
- 45 10. Un polímero ramificado que puede fabricarse de acuerdo con el método de cualquier reivindicación anterior.
11. Un polímero ramificado que comprende restos (C=C)-(C=C)-C=O localizados en los extremos de la cadena, con un valor de absorbancia de UV a 280 nm que es al menos tres veces la absorbancia de UV a 320 nm, comprendiendo el polímero residuos de:
- 50 (i) Al menos un monómero monofuncional que tiene un doble enlace polimerizable por molécula;
- (ii) Al menos un monómero multifuncional que tiene al menos dos dobles enlaces polimerizables por molécula; y
- 55 (iii) Al menos un agente de transferencia de cadenas que comprende un aldehído o cetona.
12. Un polímero de acuerdo con la reivindicación 11 que comprende grupos éster e hidroxilo y, opcionalmente, grupos ácido carboxílico y que tiene un grado de hidrólisis de al menos el 60 % en moles.
13. Un polímero de acuerdo con la reivindicación 11 o 12 en el que la intensidad del pico de adsorción de UV a 280 nm generado por una solución del polímero es al menos cuatro veces la intensidad del pico de absorción de UV a 320 nm.
- 60 14. Uso del polímero de cualquiera de las reivindicaciones 11 a 13 en una polimerización en suspensión de un monómero insaturado en el que el polímero se usa como un agente de suspensión primario.
- 65 15. Una composición de reacción de polimerización en suspensión que comprende una fase continua en la que se

dispersan perlas líquidas del monómero que se ha de polimerizar, y el polímero de cualquiera de las reivindicaciones 11 a 13.