

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 719 781**

51 Int. Cl.:

C08F 2/20	(2006.01)	C08F 18/08	(2006.01)
C08F 8/12	(2006.01)	C08F 16/06	(2006.01)
C08F 18/04	(2006.01)	C08F 2/38	(2006.01)
C08F 118/08	(2006.01)	C08F 116/06	(2006.01)
C08F 14/06	(2006.01)		
C08F 18/00	(2006.01)		
C08F 114/06	(2006.01)		
C08F 214/18	(2006.01)		
C08L 29/04	(2006.01)		
C08F 6/16	(2006.01)		

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **17.07.2013 PCT/JP2013/069375**
- 87 Fecha y número de publicación internacional: **23.01.2014 WO14014009**
- 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **17.07.2013 E 13819986 (4)**
- 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **20.02.2019 EP 2876116**

54 Título: **Estabilizador de dispersión para polimerización en suspensión y método de fabricación de resina de vinilo**

30 Prioridad:

19.07.2012 JP 2012160995

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
16.07.2019

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**FUKUHARA, TADAHITO y
KUMAKI, YOUSUKE**

74 Agente/Representante:

ELZABURU, S.L.P

ES 2 719 781 T3

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

DESCRIPCIÓN

Estabilizador de dispersión para polimerización en suspensión y método de fabricación de resina de vinilo

La presente invención se refiere a un estabilizador de dispersión para la polimerización en suspensión de compuestos de vinilo y a un procedimiento de producción para los mismos. La presente invención también se refiere a un método para fabricar una resina de vinilo que comprende realizar una polimerización en suspensión de compuestos de vinilo en presencia de un estabilizador de dispersión para una polimerización en suspensión.

Se sabe que un alcohol polivinílico parcialmente saponificado (en adelante, el alcohol polivinílico a veces se abrevia como "PVA") se usa como un estabilizador de dispersión para la polimerización en suspensión de compuestos de vinilo (por ejemplo, cloruro de vinilo).

Sin embargo, el uso de un PVA parcialmente saponificado común no siempre cumple con los requisitos; específicamente, (1) incluso utilizando una pequeña cantidad, se puede lograr una alta absorbencia de un plastificante, lo que resulta en un procesamiento fácil, (2) se pueden eliminar fácilmente los componentes de monómeros restantes, y (3) se reduce la formación de partículas gruesas.

Para lograr las propiedades anteriores requeridas, se ha propuesto el uso de, por ejemplo, un PVA con un bajo grado de polimerización y un bajo grado de saponificación que tiene cadenas laterales con grupos oxialquilenos, como un estabilizador de dispersión para la polimerización en suspensión de compuestos de vinilo (véanse las Referencias de patentes N.º 1 a 7), el uso de un PVA que tiene grupos iónicos (véanse las Referencias de patentes N.º 7 a 8), y el uso de un PVA que tiene grupos alquilo con un grado de saponificación de más de 98 % mol (véase la Referencia de patente N.º 9). Estos diversos PVA son altamente solubles en agua y fáciles de manejar. De manera similar, el documento JP 2001-233904 A describe un adyuvante de dispersión para la polimerización en suspensión de compuestos de vinilo que consiste en una resina de tipo alcohol polivinílico que tiene un grado de saponificación de 70 % mol o menos y que tiene un grupo iónico en una cadena lateral y/o terminal.

Sin embargo, los requisitos (1) a (3) anteriores se han vuelto más estrictos. Por lo tanto, los métodos que usan diversos PVA como se describe en las Referencias de patentes N.º 1 a 9 no han sido satisfactoriamente eficaces para lograr el rendimiento requerido en la actualidad. En particular, el requisito en términos de eliminación de componentes monoméricos descrito en (2) es muy estricto, por ejemplo, en la producción de un cloruro de polivinilo rígido en la que la polimerización se realiza a una temperatura de 60 °C o más.

En general, en comparación con un cloruro de polivinilo producido por polimerización a una temperatura inferior a 60 °C, un cloruro de polivinilo rígido producido por polimerización a una temperatura de 60 °C o más tiene el problema de que los monómeros de cloruro de vinilo que permanecen en las partículas de cloruro de polivinilo no pueden ser eliminados fácilmente en un procedimiento de secado después de la polimerización, por lo que se requiere un secado prolongado en condiciones severas para eliminar los monómeros restantes. Por lo tanto, hay grandes necesidades de ahorro de energía y tiempo en el procedimiento para eliminar los monómeros restantes. De esta manera, se necesita un estabilizador de dispersión que permita eliminar una gran cantidad de los monómeros restantes en un tiempo más corto. Actualmente, no hay estabilizadores de dispersión que cumplan con los requisitos, incluidos los diversos PVA descritos en las Referencias de patentes N.º 1 a 9.

Referencia de patente N.º 1: JP1997-100301 A

Referencia de patente N.º 2: JP1998-147604 A

Referencia de patente N.º 3: JP1998-259213 A

Referencia de patente N.º 4: JP1999-217413 A

Referencia de patente N.º 5: JP2001-040019 A

Referencia de patente N.º 6: JP2002-069105 A

Referencia de patente N.º 7: JP2007-063369 A

Referencia de patente N.º 8: JP1998-168128 A

Referencia de patente N.º 9: JP1989-240501 A

Un objetivo de la presente invención es proporcionar un estabilizador de dispersión para la polimerización en suspensión con el cual, durante la polimerización en suspensión de compuestos de vinilo que incluyen cloruro de vinilo, incluso cuando se usa en una pequeña cantidad, la absorbencia de un plastificante es alta, lo que da lugar a un procesamiento fácil, y la formación de partículas gruesas es escasa y los componentes monoméricos restantes pueden eliminarse fácilmente.

Hemos descubierto que el objetivo anterior se logra mediante un estabilizador de dispersión para la polimerización en

5 suspensión de compuestos de vinilo que comprenden un alcohol polivinílico (A) que tiene un grado de saponificación de 30 % mol o más y menos de 60 % mol y un grado de polimerización promedio viscoso (P) de más de 200 y menos de 600, y tiene un grupo alquilo terminal que tiene de 6 a 18 átomos de carbono, y en el que el contenido de unidades monoméricas que tienen un grupo oxialquilenos es de 0,3 % mol o menos y la relación entre el grado de polimerización promedio viscoso (P) y un índice de modificación (S) (en % mol) del grupo alquilo cumple con la Fórmula (1), y hemos logrado la presente invención.

$$50 \leq S \times P/1,880 < 100 \quad (1)$$

Por lo tanto, la presente invención se refiere a lo siguiente.

10 [1] Un estabilizador de dispersión para la polimerización en suspensión de compuestos de vinilo que comprende un alcohol polivinílico (A) que tiene un grado de saponificación de 30 % mol o más y menos de 60 % mol y un grado de polimerización promedio viscoso (P) de más de 200 y menos de 600, y tiene un grupo alquilo terminal que tiene de 6 a 18 átomos de carbono, y en el que el contenido de unidades monoméricas que tienen un grupo oxialquilenos es de 0,3 % mol o menos y la relación entre el grado de polimerización promedio viscoso (P) y un índice de modificación (S) (en % mol) del grupo alquilo cumple con la Fórmula (1) como se caracteriza en la reivindicación 1.

15
$$50 \leq S \times P/1,880 < 100 \quad (1)$$

[2] El estabilizador de dispersión como se describe en [1], en el que un carácter de bloque de los grupos éster de vinilo residual en el alcohol polivinílico (A) es de 0,6 o menos como se caracteriza en la reivindicación 2.

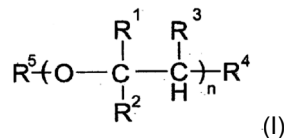
[3] El estabilizador de dispersión como se describe en [1] o [2], que además comprende un alcohol polivinílico (B) con un grado de saponificación de 65 % mol o más y un grado de polimerización promedio viscoso de 600 o más.

20 [4] El estabilizador de dispersión como se describe en [3], en el que la relación de masa entre el alcohol polivinílico (A) y el alcohol polivinílico (B) (A/B) es de 10/90 a 55/45.

[5] Un método para fabricar una resina de vinilo, que comprende realizar una polimerización en suspensión de compuestos de vinilo en presencia del estabilizador de dispersión, como se describe en cualquiera de [1] a [4].

25 [6] El método para fabricar una resina de vinilo como se describe en [5], que comprende cargar una solución o dispersión preparada previamente que contiene el estabilizador de dispersión y el metanol o un compuesto (C) representado por la fórmula general (I) en un reactor y luego, iniciar la polimerización en suspensión.

Fórmula química 1



30 en la que R¹, R² y R⁵ representan, independientemente entre sí, un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo que tiene de 1 a 6 átomos de carbono; R³ representa un átomo de hidrógeno, un grupo alquilo que tiene de 1 a 6 átomos de carbono o un grupo hidroxialquilo que tiene de 1 a 6 átomos de carbono; R⁴ representa un átomo de hidrógeno, un grupo hidroxilo o un grupo alcoxilo que tiene de 1 a 6 átomos de carbono; n representa un número entero de 1 a 6.

[7] El método para fabricar una resina de vinilo como se describe en [5] o [6], en el que la polimerización en suspensión se realiza a una temperatura de 60 °C o más.

35 Usando un estabilizador de dispersión para la polimerización en suspensión de la presente invención, la polimerización en suspensión de compuestos de vinilo es altamente estable, de modo que se reduce la formación de partículas gruesas, dando partículas con un tamaño de partícula uniforme. Además, incluso en una pequeña cantidad, se mejora la absorbencia de un plastificante, lo que conduce a una mayor capacidad de procesamiento, y particularmente para partículas de polímero de vinilo, el índice de eliminación de los compuestos de vinilo restantes por unidad de tiempo es alto, lo que proporciona partículas de polímero con excelentes propiedades de eliminación de monómeros.

40

Estabilizador de dispersión para polimerización en suspensión

Un estabilizador de dispersión para la polimerización en suspensión de la presente invención contiene un PVA(A) que tiene un grupo alquilo terminal. El estabilizador de dispersión para la polimerización en suspensión puede contener un PVA(B) diferente al PVA(A) que tiene un grupo alquilo terminal y un componente adicional sin apartarse del alcance de la presente invención. Se describirán estos componentes en detalle. En la presente memoria, a menos que se indique lo contrario, el PVA(A) que tiene un grupo alquilo terminal a veces se abrevia simplemente como PVA(A).

45

PVA(A)

Es importante que el PVA(A) usado en la presente invención tenga un grado de polimerización promedio viscoso (P) superior a 200. Si el PVA(A) tiene un grado de polimerización promedio viscoso (P) de 200 o menos, se producen problemas; por ejemplo, la polimerización en suspensión de compuestos de vinilo es menos estable, dando partículas de polímero de vinilo gruesas, y no se puede lograr un tamaño de partícula uniforme. También es importante que un grado de polimerización promedio viscoso (P) de PVA(A) sea de menos de 600. Si el grado de polimerización promedio viscoso (P) del PVA(A) es de 600 o más, la eliminación de los componentes de monómero de las partículas de polímero de vinilo producidas por la polimerización en suspensión de los compuestos de vinilo se vuelve difícil, y se reduce la absorbencia del plastificante de las partículas de polímero de vinilo producidas. Un grado de polimerización promedio viscoso (P) del PVA(A) es preferiblemente de 500 o menos, más preferiblemente de 400 o menos.

Se calcula el grado de polimerización promedio viscoso (P) del PVA(A) usando la ecuación de Nakajima (Akio Nakajima, "Kobunshi-Kagaku" (Polymer Science) 6 (1949)) a partir de una viscosidad límite determinada para una solución de acetona de un polímero de éster de vinilo producido mediante la saponificación sustancialmente completa de un polímero de PVA seguido de acetilación.

A la luz del rendimiento de un estabilizador de dispersión, es importante que un grado de saponificación del PVA(A) sea de 30 % mol o más y menos de 60 % mol. Si el grado de saponificación del PVA(A) es inferior al 30 % mol, la eliminación de los componentes de monómero de las partículas de polímero de vinilo producida por la polimerización en suspensión de compuestos de vinilo se vuelve difícil, y se reduce la absorbencia del plastificante de las partículas de polímero de vinilo producidas. Un grado de saponificación del PVA(A) es preferiblemente de 35 % mol o más, más preferiblemente de 39 % mol o más. De nuevo, si un grado de saponificación del PVA(A) es de 60 % mol o más, la eliminación de los componentes de monómero de las partículas de polímero de vinilo producidas por la polimerización en suspensión de compuestos de vinilo se vuelve difícil, y se reduce la absorbencia del plastificante de las partículas de polímero de vinilo producidas. Un grado de saponificación del PVA(A) es preferiblemente de 56 % mol o menos, más preferiblemente de 55 % mol o menos. Un grado de saponificación del PVA(A) es un valor determinado de acuerdo con la norma JIS K6726.

El PVA(A) se puede producir mediante cualquiera de los diversos métodos, pero sin limitarse a ellos. Un método de producción de ejemplo consiste en, por ejemplo, (i) polimerizar monómeros de éster de vinilo en presencia de un compuesto que tiene un grupo funcional tal como alcohol, aldehído o tiol con un grupo alquilo como agente de transferencia de cadena seguido de saponificación para dar PVA(A) que tiene un grupo alquilo terminal. Otro método de ejemplo consiste en (ii) introducir un grupo alquilo en el PVA mediante una reacción química. Entre estos, un método para un estabilizador de dispersión para la polimerización en suspensión que demuestra un rendimiento superior por el cual un grupo alquilo terminal se puede introducir económica y eficientemente es preferiblemente polimerizar un éster de vinilo tal como acetato de vinilo en presencia de un agente de transferencia de cadena que tiene un grupo alquilo, particularmente un tiol, seguido de saponificación (véanse los documentos JP 1982-28121 A y JP1982-105410 A).

A la luz de una eficiencia de producción del PVA(A), rendimiento de un estabilizador de dispersión y manejabilidad, es importante que un grupo alquilo terminal contenido en el PVA(A) tenga de 6 a 18 átomos de carbono. Si el número de carbonos del grupo alquilo es inferior a 6, el punto de ebullición de un agente de transferencia de cadena para introducir un grupo alquilo es demasiado bajo, lo que dificulta la separación del agente de transferencia de cadena de otros materiales (monómeros de vinilo como acetato de vinilo y un disolvente como metanol) en una etapa de recuperación en un procedimiento de producción para PVA(A). Si el número de carbonos es inferior a 6, la eliminación de los componentes de monómero de las partículas de polímero de vinilo obtenidas se vuelve difícil y se reduce la absorbencia del plastificante de las partículas de polímero de vinilo. El número de carbonos de un grupo alquilo en el PVA(A) es preferiblemente de 8 o más. Si el número de carbonos de un grupo alquilo del PVA(A) es mayor que 18, se reduce la solubilidad del agente de transferencia de cadena en un disolvente como el metanol que se usa adecuadamente en un proceso de polimerización en la producción del PVA(A). Por lo tanto, en la operación en la que un agente de transferencia de cadena para introducir un grupo alquilo durante la polimerización se disuelve en un disolvente como el metanol y la solución se agrega secuencialmente, por ejemplo, se produce la precipitación del agente de transferencia de cadena debido a una menor solubilidad, dificultando otra adición. Además, la adición, mientras está presente un agente de transferencia de cadena no disuelto, da lugar a una irregularidad en la reacción de polimerización. El número de carbonos de más de 18, como se describió anteriormente, conduce a una operación compleja en el proceso de producción y a problemas en el control de calidad de un producto. El número de carbonos de un grupo alquilo terminal contenido en el PVA(A) es preferiblemente de 15 o menos.

Un grupo alquilo terminal del PVA(A) puede tener una estructura que incluye, pero que no se limita a, un grupo alquilo de cadena lineal, un grupo alquilo ramificado, un grupo alquilo que tiene un doble enlace y un grupo alquilo que tiene un triple enlace. A la luz de la economía y la productividad de un agente de transferencia de cadena para introducir un grupo alquilo, es preferible un grupo alquilo de cadena lineal o ramificada.

Los ejemplos de un alquiltiol de cadena lineal o ramificada que tiene de 6 a 18 átomos de carbono incluyen, pero sin limitación, n-hexanotiol, ciclohexanotiol, adamantanotiol, n-heptanotiol, n-octanotiol, n-nonanetiol, n-decanotiol, n-undecanotiol, n-dodecanotiol, t-dodecanotiol, n-hexadecanotiol y n-octadecanotiol.

Es importante que en un estabilizador de dispersión para la polimerización en suspensión de la presente invención, una relación entre un grado de polimerización promedio viscoso (P) del PVA(A) y un porcentaje molar de modificación (S) (% mol) de un grupo alquilo cumpla con la Fórmula (1).

$$50 \leq S \times P/1,880 < 100 \quad (1)$$

5 El valor representado por "S x P/1,880" en la Fórmula (1) generalmente representa un índice de introducción de un agente de transferencia de cadena que tiene un grupo alquilo en la síntesis del PVA(A). Es importante que "S x P/1,880" sea de 50 o más. Si "S x P/1,880" es inferior a 50, la eliminación de los componentes del monómero de las partículas de polímero de vinilo producidas se vuelve difícil, y se reduce la absorbencia del plastificante de las partículas de polímero de vinilo producidas, lo que lleva a un rendimiento deficiente del estabilizador de dispersión. "S x P/1,880" es preferiblemente de 60 o más, más preferiblemente de 65 o más.

También es importante que el valor de la Fórmula (1) sea inferior a 100. Un PVA(A) con "S x P/1,880" de 100 o más no se puede sintetizar. En una polimerización de transferencia de cadena, una reacción principal es una reacción en la que se introduce un agente de transferencia de cadena en un solo terminal del PVA(A). Por lo tanto, para lograr un "S x P/1,880" de 100 o más, se debe aumentar la probabilidad de formación del PVA(A) en la que se introducen dos o más grupos alquilo, por ejemplo, incorporando una operación especial o agregando un catalizador especial que promueva la terminación bimolecular en el proceso de polimerización para producir el PVA(A). Además, es necesario inhibir una reacción secundaria de introducir un disolvente en un terminal del PVA(A), por ejemplo, reduciendo significativamente el índice de polimerización o reduciendo significativamente la relación entre un disolvente usado para la polimerización y un monómero de éster de vinilo como el acetato de vinilo. Emplear tal operación conlleva problemas tales como un mayor costo, una menor productividad y una calidad no controlada, y por lo tanto, es poco práctico.

En la Fórmula (1), un grado de polimerización promedio viscoso (P) se divide por 1,880 para convertir un grado de polimerización promedio viscoso (P) en un grado de polimerización promedio en número (Pn). En la etapa de polimerización por radicales en la síntesis del PVA(A), cuando una relación entre un grado de polimerización promedio en número (Pn) y un grado de polimerización promedio en peso (Pw) (Pn/Pw) es de 1/2, suponiendo que la polimerización continuó de manera ideal, la relación entre un grado de polimerización promedio en número (Pn) y un grado de polimerización promedio viscoso (P) se puede determinar mediante la ecuación de Mark-Houwink-Sakurada: $[\eta] = KM^\alpha$, en donde $[\eta]$ es una viscosidad límite de un polímero, M es un peso molecular y K y α son una constante. En esta ecuación, usando un valor α de 0,74 de acetato de polivinilo en acetona, se calcula que la relación entre un grado de polimerización promedio viscoso (P) y un grado de polimerización promedio en número (Pn) (P/Pn) es de 1,880. Combinando esta relación con un porcentaje molar de modificación (S) (% mol) de un grupo alquilo, ha derivado una ecuación que generalmente representa un índice de introducción de un agente de transferencia de cadena que tiene un grupo alquilo en la síntesis de PVA(A) (véase Takayuki Otsu: "Kaitei Kobunshi Gosei No Kagaku (The Chemistry of Polymer Synthesis, edición revisada), 11 (1979), Akio Nakajima, "Kobunshi-Kagaku" (Polymer Science) 6 (1949), The Society of Polymer Science: "Kobunshi Kagaku Jikkenhou" (Experimental Methods in Polymer Science)).

Se determinó un índice de modificación (S) (% mol) de un grupo alquilo descrito anteriormente mediante $^1\text{H-RMN}$. Por ejemplo, para el PVA(A) en el que se introduce un grupo alquilo usando n-dodecanotiol, primero, se purifica completamente un polímero de éster de vinilo modificado con n-dodecanotiol mediante reprecipitación usando un disolvente mixto de n-hexano/acetona tres veces o más, secado a 50 °C bajo presión reducida durante 2 días para obtener una muestra de análisis de un polímero de éster de vinilo modificado con n-dodecanotiol. A continuación, se disuelve la muestra en CDCl_3 y se la analiza mediante espectrometría de $^1\text{H-NMR}$ a temperatura ambiente. Desde un área del pico α derivado de un protón en una cadena de metino principal en la unidad monomérica de éster de vinilo (de 4,7 a 5,2 ppm) y un área del pico β derivado de un protón en un grupo metilo terminal como un pico característico en una estructura de n-dodecanotiol (de 0,8 a 1,0 ppm), se calcula un índice de modificación (S) (% mol) usando la Ecuación (2). Un pico característico usado para la parte del pico β en la Ecuación (2), tal como un agente de transferencia de cadena que tiene un grupo alquilo ramificado, varía dependiendo del agente de transferencia de cadena usado, y por lo tanto, se puede seleccionar un pico característico apropiado para el agente de transferencia de cadena. Cuando se selecciona un pico apropiado, el área del pico β debe dividirse por el número de átomos de hidrógeno correspondientes al pico en la Ecuación (2). En la presente memoria, un pico característico como se describe anteriormente se refiere a un pico que no se superpone a otro pico o en el que, si se superpone a otro pico, se puede calcular un área de pico a partir de su relación con el otro pico.

$$\text{Índice de modificación (\% mol)} = \{(\text{área del pico } \beta/3)/(\text{área del pico } \alpha)\} \times 100 \quad (2)$$

Es importante que el contenido de unidades monoméricas que tiene un grupo oxialquileno en PVA(A) sea de 0,3 % mol o menos; preferiblemente está sustancialmente libre de tales unidades monoméricas. Si el contenido de unidades monoméricas que tienen un grupo oxialquileno es de más del 0,3 % mol, se producen los siguientes problemas. Para un grupo oxialquileno altamente hidrófilo, tal como un grupo oxietileno, la eliminación de los componentes del monómero de las partículas de polímero de vinilo obtenidas se vuelve difícil y se reduce la absorbencia del plastificante de las partículas de polímero de vinilo obtenidas. Para un grupo oxialquileno altamente hidrófobo tal como un grupo oxipropileno y un grupo oxibutileno, la polimerización en suspensión de compuestos de vinilo es inestable, de modo que las partículas de polímero de vinilo obtenidas por polimerización en suspensión son gruesas y no se pueden

obtener partículas con un tamaño de partícula uniforme.

Ejemplos de un monómero insaturado que tiene un grupo oxialquileo incluyen (met)acrilatos de polioxialquileo tales como (met)acrilato de polioxietileno y (met)acrilato de polioxipropileno; (met)acrilamidas de N-polioxialquileo tales como amida del ácido polioxietileno (met)acrílico, amida del ácido polioxipropileno (met)acrílico y éster de polioxietileno (1-(met)acrilamida-1,1-dimetilpropilo); (met)alil éteres de polioxialquileo tales como (met)alil éter de polioxietileno y (met)alil éter de polioxipropileno; y viniléteres de polioxialquileo tales como viniléter de polioxietileno y viniléter de polioxipropileno.

Entre los monómeros insaturados que tienen un grupo oxialquileo como se describió anteriormente, se usa típicamente (met)alil éter de polioxialquileo. Además, se pueden usar polioxialquilenalilaminas tales como polioxietilenalilamina y polioxipropilenalilamina y polioxialquilenvinilaminas tales como polioxietilenvinilamina y polioxipropilenvinilamina. Un grado de polimerización promedio de grupos oxialquileo en un grupo polioxialquileo es preferiblemente de 2 a 100.

Un contenido S' de unidades monoméricas que tiene un grupo oxialquileo en el PVA(A) se determina por ¹H-RMN. Por ejemplo, para el PVA(A) en el que se introducen grupos oxialquileo usando éter de polioxietilenoalilo, primero, se purifica completamente un polímero de éster de vinilo modificado con polioxialquileo mediante reprecipitación usando un disolvente mixto de n-hexano/acetona tres veces o más, secado a 50 °C bajo presión reducida durante 2 días para obtener una muestra de análisis de un polímero de éster de vinilo modificado con polioxialquileo. A continuación, la muestra se disuelve en CDCl₃ y se analiza mediante espectrometría de ¹H-RMN a temperatura ambiente. Desde un área del pico γ derivada de un protón en una cadena de metino principal en la unidad monomérica de éster de vinilo (de 4,7 a 5,2 ppm) y un área del pico δ derivada de un protón en un grupo metileno en una unidad de oxietileno (de 3,4 a 3,7 ppm), la cantidad de grupos polioxialquileo modificados se calcula usando la Ecuación (3). Un pico característico que debe ser el pico δ, el número de hidrógenos correspondientes y un número de repetición (n) de la unidad varían según el monómero insaturado usado. Por lo tanto, se usa una ecuación adecuada adaptada al monómero insaturado usado, según corresponda.

$$\text{Contenido S' (\% mol)} = \{(\text{área del pico } \delta/4n)/(\text{área del pico } \gamma) + (\text{área del pico } \delta/4n)\} \times 100 \quad (3)$$

Un grado de saponificación de un PVA que tiene grupos oxialquileo se determina a partir de una relación entre grupos hidroxilo y un grupo ácido acético residual por ¹H-RMN o por un método de acuerdo con la norma JIS K6726. Sin embargo, para un PVA producido mediante la saponificación de un polímero de éster de vinilo sintetizado por copolimerización usando un monómero insaturado que tiene un grupo oxialquileo, las unidades de repetición del PVA contienen, además de las unidades de repetición del monómero de éster de vinilo y las unidades de repetición del alcohol vinílico, las unidades de repetición del monómero insaturado que contienen un grupo oxialquileo. Por lo tanto, cuando se determina un grado de saponificación de un PVA que tiene un grupo oxialquileo de acuerdo con la norma JIS K6726, en el término de un peso molecular promedio en la ecuación para determinar un grado de saponificación como se describe en la norma JIS K6726, se usó un peso molecular promedio que agrega las unidades monoméricas insaturadas copolimerizadas para el cálculo. En este caso, un grado de saponificación determinado por el método es sustancialmente igual al determinado por ¹H-RMN.

Un carácter de bloque de los grupos éster de vinilo residual en PVA(A) es preferiblemente de 0,6 o menos, más preferiblemente de 0,5 o menos. Si un carácter de bloque es mayor que 0,6, la eliminación de los componentes monoméricos de las partículas de polímero de vinilo puede resultar difícil y la absorbencia del plastificante de las partículas de polímero de vinilo obtenidas puede reducirse.

Un carácter de bloque descrito anteriormente es un valor que representa la distribución de los grupos éster residuales y los grupos hidroxilo formados por saponificación de grupos éster, que tiene un valor de 0 a 2. "0" indica que los grupos éster o los grupos hidroxilo se distribuyen completamente como bloques. A medida que aumenta el valor, aumenta la alternancia. Luego, "1" indica que los grupos éster y los grupos hidroxilo están presentes completamente al azar, y "2" indica que los grupos éster y los grupos hidroxilo están presentes completamente en forma alternativa.

El carácter de bloque descrito anteriormente se puede ajustar por el tipo de un monómero de éster de vinilo, las condiciones de saponificación, como un catalizador y un disolvente, el tratamiento térmico después de la saponificación y similares.

En la presente invención, no hay restricciones particulares a un método para fabricar PVA(A), y se prefiere un procedimiento en el que los monómeros de éster de vinilo se polimerizan usando el agente de transferencia de cadena descrito anteriormente, tal como un tiol, y el polímero de éster de vinilo resultante se saponifica. Ejemplos de un éster de vinilo usado en la presente memoria incluyen formiato de vinilo, acetato de vinilo, propionato de vinilo, butirato de vinilo, isobutirato de vinilo, pivalato de vinilo, versato de vinilo, caproato de vinilo, caprilato de vinilo, laurato de vinilo, palmitato de vinilo, estearato de vinilo, oleato de vinilo y benzoato de vinilo. Entre estos, el acetato de vinilo es el más preferible.

En la síntesis de PVA(A), la copolimerización que implica otro monómero puede llevarse a cabo sin apartarse del alcance de la presente invención. Ejemplos de un monómero que puede usarse incluyen α-olefinas tales como etileno, propileno, n-buteno e isobutileno; ácido acrílico y sus sales; acrilamida; derivados de acrilamida tales como N-

metilacrilamida, N-etilacrilamida, N, N-dimetilacrilamida, diacetona acrilamida, ácido acrilamidopropanosulfónico y sus sales, acrilamidopropildimetilamina y sus sales o sales cuaternarias; y N-metilolacrilamida y sus derivados; metacrilamida; derivados de metacrilamida tales como N-metilmetacrilamida, N-etilmetacrilamida, ácido metacrilamido-propanosulfónico y sus sales, metacrilamidopropildimetilamina y sus sales o sales cuaternarias, N-metilolmetacrilamida y sus derivados; éteres de vinilo tales como metil vinil éter, etil vinil éter, n-propil vinil éter, i-propil vinil éter, n-butil vinil éter, i-butil vinil éter, t-butil vinil éter, dodecil vinil éter, estearil vinil éter y 2,3-diacetoxi-1-viniloxipropano; nitrilos tales como acrilonitrilo y metacrilonitrilo; haluros de vinilo tales como cloruro de vinilo y fluoruro de vinilo; haluros de vinilideno tales como cloruro de vinilideno y fluoruro de vinilideno; compuestos alílicos tales como acetato de alilo, 2,3-diacetoxi-1-aliloxipropano y cloruro de alilo; ácidos carboxílicos insaturados y sus sales o ésteres tales como ácido maleico, ácido itacónico y ácido fumárico; compuestos de vinilsililo tales como viniltrimetoxisilano; y acetato de isopropenilo. La cantidad de copolimerización de otro monómero como se describe con anterioridad es generalmente de 10 % mol o menos.

En la síntesis de PVA(A), la temperatura durante la polimerización de monómeros de éster de vinilo en presencia de un agente de transferencia de cadena es preferiblemente, pero no se limita a, 0 °C o más y 200 °C o menos, más preferiblemente a 30 °C o más y 140 °C o menos. Una temperatura de polimerización inferior a 0 °C es desfavorable porque un índice de polimerización es inadecuado. Si la temperatura de polimerización es superior a 200 °C, puede que no se obtenga el polímero deseado. La temperatura durante la polimerización de conducción se controla a 0 °C o más y a 200 °C o menos, por ejemplo, controlando un índice de polimerización, logrando un equilibrio entre el calor generado por la polimerización y la disipación de calor de la superficie de un reactor, y controlándola mediante una camisa externa con un medio de calor adecuado. A la luz de la seguridad, este último método es preferible.

La polimerización descrita anteriormente puede llevarse a cabo mediante cualquier tipo de polimerización tal como polimerización discontinua, polimerización semi-discontinua, polimerización continua y polimerización semi-continua. El método de polimerización puede ser cualquier método conocido tal como polimerización en masa, polimerización en solución, polimerización en suspensión y polimerización en emulsión. Entre éstos, se emplea adecuadamente la polimerización en masa o la polimerización en solución en la que la polimerización se realiza en un sistema puro o en presencia de un disolvente alcohólico, y con el fin de producir un polímero con un alto grado de polimerización, se emplea la polimerización en emulsión. Ejemplos del disolvente alcohólico que se usa en la polimerización en masa o en la polimerización en solución pueden incluir, sin limitaciones, metanol, etanol y n-propanol. Estos disolventes se pueden usar en combinación de dos o más.

Un iniciador usado para la polimerización puede seleccionarse apropiadamente de iniciadores azo, iniciadores de peróxido e iniciadores de reducción de oxidación conocidos, dependiendo de un método de polimerización. Ejemplos de un iniciador azo incluyen 2,2'-azobisisobutironitrilo, 2,2'-azobis (2,4-dimetilvaleronitrilo) y 2,2'-azobis (4-metoxi-2,4-dimetilvaleronitrilo); ejemplos de un iniciador de peróxido incluyen percarbonatos tales como peroxidicarbonato de diisopropilo, peroxidicarbonato de di-2-etilhexilo y peroxidicarbonato de dietoxietilo; compuestos de peréster tales como peroxineodecanato de t-butilo, peroxineodecanato de α -cumilo y peroxidecanato de t-butilo; peróxido de acetilciclohexilsulfonilo; y el acetato de 2,4,4-trimetilpentil-2-peroxifenoxi. Además, el iniciador anterior puede combinarse con, por ejemplo, persulfato de potasio, persulfato de amonio o peróxido de hidrógeno, para ser un iniciador. Además, un iniciador de reducción de oxidación puede ser una combinación del peróxido anterior con un agente de reducción tal como bisulfito de sodio, bicarbonato de sodio, ácido tartárico, ácido L-ascórbico y Rongalite.

Cuando la polimerización se realiza a alta temperatura, el PVA se puede teñir debido a la descomposición de un monómero de vinil éter. Por lo tanto, en tal caso, se permite agregar un agente antioxidante como el ácido tartárico al sistema de polimerización en una cantidad de aproximadamente 1 ppm o más y 100 ppm o menos en función de la masa de un monómero de éster de vinilo para evitar la tinción.

Con el fin de ajustar un grado de polimerización de un polímero de éster de vinilo obtenido en la polimerización, la polimerización se puede realizar en presencia de otro agente de transferencia de cadena sin apartarse del alcance de la presente invención. Ejemplos de un agente de transferencia de cadena incluyen aldehídos tales como acetaldehído y propionaldehído; cetonas tales como acetona y metil etil cetona; mercaptanos tales como 2-hidroxietano tior; hidrocarburos halogenados tales como tricloroetileno y percloroetileno; y fosfinatos tales como monohidrato de fosfinato de sodio. Entre estos, se usan adecuadamente los aldehídos y las cetonas. La cantidad de agente de transferencia de cadena puede determinarse dependiendo de la constante de transferencia de cadena de un agente de transferencia de cadena agregado y un grado de polimerización del polímero de éster de vinilo deseado. En general, es deseablemente un 0,1 % en masa o más y un 10 % en masa o menos en base a los monómeros de éster de vinilo.

No hay restricciones particulares para una cuchilla de agitación usada en la polimerización, y se puede usar cualquier tipo de cuchilla de agitación, incluyendo el tipo de anclaje, el tipo de paleta y las cuchillas de agitación de tipo Maxblend. En particular, una cuchilla de agitación de tipo Maxblend puede mejorar la eficiencia de la agitación de modo que se pueda reducir una relación de un peso molecular promedio en peso (Mw) a un peso molecular promedio en número (Mn) (Mw/Mn) de un polímero de éster de vinilo obtenido. En otras palabras, la cuchilla es preferible porque puede proporcionar un polímero de éster de vinilo con una distribución estrecha de peso molecular y, por lo tanto, puede mejorar el rendimiento de un estabilizador de dispersión para la polimerización en suspensión de la presente invención.

Para la saponificación de un polímero de éster de vinilo, se puede emplear una alcoholisis o hidrólisis bien conocida

usando un catalizador básico como hidróxido de sodio, hidróxido de potasio y metóxido de sodio o un catalizador ácido como ácido p-toluensulfónico, ácido clorhídrico, ácido sulfónico y ácido nítrico. Ejemplos de un disolvente que se pueden usar en tal reacción incluyen alcoholes tales como metanol y etanol; ésteres tales como acetato de metilo y acetato de etilo; cetonas tales como acetona y metil etil cetona; e hidrocarburos aromáticos tales como benceno y tolueno, que pueden usarse solos o en combinación de dos o más. Particularmente, es conveniente y preferible que la saponificación se efectúe usando metanol o una solución mixta de metanol/acetato de metilo como disolvente e hidróxido de sodio como catalizador. Una concentración del polímero de éster de vinilo en un alcohol puede seleccionarse dentro del intervalo de, pero sin limitarse a, 10 % a 80 % en peso. La cantidad de un álcali o ácido se ajusta, teniendo en cuenta el grado de saponificación objetivo, y es preferiblemente de 1 a 100 mmol equivalente basado en el polímero de éster de vinilo a la luz de prevenir la tinción del polímero de PVA y reducir la cantidad de acetato de sodio. En la saponificación que usa un álcali, cuando un grupo funcional introducido en el polímero de éster de vinilo es un grupo que consume álcali tal como un grupo ácido, la saponificación se puede llevar a cabo usando una cantidad de álcali mayor que el intervalo anterior por la cantidad consumida. Una temperatura de saponificación es, pero no se limita, de 10 °C a 70 °C, preferiblemente de 30 °C a 40 °C. Cuando la saponificación se lleva a cabo usando un ácido, el índice de reacción puede ser inferior al de un álcali y, por lo tanto, la saponificación se puede realizar a una temperatura más alta que la de un álcali. Un tiempo de reacción es, pero no se limita, de aproximadamente 30 minutos a 5 horas.

PVA(B)

Preferiblemente, un estabilizador de dispersión para la polimerización en suspensión de la presente invención también contiene, además del PVA(A) descrito anteriormente, un PVA(B) que tiene un grado de polimerización promedio viscoso de 600 o más y un grado de saponificación de 65 % mol o más. Al añadir, además, PVA(B) que tiene un mayor grado de saponificación y un mayor grado de polimerización promedio viscoso que el PVA(A), se mejora la estabilidad de la polimerización, dando lugar a la inhibición de la formación de partículas gruesas.

El grado de saponificación del PVA(B) usado en la presente invención es de 65 % mol o más, preferiblemente de 65 % mol o más y de 95 % mol o menos, más preferiblemente de 68 % mol o más y de 90 % mol o menos. Si el grado de saponificación del PVA(B) es inferior a 65 % mol, la solubilidad en agua del PVA(B) puede reducirse, lo que lleva al deterioro de la manejabilidad y hace que también la polimerización sea inestable, por lo que las partículas de polímero de vinilo obtenidas se vuelven gruesas. Un grado de saponificación del PVA(B) es un valor determinado de acuerdo con la norma JIS K6726.

Un grado de polimerización promedio viscoso del PVA(B) es de 600 o más, preferiblemente de 600 o más y de 8.000 o menos, más preferiblemente de 600 o más y de 3.500 o menos. Si el grado de polimerización promedio viscoso del PVA(B) es inferior a 600, la estabilidad de la polimerización se puede reducir en la polimerización en suspensión de compuestos de vinilo. Puede determinarse un grado de polimerización promedio viscoso del PVA(B), como se describe anteriormente para el PVA(A) o de acuerdo con la norma JIS K6726.

El PVA(B) puede consistir en un compuesto o en una combinación de dos o más compuestos que tienen propiedades diferentes.

El alcohol polivinílico (A) y el alcohol polivinílico (B) se usan en combinación, preferiblemente en una relación en masa de [alcohol polivinílico (A)]/[alcohol polivinílico (B)] = 10/90 a 55/45, más preferiblemente en una relación de masa de 15/85 a 50/50. Si la cantidad de PVA(A) se reduce a una relación de menos de 10/90, el rendimiento de un estabilizador de dispersión puede reducirse; por ejemplo, la eliminación de componentes monoméricos de partículas de polímero de vinilo obtenidas por polimerización en suspensión de compuestos de vinilo se vuelve difícil, y/o se reduce la absorbencia del plastificante de partículas de polímero de vinilo obtenidas. Si la cantidad de PVA(A) aumenta a una relación de más de 55/45, pueden surgir problemas; por ejemplo, la polimerización en suspensión de compuestos de vinilo es inestable, de modo que la polimerización en suspensión produce partículas de polímero de vinilo gruesas y no se puede lograr un tamaño de partícula uniforme.

Otros componentes

Un estabilizador de dispersión para la polimerización en suspensión de la presente invención puede contener otros aditivos sin apartarse del alcance de la presente invención. Ejemplos de dichos aditivos incluyen un modificador de polimerización tal como aldehídos, hidrocarburos halogenados y mercaptanos; un inhibidor de la polimerización, tal como compuestos fenólicos, compuestos que contienen azufre y N-óxidos; un regulador de pH; un reticulador; un conservante; un agente a prueba de moho; un agente antibloqueo; un antiespumante y un agente compatibilizante.

Usos

Se usa un estabilizador de dispersión para la polimerización en suspensión de la presente invención para la polimerización en suspensión de compuestos de vinilo. Ejemplos de tales compuestos de vinilo incluyen haluros de vinilo tales como cloruro de vinilo; ésteres de vinilo tales como acetato de vinilo y propionato de vinilo; ácido acrílico, ácido metacrílico y sus ésteres y sales; ácido maleico, ácido fumárico y sus ésteres y anhídridos; estireno, acrilonitrilo, cloruro de vinilideno y éteres de vinilo. Entre estos, un estabilizador de dispersión para la polimerización en suspensión de la presente invención se usa de manera particularmente adecuada en la polimerización en suspensión de cloruro

de vinilo solo o en combinación con un monómero capaz de copolimerizarse con cloruro de vinilo. Ejemplos de un monómero capaz de copolimerizarse con cloruro de vinilo incluyen ésteres de vinilo tales como acetato de vinilo y propionato de vinilo; ésteres de ácido (met)acrílico tales como (met)acrilato de metilo y (met)acrilato de etilo; α -olefinas tales como etileno y propileno; ácidos dicarboxílicos insaturados tales como anhídrido maleico y ácido itacónico; acrilonitrilo, estireno, cloruro de vinilideno y éteres de vinilo.

En la polimerización en suspensión de compuestos de vinilo, se puede usar un iniciador de polimerización soluble en aceite o soluble en agua que se usa convencionalmente en polimerización tal como un monómero de cloruro de vinilo. Ejemplos de un iniciador de polimerización soluble en aceite incluyen compuestos de percarbonato tales como peroxidicarbonato de diisopropilo, peroxidicarbonato de di-2-etilhexilo y peroxidicarbonato de dietoxietilo; compuestos de peréster tales como peroxineodecanato de t-butilo, peroxipivalato de t-butilo, peroxipivalato de t-hexilo y peroxineodecanato de α -cumilo; peróxidos tales como peróxido de acetilciclohexilsulfonilo, acetato de 2,4,4-trimetilpentil-2-peroxifenoxi, peróxido de 3,5,5-trimetilhexanoilo y peróxido de lauroilo; y compuestos azo tales como azobis-2,4-dimetilvaleronitrilo y azobis (4-2,4-dimetilvaleronitrilo). Ejemplos de un iniciador de polimerización soluble en agua incluyen persulfato de potasio, persulfato de amonio, peróxido de hidrógeno e hidroperóxido de cumeno. Estos iniciadores de polimerización solubles en aceite o solubles en agua se pueden usar solos o en combinación de dos o más.

No hay restricciones particulares a la temperatura de polimerización durante la polimerización en suspensión de compuestos de vinilo, y puede ser, por supuesto, tan baja como de aproximadamente 20 °C, o puede controlarse a una temperatura elevada superior a 90 °C. Además, también es una realización preferible que se use un reactor de polimerización equipado con un condensador de reflujo para mejorar la eficiencia de eliminación de calor del sistema de reacción de polimerización.

Cuando se produce una resina de vinilo usando un estabilizador de dispersión para la polimerización en suspensión de la presente invención, es notablemente eficaz para eliminar los componentes monoméricos de la resina de vinilo, independientemente de la temperatura de polimerización. Un estabilizador de dispersión para la polimerización en suspensión de la presente invención es más efectivo en la polimerización en suspensión a una temperatura de polimerización de 60 °C o más, donde la eliminación de los componentes de monómeros restantes es más difícil que la polimerización en suspensión a una temperatura de polimerización inferior a 60 °C, donde la eliminación de los componentes de monómeros restantes en la resina de vinilo pueden ser relativamente fáciles.

Un estabilizador de dispersión para la polimerización en suspensión de la presente invención se puede usar solo o en combinación con un éter de celulosa soluble en agua tal como metilcelulosa, hidroxietilcelulosa, hidroxipropilcelulosa e hidroxipropilmetilcelulosa; un polímero soluble en agua tal como gelatina; un emulsionante soluble en aceite tal como monolaurato de sorbitán, trioleato de sorbitán, triestearato de glicerina y copolímero de bloques de óxido de etileno-óxido de propileno; y/o un emulsionante soluble en agua tal como monolaurato de polioxietileno sorbitano, oleato de polioxietilenglicerina y laurato de sodio, que se usan comúnmente en la polimerización en suspensión de compuestos de vinilo en un medio acuoso. La cantidad de estos es preferiblemente, pero no se limita a, 0,01 partes en masa o más y 1,0 partes en masa o menos por 100 partes en masa de compuestos de vinilo.

No hay restricciones particulares a la manera de cargar PVA(A) y PVA(B) en un tanque de polimerización en la polimerización en suspensión de compuestos de vinilo, y el PVA(A) y el PVA(B) se pueden cargar por separado o como una mezcla. Como alternativa, se puede cargar solo PVA(A).

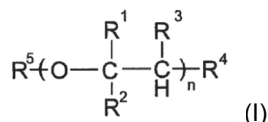
Cuando se cargan PVA(A) y PVA(B) en un tanque de polimerización, estos se pueden cargar como sólidos. Sin embargo, a la luz de la operatividad, el PVA(A) y el PVA(B) se cargan preferiblemente como una solución o dispersión acuosa. En este caso, el PVA(B) tiene un grado de saponificación relativamente más alto y es altamente soluble en agua, y por lo tanto, el PVA(B) se carga preferiblemente como una solución acuosa. El PVA(A) también se carga deseablemente como una solución acuosa a la luz de la manejabilidad. Sin embargo, el PVA(A) tiene un bajo grado de saponificación y es poco soluble en agua debido a un grupo alquilo terminal. Por lo tanto, es difícil disolver PVA(A) en agua, y cuando se dispersa en agua, es difícil obtener una dispersión acuosa uniforme y estable.

Se sabe que para mejorar la solubilidad en agua del PVA con una hidrofiliidad pobre tal como PVA(A), se introduce un grupo hidrofílico tal como un grupo oxialquileno en PVA, para mejorar la solubilidad en agua y la dispersabilidad en agua. Sin embargo, en el PVA(A) de la presente invención, el contenido de grupos oxialquileno es de 0,3 % mol o menos. Aunque causa una disminución en la solubilidad en agua del PVA(A), se ha encontrado que es efectivo para aumentar la absorbencia del plastificante y facilitar la eliminación de los componentes del monómero. En particular, se ha encontrado que es prominentemente efectivo cuando la polimerización se realiza a una temperatura de 60 °C o más.

Como el PVA(A) es menos soluble en agua, como se describió anteriormente, puede presentarse una precipitación en una solución o dispersión acuosa de PVA(A). Por lo tanto, es preferible que una solución o dispersión que contenga PVA(A) y metanol o el compuesto (C) representado por la fórmula general (I) se prepare preliminarmente antes de cargarla en un reactor. De este modo, se puede obtener una solución o dispersión estable. En este caso, un contenido de metanol o compuesto (C) representado por la fórmula general (I) en la solución es preferiblemente de 1 % a 50 % en masa, y preferiblemente una solución acuosa que contiene metanol o compuesto (C) representado por la fórmula general (I) se usa como disolvente o medio de dispersión. Un contenido de metanol o compuesto (C) representado

por la fórmula general (I) es más adecuadamente de 2 % en masa o más, más adecuadamente de 5 % en masa o más. Un contenido de metanol o compuesto (C) representado por la fórmula general (I) es más adecuadamente de 40 % en masa o menos.

Fórmula química 2



en la que R¹, R² y R⁵ representan, independientemente entre sí, un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo que tiene de 1 a 6 átomos de carbono; R³ representa un átomo de hidrógeno, un grupo alquilo que tiene de 1 a 6 átomos de carbono o un grupo hidroxialquilo que tiene de 1 a 6 átomos de carbono; R⁴ representa un átomo de hidrógeno, un grupo hidroxilo o un grupo alcoxilo que tiene de 1 a 6 átomos de carbono; n representa un número entero de 1 a 6.

Ejemplos de un grupo alquilo que tiene de 1 a 6 átomos de carbono representados por R¹, R², R³ y R⁵ en el compuesto (C) representado por la fórmula general (I) que se usa en la presente invención, incluyen -CH₃, -CH₂CH₃, -CH₂CH₂CH₃, -CH(CH₃)₂, -CH₂CH₂CH₂CH₃, -C(CH₃)₃, -CH₂CH(CH₃)₂, -CH₂CH₂CH₂CH₂CH₃, -CH₂C(CH₃)₃, -CH₂CH₂CH₂CH₂CH₂CH₃ y -CH₂CH₂CH₂CH(CH₃)₂; ejemplos de un grupo hidroxialquilo que tiene de 1 a 6 átomos de carbono representados por R³ incluyen -CH₂OH, -CH₂CH₂OH, -CH₂CH₂CH₂OH, -CH₂CH(CH₃)CH₂OH, -CH₂CH₂CH(CH₃)OH y -CH(CH₃)CH₂CH₂OH; y ejemplos de un grupo alcoxilo que tiene de 1 a 6 átomos de carbono representados por R⁴ incluyen -OCH₃, -OCH₂CH₃, -OCH₂CH₂CH₃, -OCH₂CH₂CH₂CH₃, -OC(CH₃)₃, -OCH₂CH₂CH₂CH₂CH₃ y -OCH₂CH₂CH₂CH₂CH₃.

El compuesto (C) representado por la fórmula general (I) que se usa adecuadamente en la presente invención puede ser, por ejemplo, un alcohol en el que n es 1; y R⁴ y R⁵ son un átomo de hidrógeno. Ejemplos de dicho alcohol incluyen etanol, 1-propanol y 2-propanol. El compuesto (C) puede ser un compuesto de glicol representado por la fórmula general (I) en la que R¹ es un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo que tiene de 1 a 6 átomos de carbono; R² es un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo que tiene de 1 a 6 átomos de carbono; R³ es un átomo de hidrógeno o un grupo hidroxialquilo que tiene de 1 a 6 átomos de carbono; R⁴ es un átomo de hidrógeno o un grupo hidroxilo; y R⁵ es un átomo de hidrógeno. Ejemplos de dicho compuesto de glicol incluyen etilenglicol, dietilenglicol, trietilenglicol, tetraetilenglicol, polietilenglicol, propilenglicol, dipropilenglicol, glicerina, 1,3-propanodiol, 1,4-butanodiol, 1,6-hexanodiol, 3-metil-1,3-butanodiol y 3-metil-1,5-pentanodiol. Los compuestos (C) representados por la fórmula general (I) se pueden usar solos o en combinación de dos o más.

El compuesto (C) puede ser un compuesto de glicol éter representado por la fórmula general (I) en la que R¹ es un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo que tiene de 1 a 6 átomos de carbono; R² es un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo que tiene de 1 a 6 átomos de carbono; R³ es un átomo de hidrógeno o un grupo hidroxialquilo que tiene de 1 a 6 átomos de carbono; R⁴ es un átomo de hidrógeno, un grupo hidroxilo o un grupo alcoxilo que tiene de 1 a 6 átomos de carbono; y R⁵ es un grupo alquilo que tiene de 1 a 6 átomos de carbono. Ejemplos de dicho compuesto de glicol éter incluyen etilenglicol monometil éter, etilenglicol dimetil éter, etilenglicol monoetil éter, etilenglicol dietil éter, etilenglicol monopropil éter, etilenglicol dipropil éter, etilenglicol monobutil éter, etilenglicol dibutil éter, propilenglicol monometil éter, propilenglicoldimetil éter, propilenglicol monoetil éter, propilenglicol dietil éter, propilenglicol monopropil éter, propilenglicol dipropil éter, propilenglicol monobutil éter y propilenglicol dibutil éter. Otros ejemplos incluyen condensados de etilenglicol como dietilenglicol monometil éter, dietilenglicol dimetil éter, dietilenglicol monoetil éter, dietilenglicol dietil éter, dietilenglicol monobutil éter, dietilenglicol dihexil éter, trietilenglicol monometil éter, tetraetilenglicol dimetil éter, pentaeten glicol dietil éter y hexaetilenglicol dipropil éter. Otros ejemplos incluyen condensados de propilenglicol tales como dipropilenglicol monometil éter, dipropilenglicol dimetil éter, tripropilenglicol dimetil éter, tetrapropilenglicol dimetil éter y hexapropilenglicol dimetil éter. Además, se pueden mencionar 3-metoxi-1-butanol y 3-metoxi-3-metil-1-butanol.

La polimerización en suspensión de compuestos de vinilo como se describió anteriormente en presencia de un estabilizador de dispersión de la presente invención puede proporcionar partículas de polímero de vinilo en las que la absorbencia de un plastificante es alta, lo que da lugar a un procesamiento fácil, y la formación de partículas gruesas es escasa y los componentes del monómero restantes se pueden eliminar fácilmente. Las partículas así producidas apropiadamente en combinación con un plastificante y similares pueden usarse para diversos artículos moldeados.

Ejemplos

La presente invención se detallará adicionalmente con referencia a los Ejemplos. En los Ejemplos y Ejemplos comparativos presentados a continuación, las expresiones "parte/s" y "%" denotan, a menos que se indique lo contrario, parte/s en masa y % en masa, respectivamente.

Los PVA(A) producidos por los siguientes ejemplos de producción se evaluaron mediante los siguientes métodos.

Grado de polimerización promedio viscoso del PVA

Se calculó un grado de polimerización promedio viscoso del PVA usando la ecuación de Nakajima (Akio Nakajima, "Kobunshi-Kagaku" (Polymer Science) 6 (1949)) a partir de una viscosidad límite determinada para una solución de acetona del polímero de éster de vinilo producida por una sustancia que saponifica sustancialmente un polímero de PVA seguido de una acetilación.

Grado de saponificación del PVA

Se puede determinar un grado de saponificación del PVA midiendo una relación entre grupos hidroxilo y grupos ácido acético residual por medio de ^1H -RMN o como se describe en la norma JIS K6726. En este ejemplo, se determinó un grado de saponificación como se describe en la norma JIS K6726. Sin embargo, en el PVA producido por saponificación de un polímero de vinil éster sintetizado por copolimerización usando un monómero insaturado que tiene un grupo oxialquileo, las unidades de repetición en PVA contienen, además de las unidades de repetición de un monómero de éster de vinilo y las unidades de repetición de alcohol vinílico, la repetición unidades de un monómero insaturado que tiene un grupo oxialquileo. Por lo tanto, en la ecuación que calcula el grado de saponificación descrito en la norma JIS K6726, se calculó el grado de saponificación con la corrección usando un peso molecular promedio que agrega las unidades monoméricas insaturadas copolimerizadas. Un grado de saponificación determinado por el método anterior es sustancialmente igual al determinado por ^1H -RMN.

Carácter de bloque del PVA

Se determinó un carácter de bloque de los grupos éster de vinilo residual en PVA de la siguiente manera: se sometió el PVA a espectrometría de ^{13}C -RMN en un disolvente mixto de agua deuterada y metanol deuterado a una temperatura de medición de 70 °C con un número acumulativo de 18.000 para obtener valores integrados de un pico de carbono de metileno intercalado entre un grupo éster residual y un grupo hidroxilo, un pico de metileno y carbono emparedado entre grupos éster residuales y un pico de metileno y carbono emparedado entre grupos hidroxilo, a partir del cual se determinó un carácter de bloque. Los métodos de medición y los métodos de cálculo se describen en "Poval" (Kobunshi Kanko Kai, publicado en 1984, págs. 246 a 249) y Macromolecules, 10, 532 (1977).

Ejemplo de producción 1 (producción de PVA(A1))

En una lata de polimerización, se cargaron 1.174 partes de acetato de vinilo (en adelante, abreviado como "VAc"), 626 partes de metanol y 0,43 partes de n-dodecanotiol (en adelante, abreviado como "DDM"). Después de la sustitución con nitrógeno, la mezcla se calentó hasta su punto de ebullición y luego se agregaron un 0,03 % de azobisisobutironitrilo basado en VAc y 10 partes de metanol. Inmediatamente, se inició la adición de una solución de DDM en metanol (concentración: 5 % en peso) a temperatura ambiente a la lata de polimerización, y se llevó a cabo la polimerización mientras se continuó la adición de la solución de DDM/metanol para mantener una concentración de DDM en la lata de polimerización constante basada en VAc. Una vez que el índice de polimerización llegó al 40 %, se detuvo la polimerización. Mientras se añadía metanol, se expulsó el VAc restante junto con el metanol del sistema a presión reducida, para dar una solución de polímero de acetato de vinilo (en adelante, abreviado como "PVAc") (concentración: 63 %). A continuación, se saponificó el polímero de acetato de vinilo a una concentración del 30 % en un disolvente de metanol durante una hora a una temperatura de 40 °C con un contenido de agua del 1 % de la solución de saponificación usando hidróxido de sodio como catalizador de saponificación en una relación molar de 0,002 basado en PVAc, neutralizado con agua y luego secado para obtener PVA(A1) con un grado de polimerización promedio de viscosidad de 270, un grado de saponificación de 48 % mol, un carácter de bloque de 0,447 y "S x P/1,880" en la Fórmula (1) de 75.

Ejemplos de producción 2 a 9, 11, 15 a 19, 21 (producción de PVA (A2 a 9, 11, 15 a 19, 21))

Se produjeron los PVA (A2 a 9, 11, 15 a 19, 21) de la Tabla 2 como se describe en el Ejemplo de producción 1, cambiando las condiciones de polimerización tales como las cantidades de carga de acetato de vinilo y metanol, el tipo, la cantidad y la concentración de adición de un agente de transferencia de cadena que tiene un grupo alquilo usado en la polimerización y la cantidad de un iniciador, y las condiciones de saponificación tales como un catalizador de saponificación, su cantidad, su concentración, su contenido de agua y una temperatura. Las condiciones de producción se muestran en la Tabla 1, y los tipos de agentes de transferencia de cadena usados y las condiciones de saponificación se muestran en las Tablas 3 y 5.

Ejemplo de producción 10 (producción de PVA(A10))

Se calentó el PVA(A1) producido a 130 °C bajo atmósfera de nitrógeno durante 6 horas para dar PVA(A10). Las propiedades físicas del PVA(A10) producido se muestran en la Tabla 2.

Ejemplos de producción 12 a 14 (producción de PVA (A12 a 14))

Se produjeron los PVA (A12 a 14) mostrados en la Tabla 2 como se describe en el Ejemplo de producción 1, excepto que las condiciones de polimerización tales como las cantidades de carga de acetato de vinilo y metanol, la cantidad y la concentración de adición de un agente de transferencia de cadena que tiene un grupo alquilo usado en la

5 polimerización y la cantidad de un iniciador, y las condiciones de saponificación tales como un catalizador de saponificación se cambiaron, y un monómero insaturado para ser copolimerizado antes de iniciar la polimerización en una cantidad mostrada en la Tabla 1 se cargó en una lata de polimerización. El contenido de unidades monoméricas que tiene un grupo oxialquileo en estos PVA fue de 0,3 % mol para PVA(A12), 1,2 % mol para PVA(A13) y 2,4 % mol para PVA(A14). Las condiciones de producción se muestran en la Tabla 1 y los monómeros insaturados que se copolimerizan se muestran en la Tabla 4.

Ejemplo de producción 20 (producción de PVA(A20))

10 El n-docosanotiol usado como agente de transferencia de cadena era insoluble en metanol. Por lo tanto, no se pudo agregar a una lata de polimerización como una solución de metanol a temperatura ambiente, por lo que no se produjo PVA.

Ejemplo de producción 22 (producción de PVA(A22))

15 Se produjo el PVA(A22) que se muestra en la Tabla 2 como se describe en el Ejemplo de producción 1, excepto que no se usó un agente de transferencia de cadena que tiene un grupo alquilo y las condiciones de polimerización tales como las cantidades de carga de acetato de vinilo y metanol y la cantidad de un iniciador fueron cambiadas. Las condiciones de producción se muestran en la Tabla 1.

Tabla 1

	PVA(A)	Carga										Condiciones de saponificación		Post-tratamiento
		Vinil acetato (partes)	Metanol (partes)	Agente de transferencia de cadena con un grupo alquilo			Monómero insaturado para ser copolimerizado		Iniciador (% en peso/VAc)	Índice de polimerización (%)	Catalizador basado en PVAc (relación molar)	Condiciones de saponificación		
				Tipo	Carga inicial (partes)	Adición (partes)	Tipo	Carga inicial (partes)						
Ejemplo de producción 1	PVA(A1)	1174	626	A	0,43	6,24	-	-	0,03	40	0,002	A	X	
Ejemplo de producción 2	PVA(A2)	1174	626	A	0,43	6,24	-	-	0,03	40	0,0026	A	X	
Ejemplo de producción 3	PVA(A3)	1174	626	A	0,43	6,24	-	-	0,03	40	0,0016	A	X	
Ejemplo de producción 4	PVA(A4)	1170	630	B	0,31	4,50	-	-	0,023	40	0,002	A	X	
Ejemplo de producción 5	PVA(A5)	1172	628	C	0,61	8,82	-	-	0,023	40	0,0024	A	X	
Ejemplo de producción 6	PVA(A6)	1548	252	A	0,25	1,96	-	-	0,005	21	0,0017	A	X	
Ejemplo de producción 7	PVA(A7)	1494	306	A	0,64	3,71	-	-	0,004	15	0,002	A	X	
Ejemplo de producción 8	PVA(A8)	900	900	A	0,28	4,60	-	-	0,1	50	0,0019	A	X	
Ejemplo de producción 9	PVA(A9)	1174	626	A	0,43	6,24	-	-	0,03	40	0,002	A	X	
Ejemplo de producción 10	PVA(A10)	1174	626	A	0,43	6,24	-	-	0,03	40	0,0019	A	O	
Ejemplo de producción 11	PVA(A11)	1174	626	A	0,43	6,24	-	-	0,03	40	0,016	B	X	
Ejemplo de producción 12	PVA(A12)	960	240	A	0,37	9,57	A	50	0,25	80	0,0045	A	X	
Ejemplo de producción 13	PVA(A13)	960	240	A	0,33	8,18	A	203	0,25	80	0,005	A	X	
Ejemplo de producción 14	PVA(A14)	924	276	A	0,31	7,56	B	350	0,25	80	0,0044	A	X	
Ejemplo de producción 15	PVA(A15)	1174	626	A	0,43	6,24	-	-	0,03	40	0,0013	A	X	
Ejemplo de producción 16	PVA(A16)	1174	626	A	0,43	6,24	-	-	0,03	40	0,0034	A	X	
Ejemplo de producción 17	PVA(A17)	707	1093	A	0,65	11,76	-	-	0,095	50	0,0021	A	X	
Ejemplo de producción 18	PVA(A18)	1566	234	A	0,16	1,18	-	-	0,004	20	0,002	A	X	

Tabla 1 (continuación)

	PVA(A)	Carga										Condiciones de saponificación		Post-tratamiento
		Vinil acetato (partes)	Metanol (partes)	Agente de transferencia de cadena con un grupo alquilo			Monómero insaturado para ser copolimerizado		Iniciador (% en peso/VAc)	Índice de polimerización (%)	Catalizador basado en PVAc (relación molar)	Condiciones de saponificación		
				Tipo	Carga inicial (partes)	Adición (partes)	Tipo	Carga inicial (partes)						
Ejemplo de producción 19	PVA(A19)	1170	630	D	0,16	2,35	-	-	0,023	40	0,002	A	X	
Ejemplo de producción 20	PVA(A20)	-	-	E	-	-	-	-	-	-	-	A	X	
Ejemplo de producción 21	PVA(A21)	720	1080	A	0,21	3,19	-	-	0,1	60	0,0021	A	X	
Ejemplo de producción 22	PVA(A22)	396	1404	-	-	-	-	-	0,4	55	0,002	A	X	

Tabla 2

	PVA(A)	Propiedades físicas del PVA(A)			
		Grado de polimerización promedio viscoso	Grado de saponificación (% mol)	Carácter de bloque	Valor de la Fórmula (1)
Ejemplo de producción 1	PVA(A1)	270	48	0,447	75
Ejemplo de producción 2	PVA(A2)	270	57	0,445	75
Ejemplo de producción 3	PVA(A3)	270	39	0,434	75
Ejemplo de producción 4	PVA(A4)	260	46	0,448	72
Ejemplo de producción 5	PVA(A5)	260	53	0,438	72
Ejemplo de producción 6	PVA(A6)	520	42	0,447	70
Ejemplo de producción 7	PVA(A7)	260	50	0,449	89
Ejemplo de producción 8	PVA(A8)	250	47	0,459	57
Ejemplo de producción 9	PVA(A9)	270	50	0,379	75
Ejemplo de producción 10	PVA(A10)	270	45	0,522	75
Ejemplo de producción 11	PVA(A11)	270	43	0,725	75
Ejemplo de producción 12	PVA(A12)	250	52	0,457	69
Ejemplo de producción 13	PVA(A13)	260	54	0,479	68
Ejemplo de producción 14	PVA(A14)	260	52	0,480	67
Ejemplo de producción 15	PVA(A15)	270	25	0,477	75
Ejemplo de producción 16	PVA(A16)	270	66	0,460	75
Ejemplo de producción 17	PVA(A17)	100	53	0,450	77
Ejemplo de producción 18	PVA(A18)	800	49	0,427	66
Ejemplo de producción 19	PVA(A19)	250	52	0,438	75
Ejemplo de producción 20	PVA(A20)	-	-	-	-
Ejemplo de producción 21	PVA(A21)	270	53	0,441	41
Ejemplo de producción 22	PVA(A22)	250	50	0,471	-

Tabla 3

Tipo	Agente de transferencia de cadena	Número de carbonos
A	n-dodecanotiol	12
B	n-octanotiol	8
C	n-octadecanotiol	18
D	n-propanotiol	3
E	n-docosanotiol	22

Tabla 4

Tipo	Monómero insaturado
A	Polioxipropileno alil éter (n=25)
B	Polioxietileno alil éter (n=30)

Tabla 5

Tipo	Catalizador usado	Concentración de PVAc	Temperatura del sistema de saponificación	Contenido de agua del sistema de saponificación (%)
A	Hidróxido de sodio	30	40	1
B	Ácido p-toluensulfúrico	30	65	0,5

5 Ejemplo 1

En un autoclave de 5 litros, se cargaron PVA(B1) con un grado de polimerización de 2.400 y un grado de saponificación de 80 % mol en una cantidad de 1.000 ppm basada en monómeros de cloruro de vinilo como 100 partes de una solución de agua desionizada y PVA(A1) en una cantidad de 400 ppm basada en monómeros de cloruro de vinilo como 100 partes de una solución (metanol:agua desionizada = 3:22), y más agua desionizada en una cantidad tal que la cantidad total de agua desionizada cargada fuera de 1.640 partes. A continuación, se cargaron en el autoclave, 1,07 partes de una solución al 70 % de di(2-etilhexil) peroxidicarbonato en tolueno. El nitrógeno se introdujo a una presión de autoclave de 0,2 MPa y luego, se purgó el nitrógeno introducido, y se repitió la operación cinco veces en total, para sustituir completamente la atmósfera con nitrógeno con el fin de eliminar el oxígeno. Luego, se cargaron 940 partes de cloruro de vinilo en el autoclave, y se calentó el contenido en el autoclave a 65 °C con agitación, para iniciar la polimerización de monómeros de cloruro de vinilo. La presión en el autoclave al inicio de la polimerización fue de 1,05 MPa. En el momento en que la presión en el autoclave pasó a ser de 0,70 MPa aproximadamente tres horas después del inicio de la polimerización, se detuvo la polimerización. Se eliminaron los monómeros de cloruro de vinilo sin reaccionar, y el producto de polimerización se recogió y se secó a 65 °C durante 16 horas para dar partículas de polímero de cloruro de vinilo.

20 Evaluación de las partículas de polímero de cloruro de vinilo

Se evaluaron las partículas de polímero de cloruro de vinilo producidas en el Ejemplo 1 para determinar: (1) un tamaño medio de partículas, (2) una distribución de tamaño de partículas, (3) una absorbencia del plastificante y (4) la eliminación de monómeros como se describe a continuación. Los resultados de la evaluación son mostrados en la Tabla 6.

25 (1) Tamaño medio de partículas

Se midió una distribución del tamaño de partícula mediante análisis de tamiz seco usando una malla metálica en la escala de malla Tyler, para determinar un tamaño medio de partícula de partículas de polímero de cloruro de vinilo.

(2) Distribución del tamaño de partícula

Se proporcionó un contenido en malla 42 del tamiz de la norma JIS en % en masa.

30 A: menos de 0,5 %

B: 0,5 % o más y menos de 1 %

C: 1 % o más

Se proporcionó un contenido en malla 60 del tamiz de la norma JIS en % en masa.

A: menos de 5 %

35 B: 5 % o más y menos de 10 %

C: 10 % o más

Se indica que cuanto más pequeños son los contenidos de la malla 42 y de la malla 60, las partículas son menos gruesas y más nítida es la distribución del tamaño de partícula, y por lo tanto, la polimerización es más estable.

(3) Absorbencia del plastificante

Se pesó una jeringa de 5 ml cargada con 0,02 g de algodón absorbente (A g). A la jeringa se le añadieron 0,5 g de partículas de polímero de cloruro de vinilo, y se pesó la jeringa (B g). A la jeringa se le añadió 1 g de ftalato de dioctilo (DOP). Después de reposar durante 15 minutos, se centrifugó a 3.000 rpm durante 40 minutos y luego, se pesó (C g). Después, se determinó una absorbencia del plastificante (%) a partir de la siguiente fórmula de cálculo.

$$\text{Absorbencia del plastificante (\%)} = 100 \times \left[\frac{(C - A)}{(B - A)} \right] - 1$$

(4) Capacidad de eliminación del monómero (índice de monómeros restantes)

Se recogió un producto de polimerización de la polimerización en suspensión de cloruro de vinilo, se secó a 75 °C durante 1 hora y 3 horas, momentos en los que se midió la cantidad de monómeros restantes mediante cromatografía de gases con espacio de cabeza, para determinar el índice de los monómeros restantes a partir de la fórmula: (la cantidad de monómeros restantes a las 3 h/la cantidad de monómeros restantes a 1 h) x 100. Un valor menor significa que se eliminó una mayor proporción de los monómeros restantes en las partículas de polímero de cloruro de vinilo mediante secado durante 2 horas desde los puntos de tiempo de 1 hora a 3 horas. Por lo tanto, este valor puede ser un indicador de la facilidad de remoción de los monómeros restantes, es decir, la capacidad de eliminación del monómero.

Ejemplos 2 a 12

La polimerización en suspensión de cloruro de vinilo se llevó a cabo para producir partículas de polímero de cloruro de vinilo como se describe en el Ejemplo 1, excepto que se usó cada uno de los PVA (A2 a 12). Los resultados de la evaluación de las partículas de polímero de cloruro de vinilo se muestran en la Tabla 6.

Ejemplo 13

La polimerización en suspensión de cloruro de vinilo se llevó a cabo para producir partículas de polímero de cloruro de vinilo como se describe en el Ejemplo 1, excepto que el PVA(A1) se cargó en un tanque de polimerización no como una solución sino como un sólido. Los resultados de la evaluación de las partículas de polímero de cloruro de vinilo se muestran en la Tabla 6.

Ejemplo 14

La polimerización en suspensión de cloruro de vinilo se llevó a cabo para producir partículas de polímero de cloruro de vinilo como se describe en el Ejemplo 1, excepto que se cargó el PVA(B2) con un grado de polimerización de 2.000 y un grado de saponificación de 80 % mol en una cantidad de 800 ppm basado en monómeros de cloruro de vinilo, se cargó PVA(A1) en una cantidad de 200 ppm basado en monómeros de cloruro de vinilo, la temperatura de polimerización fue de 57 °C y la cantidad de agua cargada fue de 1.390 partes en total. Los resultados de la evaluación de las partículas de polímero de cloruro de vinilo se muestran en la Tabla 7.

Ejemplos 15 a 22

La polimerización en suspensión de cloruro de vinilo se llevó a cabo para producir partículas de polímero de cloruro de vinilo como se describe en el Ejemplo 1, excepto que el PVA(A1) se disolvió en un disolvente mixto del compuesto (C) que se muestra en la Tabla 9 y agua para preparar una solución acuosa al 30 % en peso, que luego se cargó en un autoclave de 5 litros en una cantidad tal que una concentración de PVA(A1) en la solución acuosa fuera de 400 ppm basada en monómeros de cloruro de vinilo como una relación de sólidos. Los resultados de la evaluación de las partículas de polímero de cloruro de vinilo se muestran en la Tabla 8.

Ejemplo comparativo 1

La polimerización en suspensión del cloruro de vinilo se llevó a cabo como se describe en el Ejemplo 1, excepto que no se usó PVA(A1). Los resultados de la evaluación de las partículas de polímero de cloruro de vinilo se muestran en la Tabla 6. En este caso, las partículas de polímero de cloruro de vinilo obtenidas no fueron satisfactorias en cuanto a la absorbencia del plastificante y a la capacidad de eliminación del monómero.

Ejemplo comparativo 2

La polimerización en suspensión de cloruro de vinilo se llevó a cabo como se describe en el Ejemplo 1, sustituyendo PVA(A13) que tiene unidades de polioxipropileno, por PVA(A1). Los resultados de la evaluación de las partículas de polímero de cloruro de vinilo se muestran en la Tabla 6. En este caso, las partículas de polímero de cloruro de vinilo obtenidas fueron excelentes en cuanto a la absorbencia del plastificante y la capacidad de eliminación del monómero, pero las partículas de cloruro de vinilo fueron muy gruesas, lo que llevó a una polimerización inestable.

Ejemplo comparativo 3

La polimerización en suspensión de cloruro de vinilo se llevó a cabo como se describe en el Ejemplo 1, sustituyendo

PVA(A14) que tiene unidades de polioxipropileno, por PVA(A1). Los resultados de la evaluación de las partículas de polímero de cloruro de vinilo se muestran en la Tabla 6. En este caso, las partículas de polímero de cloruro de vinilo obtenidas no fueron satisfactorias en cuanto a la absorbencia del plastificante y a la capacidad de eliminación del monómero.

5 Ejemplo comparativo 4

La polimerización en suspensión del cloruro de vinilo se llevó a cabo como se describe en el Ejemplo 1, sustituyendo PVA(A15) con un grado de saponificación de 25 % mol, por PVA(A1). Los resultados de la evaluación de las partículas de polímero de cloruro de vinilo se muestran en la Tabla 6. En este caso, las partículas de polímero de cloruro de vinilo obtenidas no fueron satisfactorias en cuanto a la absorbencia del plastificante y a la capacidad de eliminación del monómero.

Ejemplo comparativo 5

La polimerización en suspensión del cloruro de vinilo se llevó a cabo como se describe en el Ejemplo 1, sustituyendo PVA(A16) con un grado de saponificación de 66 % mol, por PVA(A1). Los resultados de la evaluación de las partículas de polímero de cloruro de vinilo se muestran en la Tabla 6. En este caso, las partículas de polímero de cloruro de vinilo obtenidas no fueron satisfactorias en cuanto a la absorbencia del plastificante y a la capacidad de eliminación del monómero.

Ejemplo comparativo 6

La polimerización en suspensión del cloruro de vinilo se llevó a cabo como se describe en el Ejemplo 1, sustituyendo PVA(A17) con un grado de polimerización promedio viscoso de 100, por PVA(A1). Los resultados de la evaluación de las partículas de polímero de cloruro de vinilo se muestran en la Tabla 6. En este caso, las partículas de polímero de cloruro de vinilo obtenidas fueron excelentes en cuanto a la absorbencia del plastificante y a la capacidad de eliminación del monómero, pero las partículas de cloruro de vinilo fueron muy gruesas, lo que llevó a una polimerización inestable.

Ejemplo comparativo 7

La polimerización en suspensión del cloruro de vinilo se llevó a cabo como se describe en el Ejemplo 1, sustituyendo PVA(A18) con un grado de polimerización promedio de viscosidad de 800, por PVA(A1). Los resultados de la evaluación de las partículas de polímero de cloruro de vinilo se muestran en la Tabla 6. En este caso, las partículas de polímero de cloruro de vinilo obtenidas no fueron satisfactorias en cuanto a la absorbencia del plastificante y a la capacidad de eliminación del monómero.

30 Ejemplo comparativo 8

La polimerización en suspensión del cloruro de vinilo se llevó a cabo como se describe en el Ejemplo 1, sustituyendo el PVA(A19) producido usando n-propanotiol como agente de transferencia de cadena, por PVA(A1). Los resultados de la evaluación de las partículas de polímero de cloruro de vinilo se muestran en la Tabla 6. En este caso, las partículas de polímero de cloruro de vinilo obtenidas no fueron satisfactorias en cuanto a la absorbencia del plastificante y a la capacidad de eliminación del monómero.

Ejemplo comparativo 9

La polimerización en suspensión del cloruro de vinilo se llevó a cabo como se describe en el Ejemplo 1, sustituyendo el PVA(A21) en el que el valor de la Fórmula (1) era 41, por PVA(A1). Los resultados de la evaluación de las partículas de polímero de cloruro de vinilo se muestran en la Tabla 6. En este caso, las partículas de polímero de cloruro de vinilo obtenidas no fueron satisfactorias en cuanto a la absorbencia del plastificante y a la capacidad de eliminación del monómero.

Ejemplo comparativo 10

La polimerización en suspensión del cloruro de vinilo se llevó a cabo como se describe en el Ejemplo 1, sustituyendo el PVA(A22) no modificado sintetizado sin usar un agente de transferencia de cadena, por PVA(A1). Los resultados de la evaluación de las partículas de polímero de cloruro de vinilo se muestran en la Tabla 6. En este caso, las partículas de polímero de cloruro de vinilo obtenidas no fueron satisfactorias en cuanto a la absorbencia del plastificante y a la capacidad de eliminación del monómero. Además, debido a que no se usó un agente de transferencia de cadena en la síntesis de PVA(A22) como se muestra en la Tabla 1, una proporción entre acetato de vinilo y metanol fue muy baja en comparación con PVA(A1). Por lo tanto, el PVA(A22) no es adecuado para la síntesis a gran escala y resulta en una eficiencia de producción muy baja.

Ejemplo comparativo 11

La polimerización en suspensión del cloruro de vinilo se llevó a cabo como se describe en el Ejemplo 14, sustituyendo el PVA(A22) no modificado sintetizado sin usar un agente de transferencia de cadena, por PVA(A1). Los resultados

de la evaluación de las partículas de polímero de cloruro de vinilo se muestran en la Tabla 7. En este caso, las partículas de polímero de cloruro de vinilo obtenidas no fueron satisfactorias en cuanto a la absorbencia del plastificante y a la capacidad de eliminación del monómero. Cuando se compararon entre sí los Ejemplos 1 y 14 y los Ejemplos comparativos 10 y 11, el PVA(A) de la presente invención demostró una diferencia prominente en la capacidad de eliminación del monómero a una temperatura de polimerización más alta en comparación con el PVA(A22) no modificado sintetizado sin usar un agente de transferencia de cadena.

Tabla 6

	PVA(A)	Resultados de la evaluación de partículas de cloruro de polivinilo				
		Tamaño medio de partícula (µm)	Distribución del tamaño de partícula		Absorbencia del plastificante (%)	Proporción de la cantidad de monómero restante (%)
			Malla 42	Malla 60		
Ejemplo 1	PVA(A1)	126,7	A	A	17,7	3,5
Ejemplo 2	PVA(A2)	135,2	A	A	17,0	8,1
Ejemplo 3	PVA(A3)	119,9	A	A	17,1	8,2
Ejemplo 4	PVA(A4)	125,6	A	A	17,7	3,4
Ejemplo 5	PVA(A5)	129,2	A	A	17,9	3,3
Ejemplo 6	PVA(A6)	115,7	A	A	16,9	7,2
Ejemplo 7	PVA(A7)	122,4	A	A	18,3	2,6
Ejemplo 8	PVA(A8)	129,8	A	A	17,9	7,5
Ejemplo 9	PVA(A9)	126,1	A	A	18,0	3,4
Ejemplo 10	PVA(A10)	124,6	A	A	17,8	4,7
Ejemplo 11	PVA(A1)	133,3	A	A	17,2	8,9
Ejemplo 12	PVA(A12)	182,2	B	B	17,9	4,6
Ejemplo 13	PVA(A1)	130,1	A	A	17,6	3,7
Ejemplo comparativo 1	-	131,1	B	A	6,1	34,9
Ejemplo comparativo 2	PVA(A13)	297,6	C	C	18,8	3,1
Ejemplo comparativo 3	PVA(A14)	150,3	A	A	14,2	18,2
Ejemplo comparativo 4	PVA(A15)	145,2	B	A	16,4	15,2
Ejemplo comparativo 5	PVA(A16)	138,5	A	A	16,4	14,1
Ejemplo comparativo 6	PVA(A17)	191,2	C	C	17,7	4,0
Ejemplo comparativo 7	PVA(A18)	128,4	B	A	14,3	17,9
Ejemplo comparativo 8	PVA(A19)	122,2	A	A	15,9	12,5
Ejemplo comparativo 9	PVA(A21)	130,6	A	A	16,2	11,8
Ejemplo comparativo 10	PVA(A22)	119,4	A	A	14,9	12,8

Tabla 7

	PVA(A)	PVA(B)	Temperatura de polimerización (°C)	Resultados de la evaluación de partículas de cloruro de polivinilo				
				Tamaño medio de partícula (µm)	Distribución del tamaño de partícula		Absorbencia del plastificante (%)	Proporción de la cantidad de monómero restante (%)
					Malla 42	Malla 60		
Ejemplo 1	PVA(A1)	PVA(B1)	65	126,7	A	A	17,7	3,5
Ejemplo 14	PVA(A1)	PVA(B2)	57	156,6	A	A	20,9	2,3
Ejemplo comparativo 10	PVA(A22)	PVA(B1)	65	119,4	A	A	14,9	12,8
Ejemplo comparativo 11	PVA(A22)	PVA(B2)	57	175,8	A	A	18,7	7,0

Tabla 8

	PVA(A)	Compuesto (C)	PVA(A):Compuesto (C):agua	Resultados de la evaluación de partículas de cloruro de polivinilo				
				Tamaño medio de partícula	Distribución del tamaño de partícula		Absorbencia del plastificante	Proporción de la cantidad de
					Malla 42	Malla 60		
Ejemplo 15	PVA(A1)	A	30:10:60	120,7	A	A	17,6	3,7
Ejemplo 16	PVA(A1)	A	30:3:67	126,2	A	A	17,5	3,7
Ejemplo 17	PVA(A1)	B	30:10:60	126,1	A	A	17,5	3,6
Ejemplo 18	PVA(A1)	C	30:10:60	119,3	A	A	17,4	3,7
Ejemplo 19	PVA(A1)	D	30:10:60	122,8	A	A	17,5	3,7
Ejemplo 20	PVA(A1)	E	30:10:60	129,9	A	A	17,3	4,0
Ejemplo 21	PVA(A1)	F	30:10:60	128,2	A	A	17,4	3,9
Ejemplo 22	PVA(A1)	G	30:10:60	122,4	A	A	17,5	3,9

Tabla 9

Tipo	Compuesto (C)
A	3-metoxi-3-metil-1-butanol
B	etanol
C	etilenglicol monobutil éter
D	3-metil-1,5-pentanodiol
E	etilenglicol
F	propilenglicol
G	trietilenglicol

Como se demuestra en los Ejemplos anteriores, cuando se llevó a cabo la polimerización en suspensión de un compuesto de vinilo usando un estabilizador de dispersión de la presente invención para la polimerización en suspensión de compuestos de vinilo que comprenden un alcohol polivinílico (A) que tenía un grado de saponificación de 30 % mol o más y menos de 60 % mol y un grado de polimerización promedio viscoso (P) de más de 200 y menos de 600, y tenía un grupo alquilo terminal que tenía de 6 a 18 átomos de carbono, y en el que el contenido de unidades monoméricas que tenían un grupo oxialquileo era 0,3 % mol o menos y la relación entre el grado de polimerización promedio viscosos (P) y un índice de modificación (S) (% mol) del grupo alquilo cumplió con la Fórmula (1), la polimerización fue altamente estable, por lo que la formación de partículas gruesas se redujo y se produjeron partículas con un tamaño de partícula uniforme. Esto permite proporcionar partículas de polímero que tienen una excelente absorbencia del plastificante, en particular partículas de polímero que son altamente efectivas en términos de capacidad de eliminación de monómeros y en las que los monómeros restantes pueden eliminarse de manera muy eficiente. Además, al producir una resina de vinilo, permite una síntesis a mayor escala que la síntesis sin un agente de transferencia de cadena, con una alta eficiencia de producción. Por lo tanto, un estabilizador de dispersión para la polimerización en suspensión de la presente invención es muy útil desde el punto de vista industrial.

REIVINDICACIONES

- 5 1. Un estabilizador de dispersión para la polimerización en suspensión de compuestos de vinilo que comprende un alcohol polivinílico (A) que tiene un grado de saponificación de 30 % mol o más y menos de 60 % mol y un grado de polimerización promedio viscoso (P) de más de 200 y de menos de 600, y tiene un grupo alquilo terminal que tiene de 6 a 18 átomos de carbono, y en el que un contenido de unidades monoméricas que tienen un grupo oxialquileno es 0,3 % mol o menos y la relación entre el grado de polimerización promedio viscoso (P) y un índice de modificación (S) (en % mol) del grupo alquilo satisface la Fórmula (1):

$$50 \leq S \times P/1,880 < 100 \quad (1)$$

- 10 en donde la relación de la Fórmula (1) representa un índice de introducción de un agente de transferencia de cadena que tiene un grupo alquilo en la síntesis del alcohol polivinílico (A),

en donde el contenido S' de unidades monoméricas que tienen un grupo oxialquileno en el alcohol polivinílico (A) se determina por espectrometría de ¹H-RMN a temperatura ambiente usando la Ecuación (3):

$$\text{Contenido S' (\% mol)} = \{(\text{área del pico } \delta/4n)/(\text{área del pico } \gamma) + (\text{área del pico } \delta/4n)\} \times 100 \quad (3)$$

- 15 en donde el área del pico γ deriva de un protón en una cadena de metino principal en la unidad monomérica del éster de vinilo, el área del pico δ deriva de un protón en un grupo metileno en la unidad de oxialquileno, y n representa un número de repetición de la unidad,

el índice de modificación (S) del grupo alquilo se determina mediante espectrometría de ¹H-RMN a temperatura ambiente usando la Ecuación (2):

$$\text{Índice de modificación (\% mol)} = \{(\text{área del pico } \beta/3)/(\text{área del pico } \alpha)\} \times 100 \quad (2)$$

- 20 en donde el área del pico α deriva de un protón en una cadena de metino principal en la unidad monomérica del éster de vinilo, y el área del pico β deriva de un protón en un grupo metilo terminal del grupo alquilo,

y en donde el grado de saponificación del alcohol polivinílico (A) y el grado de polimerización promedio viscoso (P) del alcohol polivinílico (A) se determinan de acuerdo con los métodos descritos en la descripción.

- 25 2. El estabilizador de dispersión de acuerdo con la reivindicación 1, en donde un carácter de bloque de los grupos éster de vinilo residuales en el alcohol polivinílico (A) determinado de acuerdo con el método descrito en la descripción es de 0,6 o menos.

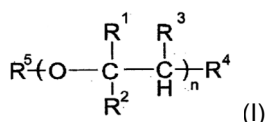
3. El estabilizador de dispersión de acuerdo con la reivindicación 1 o 2, que además comprende un alcohol polivinílico (B) con un grado de saponificación de 65 % mol o más y un grado de polimerización promedio viscoso de 600 o más.

- 30 4. El estabilizador de dispersión de acuerdo con la reivindicación 3, en donde la relación de masa entre el alcohol polivinílico (A) y el alcohol polivinílico (B) (A/B) es 10/90 a 55/45.

5. Un método para fabricar una resina de vinilo, que comprende realizar una polimerización en suspensión de compuestos de vinilo en presencia del estabilizador de dispersión, de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4.

- 35 6. El método para fabricar una resina de vinilo de acuerdo con la reivindicación 5, que comprende cargar una solución o dispersión preparada previamente que contiene el estabilizador de dispersión y el metanol o un compuesto (C) representado por la fórmula general (I) en un reactor y luego, iniciar la polimerización en suspensión.

Fórmula química 1



- 40 en la que R¹, R² y R⁵ representan, independientemente entre sí, un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo que tiene de 1 a 6 átomos de carbono; R³ representa un átomo de hidrógeno, un grupo alquilo que tiene de 1 a 6 átomos de carbono o un grupo hidroxialquilo que tiene de 1 a 6 átomos de carbono; R⁴ representa un átomo de hidrógeno, un grupo hidroxilo o un grupo alcoxilo que tiene de 1 a 6 átomos de carbono; n representa un número entero de 1 a 6.

7. El método para fabricar una resina de vinilo de acuerdo con la reivindicación 5 o 6, en el que la polimerización en suspensión se realiza a una temperatura de 60 °C o más.