

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 688 148**

51 Int. Cl.:

**C08F 218/08** (2006.01)

**C08F 2/26** (2006.01)

**C08F 2/20** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **27.03.2015 PCT/GB2015/050939**

87 Fecha y número de publicación internacional: **01.10.2015 WO15145174**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **27.03.2015 E 15718377 (3)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **11.07.2018 EP 3119821**

54 Título: **Agente de suspensión secundario para reacción de polimerización en suspensión**

30 Prioridad:

**28.03.2014 GB 201405627**  
**03.12.2014 GB 201421467**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:  
**31.10.2018**

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**CHABROL, VIRGINIE;**  
**BATTY, JON;**  
**SHAW, PETER;**  
**DAVIS, CHRISTOPHER y**  
**FARRELL, MONIKA**

74 Agente/Representante:

**SUGRAÑES MOLINÉ, Pedro**

ES 2 688 148 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**

Agente de suspensión secundario para reacción de polimerización en suspensión

**5 Campo de la invención**

La presente invención se refiere a un agente de suspensión para reacciones de polimerización en suspensión. Más particularmente, pero no exclusivamente, la presente invención se refiere a un agente de suspensión secundario para reacciones de polimerización en suspensión. La invención también se refiere al uso de un polímero como un agente de suspensión secundario para reacciones de polimerización en suspensión, una composición de reacción de polimerización en suspensión, un método de realización de una reacción de polimerización en suspensión y un polímero para su uso como un agente de suspensión secundario para una reacción de polimerización en suspensión.

**15 Antecedentes de la invención**

Se usan frecuentemente reactivos de suspensión primarios y secundarios en reacciones de polimerización en suspensión, tales como la polimerización en suspensión de cloruro de vinilo. El agente de suspensión primario controla la coalescencia de las partículas de polímero, y, por tanto, impone principalmente el tamaño de las partículas de polímero así formadas. El agente de suspensión secundario define normalmente las características secundarias de las partículas de polímero, tales como la forma y porosidad de las partículas. Dichos agentes de suspensión secundarios comprenden normalmente acetatos de vinilo parcialmente hidrolizados (con un grado típico de hidrólisis del 35 al 55 % en moles). La producción de poli(acetato de vinilo) parcialmente hidrolizado es un proceso de dos etapas que implica la producción de poli(acetato de vinilo) y la posterior hidrólisis parcial. Existe, por tanto, un deseo de poder crear un agente de suspensión secundario que pueda funcionar sin hidrólisis.

El documento EP0560264 desvela un agente de suspensión secundario para la polimerización en suspensión de compuestos de vinilo. Los documentos US4324878, US4645812 y CN102311516 desvelan métodos de producción de poli(cloruro de vinilo) en presencia de agentes de suspensión secundarios que comprenden poli(ésteres de vinilo) parcialmente hidrolizados.

La presente invención busca mitigar los problemas anteriormente mencionados. Alternativamente o además, la presente invención busca proporcionar un agente de suspensión secundario alternativo y/o mejorado para una reacción de polimerización en suspensión.

**35 Sumario de la invención**

Según un primer aspecto de la presente invención, se proporciona un uso de un polímero como un agente de suspensión secundario en una reacción de polimerización en suspensión, comprendiendo el polímero (i) residuos de al menos un monómero que contiene éster, comprendiendo el (los) monómero(s) que contiene(n) éster un doble enlace carbono-carbono polimerizable por monómero y un grupo éster, y (ii) uno o más residuos de al menos un monómero que comprende un grupo sulfonato, ácido sulfónico, éster sulfónico, sulfonamida o haluro de sulfonilo, comprendiendo el (los) monómero(s) un grupo sulfonato, ácido sulfónico, grupo éster sulfónico, sulfonamida o haluro de sulfonilo que comprende un doble enlace carbono-carbono polimerizable por monómero y un grupo sulfonato, ácido sulfónico, éster sulfónico, sulfonamida o haluro de sulfonilo, estando el polímero opcionalmente parcialmente hidrolizado de forma que una proporción de dichos grupos éster formen grupos alcohol, siendo el grado de hidrólisis no superior al 5 % en moles.

Para evitar dudas, 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 0,1 N de hidróxido sódico. También se lleva a cabo una determinación en blanco sin polímero. El hidróxido sódico restante se valora contra ácido clorhídrico 0,1 N usando indicador de fenolftaleína. El porcentaje de acetato residual (% de AR) en el polímero se calcula usando la siguiente fórmula.

$$55 \quad \text{Acetato residual (\% (p/p))} = \frac{(V_{\text{Blanco}} - V_{\text{título}}) \times 0,86}{\text{Peso de muestra}}$$

El grado de hidrólisis (GH) se calcula usando la siguiente ecuación:

$$60 \quad \text{Grado de hidrólisis (\% en moles)} = 100 \times \frac{1,9545 (100 - \text{AR})}{[1,9545 (100 - \text{AR})] - \text{AR}}$$

El solicitante ha descubierto sorprendentemente que dicho polímero puede rendir bien como un agente de suspensión secundario, con un grado de hidrólisis bajo o incluso no siendo requerida la hidrólisis.

Para evitar dudas, el término "una proporción de dichos grupos éster" incluye la situación en la que se hidrolizan todos los grupos éster.

5 El método comprende opcionalmente el uso de una emulsión de un polímero como un agente de suspensión secundario. Alternativamente, el polímero se puede preparar por polimerización en solución.

10 El polímero se puede preparar por polimerización en emulsión y añadir a una mezcla de reacción de polimerización en suspensión. El polímero se puede añadir como una emulsión. Para evitar dudas, se establece por este documento que el polímero se puede añadir como una emulsión, pero la emulsión puede o puede no retener su carácter de emulsión una vez se añade a una mezcla de reacción de polimerización en suspensión. Alternativamente o además, el polímero se puede preparar por polimerización en emulsión. El polímero se puede añadir a una mezcla de reacción de polimerización en suspensión como una solución homogénea en un disolvente, por ejemplo, una mezcla de agua y metanol. Alternativamente o además, se pueden añadir partículas secadas de polímero a una mezcla de reacción de polimerización en emulsión, en la que las partículas secadas se pueden dispersar opcionalmente para formar una emulsión. Las partículas secadas de polímero se pueden formar opcionalmente preparando el polímero usando polimerización en emulsión y entonces secando la emulsión, formando así lo que frecuentemente se conoce como emulsiones secadas. Alternativamente o además, el polímero se puede dispersar como una emulsión en un disolvente usando opcionalmente, por ejemplo, un coloide.

20 Si el polímero se prepara por polimerización en emulsión, entonces el polímero comprende opcionalmente una semilla. Dicha semilla normalmente se localiza dentro de las partículas de polímero. Opcionalmente, el polímero se puede preparar por polimerización en emulsión en presencia de una semilla. Se conoce por los expertos en la técnica el uso de dichas semillas en la polimerización en emulsión. Dichas semillas se usan para controlar el tamaño de partículas y la distribución del tamaño de partículas. Dichas semillas normalmente se proporcionan en cantidad suficiente, de manera que sustancialmente todo el crecimiento de polímero tenga lugar en o alrededor de las semillas. La semilla comprende opcionalmente un polímero de semilla. El polímero de semilla no necesita ser el mismo que el polímero, es decir, el polímero de semilla no necesita contener residuos de un éster que contiene monómero y los monómeros que contienen azufre mencionados anteriormente. La semilla debe ser coloidalmente estable en la emulsión usada para la polimerización en emulsión. La semilla se puede pre-sintetizar. Alternativamente, la semilla se puede sintetizar *in situ*. Por ejemplo, la semilla se puede formar a partir del uno o ambos del al menos un monómero que contiene éster y el al menos un monómero que comprende un grupo sulfonato, ácido sulfónico, éster sulfónico, sulfonamida o haluro de sulfonilo.

35 La presente invención puede proporcionar, por tanto, un uso del polímero anteriormente mencionado preparado por polimerización en emulsión como un agente de suspensión secundario. El polímero preparado por polimerización en emulsión puede estar sustancialmente sin hidrolizar.

40 El polímero se puede preparar alternativamente por polimerización en un medio dispersado, o solución o polimerización en masa.

Como se ha mencionado anteriormente, el polímero puede comprender residuos de más de un monómero que contiene éster. Por ejemplo, el polímero puede comprender residuos de acetato de vinilo y metacrilato de metilo o acetato de vinilo y maleato de dimetilo.

45 Las declaraciones a continuación en relación con el monómero que contiene éster se pueden aplicar a uno o más monómeros usados para preparar el polímero.

50 El monómero que contiene éster comprende opcionalmente un grupo C=C polimerizable unido a un grupo éster, opcionalmente mediante un conector. En general, se prefiere que no exista grupo conector entre el grupo C=C polimerizable y el grupo éster. El grupo éster puede, por ejemplo, comprender un éster de un ácido alquenoico. El grupo éster puede comprender, por ejemplo, un éster de un ácido acrílico, por ejemplo, ácido (met)acrílico. El grupo éster puede comprender, por ejemplo, un alcanato de alqueno.

55 El grupo éster se puede disponer con el resto -O- adyacente al grupo C=C (como en alcanatos de alqueno, tales como acetato de vinilo), o con el resto C=O adyacente al grupo C=C (como en acrilatos de alquilo, tales como acrilato de metilo y metacrilato de metilo).

60 El grupo C=C se puede sustituir opcionalmente en una, dos o tres posiciones. Por ejemplo, cada sustituyente presente se puede seleccionar opcionalmente de uno o más de halógeno, hidroxilo o un grupo alquilo C<sub>1</sub> a C<sub>6</sub> opcionalmente sustituido.

65 Si el polímero se hidroliza parcialmente de manera que al menos algunos de los grupos éster reaccionen para formar alcoholes, se prefiere que al menos el 5 %, opcionalmente al menos el 10 %, opcionalmente al menos el 20 %, opcionalmente al menos el 50 %, opcionalmente al menos el 70 %, opcionalmente al menos el 80 %, opcionalmente al menos el 90 % y opcionalmente sustancialmente todos los grupos hidroxilo así generados se unan directamente al polímero. Esto se puede lograr usando un monómero de alcanato de alqueno, con el resto -O-

directamente unido al grupo C=C.

El monómero que contiene éster comprende opcionalmente uno o más de acetato de vinilo, benzoato de vinilo, 4-terc-butilbenzoato de vinilo, cloroformiato de vinilo, cinamato de vinilo, decanoato de vinilo, neonanoato de vinilo, neodecanoato de vinilo, pivalato de vinilo, propionato de vinilo, estearato de vinilo, trifluoroacetato de vinilo, valerato de vinilo, acetato de metilvinilo, acetato de propenilo, acetato de metilpropenilo, acetato de etilpropenilo, acetato de butenilo, acetato de metilbutenilo, propanoato de vinilo, propanoato de propenilo, butirato de vinilo, hexanoato de vinilo, heptanoato de vinilo, octanoato de vinilo, 2-propilheptanoato de vinilo, nonanoato de vinilo, neonanoato de vinilo, trifluoroacetato de vinilo. Por ejemplo, uno o más de los monómeros anteriormente mencionados pueden ser un monómero principal que proporciona más del 50 % en moles del contenido de monómero que contiene éster. Adicionalmente o alternativamente, uno o más de los monómeros anteriormente mencionados pueden ser un monómero secundario que proporciona menos del 50 % en moles del contenido de monómero que contiene éster.

El monómero que contiene éster comprende opcionalmente uno o más de ésteres de ácido (met)acrílico. Esto puede ser el caso, por ejemplo, si el polímero es un polímero en emulsión. En general, los ésteres alquílicos de ácidos (met)acrílicos preferidos se pueden seleccionar de (met)acrilato de alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>, preferentemente (met)acrilatos de alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>. Ejemplos de tales monómeros de acrilato incluyen acrilato de n-butilo, acrilato de butilo secundario, acrilato de etilo, acrilato de hexilo, acrilato de terc-butilo, acrilato de 2-etil-hexilo, acrilato de isooctilo, acrilato de 4-metil-2-pentilo, acrilato de 2-metilbutilo, metacrilato de metilo, metacrilato de butilo, metacrilato de n-butilo, metacrilato de isobutilo, metacrilato de etilo, metacrilato de isopropilo, metacrilato de hexilo, metacrilato de 2-etilhexilo, metacrilato de ciclohexilo y metacrilato de cetilo. Otros ésteres de ácidos (met)acrílicos incluyen (met)acrilato de 4-acetoxifenilo, cloruro (met)acrilato de 4-(met)acrilato de 2-(4-benzoil-3-hidroxifenoxi)etilo, cloruro de [2-((met)acrilato de 2-(4-benzoil-3-hidroxifenoxi)etilo)]trimetilamonio, 2-propil(met)acrilato de bencilo, metacrilato de sec-butilo, (met)acrilato de terc-butilo, (met)acrilato de 2-[[butilamino]carbonil]oxi]etilo, 2-bromo(met)acrilato de terc-butilo, (met)acrilato de 4-terc-butilciclohexilo, (met)acrilato de 2-carboxietilo, (met)acrilato de 2-cloroetilo, etil éter (met)acrilato de di(etilenglicol), 2-etilhexil éter (met)acrilato de di(etilenglicol), (met)acrilato de 2-(dimetilamino)etilo, (met)acrilato de 3-(dimetilamino)propilo, penta-/hexa-(met)acrilato de dipentaeritrol, (met)acrilato de 2-etoxietilo, acrilato de metilo, cloruro de 2-etil(met)acrilato de 2-(bromometil)(met)acrilato de etilo, *cis*-(β-ciano)(met)acrilato de etilo, dicitropentenil éter (met)acrilato de etilenglicol, fenil éter (met)acrilato de etilenglicol, 2-etil(met)acrilato de etilo, 2-propil(met)acrilato de etilo, 2-(trimetilsililmetil)(met)acrilato de etilo, (met)acrilato de 4-hidroxibutilo, (met)acrilato de 2-hidroxietilo, (met)acrilato de 2-hidroxi-3-fenoxipropilo, (met)acrilato de hidroxipropilo, (met)acrilato de isobornilo, acrilato de iso-butilo, metacrilato de isooctilo, (met)acrilato de laurilo, 2-acetamido(met)acrilato de metilo, (met)acrilato de tetrahidrofurfurilo, (met)acrilato de 3-(trimetoxisilil)propilo, (met)acrilato de 3,5,5-trimetilhexilo, (met)acrilato de 10-undecenilo, ácido maleico, anhídrido maleico, maleato de dimetilo, maleato de dietilo, maleato de dipropilo, maleato de dibutilo, maleato de di-2-etilhexilo (y los semiésteres correspondientes de ácido maleico), ácido fumárico, fumarato de dimetilo, fumarato de dietilo, fumarato de dipropilo, fumarato de dibutilo, fumarato de di-2-etilhexilo (y los semiésteres correspondientes de ácido fumárico), α-bromo(met)acrilato de metilo, 2-(bromometil)(met)acrilato de metilo, (met)acrilato de pentabromobencilo, (met)acrilato de pentabromofenilo, (met)acrilato de pentafluorofenilo, acrilato de poli(etilenglicol), (met)acrilato de metil-2-(clorometil), 3-hidroxi-2-metilenbutirato de metilo, 2-(trifluorometil)(met)acrilato de metilo, (met)acrilato de octadecilo y metil éter (met)acrilato de poli(etilenglicol). Por ejemplo, uno o más de los monómeros anteriormente mencionados puede ser un monómero principal que proporciona más del 50 % en moles del contenido de monómero que contiene éster. Adicionalmente o alternativamente, uno o más de los monómeros anteriormente mencionados pueden ser un monómero secundario que proporciona menos del 50 % en moles del contenido de monómero que contiene éster.

Residuos de otros monómeros se pueden incluir como co-monómeros, que incluyen etileno, acrilato de 4-acetoxifenilo, 4-acrilato de 2-(4-benzoil-3-hidroxifenoxi)etilo, cloruro de [2-(acrilato de 2-(4-benzoil-3-hidroxifenoxi)etilo)]trimetilamonio, 2-propilacrilato de bencilo, acrilato de butilo, acrilato de terc-butilo, acrilato de 2-[[butilamino]carbonil]oxi]etilo, 2-bromoacrilato de terc-butilo, acrilato de 4-terc-butilciclohexilo, acrilato de 2-carboxietilo, acrilato de 2-cloroetilo, etil éter acrilato de di(etilenglicol), 2-etilhexil éter acrilato de di(etilenglicol), acrilato de 2-(dimetilamino)etilo, acrilato de 3-(dimetilamino)propilo, penta-/hexa-acrilato de dipentaeritrol, acrilato de 2-etoxietilo, acrilato de etilo, cloruro de 2-etilacrilato de 2-(bromometil)acrilato de etilo, *cis*-(β-ciano)acrilato de etilo, dicitropentenil éter acrilato de etilenglicol, fenil éter acrilato de etilenglicol, 2-etilacrilato de etilo, acrilato de 2-etilhexilo, 2-propilacrilato de etilo, 2-(trimetilsililmetil)acrilato de etilo, acrilato de hexilo, acrilato de 4-hidroxibutilo, acrilato de 2-hidroxietilo, acrilato de 2-hidroxi-3-fenoxipropilo, acrilato de hidroxipropilo, acrilato de metilo, acrilato de isobornilo, acrilato de isobutilo, acrilato de isooctilo, acrilato de laurilo, 2-acetamidoacrilato de metilo, acrilato de tetrahidrofurfurilo, acrilato de 3-(trimetoxisilil)propilo, acrilato de 3,5,5-trimetilhexilo, acrilato de 10-undecenilo, metacrilato de metilo, ácido maleico, anhídrido maleico, maleato de dimetilo, maleato de dietilo, maleato de dipropilo, maleato de dibutilo, maleato de di-2-etilhexilo (y los semiésteres correspondientes de ácido maleico), ácido fumárico, fumarato de dimetilo, fumarato de dietilo, fumarato de dipropilo, fumarato de dibutilo, fumarato de di-2-etilhexilo (y los semiésteres correspondientes de ácido fumárico), α-bromoacrilato de metilo, 2-(bromometil)acrilato de metilo, acrilato de pentabromobencilo, acrilato de pentabromofenilo, acrilato de pentafluorofenilo, acrilato de poli(etilenglicol), 2-(clorometil)acrilato de metilo, 3-hidroxi-2-metilenbutirato de metilo, 2-(trifluorometil)acrilato de metilo y acrilato de octadecilo, y metil éter (met)acrilato de poli(etilenglicol).

Para evitar dudas, se establece por este documento que el término "monómero" se aplica a oligómeros y polímeros

que comprenden un doble enlace carbono-carbono polimerizable. Dichos oligómeros comprenden menos de cinco unidades repetidas, mientras que los polímeros comprenden cinco o más unidades repetidas.

5 Como se ha mencionado anteriormente, el polímero comprende opcionalmente residuos de más de un monómero que comprende un grupo sulfonato, ácido sulfónico, éster sulfónico, sulfonamida o haluro de sulfonilo.

Las afirmaciones de más adelante en relación con el monómero que comprende un grupo sulfonato, ácido sulfónico, éster sulfónico, sulfonamida o haluro de sulfonilo se pueden aplicar a uno o más de dichos monómeros usados para preparar el polímero.

10 El monómero que comprende un grupo sulfonato, ácido sulfónico o éster sulfónico, sulfonamida o haluro de sulfonilo normalmente comprende un grupo C=C polimerizable unido a un grupo sulfonato (SO<sub>3</sub><sup>-</sup>) (opcionalmente proporcionado como una sal, tal como una sal de sodio), un grupo ácido sulfónico (-SO<sub>3</sub>H), un éster sulfónico (-SO<sub>3</sub>R, donde R es cualquier grupo adecuado y puede ser, por ejemplo, alquilo, arilo o alquenilo opcionalmente sustituido), una sulfonamida (primaria, secundaria o terciaria) o un haluro de sulfonilo (-SO<sub>3</sub>X, donde X es halógeno), opcionalmente mediante un conector. En general, se prefiere que exista un grupo conector, tal como un conector de alquileo (opcionalmente sustituido y opcionalmente ramificado), comprendiendo el conector de alquileo opcionalmente un grupo alquileo C1-C6, tal como un grupo conector de metileno entre el grupo C=C polimerizable y el grupo sulfonato, ácido sulfónico, éster sulfónico, sulfonamida o haluro de sulfonilo.

20 El grupo conector puede comprender una cadena de hasta 10 átomos, opcionalmente hasta 8 átomos y opcionalmente hasta 5 átomos. El grupo conector comprende opcionalmente uno o más grupos éter y/o amino secundario o terciario. El grupo conector se sustituye opcionalmente, opcionalmente con uno o más grupos alquilo, halógeno o hidroxilo.

25 Ejemplos de monómeros que comprenden grupos sulfonato, ácido sulfónico, éster sulfónico, sulfonamida o haluro de sulfonilo incluyen vinilsulfonato de sodio, (met)alilsulfonato de sodio, alilsulfonato de sodio, sal de sodio de ácido 2-metil-2-propeno-1-sulfónico y sal de sodio de ácido 2-acrilamido-2-metilpropanosulfónico, (met)acrilato de 3-sulfopropilo, α-metilestirenosulfonato de sodio, etilestirenosulfonato de sodio, 1-aliloxi-2-hidroxiopropilsulfonato de sodio. Asimismo, son adecuados alquil C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-sulfonamidas lineales o ramificadas de ácido acrílico o de ácido metacrílico. También son adecuados ácidos ω-alqueno-1-sulfónicos que tienen 2 a 10 átomos de C. Otros ejemplos incluyen ácido vinilsulfónico, ácido alilsulfónico, ácido metalilsulfónico, ácido 2-metacrilamido-2-metilpropanosulfónico, ácido 2-acrilamidoetanosulfónico, ácido 2-acriloiloxietanosulfónico, ácido 2-metacrililoiloxietanosulfónico, ácido 3-acriloiloxipropanosulfónico, ácido 2,2-etilhexilaminoetanosulfónico y ácido 2-metacrililoiloxipropanosulfónico, 4-vinilbencenosulfonato de sodio y sales y ésteres de los mismos.

35 El grupo C=C se puede sustituir opcionalmente en una, dos o tres posiciones. Por ejemplo, cada sustituyente presente se puede seleccionar opcionalmente de uno o más de halógeno, hidroxilo o un grupo alquilo C<sub>1</sub> a C<sub>6</sub> opcionalmente sustituido.

40 El copolímero puede comprender hasta el 10 % en moles, opcionalmente hasta el 7 % en moles, opcionalmente hasta el 5 % en moles, opcionalmente hasta el 3 % en moles, opcionalmente hasta el 2 % en moles, opcionalmente hasta el 1 % en moles, opcionalmente al menos el 0,1 % en moles, opcionalmente al menos el 1 % en moles, opcionalmente al menos el 1,5 % en moles, opcionalmente desde el 1 % en moles hasta el 10 % en moles, opcionalmente desde el 1 % en moles hasta el 7 % en moles, opcionalmente desde el 2 % en moles hasta el 7 % en moles, opcionalmente desde el 2 % en moles hasta el 5 % en moles, opcionalmente desde el 0,1 hasta el 2 % en moles y opcionalmente desde el 0,1 hasta el 1,5 % en moles de residuos de los uno o más monómeros que comprenden un grupo sulfonato, ácido sulfónico, éster sulfónico, sulfonamida o haluro de sulfonilo, basado en el contenido de residuo del uno o más monómeros que contienen éster.

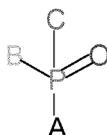
50 El copolímero comprende opcionalmente residuos de monómeros que no son residuos del al menos un monómero que contiene éster y residuos del al menos un monómero que comprende un sulfonato, ácido sulfónico, éster sulfónico, sulfonamida o haluro de sulfonilo. Por ejemplo, el copolímero comprende opcionalmente residuos de vinilo o monómeros aromáticos de vinilo, tales como etileno, estireno, alfa-metilestireno, p-metilestireno, t-butilestireno o viniltolueno. El copolímero también puede comprender residuos de uno o más de un disolvente, agente de transferencia de cadenas y un iniciador.

55 El copolímero comprende opcionalmente al menos el 90 % (opcionalmente al menos el 95 % y opcionalmente al menos el 98 %) en peso de residuos del al menos un monómero que contiene éster y residuos del al menos un monómero que comprende un grupo sulfonato, ácido sulfónico, éster sulfónico, sulfonamida o haluro de sulfonilo, estando opcionalmente algunos de los residuos de éster hidrolizados para proporcionar un grado de hidrólisis de hasta el 60 % en moles, siendo el resto del polímero proporcionado por otros residuos que no son residuos del al menos un monómero que contiene éster y residuos del al menos un monómero que comprende un sulfonato, ácido sulfónico, éster sulfónico, sulfonamida o haluro de sulfonilo tal como residuos de disolvente, agente de transferencia de cadenas e iniciador.

60

65

El polímero puede comprender uno o más residuos de uno o más monómeros de fórmula (1) a continuación, además de residuo(s) de dicho al menos un monómero que comprende un grupo sulfonato, ácido sulfónico, grupo éster sulfónico, sulfonamida o haluro de sulfonilo



5

Fórmula (1)

10 Donde al menos uno de A, B y C comprende al menos un (y opcionalmente solo un) doble enlace carbono-carbono polimerizable, y  
Donde al menos uno de A, B y C comprende -OH o una sal o éster del mismo.

Para evitar dudas, en la fórmula (1) P es fósforo y O es oxígeno.

15 Opcionalmente, dos de A, B y C comprenden -OH o una sal o éster del mismo, en cuyo caso dichos dos de A, B y C pueden ser iguales o diferentes.

20 Opcionalmente, dos de A, B y C pueden comprender al menos un (y opcionalmente solo un) doble enlace carbono-carbono polimerizable, en cuyo caso dichos dos de A, B y C pueden ser iguales o diferentes.

Dicho éster del grupo -OH puede comprender, por ejemplo, un éster alquílico.

25 El (Los) grupo(s) que comprenden al menos un (y opcionalmente solo un) doble enlace carbono-carbono polimerizable pueden comprender un grupo de ácido acrílico (o éster o sal del mismo), un grupo acrilamida (o derivado del mismo) o pueden comprender, por ejemplo, un grupo vinilo o alilo.

30 El (Los) monómero(s) que comprende(n) al menos un grupo de ácido fosfónico (o sal o éster del mismo) se pueden seleccionar opcionalmente del grupo que consiste en ácido vinilfosfónico (y éster metílico), ácido 2-propeno fosfónico (y éster dietílico), éster de (met)acrilato de 2-hidroxi etilo de ácido fosfórico, fosfato de 2-(metacrililoxi)etilo, acrilato de  $\alpha$ -(dialquilfosfonato), acrilato de  $\beta$ -(dialquilfosfonato), (met)acrilato de dialquilfosfonato, (met)acrilamida de N-(dialquilfosfonato), (metacrililoxi)metilfosfonato de dimetilo, fosfonatos de dialquilvinilo (tales como fosfonato de dimetilvinilo, fosfonato de dietilvinilo, fosfonato de diisopropilvinilo), ácido alilfosfónico y sal de monoamonio de ácido alilfosfónico, dimetil-1-aliloximetilfosfonato, fosfonatos de vinil éter (tales como fosfonato de 2-viniloxietilo), 2-butenilfosfonato de dietilo, bis(2-metacriloxietil)fosfato, ésteres de fosfato de monometacrilato de polietilenglicol, ésteres de fosfato de mono(met)acrilato de polipropilenglicol, fosfonato de para-vinilbencilo, fosfonato de dietilbencilo y sales y ésteres de los mismos.

40 En una realización, el copolímero no se hidroliza a ningún grado significativo. En este caso, el grado de hidrólisis es opcionalmente no superior al 10 % en moles, opcionalmente no superior al 5 % en moles y opcionalmente sustancialmente cero. El solicitante ha descubierto que sorprendentemente el copolímero no hidrolizado puede rendir bien como un agente estabilizante secundario en la polimerización en suspensión de compuestos de vinilo. Esto es particularmente el caso cuando el polímero se proporciona como una emulsión.

45 El polímero es opcionalmente esencialmente un polímero lineal.

Alternativamente, el polímero puede ser un polímero ramificado. Por tanto, el copolímero puede comprender residuos de uno o más monómeros poliinsaturados, comprendiendo cada uno una pluralidad de grupos insaturados polimerizables, tales como grupos C=C. Dichos monómeros pueden conducir a la incorporación de ramificación en el polímero.

50 Al menos un monómero poliinsaturado (opcionalmente cada uno) puede comprender cualquier monómero que se pueda polimerizar por un mecanismo de radicales libres. El término "monómero" también incluye oligómeros adecuadamente reactivos (que normalmente comprenden menos de 5 unidades repetidas), o polímeros (que normalmente comprenden 5 o más unidades repetidas).

55 Uno o más (y opcionalmente cada uno) de los dobles enlaces carbono-carbono (si están presentes) de al menos un monómero poliinsaturado (y opcionalmente cada uno) puede ser un doble enlace carbono-carbono etilénico.

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

- Al menos un monómero poliinsaturado puede comprender un monómero bi-insaturado, es decir, comprende dos, y no más de dos, dobles enlaces polimerizables (opcionalmente C-C). Ejemplos de monómeros bi-insaturados adecuados incluyen compuestos de di(met)acrilato o 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 poliinsaturado puede ser un monómero tri-insaturado, es decir, comprende tres, y no más de tres, dobles enlaces (opcionalmente C-C) polimerizables.
- Los monómeros tri-insaturados incluyen: tri(met)acrilato de tripropilenglicol, tri(met)acrilato de trimetilolpropano, tri(met)acrilato de pentaeritritol, 1,3,5-trialil-1,3,5-triazina-2,4,6(1H,3H,5H)-triona ("TTT") o maleato de dialilo.
- Al menos un monómero poliinsaturado puede comprender un monómero tetra-insaturado que comprende cuatro (y solo cuatro) dobles enlaces (opcionalmente C-C) polimerizables. Ejemplos de monómeros tetra-insaturados son tetra(met)acrilato de pentaeritritol.
- Al menos un monómero poliinsaturado puede comprender un monómero penta-insaturado que comprende cinco (y solo cinco) dobles enlaces (opcionalmente C-C) polimerizables. Ejemplos de monómeros penta-insaturados incluyen: penta(met)acrilato de glucosa.
- El polímero puede comprender opcionalmente residuos de uno o más agentes de transferencia de cadenas. Tales agentes de transferencia de cadenas se pueden usar para controlar el peso del polímero. El uno o más agentes de transferencia de cadenas pueden comprender un tiol, un alcohol o un resto que contiene carbonilo. El tiol puede comprender, por ejemplo, N-dodecilmercaptano, terc-dodecilmercaptano, terc-nonilmercaptano, tetraquis(2-mercaptoacetato) de pentaeritritol o tetraquis(3-mercaptopropionato) de pentaeritritol. El agente de transferencia de cadenas puede comprender un alcohol, tal como metanol, etanol, alcohol iso-propílico, butanol o el agente de transferencia de cadenas puede comprender un compuesto que contiene carbonilo, tal como un acetaldehído, propionaldehído, butilaldehído, pentanaldehído, hexilaldehído, bencilaldehído, acetona, metiletilcetona. Otros agentes de transferencia de cadenas adecuados se pueden encontrar, por ejemplo, en Kinetics and Mechanisms of Polymerization, Volumen 1, parte 1, Capítulo 1-12 y Capítulo 4-2 Parte C, 1967, Marcel Dekker Inc.
- La cantidad de agente de transferencia de cadenas usada en el proceso para producir el polímero dependerá mucho de la eficiencia del agente de transferencia de cadenas. Los agentes de transferencia de cadenas eficientes (tales como los tioles) se pueden proporcionar normalmente en cantidades mucho más pequeñas que los agentes de transferencia de cadenas menos eficientes (tales como alcohol isopropílico).
- El polímero puede comprender opcionalmente residuos de uno o más iniciadores de la polimerización. Dichos iniciadores son capaces de generar radicales libres. El iniciador puede, por ejemplo, comprender un iniciador azoico, tal como azobis(isobutironitrilo) (AIBN), azobis(2-metilbutironitrilo), azobis(2,4-dimetilvaleronitrilo), azobis(4-cianoácido valérico) o un agente de oxidación, tal como un persulfato (tal como persulfato de potasio, persulfato de sodio o persulfato de amonio), peróxido de hidrógeno, hidrogenoperóxido de terc-butilo, o un peroxiéster soluble en aceite tal como peróxido de dilaurilo, o peroxineodecanoato de terc-butilo, peróxido de dibenzoilo, peróxido de dicumilo, peroxi-2-etilhexanoato de terc-butilo, peroxidietilacetato de terc-butilo y peroxibenzoato de terc-butilo, un peroxidicarbonato tal como peroxidicarbonato de di(n-propilo), peroxidicarbonato de di(2-etilhexilo) o peroxicarbonato de di(4-terc-butilciclohexilo), o una pareja de oxidorreducción tal como un peróxido en combinación con un agente reductor, tal como peróxido de hidrógeno y sulfoxilato de formaldehído sódico o ditionito de sodio o metabisulfito de sodio o ácido ascórbico, ejemplos adicionales de iniciadores de oxidorreducción se pueden encontrar en el documento US2007/0184732, en particular en el párrafo [0043] o una combinación de iniciadores. Ejemplos de sistemas fotoiniciadores se pueden encontrar en el documento US8603730, en particular en el texto que une las columnas 6 y 7. Opcionalmente, el iniciador puede comprender un sistema que es capaz de generar una polimerización por radicales controlada, tal como RAFT, ATRP o NMP.
- El peso molecular medio numérico,  $M_n$ , es opcionalmente no superior a 300.000, opcionalmente no superior a 150.000, opcionalmente no superior a 50.000, opcionalmente no superior a 10.000 y opcionalmente no superior a 5.000. El peso molecular medio numérico puede ser al menos 1.000 y opcionalmente al menos 2.000. El peso molecular medio numérico es opcionalmente desde 1.200 hasta 200.000, opcionalmente desde 1.400 hasta 150.000 y opcionalmente desde 1.500 hasta 120.000 g/mol.
- El peso molecular medio numérico,  $M_w$ , es opcionalmente no superior a 2.000.000, opcionalmente no superior a 500.000, opcionalmente no superior a 100.000, opcionalmente no superior a 50.000 y opcionalmente no superior a 25.000. El peso molecular medio numérico puede ser al menos 5000, opcionalmente al menos 10.000 y opcionalmente al menos 15.000. El peso molecular medio numérico es opcionalmente desde 5.000 hasta 50.000, opcionalmente desde 5.000 hasta 40.000, opcionalmente desde 8.000 hasta 40.000 y opcionalmente desde 10.000

hasta 30.000 g/mol.

Los pesos moleculares,  $M_w$  y  $M_n$ , mencionados anteriormente, se midieron por cromatografía de exclusión por tamaño (SEC) (también conocida como cromatografía de exclusión molecular, GPC) en solución de THF. La muestra se inyectó en un sistema de PL-GPC-50® mediante inyector automático, usando THF establecido como una fase móvil y tres columnas PL gel® en serie, teniendo cada columna dimensiones de 300 mm x 7,5 mm x 10 µm. El sistema se calibró con patrones de poliestireno, PS High Easivals suministrados por Agilent Technologies, en el intervalo de peso molecular  $M_p$  de 6.035.000 - 580 g/mol. Se prepararon muestras para análisis de GPC por secado de la solución o emulsión en una caja desecante a 20 °C, luego se disolvieron 0,1 g de polímero secado en 20 ml de tetrahidrofurano (THF).

Se hicieron mediciones de la viscosidad en solución en muestras del polímero secado obtenido por polimerización en solución o en emulsión para determinar el valor de K. En este caso, las mediciones de los valores de K se realizaron usando una solución al 2 % (p/v) del polímero en un disolvente adecuado (normalmente metanol o acetato de etilo) en un viscosímetro de tubo en U "C" equilibrado a  $20 \pm 0,2$  °C en un baño de agua. Se usó el tiempo para que la solución equilibrada circulara entre dos marcas en el capilar para calcular la viscosidad relativa en solución  $\eta_r$ .

$$\eta_r = \frac{\text{tiempo de flujo registrado de la solución al 2 \% (p/v)}}{\text{tiempo de flujo registrado de disolvente}}$$

Entonces el valor de K derivó de la siguiente fórmula:

$$\log \eta_r = \left[ k + \frac{75 \times k^2}{1 + 1,5 \times k \times c} \right] \times c$$

En la que c = concentración del polímero en g/100 ml de solución. La muestra secada de polímero se preparó secando la muestra de solución o emulsión (opcionalmente solubilizada usando metanol) bajo un flujo de aire a 20 °C.

El valor de K (v-K) del polímero es opcionalmente desde 20 hasta 90, opcionalmente desde 25 hasta 85, opcionalmente desde 30 hasta 80, opcionalmente desde 30 hasta 40 y opcionalmente desde 70 hasta 80.

El polímero puede comprender uno o más inhibidores de la coagulación. El uno o más inhibidores de la coagulación pueden comprender uno o más de uno o más tensioactivos y uno o más polímeros solubles en agua, frecuentemente conocidos para aquellos expertos en la materia como "coloides". Los inhibidores de la coagulación inhiben la coalescencia de las partículas de polímero, y estabilizan la emulsión. Opcionalmente, el tensioactivo puede ser aniónico, no iónico o catiónico.

El tensioactivo se pueden usar opcionalmente en cantidades de desde el 0 hasta el 20 % en peso, preferentemente desde el 0 hasta el 10 % en peso, más preferentemente desde el 0 hasta el 5 % en peso, partes en peso, basado en el peso total de los monómeros (es decir, el (los) monómero(s) que contiene(n) éster y comprendiendo el (los) monómero(s) un grupo sulfonato, ácido sulfónico, éster sulfónico, sulfonamida o haluro de sulfonilo). La cantidad de tensioactivo comprende opcionalmente desde el 0,1 % en peso, opcionalmente desde el 0,5 % en peso y opcionalmente desde el 1 % en peso, basado en los pesos totales de los monómeros como se han definido anteriormente. La cantidad de tensioactivo comprende opcionalmente hasta el 2 % en peso, opcionalmente hasta el 3 % en peso, opcionalmente hasta el 5 % en peso, opcionalmente hasta el 10 % en peso, basado en el peso total del monómero. El polímero se puede sintetizar sin tensioactivos.

También se puede usar uno o más coloides en lugar de, o además de, uno o más tensioactivos. Los coloides adecuados incluyen compuestos de polihidroxi, tales como poli(alcohol vinílico) parcialmente acetilado, caseína, hidroxietilalmidón, carboximetilcelulosa, hidroxietilcelulosa, hidroxipropilcelulosa, polietilenglicol y goma arábiga. Los uno o más coloides pueden comprender poli(alcoholes vinílicos). En general, estos coloides protectores se usan en contenidos de desde el 0 hasta el 10 % en peso, opcionalmente desde el 0 hasta el 5 % en peso, basado en el peso total de los monómeros, como se ha definido anteriormente. La cantidad de coloide comprende opcionalmente desde el 0,1 % en peso, opcionalmente desde el 0,5 % en peso y opcionalmente desde el 1 % en peso, basado en los pesos totales de los monómeros como se ha definido anteriormente. La cantidad de tensioactivo comprende opcionalmente desde el 2 % en peso, opcionalmente hasta el 3 % en peso, opcionalmente hasta el 5 % en peso, opcionalmente desde el 10 % en peso, y opcionalmente hasta el 20 % en peso basado en el peso total del monómero. El polímero se puede sintetizar sin coloides.

Se ha encontrado que el polímero mencionado anteriormente se puede usar satisfactoriamente como un agente de suspensión secundario en una reacción de polimerización en suspensión, aunque no se hidrolice. Omitiendo la etapa de hidrólisis, se requiere menos acetato de vinilo por tonelada de producto final producido. Es decir, es un proceso mucho más eficiente en átomos que el proceso convencional para producir un agente de suspensión

secundario de poli(acetato de vinilo) parcialmente hidrolizado mediante un proceso de hidrólisis.

El polímero puede existir en forma de una emulsión. El tamaño de partículas del polímero es opcionalmente 40 nm a 1000nm, opcionalmente 100 nm a 800 nm y opcionalmente 200 nm a 600 nm.

Se puede medir el tamaño de partículas usando cualquier técnica adecuada, pero normalmente se mide usando los diámetros promedio de intensidad de las partículas de emulsión, que se midieron por dispersión dinámica de la luz (DLS) a una temperatura de 25 °C usando un Zetasizer Nano-S® de Malvern Instruments Ltd usando el software Zetasizer 6.2®. El instrumento se calibró con un látex de poliestireno estándar en agua que presentaba un tamaño de partículas de 220 ± 6 nm, suministrado por Malvern Instruments Ltd. Antes de las mediciones, las muestras se diluyeron con agua desionizada.

La emulsión, cuando se preparó inicialmente, opcionalmente tenía un contenido total de sólidos de al menos el 5 %, opcionalmente al menos el 15 %, opcionalmente al menos el 35 %, opcionalmente no más del 70 %, opcionalmente no más del 65 % y opcionalmente no más del 60 %. La emulsión se diluye opcionalmente antes de añadirse a los reactivos de polimerización en suspensión.

Opcionalmente, la emulsión cuando se prepara se puede concentrar por la eliminación de componentes volátiles. Opcionalmente, la emulsión se puede liberar del agua por cualquiera de los conocidos procesos conocidos en el estado de la técnica tal como secado por pulverización o coagulación usando sales y filtración posterior. Opcionalmente, el polímero secado se puede proporcionar con un agente fluido tal como carbonato cálcico o sílice para prevenir el "bloqueo" del polvo seco.

Opcionalmente, la emulsión se puede añadir directamente al reactor de polimerización en la forma en la que se preparó inicialmente, o se puede diluir con agua de proceso antes de la adición o se puede diluir por cualquiera de las corrientes acuosas de reactivo al reactor, por ejemplo por la solución de agente de suspensión primario. Opcionalmente, la emulsión secada se puede añadir directamente al reactor como un material sólido, opcionalmente el polvo secado de emulsión se puede añadir a una de las corrientes de proceso, por ejemplo, la solución de agente de suspensión primario o se puede reconstituir como una emulsión y añadir al reactor, opcionalmente por incorporación en la solución de agente de suspensión primario.

El pH de la emulsión, cuando se prepara inicialmente, puede ser opcionalmente no superior a 9, opcionalmente no superior a 7,5, opcionalmente no superior a 6,5, opcionalmente de 4 a 6 y opcionalmente de 1 a 2. El pH de la emulsión diluida (como se añade a los reactivos de polimerización en suspensión) dependerá, por consiguiente, de la dilución de la emulsión. La emulsión comprende opcionalmente uno o más tampones. El tampón mantiene el pH en un intervalo deseado (por ejemplo, de 4 a 6), que puede inhibir la reducción del pH a niveles a los que tiene lugar la hidrólisis no deseada del polímero.

La viscosidad de la emulsión es inferior a 50 Ps, opcionalmente no superior a 30 Ps, normalmente inferior a 5 Ps, normalmente inferior a 1 Ps. La viscosidad se mide usando un viscosímetro Brookfield DV-1™, husillo 1 a 20 °C y 20 rpm.

Se conoce bien por los expertos en la materia una reacción de polimerización en suspensión, y es como se define por IUPAC. La polimerización en suspensión es la polimerización en la que el polímero se forma en gotitas de monómero o monómero-disolvente en una fase continua que es un no disolvente para tanto el monómero como el polímero formado. Además, las gotitas tienen diámetros medio que superan 1 micrómetro, normalmente que superan 5 micrómetros y opcionalmente que superan 10 micrómetros. Esta definición se encuentra en Pure Appl Chem, vol. 83, Nº 12, pp 2229-2259, Sept. 2011, "Terminology of polymers and polymerisation in dispersed phases (IUPAC Recommendations 2011)". Asimismo, los expertos en la materia entenderán el término "agente de suspensión secundario". Para evitar dudas, los agentes de suspensión secundarios se describen en Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 5ª Edición, vol. A21, páginas 717-742, 1992, VCH Publishers Inc, en particular, las páginas 721-723. Para evitar dudas, la referencia anteriormente mencionada se refiere a "coloides protectores secundarios", en lugar de "agente de suspensión secundario". La enseñanza de la referencia anteriormente mencionada en relación con "coloides protectores secundarios" se incorpora en el presente documento como referencia. Los agentes de suspensión secundarios también se conocen como estabilizadores secundarios.

Según un segundo aspecto de la presente invención, se proporciona una composición de agente de suspensión secundario para la polimerización en suspensión de un compuesto de vinilo, comprendiendo la composición una solución o una emulsión de un copolímero que comprende (i) residuos de al menos un monómero que contiene éster, comprendiendo el (los) monómero(s) que contiene(n) éster un doble enlace carbono-carbono polimerizable por monómero y un grupo éster, y (ii) uno o más residuos de al menos un monómero que comprende un grupo sulfonato, ácido sulfónico, éster sulfónico, sulfonamida o haluro de sulfonilo, comprendiendo el (los) monómero(s) un grupo sulfonato, ácido sulfónico, éster sulfónico, sulfonamida o haluro de sulfonilo que comprende un doble enlace carbono-carbono polimerizable por monómero y un grupo sulfonato, ácido sulfónico, éster sulfónico, sulfonamida o cloruro de sulfonilo, estando el polímero opcionalmente parcialmente hidrolizado de forma que una proporción de dichos grupos éster formen grupos alcohol, siendo el grado de hidrólisis no superior al 5 % en moles.

El polímero usado en la composición de agente de suspensión secundario del segundo aspecto de la presente invención puede comprender las características descritas anteriormente en relación al uso del polímero del primer aspecto de la presente invención. Asimismo, la emulsión usada puede comprender las características descritas anteriormente en relación al primer aspecto de la presente invención. Por ejemplo, el polímero se puede preparar por polimerización en emulsión. Si el polímero se prepara por polimerización en emulsión, entonces el polímero puede comprender una semilla.

Según un tercer 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 gotitas de uno o más monómeros que se van a polimerizar;  
 Uno o más agentes de suspensión primarios; y al menos un agente de suspensión secundario que comprende un copolímero (opcionalmente una emulsión de un copolímero) de (i) residuos de al menos un monómero que contiene éster, comprendiendo el (los) monómero(s) que contiene(n) éster un doble enlace carbono-carbono polimerizable por monómero y un grupo éster, y (ii) uno o más residuos de al menos un monómero que comprende un grupo sulfonato, ácido sulfónico, éster sulfónico, sulfonamida o haluro de sulfonilo, comprendiendo el (los) monómero(s) un grupo sulfonato, ácido sulfónico, éster sulfónico, sulfonamida o haluro de sulfonilo que comprende un doble enlace carbono-carbono polimerizable por monómero y un grupo sulfonato, ácido sulfónico, éster sulfónico, sulfonamida o haluro de sulfonilo, estando el polímero opcionalmente parcialmente hidrolizado de forma que una proporción de dichos grupos éster formen grupos alcohol, siendo el grado de hidrólisis no superior al 5 % en moles.

El copolímero puede tener las características descritas anteriormente en relación al uso de un polímero según el primer aspecto de la presente invención. Por ejemplo, el polímero se puede preparar por polimerización en emulsión.

El uno o más monómeros que se van a polimerizar pueden comprender un monómero que comprende un grupo vinilo (C=C) polimerizable y opcionalmente uno o más co-monómeros. Por ejemplo, el monómero puede comprender uno o más de un haluro de vinilo (tal como cloruro de vinilo o cloruro de vinilideno), un alcanato de alqueno (tal como acetato de vinilo), un acrilato de alquilo (tal como acrilato de etilo, acrilato de butilo o acrilato de 2-etilhexilo), un metacrilato de alquilo (tal como metacrilato de metilo) o acrilonitrilo. El co-monómero, si está presente, se proporciona normalmente en una cantidad más pequeña que el monómero "principal". Los copolímeros pueden tener una distribución estadística o en bloques de unidades de monómero a lo largo de la cadena del polímero. Preferentemente, el poli(cloruro de vinilo) se selecciona de un homopolímero de poli(cloruro de vinilo) y copolímeros con acetato de vinilo, acrilonitrilo y/o un (met)acrilato de alquilo tal como copolímero de cloruro de vinilo/acetato de vinilo. Por ejemplo, en la producción de PVC, se proporciona cloruro de vinilo en mayores cantidades que los copolímeros que pueden comprender, por ejemplo, acetato de vinilo y alcohol vinílico.

El agente de suspensión primario puede comprender opcionalmente uno o más poli(acetatos de vinilo), que tienen normalmente un grado de hidrólisis de aproximadamente el 70-90 % en moles (siendo el agente de suspensión, por tanto, un poli(acetato de vinilo)-co-poli(alcohol vinílico)), y también se conocen como poli(acetato de vinilo) parcialmente hidrolizado o poli(alcoholes vinílicos). El agente de suspensión primario puede comprender más de un componente. Opcionalmente, el agente de suspensión primario puede comprender un polímero celulósico, tal como, por ejemplo, hidroxipropilmetilcelulosa o hidroxietilcelulosa. Ejemplos específicos de agentes de suspensión primarios se enumeran en Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 5ª Edición, 1992, página 722, Tabla 3, cuya enseñanza se incorpora en el presente documento como referencia. El agente de suspensión primario puede comprender uno o más polímeros basados en celulosa. El agente de suspensión primario puede comprender uno o más poli(alcoholes vinílicos) y uno o más polímeros basados en celulosa. La cantidad del uno o más poli(alcoholes vinílicos) normalmente es mayor que la cantidad del uno o más polímeros basados en celulosa.

El monómero que se va a polimerizar puede ser polimerizable usando polimerización por radicales libres y, por tanto, la composición de reacción puede ser adecuada para la polimerización por radicales libres. El proceso de polimerización puede ser un proceso de polimerización por adición. El proceso de polimerización puede ser un proceso por radicales vivo controlado.

La composición comprende opcionalmente uno o más iniciadores y uno o más agentes de suspensión secundarios adicionales. La fase continua normalmente es acuosa.

La composición comprende opcionalmente 100 partes en peso del uno o más monómeros que se van a polimerizar, 85 a 130 partes en peso (por ejemplo, 90 a 130 partes en peso) de fase continua (por ejemplo, agua), 0,04 a 0,22 partes en peso (por ejemplo, 0,05 a 0,15 partes en peso) de agente de suspensión primario, 0,001 a 0,20 partes en peso de dicho agente de suspensión secundario que comprende dicho polímero, y 0,03 a 0,15 partes en peso (por ejemplo, 0,03 a 0,12 partes en peso, o 0,03 a 0,10 partes en peso) de iniciador.

Con el fin de mejorar la morfología de los granos de poli(cloruro de vinilo) obtenidos, se pueden añadir aditivos adicionales, tales como uno o más de:

uno o más agentes de suspensión secundarios adicionales, uno o más agentes de suspensión terciarios, uno o más tampones, oxígeno, uno o más agentes de transferencia de cadenas o de extensión de cadenas, y uno o más

terminadores de cadenas, uno o más antioxidantes, y uno o más supresores de la acumulación. La función principal de los coloides protectores primarios es controlar el tamaño de grano, pero también afectan la porosidad y otras propiedades morfológicas. Además, se pueden añadir cantidades adicionales del agente de suspensión primario u otro poli(alcohol vinílico) durante la polimerización para potenciar la densidad aparente, opcionalmente para controlar la espuma y prevenir la mala historia térmica en la resina.

Se puede usar un intervalo de iniciadores de radicales libres solubles en el (los) monómero(s), que incluyen peróxidos de diacetilo, peroxidicarbonatos y peroxiésteres de alquilo, así como iniciadores azoicos y peróxido de benzoílo. También se pueden usar mezclas de diferentes iniciadores. Ejemplos específicos de iniciadores se enumeran en Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 5ª Edición, 1992, página 723, Tabla 4, cuya enseñanza se incorpora en el presente documento como referencia.

La composición comprende opcionalmente un mayor peso de agente de suspensión primario que de agente de suspensión secundario. La composición comprende opcionalmente un mayor peso de agente de suspensión secundario que de agente de suspensión primario.

El peso del agente de suspensión primario usado en la composición es opcionalmente al menos 0,5 veces, opcionalmente al menos 1,0 veces, opcionalmente al menos 1,2 veces, opcionalmente al menos 1,5 veces, opcionalmente al menos 1,8 veces y opcionalmente al menos 2,0 veces, opcionalmente al menos 5,0 veces, opcionalmente al menos 10 veces, opcionalmente al menos 20 veces, opcionalmente al menos 30 veces, opcionalmente al menos 50 veces y opcionalmente al menos 90 veces el peso del segundo agente de suspensión usado.

La composición comprende opcionalmente 20 a 2000 ppm de dicho agente de suspensión secundario con respecto al peso de dichos uno o más monómeros que se van a polimerizar, opcionalmente desde 50 hasta 1000 ppm, opcionalmente desde 100 hasta 800 ppm, opcionalmente desde 100 hasta 600 ppm y opcionalmente desde 200 hasta 500 ppm. Las cantidades en ppm calculadas se basan en el contenido de sólidos del polímero.

La composición comprende opcionalmente uno o más iniciadores. Se puede usar un intervalo de iniciadores de radicales libres solubles en el (los) monómero(s) en la polimerización en suspensión y en masa, que incluye peróxidos de diacetilo, peroxidicarbonatos y peroxiésteres de alquilo, así como iniciadores azoicos y peróxido de benzoílo. También se puede usar mezclas de diferentes iniciadores. Ejemplos específicos de iniciadores se enumeran en Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 5ª Edición, 1992, página 723, Tabla 4, cuya enseñanza se incorpora como referencia.

Como se ha mencionado anteriormente, el uno o más monómeros que se van a polimerizar comprenden opcionalmente cloruro de vinilo y opcionalmente un copolímero. Dentro de la presente solicitud, el término "poli(cloruro de vinilo)" incluye homopolímeros de cloruro de vinilo, así como copolímeros de cloruro de vinilo con hasta el 60 % en peso, normalmente hasta el 30 % en peso, preferentemente hasta el 20 % en peso, más preferentemente hasta el 17 % en peso (basado en peso total de monómeros) de uno o más comonómeros. Normalmente, el comonómero se selecciona de cloruro de vinilideno, acetato de vinilo, (met)acrilato de metilo, (met)acrilato de etilo, (met)acrilato de propilo, (met)acrilato de butilo, (met)acrilato de t-butilo, (met)acrilato de 2-etilhexilo, acrilato de hidroxialquilo, ácido (met)acrílico, (met)acrilonitrilo, vinil isobutil éter, fluoruro de vinilo, fluoruro de vinilideno, anhídrido maleico y ésteres de los mismos, etileno, propileno, estireno y butadieno y mezclas de los mismos. Los copolímeros pueden tener una distribución estadística o de bloques de unidades de monómero a lo largo de la cadena de polímero. Preferentemente, el poli(cloruro de vinilo) se selecciona de un homopolímero de poli(cloruro de vinilo) y copolímeros con acetato de vinilo, acrilonitrilo y/o un (met)acrilato de alquilo, tal como copolímero de cloruro de vinilo/acetato de vinilo, normalmente que comprende del 83 al 93 % en peso de unidades de cloruro de vinilo polimerizadas y 17 al 7 % en peso de unidades de acetato de vinilo polimerizadas; copolímero de cloruro de vinilo/acrilonitrilo, normalmente que comprende del 40 al 75 % en peso de unidades de cloruro de vinilo polimerizadas y 25 al 60 % en peso de unidades de acrilonitrilo polimerizadas; y copolímero de cloruro de vinilo/(met)acrilato de alquilo, normalmente que comprenden del 98 al 75 % en peso de unidades de cloruro de vinilo polimerizadas y 2 al 25 % en peso de unidades de (met)acrilato de alquilo polimerizadas. Más preferentemente, el poli(cloruro de vinilo) es homopolímero de poli(cloruro de vinilo).

Según un cuarto aspecto de la presente invención, se proporciona un método de preparación de un polímero usando polimerización en suspensión, comprendiendo el método:

Polimerizar uno o más monómeros en presencia de un agente de suspensión secundario que comprende un copolímero (y opcionalmente una emulsión de un copolímero) que comprende (i) residuos de al menos un monómero que contiene éster, comprendiendo el (los) monómero(s) que contiene(n) éster un doble enlace carbono-carbono polimerizable por monómero y un grupo éster, y (ii) uno o más residuos de al menos un monómero que comprende un grupo sulfonato, ácido sulfónico, éster sulfónico, sulfonamida o haluro de sulfonilo, comprendiendo el (los) monómero(s) un grupo sulfonato, ácido sulfónico, éster sulfónico, sulfonamida o haluro de sulfonilo que comprende un doble enlace carbono-carbono polimerizable por monómero y un grupo sulfonato, ácido sulfónico, éster sulfónico, sulfonamida o haluro de sulfonilo, estando el polímero opcionalmente parcialmente hidrolizado de forma que una proporción de dichos grupos éster formen grupos alcohol, siendo el grado de hidrólisis del polímero

desde el 0 hasta el 60 % en moles.

El método puede comprender polimerizar uno o más monómeros en presencia de uno o más agentes de suspensión primarios.

5 El método puede comprender polimerizar uno o más monómeros en presencia de uno o más iniciadores.

El método puede comprender polimerizar uno o más monómeros en presencia de uno o más de:  
uno o más agentes de suspensión secundarios adicionales, uno o más agentes de suspensión terciarios, uno o más  
10 tampones, oxígeno, uno o más agentes de transferencia de cadenas o de extensión de cadenas, y uno o más  
terminadores de cadenas, uno o más antioxidantes, y uno o más supresores de la acumulación.

15 Dicho(s) agente(s) de suspensión secundario(s) pueden tener las propiedades y características descritas anteriormente en relación al uso del primer aspecto de la presente invención, y las composiciones del segundo y tercer aspectos de la presente invención.

El método comprende opcionalmente proporcionar una carga inicial a un reactor que comprende un líquido que forma la fase continua (normalmente agua), opcionalmente dicho agente de suspensión secundario y opcionalmente  
20 uno o más agentes de suspensión primarios. El uno o más monómeros que se van a polimerizar se añaden entonces a la carga inicial.

Opcionalmente, al menos algo del agente de suspensión primario y opcionalmente al menos algo del agente de suspensión secundario se pueden añadir simultáneamente con el uno o más monómeros que se van a polimerizar, opcionalmente en un reactor precalentado que contiene algo o todo del líquido que forma la fase continua.  
25 Opcionalmente, uno o más iniciadores se cargan entonces al reactor. Normalmente, la pared dentro del reactor se puede haber recubierto con un supresor de la acumulación para prevenir la adhesión del poli(cloruro de vinilo) a las paredes, agitador, jaula de enfriamiento (si está presente) y deflectores (si están presente). Opcionalmente, al menos algo del iniciador se puede añadir junto con el agua y uno o más agentes de suspensión primarios o tras la introducción del uno o más monómeros que se van a polimerizar. Después de o durante la carga del contenido del reactor, se calienta normalmente a una temperatura de 40 a 75 °C que puede causar que se descomponga algo del iniciador.  
30

En ciertos casos, la reacción es una reacción fuertemente exotérmica, en cuyo caso la temperatura se puede controlar añadiendo más líquido de fase continua (opcionalmente con más agentes de suspensión primarios y/o secundarios), o retirando calor, por ejemplo usando una camisa, una bobina interna o un condensador. La agitación normalmente continúa durante toda la reacción. A una conversión de normalmente del 80 al 95 % tal como del 80 al 90 %, se termina la reacción, normalmente a una presión predeterminada, normalmente añadiendo un terminador de cadenas y/o ventilando el monómero sin reaccionar.  
35

40 El método del cuarto aspecto de la presente invención puede comprender formar una composición de reacción según el tercer aspecto de la presente invención.

Según un quinto aspecto de la presente invención, se proporciona un polímero (opcionalmente preparado por polimerización en emulsión) como se define en relación al uso como un agente de suspensión secundario en el primer aspecto de la presente invención. El polímero puede tener las características que se han descrito anteriormente en relación al uso del primer aspecto de la presente invención.  
45

Se apreciará, por supuesto, que las características descritas en relación a un aspecto de la presente invención se pueden incorporar en otros aspectos de la presente invención. Por ejemplo, el método del cuarto aspecto de la presente invención puede incorporar cualquiera de las características descritas con referencia al uso del primer aspecto de la presente invención y viceversa.  
50

La invención se describirá ahora a modo de ejemplo solo, como referencia a la Figura 1, en primer lugar (en la Parte 1) con referencia a polímeros preparados por polimerización en solución y en segundo lugar (en la Parte 2) con referencia a polímeros preparados por polimerización en emulsión.  
55

La Figura 1 muestra cómo el monómero de cloruro de vinilo (MCV) (%) varía en función del tiempo para los polímeros de poli(cloruro de vinilo) preparados usando ejemplos de poli(acetatos de vinilo)/alcoholes según realizaciones de la presente invención.  
60

### **Parte 1 - polímeros preparados por polimerización en solución**

1.A - Copolímeros de acetato de vinilo y sal de sodio de ácido 2-metil-2-propeno-1-sulfónico

65

Tabla 1.A - materiales

Producto	Nombre	Mw [g/mol]	Pureza [%]	CAS n°
IPA	Isopropanol	60,10	≥99	67-63-0
MeOH	Metanol	32,10	≥99	67-56-1
NaMPSA	Sal de sodio de ácido 2-metil-2-propeno-1-sulfónico	158,15	98 %	1561-92-8
TBPEH	Peroxi-2-etilhexanoato de t-butilo	216,30	≥99	3006-82-4
VAc	Acetato de vinilo	86,10	≥99	108-05-4

Se sintetizaron copolímeros de acetato de vinilo ("VAc") y un monómero de sulfonato, sal de sodio de ácido 2-metil-2-propeno-1-sulfónico ("NaMPSA"), usando el método mostrado en la Tabla 1.1. MeOH es metanol, IPA es alcohol isopropílico y TBPEH es un iniciador orgánico de peróxido, peroxi-2-etilhexanoato de t-butilo.

Brevemente, en una fase inicial, se cargaron en el reactor (un reactor de un 1 litro de volumen) NaMPSA, metanol, alcohol isopropílico y acetato de vinilo, el contenido se agitó y se estableció un flujo de nitrógeno. Los reactivos se calentaron a reflujo (85 °C). Después de 30 minutos de reflujo, se añadió iniciador. Después de 30 minutos adicionales de reflujo, comenzó la adición (por separado) de la composición marcada "Adición 1" (que comprende acetato de vinilo, iniciador, metanol y alcohol isopropílico) y más NaMPSA. El proceso de adición duró 210 minutos. 30 minutos después de las adiciones de NaMPSA y la composición marcada "Adición 1", se añadió más iniciador, y el reflujo continuó durante 120 minutos adicionales, como se muestra en la Tabla 1.1.

Tabla 1.1 - método general usado para preparar polímeros para su uso como agentes de suspensión secundarios

FASE INICIAL	CANTIDAD	MÉTODO
NaMPSA (40 % en agua)	0,604 g	Pesar en el reactor
MeOH	41,67 g	Configurar el reactor, establecer la agitación a 95 rpm y establecer el flujo de nitrógeno
IPA	91,67 g	Calentar hasta que aparezca el reflujo (85 °C)
VAc	120,02 g	
INICIADOR	CANTIDAD	MÉTODO
TBPEH	0,2748 g	Añadir 30 minutos después del comienzo del reflujo
ADICIÓN 1	CANTIDAD	MÉTODO
VAc	279,98 g	Empezar la dosificación de <b>Adiciones 1 y 2</b> 30 minutos después de la carga de iniciador
TBPEH	2,20 g	Dosis durante 210 minutos
MeOH	16,52 g	
IPA	36,34 g	
ADICIÓN 2	CANTIDAD	MÉTODO
NaMPSA (40 % en agua)	1,396 g	
ADICIÓN POSTERIOR	CANTIDAD	MÉTODO
TBPEH	0,048 g	Añadir 30 minutos después de que se hayan añadido las Adiciones 1 y 2
		Cocer durante 2 horas a temperatura de reflujo
		Separar por destilación el metanol

Se realizó el método anterior con cantidades variables de NaMPSA, ajustando el nivel de isopropanol para mantener el peso molecular aproximadamente constante, y se monitorizaron las velocidades de conversión, mostrándose los resultados en la Tabla 1.2.

Tabla 1.2 - propiedades de los polímeros en función del contenido de sulfonato

Ejemplo N°	NaMPSA:VAc teórico [% (p/p)]	Conversión [%]	Valor de K
1.1	0,2	100	19,7
1.2	0,5	100	22,0
1.3	1,0	99,8	22,2
1.4	2,0	97,5	24,8
1.5	4,1	86,2	21,0

Se determinó el valor de K por una medición de viscosidad de un único punto, usando un viscosímetro en U calibrado, por el método descrito anteriormente pero usando una solución al 2 % (p/v) del polímero en acetato de etilo.

La viscosidad de la solución = (tiempo de flujo registrado de la solución al 2 % (p/v)) / (tiempo de flujo registrado de acetato de etilo).

Se investigó el efecto sobre el aumento de escala sobre las propiedades de polímeros, mostrándose los resultados en la Tabla 1.3. Los métodos usados para obtener los polímeros mostrados en la Tabla 1.1 se reprodujeron

esencialmente usando un reactor de 4 litros y usando cuatro veces la cantidad de reactivos.

Tabla 1.3 - propiedades de los polímeros en función del contenido de sulfonato en un reactor de 4 litros

Ejemplo N°	Descripción	NaMPSA:VAc teórico [% (p/p)]	Conversión [%]	Valor de K
1.6	Aumento de escala del Ejemplo 1.1	0,2	100	18,5
1.7	Aumento de escala del Ejemplo 1.2 pero usando 2,15 veces de IPA	0,5	100	23,6
1.8	Aumento de escala del Ejemplo 1.3	1,0	99,3	24,8
1.9	Aumento de escala del Ejemplo 1.4	2,0	93,3	27,0
1.10	Aumento de escala del Ejemplo 1.5	4,1	88,2	25,8

5 Los niveles de conversión fueron comparables para los polímeros preparados a escalas de 1 litro y 4 litros. Pareció que el aumento de escala dio lugar a un aumento del valor de K.

Se midió la actual cantidad de NaMPSA incorporada en el polímero midiendo el contenido de NaMPSA residual por HPLC usando el siguiente método:

10

Columna: Ascentis Express® C8 15 cm\*4,6 mm, 2,7 µm (suministrada por Sigma Supelco)

Fase móvil: acrilonitrilo : agua desmineralizada 50:50 + 1 ml/litro de ácido acético

Longitud de onda: 190 nm

Caudal: 0,8 ml/minuto

15

Temp de la columna: 40 °C

Tiempo de ejecución: 10 minutos

20 Se preparó un patrón de 1000 ppm de NaMPSA pesando 0,1 g de NaMPSA en un matraz volumétrico de 100 ml y enrasando hasta la marca con una solución 50:50 de acrilonitrilo : agua desmineralizada. A partir de esta solución madre se prepararon patrones de 100, 50, 10 y 5 ppm NaMPSA con diluciones apropiadas. Estos patrones transferidos a viales de HPLC migraron por las condiciones anteriores.

25 Se prepararon muestras pesando 0,1 g de muestra en un matraz volumétrico de 10 ml y enrasando hasta la marca con una solución 50:50 de acrilonitrilo : agua desmineralizada. Una vez se habían disuelto las muestras, se trataron con el kit Carrez® Clarification Reagent (BioVision Inc.) y se centrifugó el precipitado resultante. El sobrenadante se decantó en un vial de HPLC y se realizó por las condiciones anteriores.

30 Entonces se pudo determinar un porcentaje de incorporación de NaMPSA en el polímero a partir de los valores reales y teóricos de NaMPSA, como se muestra en la Tabla 1.4. En la Tabla 1.4 a continuación, Ej. comp. 1 es Ejemplo comparativo 1.

Tabla 1.4 - contenido de NaMPSA medido de polímero frente a contenido de NaMPSA teórico

Ejemplo de polímero N°	Contenido de NaMPSA teórico [% (p/p <sub>VAc</sub> )]	NaMPSA residual [%]	Contenido de NaMPSA real [% (p/p <sub>VAc</sub> )]	Incorporación de NaMPSA [%]
Ej. comp. 1	0	0	0	100
1.1	0,2	0,002	0,198	99,0
1.7	0,5	por debajo del límite de detección	> 0,498	> 99,6
1.11	1,3	por debajo del límite de detección	> 1,298	> 99,8
1.12	1,6	0,01	1,59	99,4
1.4	2,0	0,43	1,57	78,5
1.13	3,0	0,03	2,97	99,0
1.5	4,1	1,31	2,83	68,4

35 Se usó GPC para determinar los pesos moleculares de los polímeros mencionados anteriormente (peso molecular medio numérico,  $M_n$ ; peso molecular medio numérico,  $M_w$ ), como se muestra en la Tabla 1.5.

Tabla 1.5 - pesos moleculares de los copolímeros que se van a usar como agentes de suspensión secundarios

Ejemplo N°	NaMPSA:VAc [% p/p]	Tamaño del reactor [litro]	Resultados de GPC		
			M <sub>n</sub> [g/mol]	M <sub>w</sub> [g/mol]	PDI
Ej. comp. 1	0	1	11.400	35.600	3,12
Ej. 1.1	0,2	1	6.500	21.700	3,34
Ej. 1.7	0,5	1	8.200	27.700	3,39
Ej. 1.3	1,0	1	2.500	21.200	8,57
Ej. 1.11	1,3	1	6.400	21.900	3,41
Ej. 1.12	1,6	1	5.500	19.200	3,47
Ej. 1.4	2,0	1	1.400	15.300	10,92
Ej. 1.13	3,0	1	4.900	17.000	3,47
Ej. 1.5	4,1	1	1.100	10.400	9,55
Ej. 1.8	1,0	4	3.800	22.000	5,78
Ej. 1.9	2,0	4	2.900	16.000	5,55
Ej. 1.10	4,1	4	2.100	11.700	5,56
Ej. comp. 2	n/a	-	5.700	15.100	2,65

Donde Ej. comp. 2 es Alcotex® A522P, un agente de suspensión secundario de baja hidrólisis estándar, suministrado por Synthomer (R.U.) Ltd.

5 Se midieron M<sub>w</sub> y M<sub>n</sub> por cromatografía de exclusión por tamaño (SEC) (también conocida como cromatografía de exclusión molecular, GPC) en solución de THF. La muestra se inyectó en un sistema de PL-GPC-50® mediante inyector automático, usando THF estabilizado como una fase móvil y tres columnas PL gel® en serie, teniendo cada columna dimensiones de 300 mm x 7,5 mm x 10 µm. El sistema se calibró con patrones de poliestireno en el intervalo de peso molecular M<sub>p</sub> de 6.035.000 - 580 g/mol, suministrado por Agilent Technologies.

Se observa que cuanto más alto sea el nivel de sulfonación, más bajos son M<sub>w</sub> y M<sub>n</sub>. Además, el índice de polidispersidad (PDI) (M<sub>w</sub>/M<sub>n</sub>) fue relativamente alto. La prueba de los polímeros indicó que los niveles de oligómeros estaban dentro de los límites prescritos para los productos que se conocen como polímeros.

15 Se generó una emulsión secundaria del polímero del Ejemplo 1.8. Usando un dispersador de alto cizallamiento Dispermill Yellow-Line 2075® (Atpen Engineering NL.), se añadió gota a gota una solución acuosa al 2 % (p/p) de Alcotex® 88-47 (un 88 % en moles de poli(alcohol vinílico) hidrolizado obtenible de Synthomer (R.U.) Ltd) a una solución del polímero del Ejemplo 1.8 disuelto en acetato de etilo (50 % (p/p) en acetato de etilo) con agitación entre 20 6500 y 7500 rpm hasta que se observó la inversión de fase. Las muestras así obtenidas se arrastraron entonces a vacío para eliminar el acetato de etilo restante.

1.B Producción de PVC usando copolímeros no hidrolizados obtenidos por polimerización en solución

25 Se usaron los polímeros preparados según los métodos descritos anteriormente como agentes de suspensión secundarios en la producción de PVC.

Se llevaron a cabo polimerizaciones en un reactor de acero inoxidable de 1 litro bajo las siguientes condiciones:

30 Tabla 1.6 - condiciones generales para la producción de PVC en una escala de 1 litro

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 Alcotex® B72 (suministrado por Synthomer (R.U.) Ltd.), poli(alcohol vinílico) que tiene un grado de hidrólisis del 72,0-74,0 % en moles y una distribución de bloques de grupos acetato, 4 % (p/p) de solución acuosa	950 ppm (p/p) de sólidos en cloruro de vinilo
Agente de suspensión secundario Alcotex® 552P (suministrado por Synthomer (R.U.) Ltd.), poli(acetato de vinilo) parcialmente hidrolizado que tiene un grado de hidrólisis de aproximadamente 55 % en moles y una distribución aleatoria de grupos acetato, 40 % (p/p) de solución acuosa	450 ppm (p/p) de sólidos en cloruro de vinilo
o ejemplo especificado de la presente invención, 50-80 % (p/p) de solución metanólica	
Bicarbonato sódico (1 % (p/p) de solución en agua desmineralizada)	500-700 ppm (p/p) de sólidos en cloruro de vinilo

Agua desmineralizada, agentes de suspensión, tampón e iniciador se cargaron todos a un reactor de acero inoxidable de 1 litro Büchi® (que se había recubierto previamente con supresor de la acumulación Alcotex® 225

suministrado por Synthomer (R.U.) Ltd.) y se ensambló sobre el equipo. Las formulaciones se diseñaron para dar un tamaño de grano final que estuviera de acuerdo con un producto comercial típico. Entonces, el reactor se probó a presión, se desgasificó hasta presión atmosférica y entonces se cargó monómero de cloruro de vinilo mediante una bomba volumétrica bajo presión de nitrógeno. Se preparó una suspensión de cloruro de vinilo con agitación con aproximadamente 750 rpm. Entonces, el reactor se calentó dentro de 6 minutos con agitación a 750 rpm a la temperatura de polimerización deseada de 57 °C, continuó la agitación con aproximadamente 750 rpm, se registró la máxima presión y la reacción se detuvo después de una caída de presión de 0,2 MPa (por enfriamiento y desgasificación hasta presión atmosférica). Entonces, el reactor se sometió a un vacío de aproximadamente 50 kPa durante 45 minutos. Entonces, el contenido del reactor se decantó en un embudo de filtración y se lavó dos veces con solución al 1 % (p/p) de laurilsulfato de sodio (como tratamiento antiestático). Entonces, la muestra se puso en una estufa con circulación de aire a 50 °C durante 12 horas para el secado.

Se analizaron las muestras de PVC resultantes para tamaño de grano (D<sub>50</sub>), distribución de tamaños de grano (GSD), absorción del plastificante frío (CPA), densidad aparente (BD) y factor de empaquetamiento (PF). La medición de estos parámetros se trata a continuación:

D<sub>50</sub> - ésta es una medida del tamaño de grano (normalmente dado en micrómetros) y se determina así. Se pesan 12,5 g de resina y se disponen en una pila de tamices que tiene aberturas de 315, 250, 200, 160, 100 y 75 micrómetros, respectivamente, y un platillo de recogida para la recogida de todo lo que pase a través del tamiz de 75 micrómetros. La pila se fija a un vibrador y se agita durante 15 minutos. Se registra la masa de resina en cada tamiz y cada valor se divide entre 12,5 para dar una medida de la fracción de la masa total atrapada 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.

GSD - distribución de tamaños de grano. Se determina GSD usando el gráfico obtenido para la medición del tamaño de grano D<sub>50</sub> para determinar el tamaño de grano al que se alcanzó el 16 % de la masa de la resina, y el tamaño de grano al que se alcanzó el 84 % de la masa de la resina. Entonces se calcula GSD reduciendo a la mitad la diferencia entre el tamaño de grano al que se alcanzó el 84 % de la masa y el tamaño de grano al que se alcanzó el 16 % de la masa y dividiendo ese resultado entre D<sub>50</sub>.

BD - densidad aparente – se dispone una cantidad de resina en un secador de lecho fluidizado y se seca a 50 °C durante una hora. La resina se enfría durante una hora. Entonces, la resina se vierte a través de un embudo en un recipiente de acero inoxidable de exactamente 100 cm<sup>3</sup>, según ASTM 1895B. Se usa una cuchilla afilada para nivelar el molde de resina, y se pesa el recipiente. Se puede calcular la BD (densidad aparente) a partir de la masa y el volumen de la resina en el recipiente.

CPA - se puede determinar CPA (la absorción de plastificante frío) pesando cuidadosamente 2,5 g de la resina y 4 g de ftalato de dioctilo (un plastificante) en un recipiente que contiene una membrana. Se encamisa el recipiente y se centrifuga a 3000 rpm durante una hora (para dar el mismo valor que la norma de ASTM). Se vuelve a pesar el recipiente para determinar la masa de plastificante que se ha adsorbido por la resina. Se puede calcular un porcentaje de cifra con respecto a la masa de la resina.

PF - la fracción de empaquetamiento es una medida de cómo de bien se empaquetan juntos los granos de resina. Se calcula así:

$$PF = \frac{(1 + 0,014CPA)(0,1BD)}{1,4}$$

Las propiedades de los polímeros de PVC producidos usando poli(acetatos de vinilo) no hidrolizados se muestran en la Tabla 1.7, junto con varias series basadas en Alcotex® 552P, también conocidas como Ej. comp. 2, un agente de suspensión secundario de poli(acetato de vinilo) parcialmente hidrolizado convencional comercial obtenible de Synthomer (R.U.) Ltd. Los productos no hidrolizados se añadieron al reactor de PVC en forma de una solución metanólica. Se usó el polímero indicado en la Tabla 1.7 como un agente de suspensión secundario en la producción de PVC.

Tabla 1.7 - características de PVC en función del agente de suspensión secundario producido en un reactor de 1 litro

Ejemplo N°	Nivel de NaMPSA teórico [% (p/p <sub>VAc</sub> )]	D <sub>50</sub> [µm]	GSD	CPA [%]	BD [g/l]	PF
Ej. comp. 2	n/a	144	0,32	33,6	464	48,7
Ej. comp. 2	n/a	129	0,30	30,4	485	49,5
Ej. comp. 2	n/a	130	0,28	29,9	464	47,7
Ej. comp. 1	0	168	0,33	27,1	493	48,6
1,1	0,2	134	0,24	34,3	469	49,6
1,7	0,5	126	0,25	28,7	473	47,4
1,3	1,0	167	0,31	34,1	448	47,3
1,3	1,0	164	0,28	33,1	477	49,9
1,11	1,3	> 500	N/D	N/D	N/D	N/D
1,12	1,6	> 500	N/D	N/D	N/D	N/D
1,4	2,0	156	0,30	33,7	460	48,4
1,4	2,0	> 300	N/D	N/D	N/D	N/D

Ejemplo N°	Nivel de NaMPSA teórico [% (p/p <sub>VAc</sub> )]	D <sub>50</sub> [μm]	GSD	CPA [%]	BD [g/l]	PF
1,13	3,0	>300	N/D	N/D	N/D	N/D
1,5	4,1	291	N/D	N/D	N/D	N/D
1,5	4,1	> 300	N/D	N/D	N/D	N/D
N/D - indica que la propiedad no se midió ya que el tamaño de grano D <sub>50</sub> era superior a 250 micrómetros.						

Se usó el poli(acetato de vinilo) sin modificar (Ej. comp. 1) como el control para este conjunto de experimentos; la adición del comonomero sulfonatado ha aumentado la porosidad y disminuido el tamaño de grano de la resina de PVC. Sin embargo, es evidente una tendencia de aumento del tamaño de grano con cantidad creciente de comonomero sulfonatado.

Cuando se obtuvieron valores de tamaños de grano satisfactorios, se observó que la comparación de los ejemplos sulfonatados no hidrolizados con los resultados para el Ej. comp. 2 indicó valores de CPA comparables, esto era inesperado. Los valores de CPA reflejan la porosidad accesible dentro de los granos de PVC y, por tanto, la facilidad con la que la resina se podría plastificar en uso o el MCV arrastrado de la resina al final de la polimerización. Se realizaron experimentos de aumento de escala en un reactor de 10 litros usando algunos de los polímeros que se identificaron en los experimentos de 1 litro como que eran de posible uso como agentes de suspensión secundarios. Se usaron las siguientes condiciones a esta escala.

Tabla 1.8 - método general para la producción de PVC a escala de 10 litros

Agua desmineralizada	3.800 g
Monómero de cloruro de vinilo	2.500 g
Peroxidocarbonato de di(4-terc-butilciclohexilo), 40 % (p/p) de dispersión acuosa diluida al 4 % (p/p)	1.000 ppm (p/p) de sólidos en cloruro de vinilo
Agente de suspensión primario Alcotex® B72 (suministrado por Synthomer (R.U.) Ltd.), poli(alcohol vinílico) que tiene un grado de hidrólisis del 72,0-74,0 % en moles y una distribución de bloques de grupos acetato, 4 % (p/p) de solución acuosa	1.000 ppm (p/p) de sólidos en cloruro de vinilo
Agente de suspensión secundario Alcotex® 552P (suministrado por Synthomer (R.U.) Ltd.), poli(acetato de vinilo) parcialmente hidrolizado que tiene un grado de hidrólisis de aproximadamente el 55 % en moles y una distribución al azar de grupos acetato, 40 % (p/p) de solución acuosa	500 ppm (p/p) de sólidos en cloruro de vinilo
o ejemplo especificado de la presente invención, 4 % (p/p) de solución metanólica	
Bicarbonato sódico (1 % (p/p) de solución en agua desmineralizada)	200 ppm (p/p) de sólidos en cloruro de vinilo
2+3-terc-butil-4-hidroxianisol (0,2 % (p/p) en metanol)	20 ppm (p/p) de sólidos en cloruro de vinilo

Tras una prueba de presión, se cargan agua desmineralizada, agentes de suspensión y tampón a un reactor de acero inoxidable de 10 litros (que se había recubierto previamente con el supresor de la acumulación Alcotex® 225 suministrado por Synthomer (R.U.) Ltd.). Las formulaciones se diseñaron para dar un tamaño de grano final que estuviera de acuerdo con un producto comercial típico. Entonces se cargó el monómero de cloruro de vinilo mediante un medidor de flujo másico bajo presión de nitrógeno. Se preparó con agitación a 600 rpm una suspensión de cloruro de vinilo. Entonces, el reactor se calentó a 57 °C con agitación continua a 600 rpm. Una vez el contenido del lote alcanzó 57 °C, se cargó iniciador al recipiente bajo presión de nitrógeno. Se registró la presión del reactor en la adición de iniciador y la reacción se detuvo después de una caída de presión de 0,2 MPa (mediante la adición de parada corta, enfriamiento y desgasificación a presión atmosférica). Entonces, el reactor se sometió a un vacío de aproximadamente 80 kPa durante 45 minutos. Entonces se decantaron los contenidos del reactor a un embudo de filtración y se lavaron dos veces con solución al 1 % (p/p) de laurilsulfato de sodio (como un tratamiento antiestático).

Los resultados de los experimentos se muestran en la Tabla 1.9.

Tabla 1.9 - características de PVC en función del agente de suspensión secundario producido en un reactor de 10 litros

Polímero de ejemplo N°	Nivel teórico de NaMPSA [% (p/p <sub>VAc</sub> )]	D <sub>50</sub> [μm]	GSD	CPA [%]	BD [g/l]	PF
Ej. comp. 2	n/a	150	0,30	30,8	470	48,0
1.1	0,2	135	0,25	27,4	536	53,0
1.1	0,2	146	0,26	25,2	522	50,4
1.7	0,5	186	0,33	28,0	507	50,4
1.3	1,0	168	0,35	28,4	477	47,7

La comparación de los resultados de CPA para los polímeros sulfonatados contra el agente de suspensión

secundario convencional indicó que se estuvieron generando valores similares o ligeramente más bajos, aunque los valores de densidad aparente fueron comparables o más altos.

1.C - Copolímeros parcialmente hidrolizados de acetato de vinilo y NaMPSA

Se hidrolizaron varios polímeros descritos anteriormente usando ya fuera un catalizador de ácido o base para producir ejemplos simplemente ilustrativos de polímeros. La hidrólisis de poli(acetato de vinilo) es muy conocida para los expertos en la materia. Se puede encontrar orientación adicional en relación a 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, por F.L. Marten; C.W. Zvanut, p 57-77. Los valores de hidrólisis obtenidos se muestran en función del catalizador, polímero de partida y tiempo de hidrólisis en la Tabla 1.10.

Tabla 1.10 - polímeros parcialmente hidrolizados para su uso como agentes de suspensión secundarios

Polímero de ejemplo N°	NaMPSA teórico [% (p/p <sub>vac</sub> =)]	Catalizador	Nivel de hidrólisis [% en moles]				
			30 min	60 min	90 min	120 min	150 min
1,7	0,5	Ácido	27,7	32,4	38,7	44,6	48,1
			Ej. 1.70	Ej. 1.71	Ej. 1.72	Ej. 1.73	Ej. 1.74
1,8	1,0	Ácido	-	29,7	33,4	43,0	42,4
				Ej. 1.81	Ej. 1.82	Ej. 1.83	Ej. 1.84
1,8	1,0	Base	16,2	23,8	29,7	33,8	35,0
			Ej. 1.85	Ej. 1.86	Ej. 1.87	Ej. 1.88	Ej. 1.89
1,9	2,0	Base	24,1	31,4	34,4	34,6	36,6
			Ej. 1.91	Ej. 1.92	Ej. 1.93	Ej. 1.94	Ej. 1.95
1,10	4,1	Base	26,2	31,3	25,2	25,6	27,4
			Ej. 1.101	Ej. 1.102	Ej. 1.103	Ej. 1.104	Ej. 1.105
1,7	0,5	Base	14,5	17,0	26,5	20,0	22,0
			Ej. 1.75	Ej. 1.76	Ej. 1.77	Ej. 1.78	Ej. 1.79

1.D Producción de PVC usando copolímero hidrolizado obtenido por polimerización en solución

Se probaron varios ejemplos simplemente ilustrativos identificados en la Tabla 1.10 como futuros agentes de suspensión secundarios en la polimerización a escala de 1 litro de cloruro de vinilo, y las características del PVC así preparado se muestran en la Tabla 1.11. Se usó el método general descrito anteriormente para la producción de PVC en un reactor de 1 litro. Se añadieron los polímeros de ejemplo hidrolizados como soluciones metanólicas.

Tabla 1.11 - características del PVC preparado usando polímeros parcialmente hidrolizados

Polímero de ejemplo N°	Descripción	D <sub>50</sub> [µm]	GSD	CPA [%]	BD [g/l]	PF
Ej. comp. 2	Patrón	147	0,47	28,6	500	50,03
Ej. comp. 2	Patrón	136	0,36	30,0	482	48,91
1,73	0,5 % (p/p) de NaMPSA, 45 % en moles de ácido hidrolizado	169	0,37	31,1	462	47,43
1,78	0,5 % (p/p) de NaMPSA, 20 % en moles de base hidrolizada	132	0,24	30,1	483	49,03
1,86	1,0 % (p/p) de NaMPSA, 24 % en moles de base hidrolizada	167	0,34	31,5	482	49,59
1,88	1,0 % (p/p) de NaMPSA, 34 % en moles de base hidrolizada	171	0,34	33,3	493	51,64
1,92	2,0 % (p/p) de NaMPSA, 31 % en moles de base hidrolizada	> 300	N/D	N/D	N/D	N/D
1,94	2,0 % (p/p) de NaMPSA, 35 % en moles de base hidrolizada	292	N/D	N/D	N/D	N/D

N/D - indica que la propiedad no se midió ya que el tamaño de grano D<sub>50</sub> era superior a 250 micrómetros.

Los valores de CPA de los polímeros sulfonados fueron comparables a los del control del Ej. comp. 2, y tendieron a disminuir a medida que disminuyó el grado de hidrólisis.

Los valores de los tamaños de grano de los polímeros sulfonados mostraron una dependencia del grado de hidrólisis de la muestra, generalmente aumentando a medida que aumentó el grado de hidrólisis, y a medida que aumentó el grado de sulfonación.

La fracción de empaquetamiento y la densidad aparente del PVC producido usando los polímeros parcialmente hidrolizados son al menos comparables a los del PVC producido usando el patrón, el copolímero del Ej. comp. 2.

Parte 2 - polímeros preparados por polimerización en emulsión

2.A - Copolímeros de acetato de vinilo y sal de sodio de ácido 2-metil-2-propeno-1-sulfónico preparados por polimerización en emulsión.

Tabla 2.A - materiales

Producto	Nombre	Mw [g/mol]	Pureza [%]	CAS n°
AHPS	Ácido 3-aliloxi-2-hidroxi-1-propanosulfónico	218,20	40	52556-42-0
AMPS	Sal de sodio de ácido 2-acrilamido-2-metilpropanosulfónico	229,23	50	5165-97-9
A88-47	Alcotex 88-47	≈90 000	≥99	900-89-5
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	Peróxido de hidrógeno	34,0	35	7722-84-1
IPA	Isopropanol	60,10	≥99	67-63-0
MeOH	Metanol	32,1	≥99	67-56-1
NaMPSA	Ácido 2-metil-2-propeno-1-sulfónico sódico	158,1	≥98	1561-92-8
NaPS	Persulfato de sodio	238,1	≥98	7775-27-1
NDM	N-dodecilmercaptano	202,4	≥98	112-55-0
SB	Bicarbonato sódico	84,0	≥99	144-55-8
SC	Citrato de sodio	214,1	≥99	18996-35-5
SDBS	Dodecilbencenosulfonato de sodio	348,5	≥99	25155-30-0
SDHS	Dihexilsulfosuccinato de sodio	388,45	~80	2373-38-8
SDS	Dodecilsulfato de sodio	288,4	≥98	151-21-3
SVS	Vinilsulfonato de sodio	130,10	25	3039-83-6
tBHP	terc-Butil-hidroperóxido	90,12	35	75-91-2
VAc	Acetato de vinilo	86,1	≥99	108-05-4
MCV	Cloruro de vinilo	62,5	≥99	75-01-4

5 Se describirán ahora la síntesis de copolímeros en emulsión de acetato de vinilo ("VAc") y un sulfonato, sal de sodio de ácido 2-metil-2-propeno-1-sulfónico ("NaMPSA").

10 Se cargaron 250 g de agua (H<sub>2</sub>O) y la cantidad requerida de NaMPSA a un reactor de 1 litro y se calentaron a 70 °C con agitación. Tras alcanzar 70 °C, se introdujeron 10 g de una solución acuosa de NaPS (13,8 % en peso). Después de 5 minutos, se alimentaron por separado durante 1 hora adiciones retrasadas de monómero (150 g de VAc mezclado con 50 g de IPA) y 40 g de una solución acuosa de NaPS (13,8 % en peso). Una vez se habían completado estas adiciones, se añadió al reactor una solución de 2 g de NaMPSA solubilizado en 50 g de H<sub>2</sub>O, y la reacción se calentó y se agitó durante 2 horas adicionales a 70 °C, seguido inmediatamente por 2 horas adicionales a 85 °C (conocida como la 'etapa de cocción').

15 Se evaluaron varios niveles de NaMPSA y las series se enumeran en la Tabla 2.1.

Tabla 2.1

Ejemplo N°	NaMPSA:VAc [% (p/p)]	v-K <sup>1)</sup>	TSC final [%]
Ej. comp. 3	0,3		inestable
Ej. comp. 4	1,0		inestable
Ej. 2.1	1,3	30,3	23,2
Ej. 2.2	1,7	36,0	24,1
Ej. 2.3 <sup>1)</sup>	1,7	32,7	30,0
Ej. 2.4	2,3	35,0	25,1
Ej. 2.5 <sup>2)</sup>	2,3	31,8	28,9
Ej. 2.6	3,0	35,0	23,4
Ej. 2.7	3,7	35,0	22,9
Ej. 2.8	1,7	32,8	37,0

<sup>1)</sup> Medido en MeOH  
<sup>1)</sup> Se usó 1 g de NaPS en 25 g de agua para la etapa de cocción  
<sup>2)</sup> Aumento de escala del Ejemplo 4 en el reactor de 4 litros

20 El método de prueba de TSC

Se determina el porcentaje de contenido de sólidos totales (TSC) pesando una muestra de material antes y después del secado bajo una lámpara de IR durante 2 horas.

$$TSC(\%) = \left( \frac{W3 - W1}{W2 - W1} \right) \times 100$$

25 Donde W1 = Peso del recipiente de muestra  
W2 = Peso del recipiente más muestra antes del secado  
W3 = Peso del recipiente más muestra después del secado

Se midió v-K como se ha descrito anteriormente, usando metanol como disolvente.

El Ejemplo 2.8 anterior fue ligeramente diferente de los otros ejemplos anteriormente mencionados en los que se creó una "semilla" que comprende VAc en el reactor al comienzo de la reacción. Se cargaron 200 g de agua, NaMPSA (0,5 g) y VAc (5 g) a un reactor de 1 litro y se calentó a 70 °C con agitación. Tras alcanzar 70 °C, se introdujeron 4 g de una solución acuosa de NaPS en agua (50 g). Después de 5 minutos, se alimentaron por separado durante 1 hora las adiciones retrasadas de monómero (200 g de VAc mezclado con 50 g de IPA) y NaPS (3 g) en agua (50 g). Una vez se habían completado estas adiciones, se añadió 1 ml (35 % en peso) de solución de peróxido de hidrógeno al reactor, y la reacción se calentó y se agitó durante 2 horas adicionales a 70 °C, seguido inmediatamente por 2 horas adicionales a 85 °C (conocida como la 'etapa de cocción').

Se encontró que el pH de los Ejemplos 2.1 a 2.8 era bastante bajo, que puede causar la hidrólisis de grupos acetato en grupos hidroxilo a temperaturas elevadas. Se sintetizaron polímeros adicionales según la presente invención en presencia de un tampón para generar emulsiones que tenían un pH más alto (Tabla 2.2). Ahora se describirá el método general usado. Se mezclaron 250 g de agua y 3,5 g de NaMPSA en un reactor de 1 litro y se calentó a 70 °C con agitación. Tras alcanzar 70 °C, se introdujeron 10 g de una solución acuosa de NaPS (7,4 % en peso). Después de 5 minutos, se alimentaron por separado en el reactor durante 1 hora adiciones retrasadas de monómero (200 g de VAc mezclado con 50 g de IPA) y 40 g de una solución acuosa de NaPS (7,4 % en peso). Al mismo tiempo, también se añadió una solución de tampón (pero durante diferentes escalas de tiempo). Al completarse la adición del monómero y NaPS, se añadió 1 ml de peróxido de hidrógeno (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) y la reacción se cocinó adicionalmente 2 horas a 70 °C y 2 horas a 85 °C.

Tabla 2.2

Ejemplo N°	NaMPSA:VAc [% (p/p)]	NaPS:VAc [% (p/p)]	Tampón:NaPS [% (p/p)]	Adición de tampón	v-K <sup>1)</sup>	pH final
2,9A	2,30	5,3	N/A	N/A	N/A	1,7
2,9	1,75	2,0	SB 100	Alimentación a t=30 min durante 30 min	31,3	5,0
			SC 100			
2,10	1,75	2,0	SB 100	Alimentación a t=0 durante 1 h	35,1	5,0
			SC 100			
2,11	1,75	2,0	SB 100	Alimentación a t=0 durante 2 h	NA	5,3
			SC 100			
2,12 <sup>1</sup>	1,75	2,0	SB 100	Alimentación a t=0 durante 2 h	NA	5,2
			SC 100			
2,13	2,33	5,3	SB 100	Alimentación a t=0 durante 2 h	26,3	5,3
			SC 100			
2,14 <sup>2</sup>	1,75	2,4	SB 67	Alimentación a t=0 durante 2 h	26,8	6,1
			SC 67			

<sup>1)</sup> Medido en MeOH  
<sup>1)</sup> No se añadió H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>  
<sup>2)</sup> Alimentación de NaMPSA: 250 g de H<sub>2</sub>O, 1 g de NaMPSA inicial. Se alimentaron por separado durante 1 hora 250 g de VAc, 75 g de IPA, 6 g de NaPS en 50 g de H<sub>2</sub>O y 2,5 g de NaMPSA, 4 g de SB y 4 g de SB en 50 g de H<sub>2</sub>O como fue la solución de NaPS. Una vez se habían completado las alimentaciones, se añadió 1 ml de de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> y la reacción se dejó reaccionar durante 2 horas adicionales a 70 °C y 2 horas a 85 °C.

En la Tabla 2.2, Alimentación a t=30 min durante 30 min se define como la adición de la solución de tampón empezada 30 minutos después de la carga inicial de monómero e iniciador, y la solución de tampón se añadió al reactor durante 30 minutos. Similarmente, Alimentación a t=0 minutos durante 1 hora se define como la adición de la solución de tampón empezada al mismo tiempo que la carga inicial de monómero e iniciador, y la solución de tampón se añadió al reactor durante 1 hora.

Se puede observar que el pH final de la emulsión fue superior a 5 en los ejemplos donde se usó un tampón.

Se sintetizó un ejemplo adicional de una emulsión de polímero para su uso según la presente invención usando NDM como un agente de transferencia de cadenas.

Tabla 2.3

Ejemplo N°	NaMPSA:VAc [% (p/p)]	NaPS:VAc [% (p/p)]	CTA	CTA:VAc [% (p/p)]	v-K	pH
2,14A	1,7	2,0	NDM	0,9	72	5,0

El Ejemplo 2.14A se basó en el Ejemplo 2.14, pero usando NDM como un agente de transferencia de cadenas. Se encontró que la disminución de la cantidad de IPA produjo una desestabilización de la emulsión resultante. Se encontró que la sustitución de IPA con NDM proporcionó emulsiones estables, pero los polímeros resultantes (aparte de los del Ejemplo 2.14A) fueron insolubles en metanol.

5 Se auto-estabilizaron las emulsiones de los ejemplos anteriores, es decir, no se añadieron tensioactivos o coloides para estabilizar las emulsiones. Se sintetizaron emulsiones adicionales usando diversos tensioactivos y coloides. Las reacciones se realizaron a 70 °C, con 250 g de H<sub>2</sub>O, 3,5 g de NaMPSA, 1,5 g de tensioactivo, 150 g de VAc, 50 g de IPA, 8 g de NaPS en 50 g de H<sub>2</sub>O. Se alimentó solución de VAc e IPA durante 1 hora, como era la solución de NaPS. Entonces, al final de las adiciones, la reacción se dejó reaccionar durante 2 horas a 70 °C y 2 horas a 85 °C.

Tabla 2.4

Ejemplo N°	NaMPSA:VAc [% (p/p)]	Tensioactivo	Tensioactivo:VAc [% (p/p)]	v-K <sup>1)</sup>
2,15 <sup>1</sup>	2,3	SDBS	1,0	32,7
2,16 <sup>2</sup>	2,3	SDBS	1,0	32,8
1 - basado en el Ejemplo 2.4				
2 - basado en el Ejemplo 2.12				

10 Se encontró que eran estables las emulsiones formadas usando SDBS, mientras que coagularon los polímeros preparados en presencia de SDS.

15 Se sintetizaron emulsiones de polímero para su uso según la presente invención usando un coloide de poli(alcohol vinílico), en este caso Alcotex® 88-47 (suministrado por Synthomer (R.U.) Ltd.), poli(alcohol vinílico) que tiene un grado de hidrólisis del 86,7 - 88,7 % en moles y una viscosidad de 45 - 49 mPa.s (4 % (p/p) de solución acuosa, 20 °C). El coloide se introdujo a la formulación en emulsión de diferentes formas: inicial, retrasada y añadida posteriormente, y los resultados se muestran en la Tabla 2.5.

20 Para el Ejemplo 2.17, se mezclaron 250 g de agua, 5 g de VAc, 2 g de Alcotex® 88-47 y 0,5 g de NaMPSA en un reactor de 1 litro y se calentó a 70 °C. Una vez se alcanzaron 70 °C, se introdujeron 10 g de una solución acuosa de NaPS (7,4 % en peso). Después de 5 minutos, se alimentaron por separado durante 1 hora adiciones retrasadas de monómero (200 g de VAc mezclado con 50 g de IPA), 40 g de una solución acuosa de NaPS al 7,4 % en peso y una solución compuesta de 4 g de bicarbonato sódico, 4 g de citrato de sodio y 3 g de NaMPSA en 50 g de H<sub>2</sub>O. Una vez se completaron las adiciones, se añadió 1 ml de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> y la reacción se cocinó adicionalmente durante 2 horas a 70 °C y 2 horas a 85 °C. El proceso para los otros ejemplos fue como se expone en la Tabla 2.5.

Tabla 2.5

Ejemplo N°	2.17	Ej. comp. 100 <sup>d)</sup>	Ej. comp. 101 <sup>c)</sup>	Ej. comp. 102 <sup>d)</sup>	Ej. comp. 103 <sup>c)</sup>	Ej. comp. 104 <sup>c)</sup>	2.18	2.19	Ej. comp. 105 <sup>c)</sup>	Ej. comp. 106 <sup>d)</sup>	
INICIAL	H <sub>2</sub> O [g]	250	200	200	200	200	200	200	200	200	
	NaMPSA [g]	0,5	3,5	1	3,5	1	3,5	3,5	3,5	1,0	
	VAc [g]	5	-	-	-	-	-	-	-	-	
	A88 [g]	2	-	-	-	-	-	-	-	-	
ALIMENTACIÓN	VAc/IPA [g/g]	200/5	250/75	250/75	250/75	250/75	300/75	150/50	200/50	250/50	
	NaPS/H <sub>2</sub> O [g]	4/50	6/50	6/50	6/50	6/50	6/50	8/50	8/50	4/50	
	SC/SB/H <sub>2</sub> O [g]	4/4/50	5/5/50	5/5/50	5/5/50	5/5/50	4/4/50	-	-	4/4/50	
	NaMPSA [g] A88/H <sub>2</sub> O [g/g]	3	-	2,5	-	2,5	-	-	-	-	2,5
	A88/H <sub>2</sub> O [g/g]	-	2/50	2/50	-	-	-	-	-	-	-
POSTERIOR	A88/H <sub>2</sub> O [g/g]	-	-	-	2/50	2/50	4/50	3/50	2/50	4/50	

c) Coagulado

d) Desestabilizado con el almacenamiento a temperatura ambiente

30 La emulsión del Ejemplo 2.17 mostró un TSC del 35 %, conversión del 95 %, valor de K de 37, pH de 5,0. Los ejemplos y ejemplos comparativos de la Tabla 2.5 sugieren que, para este polímero particular, se desea tener algún coloide en la mezcla de reacción inicial, especialmente si la reacción se tampona.

35 Se formó una emulsión usando un coloide de poli(alcohol vinílico) alternativo, sin usar IPA. Se sintetizó el polímero

5 en emulsión del Ejemplo 2.20 del siguiente modo: se introdujeron 300 g de agua destilada y 10 g de M5-88 (poli(alcohol vinílico) Celvol® 205, suministrado por Celanese Corporation) en un reactor de 1 litro y se estableció la temperatura a 80 °C. Una vez se alcanzó esta temperatura y se solubilizó completamente el PVOH, se añadieron 200 g de VAc durante ~2 horas (a 1,79 ml/minuto). Al mismo tiempo se añadieron las siguientes soluciones durante ~2 horas (a 0,4 ml/minuto); i) 1 g de NaPS en 50 g de agua destilada y ii) 1,2 g de bicarbonato sódico, 1,2 g de citrato de sodio, 2,5 g de NaMPSA en 50 g de agua destilada. Tras completarse las adiciones, la reacción se cocinó adicionalmente 1 hora a 80 °C. Las características de emulsión fueron:

GC:	1,5 % de VAc
Valor de K:	74,3
TSC:	35,8 %
pH:	4,7
Tamaño de partículas:	440 nm

10 Se realizaron las mediciones de acetato de vinilo residual usando un dispositivo de muestreo del espacio de cabeza de Perkin Elmer Turbomatrix®. Se pesaron 0,5 g de muestra en un vial de espacio de cabeza. Se añadió 1 ml de agua, seguido por 2 ml de un patrón interno (1,4-dioxano suministrado por Sigma Aldrich Co. LLC). Se cerró fuertemente el espacio de cabeza y se dispuso en un agitador durante 30 minutos, antes de cargarse en el carrusel del espacio de cabeza. El vial se calentó a 90 °C durante 1 hora antes de que se inyectara el vapor del espacio de cabeza en el GC equipado con detector de ionización de llama (FID).

15 Como un ejemplo de un coloide alternativo, se usó un estabilizador celulósico, la formulación se basó en el Ejemplo 2.20, en presencia de una hidroxipropilmetilcelulosa F50® suministrada por The Dow Chemical Company, a 80 °C.

Tabla 2.5a

Ejemplo N°	F50 [% (p/p <sub>VAc</sub> )]	Monómero sulfonato [% (p/p <sub>VAc</sub> )]	TSC [%]
2.20a	5	NaMPSA 1,75	33,5
2.20b	2	NaMPSA 1,75	33,7
2.20c	2	AMPS 1,75	33,7

20 Se prepararon polímeros adicionales que se van a usar según la presente invención sintetizando primero una semilla de poli(acetato de vinilo) y luego añadiendo el acetato de vinilo restante, NaMPSA y el persulfato de sodio. Los ejemplos se muestran en la Tabla 2.6.

Tabla 2.6

Ejemplo N°	Modificación	NaMPSA [% (p/p <sub>VAc</sub> )]	TSC <sub>teór</sub> [%]	VAc <sub>GC</sub> [%]	v-K <sup>(i)</sup>	PS [nm]
2.21	Referencia	1,75	35,8	1,53	74,3	440
2.22	Tampón en el lote	1,75	35,8	1,37	98,0	420
2.23	TSC más alto	1,75	41,0	1,67	87,8	455
2.24	% de NaMPSA más alto	2,00	35,8	NA	94,5	NA
2.25	SVS 0,25 % (p/p <sub>VAc</sub> )	1,66	35,9	1,68	74,3	364
2.26	SVS 1,75 % (p/p <sub>VAc</sub> )	0	35,8	NA	81,9	NA
2.27	AMPS 1,75 % (p/p <sub>VAc</sub> )	0	35,8	NA	71,9	NA
2.28	AHPS 1,75 % (p/p <sub>VAc</sub> )	0	35,8	NA	80,0	NA
2.29	MA80 1,1 % (p/p <sub>VAc</sub> )	2,30	31,8	2,10	78	424
2.30	MA80 1,1 % (p/p <sub>VAc</sub> )	0	35,8	0,15	78	430

SVS: Vinilsulfonato de sodio  
 AHPS: Ácido 3-aliloxi-2-hidroxi-1-propanosulfónico  
 MA80: Dihexilsulfosuccinato de sodio

25 Los ejemplos de la Tabla 2.6 demuestran que se pueden usar los monómeros que contienen azufre distintos de NaMPSA.

30 Se describe ahora la síntesis de los polímeros en emulsión de la Tabla 2.6.

### Ejemplo 2.21

35 Se introdujeron 900 g de agua destilada en el reactor de 4 litros y se estableció la temperatura a 80 °C. Una vez se alcanzó la temperatura, se introdujeron 2,2 g de NaPS con agitación (150 rpm) y se alimentaron 60 g de VAc durante ~30 minutos (a 2,14 ml/minuto). Al final de la adición, se añadieron 540 g de VAc durante ~2 horas a 4,8 ml/minutos al mismo tiempo que se añadieron 2 alimentaciones de la siguiente solución durante ~2 horas a 0,8 ml/minuto; i) 0,8 g de NaPS en 100 g de agua destilada y ii) 0,75 g de bicarbonato sódico, 0,75 g de citrato de sodio, 10,5 g de NaMPSA en 100 g de agua destilada. Tras completarse las adiciones, la reacción se cocinó adicionalmente 1 hora a 80 °C.

**Ejemplo 2.22**

5 Repetición del Ejemplo 2.21, excepto que se cargaron 0,75 g de citrato de sodio y 0,75 g de bicarbonato sódico en el lote.

**Ejemplo 2.25**

10 Se introdujeron 225 g de agua destilada en el reactor de 1 litro y se estableció la temperatura a 80 °C. Una vez se alcanzó esta temperatura, se introdujeron 0,55 g de NaPS con agitación (150 rpm) y se añadieron 15 g de VAc durante ~30 minutos (a 0,5 ml/minuto). Al final de la adición, se añadieron 135 g de VAc durante ~2 horas (a 1,2 ml/minuto) al mismo tiempo que se añadieron 2 alimentaciones de la siguiente solución durante ~2 horas (a 0,2 ml/min): i) 0,2 g de NaPS en 25 g de agua destilada y ii) 0,2 g de bicarbonato sódico, 0,2 g de citrato de sodio, 2,5 g de NaMPSA y 1,5 g de SVS en 25 g de agua destilada. Tras completarse las adiciones, la reacción se cocinó adicionalmente durante 1 hora a 80 °C.

**Ejemplo 2.29**

20 Se introdujeron 225 g de agua destilada y 0,2 g de bicarbonato sódico, 0,2 g de citrato de sodio en el reactor de 1 litro y se estableció la temperatura a 80 °C. Una vez se alcanzó la temperatura, se introdujeron 0,55 g de NaPS con agitación (150 rpm) y se añadieron 15 g de VAc durante 30 minutos a 0,5 ml/minuto. Al final de la adición, se añadieron 135 g de VAc durante ~2 horas a 1,2 ml/minuto al mismo tiempo que se añadieron 2 alimentaciones de la siguiente solución durante ~2 horas a 0,2 ml/minuto: i) 0,2 g de NaPS en 25 g de agua destilada y ii) 3,5 g de NaMPSA y 1,65 g de Aerosol MA-80 (dihexilsulfosuccinato de sodio) en 25 g de agua destilada. Tras completarse las adiciones, la reacción se cocinó adicionalmente durante 1 hora a 80 °C.

**Ejemplo 2.23**

30 Se introdujeron 900 g de agua destilada, 1,3 g de bicarbonato sódico y 1,3 g de citrato de sodio en un reactor de 4 litros y se estableció la temperatura a 80 °C. Una vez se había alcanzado esta temperatura, se introdujeron 2,2 g de NaPS con agitación (150 rpm) y se alimentaron 60 g de VAc durante ~30 minutos (a 2,14 ml/minuto). Al final de la adición, se añadieron 690 g de VAc durante ~2 horas 40 minutos (a 4,6 ml/minuto); al mismo tiempo que se añadieron 2 alimentaciones de la siguiente solución durante ~2 horas 40 minutos (a 0,63 ml/minuto): i) 1,1 g de NaPS en 100 g de agua destilada y ii) 13,1 g de NaMPSA en 100 g de agua destilada. Tras completarse las adiciones, la reacción se cocinó adicionalmente durante 1 hora a 80 °C.

**Ejemplo 2.30**

40 Se introdujeron 225 g de agua destilada y 0,2 g de bicarbonato sódico, 0,2 g de citrato de sodio en el reactor de 1 litro y se estableció la temperatura a 80 °C. Una vez se alcanzó la temperatura, se introdujeron 0,55 g de NaPS con agitación (150 rpm) y se añadieron 15 g de VAc durante ~30 minutos (a 0,5 ml/minuto). Al final de la adición, se añadieron 135 g de VAc durante ~2 horas (a 1,2 ml/minuto); al mismo tiempo se añadió la siguiente solución de 0,2 g de NaPS, 1,65 g de MA-80 en 25 g de agua destilada durante ~2 horas a 0,2 ml/minuto. Tras completarse las adiciones, la reacción se cocinó adicionalmente durante 1 hora a 80 °C.

**Ejemplo 2.26**

50 Repetición del Ejemplo 2.25, excepto que se cargaron 0,2 g de bicarbonato sódico, 0,2 g de citrato de sodio en el lote y ii) 3 g de SVS (vinilsulfonato de sodio) en 25 g de agua destilada.

**Ejemplo 2.28**

55 Repetición del Ejemplo 2.22, excepto que la solución ii) 6,5 g de ácido 3-aliloxi-2-hidroxi-1-propanosulfónico (AHPS) al 40 % en peso en 21 g de agua destilada.

**Ejemplo 2.27**

60 Repetición del Ejemplo 2.28, excepto que la solución ii) 5,25 g de sal de sodio de ácido 2-acrilamino-2-metilpropanosulfónico (AMPS) al 50 % en peso en 22,4 g de agua destilada.

Se realizaron experimentos adicionales incorporando el monómero que contiene azufre en la "semilla". Se usó un poli(alcohol vinílico) para estabilizar las emulsiones formadas.

65 Se sintetizaron ejemplos adicionales de polímeros para su uso según la presente invención usando un mayor nivel de agente de transferencia de cadenas, persulfato o añadiendo un segundo iniciador (peróxido de hidrógeno).

Tabla 2.7

Ejemplo N°	Modificación	v-K
2.22	Referencia	98
2.31	NDM 0,5 % (p/p <sub>VAc</sub> )	78
2.32	NDM 0,6 % (p/p <sub>VAc</sub> )	38
2.33	NDM 1,0 % (p/p <sub>VAc</sub> )	37
2.34	NaPS 0,7 % (p/p <sub>VAc</sub> )	66
Ej. comp. 200	NaPS 1,0 % (p/p <sub>VAc</sub> )	63
Ej. comp. 201	NaPS 2,0 % (p/p <sub>VAc</sub> )	54
Ej. comp. 202	NaPS 5,0 % (p/p <sub>VAc</sub> )	Inestable
2.35	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 0,1 % (p/p <sub>VAc</sub> )	48
Ej. comp. 203	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 0,5 % (p/p <sub>VAc</sub> )	Inestable

Las síntesis se basaron en el Ejemplo 2.22. Se demostró que aumentar la cantidad de agente de transferencia de cadenas condujo a un valor de K más bajo.

Se sintetizaron ejemplos adicionales de polímeros para su uso según la presente invención usando un monómero de reticulación, TTT (1,3,5-trialil-1,3,5-triazina-2,4,6-triona), basado en la síntesis para el Ejemplo 2.22. El Ejemplo 2.36 contuvo 1 % p/p de TTT y el Ejemplo 2.37 contuvo 5 % p/p de TTT en acetato de vinilo, ambos dieron polímeros que fueron insolubles en metanol y THF.

Se sintetizaron ejemplos de polímero para su uso según la presente invención usando uno o más monómeros distintos de VAc, y los resultados se muestran en la Tabla 2.8 a continuación.

Tabla 2.8

Ejemplo N°	Monómero	M <sub>n</sub> [g/mol]	M <sub>w</sub> [g/mol]	PDI
Ej. comp. 300	MMA	Inestable		
2.38	MMA + NDM 1,75 % (p/p <sub>MMA</sub> )	15.300	59.000	3,9
2.39	MMA + BA (50/50)	55.800	545.600	9,8
2.40	BA	52.300	487.000	6,3

Donde, MMA es metacrilato de metilo y BA es acrilato de butilo. Todas las series se llevaron a cabo a 80 °C usando 275 g de H<sub>2</sub>O, 0,2 g de SB, 0,75 g de SC, 0,75 g de NaPS, 150 g de monómero(s) de acrilato (mixtos), 2,6 g de NaMPSA.

Se encontró que estos polímeros eran insolubles en metanol, por tanto los datos de los pesos moleculares (M<sub>w</sub> y M<sub>n</sub>) se midieron por cromatografía de exclusión por tamaño (SEC) (también conocida como cromatografía de exclusión molecular, GPC) en solución de THF. La muestra se inyectó en un sistema PL-GPC-50® mediante un inyector automático, usando THF estabilizado como una fase móvil y tres columnas PL gel® en serie, teniendo cada columna dimensiones de 300 mm x 7,5 mm x 10 µm. El sistema se calibró con patrones de poliestireno en el intervalo de peso molecular Mp de 6.035.000 - 580 g/mol, suministrado por Agilent Technologies.

Donde, M<sub>n</sub> = peso molecular medio numérico, M<sub>w</sub> = peso molecular medio numérico, y el índice de polidispersidad (PDI) se define como M<sub>w</sub>/M<sub>n</sub>.

Se sintetizaron ejemplos adicionales de polímeros para su uso según la presente invención usando diferentes relaciones de monómero de sulfonato en la semilla, a diferentes contenidos de monómero de sulfonato y a diferentes contenidos de sólidos.

Tabla 2.9

Ej. N°	Monómero de azufre [% (p/p <sub>VAc</sub> )]	Monómero de azufre [relación inicial : retrasada]	TSC [%]	k-v	pH
2.41	0	n/a	33,0	61,6	4,7
2.42 (1)	NaMPSA; 2	1 : 2	17,1	49,2	7,0
2.43	SVS ; 2	1 : 2	36,2	41,6	4,7
2.44	AMPS : 2	1 : 2	36,0	32,7	4,7
2.45	NaMPSA; 2	2 : 1	35,5	59,7	4,7
2.46	SVS ; 2	2 : 1	35,5	45,7	5,0
2.47	AMPS : 2	2 : 1	36,1	36,9	5,0
2.48	NaMPSA; 2	3 : 0	32,0	n/a	5,0
2.49	SVS ; 2	3 : 0	35,4	37,3	5,0
2.50	AMPS : 2	3 : 0	35,2	36,0	5,6
2.51	NaMPSA; 2,5	1 : 2	32,9	73,0	5,4
2.52	NaMPSA; 3,0	1 : 2	33,1	79,2	5,3
2.53	NaMPSA; 5,0	1 : 2	Inestable		

Ej. N°	Monómero de azufre [% (p/p <sub>VAc</sub> )]	Monómero de azufre [relación inicial : retrasada]	TSC [%]	k-v	pH
2.54 (2)	NaMPSA: 2	1 : 2	34,5	27,8	5,4
2.55	NaMPSA: 2	1 : 2	48,5	34,6	5,5
2.56 (2)	NaMPSA: 2	1 : 2	48,7	44,5	5,5
2.57 (2)	AMPS:2	0 : 3	51,3	21,4	5,2
2.58 (2. 3)	AMPS:2	-	50,8	23,1	5,3
2.59 (2. 4)	AMPS:2	0 : 3	49,5	29,8	4,9

1) pH ajustado con solución acuosa al 20 % de bicarbonato sódico  
2) con 1 % de NDM % (p/p<sub>VAc</sub>)  
3) adición de monómero sulfonato como se explica a continuación  
4) adición de solución de iniciador retrasada como se explica a continuación

#### Ejemplo 2.42

5 Se introdujeron 225 g de agua destilada, 2 g de bicarbonato sódico, 2 g de citrato de sodio y 1 g de NaMPSA en el reactor de 1 litro y se estableció la temperatura a 80 °C. Una vez se alcanzó la temperatura, se introdujo 1 g de NaPS con agitación (150 rpm) y se añadieron 15 g de VAc durante ~30 minutos (a 0,5 ml/minuto). Al final de la adición, se añadieron 135 g de VAc durante ~2 horas (a 1,2 ml/minuto); al mismo tiempo se añadieron las siguientes disoluciones durante ~2 horas a 0,2 ml/minuto, i) 0,5 g de NaPS en 25 g de agua destilada, ii) 2 g de NaMPSA en 25 g de agua destilada. Tras completarse las adiciones, la reacción se cocinó adicionalmente durante 2 horas a 85 °C.

#### Ejemplo 2.57

15 Se introdujeron 800 g de agua destilada, 10 g de bicarbonato sódico, 10 g de citrato de sodio en el reactor de 4 litros y se estableció la temperatura a 80 °C. Una vez se alcanzó la temperatura, se introdujeron 6,72 g de NaPS con agitación (150 rpm) y se añadieron 48 g de VAc con 0,48 g de NDM durante ~1 h (a 0,86 ml/minuto). Al final de la adición, se añadieron 912 g de VAc con 9,12 g de NDM durante ~4 horas 11 minutos (a 3,89 ml/minuto); al mismo tiempo se añadieron las siguientes soluciones durante ~2 horas a 0,4 ml/minuto, i) 2,88 g de NaPS en 100 g de agua destilada, ii) 38,4 g de AMPS en 62 g de agua destilada. Tras completarse las adiciones, la reacción se cocinó adicionalmente durante 1 hora a 80 °C.

#### Ejemplo 2.58

25 Se introdujeron 800 g de agua destilada, 10 g de bicarbonato sódico, 10 g de citrato de sodio en el reactor de 4 litros y se estableció la temperatura a 80 °C. Una vez se alcanzó la temperatura, se introdujeron 6,72 g de NaPS con agitación (150 rpm) y se añadió una solución acuosa de 38,4 g de AMPS en 62 g de agua destilada durante ~5 horas 11 minutos a 0,3 ml/minuto. Al mismo tiempo, se añadieron 48 g de VAc con 0,48 g de NDM durante ~1 hora (a 0,86 ml/minuto). Al final de la adición de VAc-NDM, se añadieron 912 g de VAc con 9,12 g de NDM durante ~4 horas 11 minutos (a 3,9 ml/minuto) y se añadieron 2,88 g de NaPS en 100 g de agua destilada durante ~2 horas a 0,4 ml/minuto. Tras completarse las adiciones, la reacción se cocinó adicionalmente durante 1 hora a 80 °C.

#### Ejemplo 2.59

35 Se introdujeron 187 g de agua destilada, 1,25 g de bicarbonato sódico, 1,25 g de citrato de sodio en el reactor de 1 litro y se estableció la temperatura a 80 °C. Una vez se alcanzó la temperatura, se solubilizaron 1,58 g de NaPS en 12,5 g de agua destilada y se añadieron 48 g de VAc con 0,48 g de NDM durante ~1 hora con agitación (150 rpm). Después de 1 hora, al final de las adiciones, se añadieron 228 g de VAc con 2,28 g de NDM durante ~4 horas 11 minutos; al mismo tiempo se añadieron las siguientes soluciones durante ~4 horas 11 minutos, i) 0,72 g de NaPS en 25 g de agua destilada, ii) 9,6 g de AMPS en 15,4 g de agua destilada. Tras completarse las adiciones, la reacción se cocinó adicionalmente durante 1 hora a 80 °C.

Se han aumentado de escala diferentes formulaciones en reactor de 500 litros (0,5T) y 1000 litros (1,0T).

Tabla 2.10

Muestra	Reactor	TSC [%]	RVT [cP]	pH	PS [nm]	M <sub>n</sub> [g/mol]	M <sub>w</sub> [g/mol]	PDI
2,60	0,5 T	35,2	15,0	4,43	240	111.900	1.430.100	12,8
2,61	0,5 T	36,3	3,0	5,3	320	40.600	267.600	6,6
2,62	1,0 T	36,0	8,0	5,3	326	-	-	-
2,63	1,0 T	41,0	23,5	5,0	213	16.500	87.200	5,3
2. 64	0,5 T	51,0	33,5	5,1	312	19.500	102.300	5,3
2,65	1,0 T	49,8	113,5	5,1	195	21.300	108.800	5,1
2,66	1,0 T	53,7	588,0	5,2	205	17.200	117.700	6,9
2,67	1,0 T	53,4	268,0	5,1	233	26.000	118.100	4,6

**Ejemplo 2.60**

5 Se introdujeron en el reactor 277,7 kg de agua destilada, 0,292 kg de bicarbonato sódico, 0,292 kg de citrato de sodio y se estableció la temperatura a 80 °C. Una vez se alcanzó la temperatura, se introdujeron con agitación 0,641 kg de NaPS solubilizado en 6,408 kg de agua destilada. Se añadieron 17,494 kg de VAc durante ~30 minutos. Al final de la adición, se añadieron 157,445 kg de VAc durante ~2 horas, al mismo tiempo se añadieron las siguientes soluciones durante ~2 horas, i) 0,233 kg de NaPS en 21,696 kg de agua destilada, ii) 7,013 kg de AMPS en 14,916 kg de agua destilada. Tras completarse las adiciones, la reacción se cocinó adicionalmente durante 1 hora a 80 °C. A 65 °C, se cargaron 0,053 kg de tBHP y 10 minutos después se añadieron 0,053 kg de ácido ascórbico solubilizado en 0,534 kg de agua destilada durante 10 minutos.

**Ejemplo 2.61**

15 Se introdujeron en el reactor 271,59 kg de agua destilada, 2,355 kg de bicarbonato sódico, 2,355 kg de citrato de sodio y 4,716 kg de AMPS y se estableció la temperatura a 80 °C. Una vez se alcanzó la temperatura, se introdujeron con agitación 1,177 kg de NaPS solubilizado en 11,773 kg de agua destilada. Se añadieron 17,659 kg de VAc durante ~30 minutos. Al final de la adición, se añadieron 158,929 kg de VAc durante ~2 horas, al mismo tiempo se añadieron las siguientes soluciones durante ~2 horas, i) 0,589 kg de NaPS en 16,688 kg de agua destilada, ii) 2,359 kg de AMPS en 14,916 kg de agua destilada. Tras completarse las adiciones, la reacción se cocinó adicionalmente durante 1 hora a 80 °C. A 65 °C, se cargaron 0,053 kg de tBHP y 10 minutos después se añadieron 0,053 kg de ácido ascórbico solubilizado en 0,534 kg de agua destilada durante 10 minutos.

**Ejemplo 2.62**

25 Repetición del Ejemplo 2.61, aumento de escala en el reactor de 1T en lugar del reactor de 0,5T.

**Ejemplo 2.63**

30 Se introdujeron en el reactor 520 kg de agua destilada, 4,16 kg de bicarbonato sódico, 4,16 kg de citrato de sodio y se estableció la temperatura a 80 °C. Una vez se alcanzó la temperatura, se introdujeron con agitación 2,8 kg de NaPS solubilizado en 3 kg de agua destilada. Se añadieron 20 kg de VAc mezclado con 0,2 kg de NDM durante ~1 hora. Al final de la adición, se añadieron 380 kg de VAc mezclado con 3,8 kg de NDM durante ~4 horas, al mismo tiempo se añadieron las siguientes soluciones durante ~4 horas, i) 1,2 kg de NaPS en 27,6 kg de agua destilada, ii) 16 kg de AMPS en 12,8 kg de agua destilada. Tras completarse las adiciones, la reacción se cocinó adicionalmente durante 1 hora a 80 °C. A 65 °C, se cargaron 0,15 kg de tBHP y 10 minutos después se alimentaron 0,2 kg de ácido ascórbico solubilizado en 2,8 kg de agua destilada durante 10 minutos. A 30 °C, se añadieron 0,1 kg de antiespumante y 0,686 kg de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.

**Ejemplo 2.64**

40 Se introdujeron en el reactor 215,1 kg de agua destilada, 2,486 kg de bicarbonato sódico, 2,48 kg de citrato de sodio y se estableció la temperatura a 80 °C. Una vez se alcanzó la temperatura, se introdujeron 1,673 kg de NaPS con agitación. Se añadieron 11,95 kg de VAc mezclado con 0,12 kg de NDM durante ~1 hora. Al final de la adición, se añadieron 227,05 kg de VAc mezclado con 2,271 kg de NDM durante ~4 horas, al mismo tiempo se añadieron las siguientes soluciones durante ~4 horas, i) 0,717 kg de NaPS en 16,491 kg de agua destilada, ii) 9,56 kg de AMPS en 7,648 kg de agua destilada. Tras completarse las adiciones, la reacción se cocinó adicionalmente durante 1 hora a 80 °C. A 65 °C, se cargaron 0,089 kg de tBHP y 10 minutos después se añadieron 0,086 kg de ácido ascórbico solubilizado en 0,621 kg de agua destilada durante 10 minutos.

**Ejemplo 2.65**

50 Repetición del Ejemplo 2.63, aumento de escala en el reactor de 1T en lugar del reactor de 0,5T, excepto al final de la serie donde se añadieron 0,1 kg de antiespumante y 0,403 kg de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> a 30 °C.

**Ejemplo 2.66**

60 Se introdujeron en el reactor 390 kg de agua destilada, 5,4 kg de bicarbonato sódico, 5,4 kg de citrato de sodio y se estableció la temperatura a 80 °C. Una vez se alcanzó la temperatura, se introdujeron con agitación 3,64 kg de NaPS. Se añadieron 26 kg de VAc mezclado con 0,26 kg de NDM durante ~1 hora. Al final de la adición, se añadieron 494 kg de VAc mezclado con 4,94 kg de NDM durante ~4 horas, al mismo tiempo se añadieron 20,8 kg de AMPS en 14,56 kg de agua destilada durante ~4 horas y se añadieron 1,56 kg de NaPS en 33,8 kg de agua destilada durante ~4 horas 15 minutos. Tras completarse las adiciones de solución de NaPS, la reacción se cocinó adicionalmente durante 1 hora a 85 °C. A 75 °C y a 65 °C, se cargaron 0,193 kg de tBHP y 10 minutos después se alimentaron 0,169 kg de ácido ascórbico solubilizado en 1,352 kg de agua destilada durante 10 minutos. A 30 °C, se añadieron 0,13 kg de antiespumante y 0,446 kg de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.

**Ejemplo 2.67**

5 Se introdujeron en el reactor 390 kg de agua destilada, 5,4 kg de bicarbonato sódico, 5,4 kg de citrato de sodio y se estableció la temperatura a 80 °C. Una vez se alcanzó la temperatura, se introdujeron con agitación 3,64 kg de NaPS. Se añadieron 26 kg de VAc mezclado con 0,31 kg de NDM durante ~1 hora. Al final de la adición, se añadieron 494 kg de VAc mezclado con 5,928 kg de NDM durante ~4 horas, al mismo tiempo se añadieron 20,8 kg de AMPS en 14,56 kg de agua destilada durante ~4 horas y se añadieron 1,56 kg de NaPS en 33,8 kg de agua destilada durante ~4 horas 15 minutos. Tras completarse las adiciones de solución de NaPS, la reacción se cocinó adicionalmente durante 1 hora a 85 °C. A 75 °C, se cargaron 0,193 kg de tBHP y 10 minutos después se alimentaron 0,156 kg de ácido ascórbico solubilizado en 1,352 kg de agua destilada durante 10 minutos. A 30 °C, se añadieron 0,13 kg de antiespumante y 0,446 kg de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.

15 Generalmente, las emulsiones obtenidas utilizando un proceso de etapa de semilla generaron una buena estabilidad contra los ciclos de congelación-descongelación (en los que una muestra de la emulsión (2 ml) se congeló durante 2 horas y luego se descongeló). Este ciclo se repitió tres veces y la estabilidad se evaluó visualmente).

20 Además, estas emulsiones también demostraron estabilidad al cizallamiento (medida bombeando la emulsión en un tubo (diámetro = 0,8 mm) al 30 %, 20 % y 10 % de TSC durante 1 hora a 10, 20, 30 y 40 ml/minuto; la viscosidad se midió antes y después de estos experimentos usando un viscosímetro Brookfield DV-1®. Siendo las mediciones llevadas a cabo con un husillo 1 a 25 °C, y definiéndose la estabilidad como las mediciones que quedan dentro de ± 2mPas).

25 **2.B Producción de PVC usando copolímero no hidrolizado obtenido por polimerización en emulsión**

Los polímeros mencionados anteriormente se usaron como agentes de suspensión secundarios en la polimerización en suspensión de cloruro de vinilo como se describirá ahora.

30 Las reacciones se llevaron a cabo en un reactor de acero inoxidable Buchi® de 1 litro de planta de piloto de PVC, usando las siguientes condiciones:

Temperatura: 57 °C  
 Velocidad del agitador: 750 rpm  
 Tipo de agitador: Estándar (como se suministra)

Tabla 2.11

Agua desmineralizada	350 g
Monómero de cloruro de vinilo	189 g
Peroxidocarbonato de di(4-terc-butilciclohexilo)	1000 ppm (p/p) de sólidos en cloruro de vinilo
Agente de suspensión primario Alcotex® B72 (suministrado por Synthomer (R.U.) Ltd.), poli(alcohol vinílico) que tiene un grado de hidrólisis del 72,0-74,0 % en moles y una distribución de bloques de grupos acetato, 4 % (p/p) de solución acuosa	1.000 ppm (p/p) de sólidos en cloruro de vinilo
Agente de suspensión secundario, ejemplo especificado de la presente invención	ppm (p/p) variables de sólidos en cloruro de vinilo
Bicarbonato sódico (1 % (p/p) de solución en agua desmineralizada)	800 ppm (p/p) de sólidos en cloruro de vinilo

35 Agua desmineralizada, agentes de suspensión, tampón e iniciador se cargaron todos a un reactor de acero inoxidable de 1 litro Büchi® (que se había recubierto previamente con supresor de la acumulación Alcotex® 225 suministrado por Synthomer (R.U.) Ltd.) y se ensambló sobre el equipo. Las formulaciones se diseñaron para dar un tamaño de grano final que estuviera de acuerdo con un producto comercial típico. Entonces, el reactor se probó a presión, se desgasificó hasta presión atmosférica y entonces se cargó monómero de cloruro de vinilo mediante una bomba volumétrica bajo presión de nitrógeno. Se preparó una suspensión de cloruro de vinilo agitando a 750 rpm. Entonces, el reactor se calentó a la temperatura de polimerización deseada de 57 °C dentro de 6 minutos, y a 750 rpm, esto se mantuvo hasta que se registró la máxima presión, y la reacción se detuvo después de una caída de presión de 0,2 MPa (por enfriamiento y desgasificación hasta presión atmosférica). Entonces, el reactor se sometió a un vacío de aproximadamente 50 kPa durante 45 minutos. Entonces, el contenido del reactor se decantó en un embudo de filtración y se lavó dos veces con solución al 1 % (p/p) de laurilsulfato de sodio (como tratamiento antiestático). Entonces, la muestra se puso en una estufa con circulación de aire a 50 °C durante 12 horas para el secado.

50 Se analizaron las muestras de PVC resultantes para tamaño de grano (D<sub>50</sub>), distribución de tamaños de grano (GSD), absorción del plastificante frío (CPA), densidad aparente (BD) y factor de empaquetamiento (PF). La medición de estos parámetros se trata anteriormente en Parte 1.

Tabla 2.12

Ejemplo N°	Monómero de azufre: VAc [% (p/p)]	D <sub>50</sub> [µm]	GSD	CPA [%]	BD [g/l]	PF
Ej. comp. 400 *	N/A	166	0,26	23,6	513	49,7
Ej. comp. 2 **	N/A	134	0,38	29,0	511	51,4
Ej. comp. 401 (1)	N/A	152	0,27	22,5	492	47,1
Ej. comp. 402 (2)	N/A	224	0,28	28,2	547	54,5
2.41	0	214	0,61	27,6	526	52,1
2.2	1,7	145	0,29	21,2	511	47,8
		159	0,23	22,2	533	51,4
2.3	1,7	126	0,21	34,1	467	49,3
2.4	2,3	124	0,21	31,3	461	47,9
		126	0,20	32,2	451	48,7
2.5	2,3	130	0,21	34,8	468	49,9
2.6	3,0	147	0,25	28,3	495	50,9
2.7	3,7	125	0,20	23,6	506	48,7
2.10	1,75	151	0,24	28,4	505	50,4
2.14A	1,70	122	0,21	33,8	439	46,2
2.15	2,3	Inestable				
2.17	1,75	132	0,22	35,5	465	49,8
2.18	2,30	125	0,20	31,0	459	47,1
2.19	1,75	150	0,40	33,6	456	47,9
2.20	1,70	134	0,21	29,4	504	50,8
2.21	1,66	127	0,19	28,8	451	46,2
2.24	2,00	197	0,22	23,2	519	51,9
2.25	2,00	130	0,21	29,4	504	50,8
2.26	1,70	123	0,21	27,4	508	50,2
2.27	1,75	123	0,22	33,0	457	47,7
2.28	1,73	159	0,25	26,8	508	49,8
2.29	3,20	127	0,20	31,6	462	47,7
2.30	0,88	150	0,40	28,6	508	50,8
2.32	1,73	270	0,18	24,2	528	50,5
2.39	1,73	141	0,25	29,2	503	50,6
2.42	2,00	165	0,25	25,3	494	47,8
		176	0,24	27,4	483	47,7
2.45	2,00	169	0,23	25,4	517	50,0
2.47	2,00	163	0,23	26,2	500	48,8
2.48	2,00	126	0,21	29,6	481	48,5
2.54	2,00	126	0,19	27,0	477	47,0
2.55	2,00	130	0,19	30,0	474	48,1
2.56	2,00	164	0,23	30,1	450	46,7

\* Sin agente de suspensión secundario  
\*\* Resultados promedio  
1. El Ej. comp. 401 es un poli(acetato de vinilo) sólido, M30®, suministrado por Synthomer (R.U.) Ltd, Mw = 85.000 g/mol  
2. El Ej. comp. 402 es una dispersión de copolímero acrílico, Plectol® R760, suministrado por Synthomer (Alemania) GmbH,

En la Tabla 2.12, Ejemplo N° indica la identidad del polímero usado como el agente de suspensión secundario, donde ese polímero es según la presente invención. El polímero se cargó a un nivel de 500 ppm basadas en el cloruro de vinilo, excepto para el Ej. comp. 402 donde el polímero + estabilizador fue 500 ppm basadas en cloruro de vinilo.

Los datos de la Tabla 2.12 muestran claramente que los polímeros en emulsión de los ejemplos se pueden usar satisfactoriamente como agentes de suspensión secundarios, particularmente en relación a la polimerización en suspensión de cloruro de vinilo. Los valores de CPA del polímero producido usando los polímeros de los ejemplos son comparables a, y en muchos casos mejores que, los valores de CPA mostrados por el polímero sintetizado usando el agente de suspensión secundario convencional, el Ej. comp. 2. Se observa que los valores de CPA varían con la cantidad de monómero que contiene azufre en el agente de suspensión secundario, siendo un valor óptimo de aproximadamente 2- 3 % (p/p) para el contenido del monómero que contiene azufre. Además, la distribución de tamaños de grano (GSD) del PVC preparado usando los polímeros de los ejemplos normalmente es inferior a la GSD del PVC preparado usando el agente de suspensión secundario convencional.

Las muestras obtenidas con el proceso de etapa de semilla también se han probado en sPVC (polimerización en suspensión de monómero de cloruro de vinilo); además, también se evaluaron en la formulación cantidades más bajas de agente de suspensión secundario.

Tabla 2.13

Ejemplo N°	Cargado [ppm]	D <sub>50</sub> [µm]	GSD	CPA [%]	BD [g/l]	PF
Ej. comp. 400*	0	166	0,26	23,6	513	49,7
Ej. comp. 2**	500	134	0,38	29,0	511	51,4
2.42	500	165	0,25	25,3	494	47,8
		176	0,24	27,4	483	47,7
2.42	400	140	0,34	30,4	481	49,1
2.42	310	124	0,22	30,0	493	50,1
2.47	500	163	0,23	26,2	504	48,9
2.47	400	127	0,19	30,4	471	48,0
2.55	500	130	0,19	30,0	-	-
2.55	400	125	0,19	32,0	488	50,4
2.55	350	123	0,22	29,2	459	46,2
2.60	500	223	0,62	26,2	491	47,9
2.60	300	123	0,21	30,2	499	50,8
2.61	500	163	0,22	25,6	504	48,9
2.61	400	127	0,19	30,4	471	48,0
2.61	300	131	0,15	29,4	489	49,3
2.62	400	122	0,24	32,8	482	50,3
2.63	500	115	0,25	34,2	478	50,5
2.63	400	121	0,24	33,8	468	49,2
2.63 (1)	400	124	0,20	30,2	497	50,5
2.63	300	121	0,23	32,4	501	52,0
2.64	500	127	0,19	29,4	497	49,9
2.64	400	123	0,24	30,2	493	50,1
2.64 (1)	400	124	0,21	31,6	495	51,0
2.64	300	135	0,24	29,3	490	49,4
2.65	500	114	0,28	22,6	520	48,9
2.65	300	123	0,22	20,2	530	52,7
2.66	500	130	-	32,2	495	51,3
2.66	400	135	-	29,2	509	51,2
2.66	300	137	0,25	29,8	512	51,8
2.67	500	134	0,21	29,8	501	50,8
* Sin agente de suspensión secundario						
** Resultados promedio						
(1) - emulsión solubilizada en MeOH						

Los resultados en la Tabla 2.13 indican que la emulsión del polímero producido en presencia de una semilla rindió bien a cargas más bajas.

5

Generalmente, se observó buen control del tamaño de grano. Los polímeros producidos a gran escala (1T) rindieron de manera similar a los producidos a escala de laboratorio.

Se sintetizó PVC en un reactor de 10 litros usando el polímero de la presente invención, y los resultados experimentales se muestran en la Tabla 2.14

10

Tabla 2.14

Ejemplo N°	Cargado [ppm]	D <sub>50</sub> [µm]	GSD	CPA [%]	BD [g/l]	PF
Ej. comp. 2	500	136	0,27	30,2	497	50,5
Ej. comp. 2*	500	135	0,29	28,8	505	50,6
2.61	500	153	0,24	27,2	515	51,0
2.61	400	139	0,26	26,4	523	51,1
2.63	500	120	0,25	27,4	502	49,6
2.63	400	171	0,25	25,8	543	52,8
2.63	300	156	0,24	26,0	545	53,1
2.64	500	138	0,26	27,4	533	52,7
2.64	400	152	0,26	25,8	543	52,8
2.64	300	175	0,19	24,6	545	52,3
2.65	500	166	0,24	28,0	527	52,7
2.65	400	153	0,24	27,0	539	53,0
2.65*	400	145	0,27	27,2	544	53,7
2.65	300	156	0,24	27,6	538	53,2
* en presencia de un nivel significativo de oxígeno						

Los datos obtenidos en la planta piloto de PVC de 10 litros mostraron que los valores del tamaño de grano obtenidos para la resina de PVC con agentes de suspensión secundarios de PVAc sulfonatado estuvieron en el intervalo de 130 a 180  $\mu\text{m}$ , junto con valores de CPA del 24-28 % que son próximos al agente de suspensión secundario convencional, Ej. comp. 2, pero con la ventaja de mejor eficiencia de átomos en su fabricación y no estando sustancialmente presentes disolventes.

Mientras la presente invención se ha descrito e ilustrado con referencia a realizaciones particulares, se apreciará por aquellos expertos habituales en la materia que la invención se presta a sí misma a muchas variaciones diferentes no específicamente ilustradas en el presente documento. A modo de ejemplo solo, se describirán ahora ciertas posibles variaciones.

Los ejemplos anteriores ilustran el uso de polímeros como agentes de suspensión secundarios para la fabricación de PVC. Los polímeros se pueden usar para la fabricación de otros polímeros. El polímero usado como un agente de suspensión secundario puede tener una composición diferente de la descrita en los ejemplos anteriores.

Se ha realizado la cinética de desorción de MCV en las resinas de PVC obtenidas en el reactor de 10 litros con PVAc sulfonatado y en comparación con el Ej. comp. 301 a diversas cargas.

La resina se filtró después de la reacción y se secó en el horno a 70 °C. Las muestras se toman a 0, 5, 15, 30, 60 y 120 min. Para las tres primeras muestras a 0, 5, 15 minutos (se disolvieron 0,1 g de muestra de PVC en 10 ml de ciclohexanona), mientras que para las muestras a 30, 60 y 120 minutos, se disolvieron 0,25 g de PVC en 10 ml de ciclohexanona. Después de la adición de ciclohexano, las muestras se dejaron con agitación hasta que se disolvió el PVC.

Se midió el nivel de MCV residual en cada muestra por el método del espacio de cabeza de GC con un límite de detección de 1 ppm y un límite de cuantificación de 50 ppm. Se disolvieron 0,1/0,25 g de muestra de PVC en 10 ml de ciclohexanona en un vial de espacio de cabeza de 20 ml. Se extrajo MCV del espacio de cabeza del vial usando un carboxeno de PDMS SPME fibre® (suministrado por Supelco) a 50 °C durante 30 minutos. Entonces, la fibra de SPME se desorbió durante 3 minutos en el inyector Shimadzu GC-MS® y se ejecutó usando una columna 60M HP-5 (1,25 mm + 1  $\mu\text{m}$ )® (suministrada por Agilent Technologies Inc.). Se preparó un conjunto de patrones de DCM en el intervalo de 100-0,1 ppm y se inyectaron directamente en Shimadzu GC-MS® y se ejecutó de la misma forma.

Los resultados de los experimentos de desorción para MCV (%) en función del tiempo para las resinas de PVC producidas usando los diversos polímeros como agentes de suspensión secundarios se muestra en la Figura 1 (Ej. comp. 2 ( $\Delta$  – reactor de 1 litro,  $\blacktriangle$  – reactor de 10 litros), Ejemplo 2.61 ( $\blacklozenge$  – 500 ppm, reactor de 10 litros), Ejemplo 2.64 ( $\blacksquare$  – 400 ppm, reactor de 10 litros,  $\square$  – 300 ppm, reactor de 10 litros) y Ejemplo 2.63 ( $\bullet$  – 400 ppm, reactor de 10 l,  $\circ$  – 300 ppm, reactor de 10 litros).

Como se muestra en la Figura 1, todas las muestras mostraron comportamiento similar durante los primeros 20 minutos de la desorción. A los 30 minutos, y tiempos posteriores, se obtuvieron valores en % de MCV más bajos para las resinas de PVC producidas en presencia de PVAc sulfonatado que los producidos con el patrón secundario. Se debe observar que el último PVC poseyó el mayor CPA en la Tabla 2.14 (30,2 %). Además, la Figura 1 indica que la desorción de MCV fue más eficiente para las resinas de PVC producidas usando 400 ppm o 300 ppm de polímero sulfonatado de la presente invención.

Los ejemplos de polimerización de PVC demostrados en la presente solicitud son de un tipo conocido como cargados fríos, estando los agentes de suspensión primarios y secundarios presentes al principio de la secuencia de carga. Se conocen otros métodos. Normalmente, se carga primero agua, coloide(s) protector(es) y adicionalmente aditivos opcionales al reactor y luego el monómero de cloruro de vinilo licuado y se añaden comonómero(s) opcional(es). Opcionalmente, la carga del coloide protector puede ser simultánea con el monómero de cloruro de vinilo en un reactor precalentado que contiene algo o todo de la fase acuosa. Opcionalmente, la carga del coloide protector puede ser simultánea con algo o toda del agua desmineralizada caliente que forma la fase acuosa de tal forma que para cuando se cargan el agua, coloide(s) y monómero (tal como cloruro de vinilo), el reactor está a o próximo a la temperatura de polimerización deseada. Este proceso se conoce como 'carga en caliente'. Opcionalmente, el iniciador se carga entonces al reactor.

El agente de suspensión secundario de poli(alcohol vinílico) se puede usar conjuntamente con otros coloides protectores, tales como coloides protectores primarios y con otros coloides protectores secundarios y terciarios. Ejemplos específicos de coloides protectores se enumeran en Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 5ª Edición, 1992, página 722, Tabla 3.

Aunque la presente invención se ha descrito e ilustrado con referencia a realizaciones particulares, se apreciará por aquellos expertos habituales en la materia que la invención se presta ella misma a muchas variaciones diferentes no específicamente ilustradas en el presente documento. A modo de ejemplo solo, ahora se describirán ciertas posibles variaciones.

Los ejemplos anteriores ilustran el uso de polímeros como agentes de suspensión secundarios para la fabricación de PVC. Los polímeros se pueden usar para la fabricación de otros polímeros.

5 El polímero usado como un agente de suspensión secundario puede tener una composición diferente de las descritas en los ejemplos anteriores.

10 Cuando en la descripción anterior se mencionan números enteros o elementos que tienen equivalentes conocidos, obvios o predecibles, entonces tales equivalentes se incorporan en el presente documento como si se describieran individualmente. Se debe hacer referencia a las reivindicaciones para determinar el alcance verdadero de la presente invención, que se debe interpretar de manera que englobe cualquiera de tales equivalentes. También se apreciará por el lector que números enteros o características de la invención que se describen como preferibles, ventajosas, convenientes o similares son opcionales y no limitan el alcance de las reivindicaciones independientes. Además, se debe entender que tales números enteros o características opcionales, aunque son de posible beneficio en algunas realizaciones de la invención, pueden no ser deseables, y pueden, por tanto, estar ausentes en otras realizaciones.

15

## REIVINDICACIONES

1. Uso de un polímero como un agente de suspensión secundario en una reacción de polimerización en suspensión, comprendiendo el polímero (i) residuos de al menos un monómero que contiene éster, comprendiendo el (los) monómero(s) que contiene(n) éster un doble enlace carbono-carbono polimerizable por monómero y un grupo éster, y (ii) uno o más residuos de al menos un monómero que comprende un grupo sulfonato, ácido sulfónico, éster sulfónico, sulfonamida o haluro de sulfonilo, comprendiendo el (los) monómero(s) un grupo sulfonato, ácido sulfónico, grupo éster sulfónico, sulfonamida o haluro de sulfonilo que comprende un doble enlace carbono-carbono polimerizable por monómero y un grupo sulfonato, ácido sulfónico, éster sulfónico, sulfonamida o haluro de sulfonilo, estando el polímero opcionalmente parcialmente hidrolizado de forma que una proporción de dichos grupos éster formen grupos alcohol, siendo el grado de hidrólisis no superior al 5 % en moles.
2. Un uso según la reivindicación 1 que comprende el uso de una emulsión de un polímero, o una solución de dicho polímero se añade a una mezcla de reacción de polimerización en suspensión.
3. Un uso según la reivindicación 1 o la reivindicación 2, en el que el polímero se prepara por polimerización en emulsión, o deriva de dicho polímero en emulsión.
4. Un uso según la reivindicación 3, siendo el polímero formado por polimerización en emulsión en presencia de una semilla.
5. Un uso según la reivindicación 1, en que el polímero se prepara por polimerización en un medio disperso, o solución o polimerización en bloque.
6. Un uso según cualquier reivindicación precedente, comprendiendo el polímero residuos de más de un monómero que contiene éster.
7. Un uso según cualquier reivindicación precedente, comprendiendo el monómero que contiene éster un grupo C=C polimerizable unido a un grupo éster, no habiendo grupo conector entre el grupo C=C polimerizable y el grupo éster, estando el grupo éster dispuesto con el resto -O- adyacente al grupo C=C o estando el grupo éster dispuesto con el resto C=O adyacente al grupo C=C.
8. Un uso según cualquier reivindicación precedente, comprendiendo el monómero que contiene éster acetato de vinilo, benzoato de vinilo, 4-terc-butilbenzoato de vinilo, cloroformiato de vinilo, cinamato de vinilo, decanoato de vinilo, neononanoato de vinilo, neodecanoato de vinilo, pivalato de vinilo, propionato de vinilo, estearato de vinilo, trifluoroacetato de vinilo, valerato de vinilo, acetato de metilvinilo, acetato de propenilo, acetato de metilpropenilo, acetato de etilpropenilo, acetato de butenilo, acetato de metilbutenilo, propanoato de vinilo, propanoato de propenilo, butirato de vinilo, hexanoato de vinilo, heptanoato de vinilo, octanoato de vinilo, 2-propilheptanoato de vinilo, nonanoato de vinilo, neononanoato de vinilo o trifluoroacetato de vinilo, y/o el monómero que comprende un grupo sulfonato, ácido sulfónico, éster sulfónico, sulfonamida o haluro de sulfonilo comprende vinilsulfonato de sodio, alilsulfonato de sodio, sal de sodio de ácido 2-metil-2-propeno-1-sulfónico y sal de sodio de ácido 2-acrilamido-2-metilpropanosulfónico, (met)acrilato de 3-sulfopropilo, 1-aliloxi-2-hidroxi-propilsulfonato de sodio, una alquil C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-sulfonamida lineal o ramificada de ácido acrílico o de ácido metacrílico o un ácido ω-alqueno-1- sulfónico que tiene 2 a 10 C átomos.
9. Un uso según cualquier reivindicación precedente, en el que el monómero que comprende un grupo sulfonato, ácido sulfónico, éster sulfónico, sulfonamida o haluro de sulfonilo comprende un conector entre el grupo C=C polimerizable y el grupo sulfonato, ácido sulfónico, éster sulfónico, sulfonamida o haluro de sulfonilo.
10. Un uso según cualquier reivindicación precedente, comprendiendo el copolímero hasta el 5 % en moles (y opcionalmente desde el 0,1 hasta el 1,5 % en moles) de residuos de monómeros que comprenden un grupo sulfonato, ácido sulfónico, éster sulfónico, sulfonamida o haluro de sulfonilo.
11. Un uso según cualquier reivindicación precedente, comprendiendo el copolímero al menos el 90 % en peso de residuos del al menos un monómero que contiene éster y residuos del al menos un monómero que comprende un grupo sulfonato, ácido sulfónico, éster sulfónico, sulfonamida o haluro de sulfonilo, estando opcionalmente algunos de los residuos de éster hidrolizados para proporcionar un grado de hidrólisis de hasta el 5 % en moles, siendo el resto del polímero proporcionado por otros residuos que no son residuos del al menos un monómero que contiene éster y residuos del al menos un monómero que comprende un sulfonato, ácido sulfónico, éster sulfónico, sulfonamida o haluro de sulfonilo.
12. Un uso según cualquier reivindicación precedente, siendo el grado de hidrólisis cero.
13. Una composición de agente de suspensión secundario para la polimerización en suspensión de un compuesto de vinilo, comprendiendo la composición una solución o una emulsión de un copolímero que comprende (i) residuos de al menos un monómero que contiene éster, comprendiendo el (los) monómero(s) que contiene(n) éster un doble

- 5 enlace carbono-carbono polimerizable por monómero y un grupo éster, y (ii) uno o más residuos de al menos un monómero que comprende un grupo sulfonato, ácido sulfónico, éster sulfónico, sulfonamida o haluro de sulfonilo, comprendiendo el (los) monómero(s) un grupo sulfonato, ácido sulfónico, éster sulfónico, sulfonamida o haluro de sulfonilo que comprende un doble enlace carbono-carbono polimerizable por monómero y un grupo sulfonato, ácido sulfónico, éster sulfónico, sulfonamida o cloruro de sulfonilo, estando el polímero opcionalmente parcialmente hidrolizado de forma que una proporción de dichos grupos éster formen grupos alcohol, siendo el grado de hidrólisis no superior al 5 % en moles.
- 10 14. Una composición de reacción de polimerización en suspensión que comprende:  
Una fase continua en la que se dispersan gotitas de uno o más monómeros que se van a polimerizar;  
Uno o más agentes de suspensión primarios; y  
Al menos un agente de suspensión secundario que comprende un copolímero que comprende (i) residuos de al menos un monómero que contiene éster, comprendiendo el (los) monómero(s) que contiene(n) éster un doble  
15 enlace carbono-carbono polimerizable por monómero y un grupo éster, y (ii) uno o más residuos de al menos un monómero que comprende un grupo sulfonato, ácido sulfónico, éster sulfónico, sulfonamida o haluro de sulfonilo, comprendiendo el (los) monómero(s) un grupo sulfonato, ácido sulfónico, éster sulfónico, sulfonamida o haluro de sulfonilo que comprende un doble enlace carbono-carbono polimerizable por monómero y un grupo sulfonato, ácido sulfónico, éster sulfónico, sulfonamida o haluro de sulfonilo, estando el polímero opcionalmente parcialmente hidrolizado de forma que una proporción de dichos grupos éster formen grupos alcohol, siendo el grado de hidrólisis  
20 no superior al 5 % en moles.
15. Un método de preparación de un polímero usando polimerización en suspensión, comprendiendo el método:  
Polimerizar uno o más monómeros en presencia de un agente de suspensión secundario que comprende (i)  
25 residuos de al menos un monómero que contiene éster, comprendiendo el (los) monómero(s) que contiene(n) éster un doble enlace carbono-carbono polimerizable por monómero y un grupo éster, y (ii) uno o más residuos de al menos un monómero que comprende un grupo sulfonato, ácido sulfónico, éster sulfónico, sulfonamida o haluro de sulfonilo, comprendiendo el (los) monómero(s) un grupo sulfonato, ácido sulfónico, éster sulfónico, sulfonamida o haluro de sulfonilo que comprende un doble enlace carbono-carbono polimerizable por monómero y un grupo sulfonato, ácido sulfónico, éster sulfónico, sulfonamida o haluro de sulfonilo, estando el polímero opcionalmente  
30 parcialmente hidrolizado de forma que una proporción de dichos grupos éster formen grupos alcohol, siendo el grado de hidrólisis no superior al 5 % en moles.

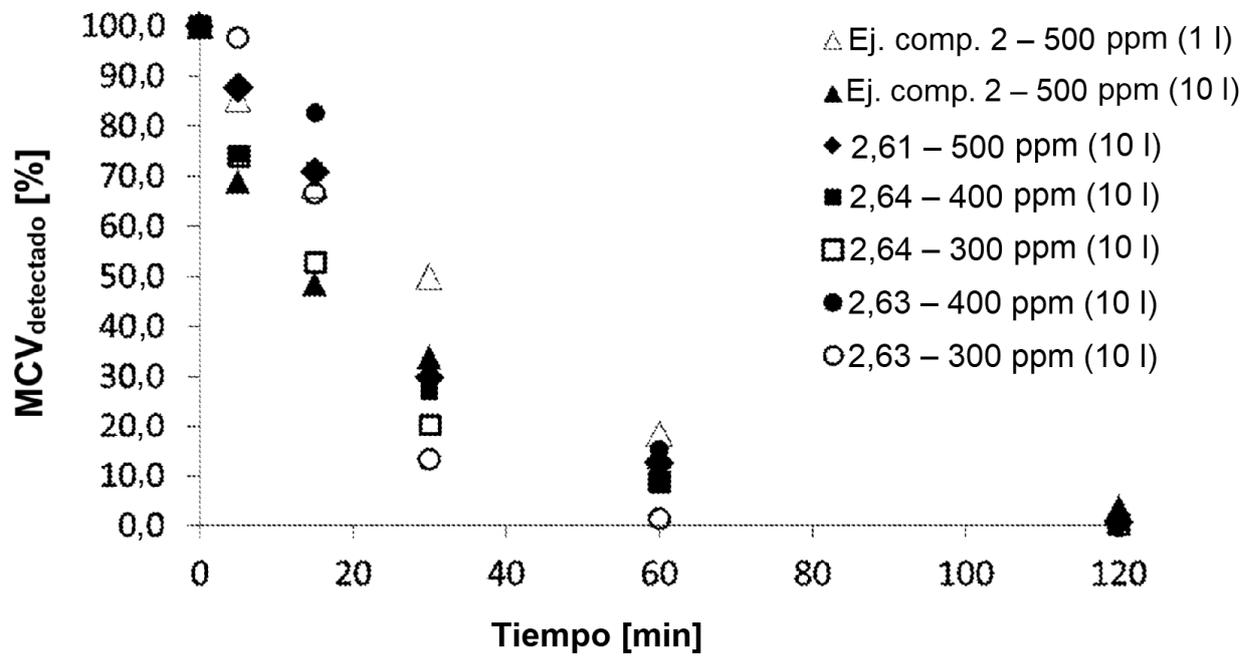


Fig. 1