

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 746 157**

51 Int. Cl.:

C08F 16/06 (2006.01)

C08F 2/20 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **04.03.2016 PCT/US2016/020799**

87 Fecha y número de publicación internacional: **09.09.2016 WO16141256**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **04.03.2016 E 16759546 (1)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **19.06.2019 EP 3265505**

54 Título: **Dispersante de PVOH para polimerización de VCM**

30 Prioridad:

05.03.2015 US 201562128694 P

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

04.03.2020

73 Titular/es:

**SEKISUI SPECIALTY CHEMICALS AMERICA, LLC
(100.0%)
1501 LBJ freeway, Suite 530
Dallas, TX 75234, US**

72 Inventor/es:

**PHUNG, K., VAN;
NISHIMURA, YOHEI;
ANDO, TSUTOMU;
YAMAGUCHI, HIDEHIRO;
IRAGORRI, JOSEBA, INAKI y
GHORPADE, KAUSTUBH**

74 Agente/Representante:

ELZABURU, S.L.P

ES 2 746 157 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

Dispersante de PVOH para polimerización de VCM

Campo de la descripción

5 Las realizaciones descritas aquí se refieren generalmente a un agente de dispersión. Más particularmente, las realizaciones descritas aquí se refieren a un agente de dispersión útil durante la polimerización en suspensión de compuestos de vinilo. Incluso más particularmente, las realizaciones descritas aquí se refieren a un agente de dispersión basado en poli(alcohol vinílico) que se puede usar para polimerizar más eficientemente monómeros de cloruro de vinilo.

Antecedentes

10 Los poli(cloruro de vinilo) se producen generalmente vía el procedimiento de polimerización en suspensión. El procedimiento de polimerización en suspensión generalmente incluye dispersar el monómero de cloruro de vinilo en un medio acuoso en presencia de un agente de dispersión, tal como un poli(alcohol vinílico).

15 Se han propuesto varios dispersantes de poli(alcohol vinílico) para limitar la formación de espuma durante la polimerización de un monómero de cloruro de vinilo, producir un poli(cloruro de vinilo) de un tamaño de partícula y/o distribución de tamaño de partícula deseados, y formar una disolución relativamente estable en condiciones de carga del reactor y/o de polimerización, entre otros factores. Por ejemplo, se describen varios dispersantes de poli(alcohol vinílico) en los documentos US7070731, US8389633, US5977273, US5780547 y US7193012, entre otros. En particular, el documento US5780547 describe un estabilizante de dispersión apropiado para polimerización en suspensión de cloruro de vinilo o una mezcla de monómeros compuesta principalmente de cloruro de vinilo que se puede usar en un procedimiento de polimerización con carga de agua caliente y que puede producir homopolímero o copolímeros de cloruro de vinilo. El estabilizador de dispersión del documento US5780547 comprende un poli(alcohol vinílico) que tiene un grado de hidrólisis de 75 a 85% en moles, una absorbancia de no menos de 0.1 medida a una longitud de onda de 280 nm con respecto a la disolución acuosa al 0.1% en peso, un contenido de grupo carboxilo de 0.01 a 0.15% en moles y un punto de turbidez de no menos de 50°C medido con respecto a la disolución acuosa al 0.1% en peso. El documento US7070731 y su homólogo europeo EP 1 433 794 A1 describe un método de producir un estabilizante de dispersión que es usable para polimerización en suspensión de un compuesto de vinilo y contiene un polímero (A) de alcohol vinílico incluye producir el polímero (A) de alcohol vinílico tratando térmicamente un polímero (B) de alcohol vinílico a una temperatura de 90 a 180°C durante 0.5 a 20 horas en una atmósfera en la que una concentración de oxígeno es 8000 ppm o menor. El polímero (B) de alcohol vinílico tiene un grado de saponificación de por lo menos 60% en moles y contiene un grupo ácido acético residual cuyo carácter de bloque está en el intervalo de 0.3 a 0.6. El documento US7193012 y su homólogo europeo EP 1 443 060 A1 describe un agente de dispersión apropiado para polimerización en suspensión de compuesto vinílicos, que comprende una resina de poli(alcohol vinílico) que contiene grupos carbonilo en su molécula y que tiene un carácter de bloque de los grupos éster de ácido graso restantes de por lo menos 0.5 y una absorbancia de por lo menos 0.1 medida a cada una de las longitudes de onda de 215 nm, 280 nm y 320 nm con respecto a una disolución acuosa al 0.1% en peso de la resina de poli(alcohol vinílico), en la que la relación de absorbancia a 320 nm a absorbancia a 280 nm es por lo menos 0.3.

Numerosos factores pueden afectar la calidad del poli(cloruro de vinilo) resultante. Como se señala en la patente US7070731, el estabilizador de dispersión puede tener un efecto considerable.

Sumario de la descripción

En un aspecto, las realizaciones descritas aquí se refieren a un agente de dispersión útil en un procedimiento de polimerización en suspensión. El agente de dispersión puede incluir: un poli(alcohol vinílico) que tiene un grado de hidrólisis en el intervalo de 60 a 80% en moles; una absorbancia de no menos de 0.3 medida a una longitud de onda de 320 nm con respecto a una disolución acuosa al 0.1% en peso del poli(alcohol vinílico); un índice de bloque de grupos éster restantes en el intervalo de 0.4 a 0.5; y un punto de turbidez en el intervalo de 35°C a 50°C medido con respecto a una disolución acuosa al 1% en peso del poli(alcohol vinílico). El grado de hidrólisis se mide usando valoración; la absorbancia se mide con respecto a una disolución acuosa al 0.1% en peso del agente de dispersión usando un espectrofotómetro de UV-Vis Evolution 600, disponible de Thermo Fisher, Pittsburgh, PA, USA; y el índice de bloque es el valor obtenido de la relación de intensidades de picos basado en porciones de carbono de metileno que se encuentran dentro del intervalo de 38 a 49 ppm en medidas de espectro de ¹³C-RMN usando sal de sodio de ácido 3-(trimetilsilil)propionico-2,2,3,3-d4 como material estándar interno [desplazamiento químico de la díada (OH, OH) = 43.5-64 ppm, desplazamiento químico de la díada (OH, OR) = 41-43.5 ppm, y desplazamiento químico de la díada (OR, OR) = 38-40.5 ppm] según la ecuación (1):

$$[\eta] = (\text{OH, OR}) / 2(\text{OH})(\text{OR}) \quad (1)$$

55 en la que (OH, OR), (OH) y (OR) se calculan en fracción molar respectivamente, y (OH) denota la fracción molar de grupo hidroxilo calculada de la relación integral en ¹³C-RMN y (OR) denota la fracción molar de grupo acetoxi en cualquier momento; y el punto de turbidez se mide vía determinación visual de una disolución al 1% en peso del

agente de dispersión en agua mientras se calienta.

En otro aspecto, las realizaciones descritas aquí se refieren a un agente de dispersión útil en un procedimiento de polimerización en suspensión. El agente de dispersión puede incluir: un poli(alcohol vinílico) que tiene: un grado de hidrólisis en el intervalo de 60 a 80% en moles; una absorbancia de no menos de 0.3 medida a una longitud de onda de 320 nm con respecto a una disolución acuosa al 0.1% en peso del poli(alcohol vinílico); un índice de bloque de grupos acetilo restantes de 0.4 a 0.5; un valor integral (a), definido como el área de un pico próximo a 5.52 +/- 0.02 ppm, en el intervalo de alrededor de 0.05 a alrededor de 0.15 pph de CH, estando definido CH como el área de un pico próximo a 3.85 +/- 0.02 ppm; y un valor integral (b), definido como el área de un pico próximo a 5.88 +/- 0.02 ppm, en el intervalo de alrededor de 0.1 a alrededor de 0.4 pph de CH. El grado de hidrólisis se mide usando valoración; la absorbancia se mide con respecto a una disolución acuosa al 0.1% en peso del agente de dispersión usando un espectrofotómetro UV-Vis Evolution 600, disponible de Thermo Fisher, Pittsburgh, PA, USA; el índice de bloque es el valor obtenido de la relación de intensidad de picos basado en porciones de carbono de metileno que se encuentra dentro del intervalo de 38 a 49 ppm en la medida del espectro de ¹³C-RMN usando sal de sodio de ácido 3-(trimetilsilil)propiónico-2,2,3,3-d4 como material estándar interno [desplazamiento químico de la díada (OH, OH) =43.5-46 ppm, desplazamiento químico de la díada (OH, OR) =41-43.5 ppm, y desplazamiento químico de la díada (OR, OR) =38-40.5 ppm] según la ecuación (1):

$$[\eta] = (\text{OH, OR}) / 2(\text{OH})(\text{OR}) \quad (1)$$

en la que (OH, OR), (OH) y (OR) se calculan en fracción molar respectivamente, y (OH) denota la fracción molar de grupo hidroxilo calculada de la relación integral en ¹³C-RMN y (OR) denota la fracción molar de grupo acetoxi en ese momento; y el punto de turbidez se mide vía determinación visual de una disolución al 1% en peso del agente de dispersión en agua mientras se calienta; y los valores integrales (a) y (b) están comprendidos en el espectro de ¹H-RMN, registrado usando un instrumento Bruker, 400 MHz, con una muestra preparada en una disolución al 5% en peso de DMSO (LB: exponencial simple /0.2 Hz; tiempo de barrido: 1024 veces con sonda tipo prodigy o 10000 veces con sonda de tipo normal; tiempo de retraso: 1 s; intervalo entre pulsos 12 microsegundos; la parte superior del pico de DMSO se sitúa a 2.49 ppm).

Se puede usar una dispersión o suspensión formando los agentes de dispersión descritos anteriormente, tal como mezclando el agente de dispersión con un medio acuoso, tal como agua. Los agentes de dispersión o dispersiones pueden ser útiles en procedimientos de polimerización en disolución, tal como para la polimerización en disolución de monómeros de vinilo, tales como cloruro de vinilo.

Otros aspectos y ventajas serán evidentes a partir de la siguiente descripción y las reivindicaciones adjuntas.

Breve descripción de las figuras

Las Figuras 1 y 2 comparan los espectros de ¹H-RMN de composiciones según las presentes realizaciones con agentes de dispersión disponibles comercialmente, donde la Figura 1 proporciona los espectros de 0 a 9 ppm, y la Figura 2 proporciona datos expandidos relativos al intervalo de espectros de 5 a 9 ppm.

La Figura 3 proporciona un ejemplo de integración de ¹H-NMR para una composición según las presentes realizaciones.

Descripción detallada

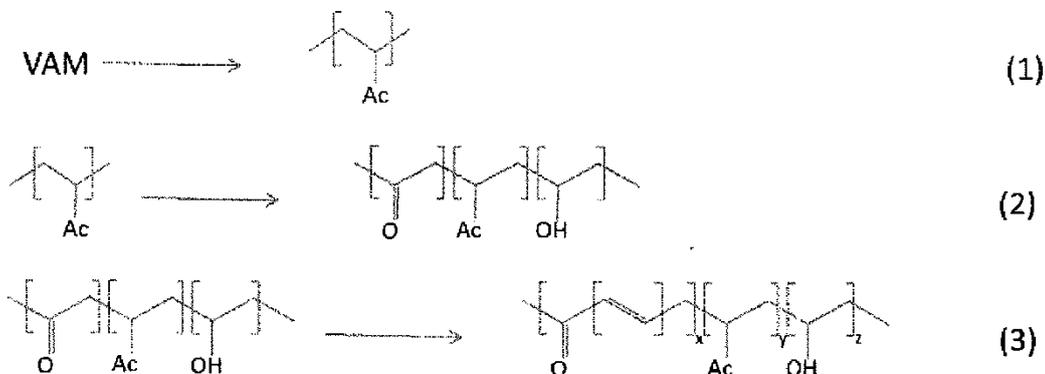
Las realizaciones descritas aquí se refieren generalmente a un agente de dispersión. Más particularmente, las realizaciones descritas aquí se refieren a un agente de dispersión útil durante la polimerización en suspensión de compuestos de vinilo. Incluso más particularmente, las realizaciones descritas aquí se refieren a un agente de dispersión basado en poli(alcohol vinílico) que se puede usar para polimerizar más eficientemente monómeros de cloruro de vinilo.

Los agentes de dispersión de poli(alcohol vinílico) según las presentes realizaciones pueden estar basados en varios compuestos de éster de vinilo, tales como formiato de vinilo, acetato de vinilo, propionato de vinilo, butirato de vinilo, pivalato de vinilo y versatato de vinilo, entre otros ésteres de vinilo saturados lineales o ramificados conocidos en la técnica. También se pueden usar mezclas de dos o más de los compuestos de éster de vinilo, o mezclas de éster de vinilo con otros comonómeros. En algunas realizaciones los agentes de dispersión de poli(alcohol vinílico) según las presentes realizaciones pueden estar basados en monómero de acetato de vinilo (VAM) o una mezcla que incluye VAM. En otras realizaciones más, los agentes de dispersión de poli(alcohol vinílico) según las presentes realizaciones se pueden producir a partir de un monómero que consiste en o que consiste esencialmente en monómero de acetato de vinilo.

Los agentes de dispersión de poli(alcohol vinílico) se pueden formar mediante la polimerización o copolimerización de un compuesto de éster de vinilo. El polímero de éster de vinilo de este modo obtenido puede ser parcialmente saponificado (parcialmente hidrolizado) para formar un polímero de alcohol vinílico. El polímero de alcohol vinílico resultante se puede tratar a continuación adicionalmente para introducir grupos polieno (enlaces dobles conjugados) en la cadena principal del polímero y para dar como resultado un poli(alcohol vinílico) que tiene un grado de

hidrólisis en el intervalo de alrededor de 60 a alrededor de 80%, según se mide por valoración.

Por ejemplo, el poli(alcohol vinílico) se puede producir mediante un procedimiento que incluye la siguiente secuencia de reacción simplificada:



5 donde Ac representa un grupo acetilo, OH es un grupo hidróxido, y x, y y z representan la fracción molar relativa de las partes componentes respectivas del polímero, donde $x + y + z = 1$, y están cada una entre 0 y 1. En otras palabras, $x + y + z = 1$, y cada una no es cero. La relación de y y z es similar al grado de hidrólisis, y x está típicamente en el intervalo de alrededor de 0.001 a alrededor de 0.2, tal como de alrededor de 0.001 a alrededor de 0.05. La posición y el número de grupos son importantes con respecto a la capacidad del poli(alcohol vinílico) resultante para actuar como tensioactivo o agente de dispersión. Es deseable tener múltiples segmentos de doble enlace conjugado (segmento x) unos cerca otros dentro de la cadena polimérica. También es deseable tener un carácter relativamente de bloque para los grupos que contienen acetilo e hidróxido (segmentos y y z). De esta manera las porciones de tipo hidrocarbonado de la cadena y las porciones que contienen hidróxido se pueden orientar ellas mismas en un medio acuoso para proporcionar una emulsión o suspensión estable. Aunque se ilustra con respecto al monómero de acetato de vinilo, el esquema de reacción se puede usar para producir agentes de dispersión de poli(alcohol vinílico) según las presentes realizaciones a partir de otros monómeros de éster (es decir, Ac en las fórmulas anteriores se reemplazaría por otro grupo éster).

En la etapa (1) de reacción, por ejemplo, un compuesto de éster de vinilo, tal como monómero de acetato de vinilo (VAM) como se ilustra, se puede polimerizar para formar un poli(éster de vinilo), tal como poli(acetato de vinilo). En algunas realizaciones, la etapa (1) de reacción se puede realizar en ausencia de o esencialmente libre de un agente de transferencia de cadena, tal como un aldehído o una cetona. Adicionalmente, en algunas realizaciones, la etapa (1) de reacción se puede realizar en ausencia de o esencialmente libre de un comonómero, por ejemplo, un comonómero olefínico tal como etileno, propileno o estireno, entre otros. Como se define aquí, "en ausencia de" o "esencialmente libre de" se refiere a la falta de adición deliberada del comonómero o agente de transferencia de cadena, y no excluye los niveles de impurezas de varios compuestos que pueden ser clasificados como un agente de transferencia de cadena o comonómero que están comúnmente presentes en una materia prima de VAM. La polimerización se puede realizar, por ejemplo, mediante polimerización en masa, polimerización en disolución, polimerización en emulsión, polimerización en suspensión y similares. Las condiciones de polimerización pueden incluir cualquier temperatura apropiada para la polimerización de los ésteres de vinilo, tal como en el intervalo de alrededor de -80°C a alrededor de 300°C , y se pueden realizar usando un iniciador de radicales libres, tal como un iniciador de peróxido o azobisisobutironitrilo (AIBN), entre otros.

La saponificación, etapa (2) de reacción, se puede realizar, por ejemplo, poniendo en contacto el polímero de éster de vinilo con un álcali para dar como resultado un intercambio de éster o hidrólisis directa. Las temperaturas de saponificación pueden estar, por ejemplo, en el intervalo de alrededor de 10°C a alrededor de 70°C , tal como en el intervalo de alrededor de 20°C a alrededor de 50°C . Los ejemplos de composiciones alcalinas útiles en las realizaciones de la presente invención incluyen hidróxidos de metal alcalino tales como hidróxido de potasio, hidróxido de sodio e hidróxido de litio, y alcoholatos de metal alcalino tales como metóxido de sodio, etóxido de sodio, metóxido de potasio, etóxido de potasio y t-butoxido de potasio, entre otros. En algunas realizaciones, la saponificación se puede realizar poniendo en contacto el polímero de éster de vinilo con una mezcla de un álcali y un agente oxidante. Los agentes oxidantes pueden incluir cualquier compuesto que contenga oxígeno que pueda ser útil para introducir grupos carbonilo a lo largo de la cadena del polímero, y pueden incluir, por ejemplo, varios ácidos, peróxidos, percloratos e isocianuratos clorados, entre otros. En algunas realizaciones, el agente oxidante es un peróxido, tal como peróxido de hidrógeno o ácido peracético, entre otros. En algunas realizaciones, la saponificación parcial se realiza en presencia de una mezcla de hidróxido de sodio y peróxido de hidrógeno. El agente oxidante se puede usar, por ejemplo, en cantidades de hasta alrededor de 5% en peso del poli(éster de vinilo), tal como de alrededor de 1% en peso a alrededor de 4% en peso. El álcali, tal como un hidróxido alcalino, se puede usar, por ejemplo, en cantidades que varían de alrededor de 0.0005 mol/mol de poli(éster de vinilo) a alrededor de 0.01 mol/mol de poli(éster de vinilo), tal como de alrededor de 0.001 mol/mol a alrededor de 0.003 mol/mol en otras realizaciones, por ejemplo 0.002 mol/mol.

Los disolventes útiles para realizar la saponificación pueden incluir alcoholes tales como metanol, etanol, alcohol isopropílico, alcohol n-propílico, n-butanol, isobutanol, sec-butanol, t-butanol, alcohol amílico y ciclohexanol; éteres cíclicos tales como tetrahidrofurano y dioxano; cetonas tales como acetona, metil-etil-cetona, metil-isobutil-cetona y pinacolina; sulfóxidos tales como dimetilsulfóxido; hidrocarburos tales como tolueno, benceno, n-hexano y ciclohexano; y una mezcla de estos, entre otros compuestos capaces de hinchar o disolver el polímero de éster de vinilo y/o el polímero de alcohol vinílico resultante.

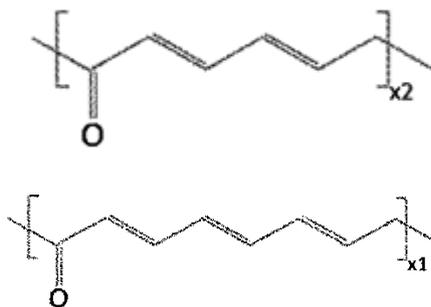
El polímero de alcohol vinílico saponificado se puede aislar a continuación para procesamiento adicional. Por ejemplo, cualquier álcali restante en la composición se puede neutralizar, lavar y secar el polímero, para recuperar un polímero de poli(alcohol vinílico) purificado. La forma de aislamiento puede depender de la solubilidad del polímero de alcohol vinílico resultante en los disolventes de proceso usados, y puede incluir precipitación anti-disolvente, secado o una combinación de los mismos.

Se pueden introducir grupos carbonilo a lo largo de la cadena polimérica durante las reacciones descritas anteriormente, como se indicó anteriormente. La cantidad de grupos carbonilo introducidos puede depender del agente oxidante usado, de la cantidad de agente oxidante usado, así como de las condiciones de reacción usadas. En general, una cantidad incrementada de agente oxidante da como resultado una cantidad incrementada de grupos carbonilo resultantes introducidos en el polímero. Por ejemplo, en algunas realizaciones, los grupos carbonilo se pueden introducir a lo largo de la cadena polimérica en una cantidad que varía de alrededor de 0.01% en moles a alrededor de 3% en moles, tal como de alrededor de 0.01% en moles a alrededor de 1.5% en moles, o de alrededor de 0.2% en moles a alrededor de 1% en moles en otras realizaciones.

El polímero de alcohol vinílico resultante se puede tratar adicionalmente, en la etapa (3), para introducir grupos polieno en la cadena principal del polímero y dar como resultado un poli(alcohol vinílico) que tiene un grado deseado de hidrólisis. Por ejemplo, el agente de dispersión de poli(alcohol vinílico) resultante puede tener un grado de hidrólisis en el intervalo de alrededor de 60 a alrededor de 80% en algunas realizaciones; en el intervalo de alrededor de 65 a alrededor de 75% en otras realizaciones; y en el intervalo de alrededor de 69 a alrededor de 75% en otras realizaciones más, como se indica mediante análisis por valoración.

En algunas realizaciones, la etapa de reacción (3) se puede realizar mediante calentamiento del poli(alcohol vinílico) parcialmente hidrolizado, donde el calentamiento se puede realizar en ausencia de una sal o catalizador añadidos, tal como una sal de sodio, aluminio, zinc, magnesio o calcio, como acetato de sodio, por ejemplo. En consecuencia, el tratamiento térmico puede escindir un ácido graso, introduciendo dobles enlaces en la cadena principal de la cadena polimérica. El tratamiento térmico se puede realizar a una temperatura en el intervalo de alrededor de 50°C a alrededor de 200°C, tal como de alrededor de 90°C a alrededor de 180°C, o de alrededor de 100°C a alrededor de 160°C.

El procesamiento combinado vía las etapas de reacción (2) y (3), como se describe anteriormente, se puede usar para introducir dobles enlaces conjugados (polienos) a lo largo de la cadena principal de la cadena polimérica próximos a un grupo carbonilo. En otras palabras, los procedimientos descritos aquí dan como resultado enlaces dobles conjugados con carbonilo a lo largo de la cadena polimérica. Los polienos pueden incluir, por ejemplo, grupos de dos dobles enlaces conjugados (doblete) o grupos de tres dobles enlaces conjugados (triplete), como se puede ilustrar mediante las siguientes fórmulas, expandiéndose sobre el grupo "x" en la etapa (3) de reacción anterior.



Los dobles enlaces a lo largo de la cadena principal de la cadena polimérica pueden mejorar la capacidad del agente de dispersión para interactuar con los monómeros de vinilo, tales como cloruro de vinilo, por ejemplo. Con respecto a los segmentos de doble enlace conjugado (segmento x), es deseable tener bloques de dos o más segmentos de doble enlace adyacentes, tales como bloques que tienen tres segmentos de doble enlace conjugado adyacentes. La cantidad de dobletes y tripletes se puede medir vía un espectro de absorción ultravioleta de una disolución acuosa al 0.1% en peso del agente de dispersión del poli(alcohol vinílico), donde a $-\text{CO}-(\text{CH}=\text{CH})_2-$ se le asigna 280 nm, y a $-\text{CO}-(\text{CH}=\text{CH})_3-$ se le asigna 320 nm.

Los agentes de dispersión de poli(alcohol vinílico) según las presentes realizaciones pueden tener una absorbancia a una longitud de onda de 320 nm de no menos de 0.3, medida con respecto a una disolución acuosa al 0.1% en

peso del poli(alcohol vinílico). En otras realizaciones, los agentes de dispersión de poli(alcohol vinílico) pueden tener una absorbancia a una longitud de onda de 320 nm en el intervalo de alrededor de 0.3 a alrededor de 0.6, o de alrededor de 0.3 a alrededor de 0.4 en otras realizaciones, medida con respecto a una disolución acuosa al 0.1% en peso del poli(alcohol vinílico).

5 Los agentes de dispersión de poli(alcohol vinílico) según las presentes realizaciones pueden tener una absorbancia a una longitud de onda de 280 nm de no menos de 0.4, medida con respecto a una disolución acuosa al 0.1% en peso del poli(alcohol vinílico). En otras realizaciones, los agentes de dispersión de poli(alcohol vinílico) pueden tener una absorbancia a una longitud de onda de 320 nm en el intervalo de alrededor de 0.4 a alrededor de 0.5, medida con respecto a una disolución acuosa al 0.1% en peso del poli(alcohol vinílico). En otras realizaciones más, los
10 agentes de dispersión de poli(alcohol vinílico) pueden tener una relación de absorbancia a una longitud de onda de 320 nm con respecto a una longitud de onda de 280 nm (tripleto de doble enlace conjugado a doblete de doble enlace conjugado) en el intervalo de 0.3 a 1.0 con respecto a una disolución acuosa al 0.1% en peso del poli(alcohol vinílico), tal como en el intervalo de alrededor de 0.5 a alrededor de 0.85 para algunas realizaciones, y de alrededor de 0.65 a alrededor de 0.8 para otras realizaciones.

15 Con respecto al carácter de bloque de los grupos que contienen acetilo e hidróxido (segmentos y y z), se mide un índice de bloque (η) del poli(alcohol vinílico). El índice de bloque del poli(alcohol vinílico) se mide usando ^{13}C -RMN, tal como se describe en el documento US7193012, siendo incorporada aquí como referencia la porción de la descripción relevante para medir y calcular η . En particular, η como se usa aquí denota un valor obtenido de la
20 relación de intensidades de picos basados en porciones de carbono de metileno que se encuentran dentro del intervalo de 38 a 49 en la medida de un espectro de ^{13}C -RMN medido usando sal de sodio del ácido 3-(trimetilsilil)propionico-2,2,3,3- d_4 como material estándar interno [desplazamiento químico de la díada (OH, OH) =43.5-46 ppm, desplazamiento químico de la díada (OH, OR) =41-43.5 ppm, y desplazamiento químico de la díada (OR, OR) =38-40.5 ppm] según la siguiente ecuación:

$$[\eta] = (\text{OH, OR}) / 2(\text{OH})(\text{OR})$$

25 en la que (OH, OR), (OH) y (OR) se calculan en fracción molar respectivamente, R es grupo acetilo ($\text{CH}_3\text{CO}-$) en los Ejemplos, y (OH) denota un grado de hidrólisis (fracción molar) calculado a partir de la relación integral en ^{13}C -RMN y (OR) denota la fracción molar de grupo acetoxi en ese momento. En algunas realizaciones, los agentes de dispersión de poli(alcohol vinílico) descritos aquí pueden tener un índice de bloque η en el intervalo de alrededor de 0.4 a alrededor de 0.5, tal como de alrededor de 0.4 a alrededor de 0.48.

30 Además, con respecto a los dobles enlaces a lo largo de la cadena principal de la cadena polimérica, el segmento x (incluyendo x_1 y x_2), las composiciones según las presentes realizaciones pueden comprender picos en un espectro de ^1H -RMN entre alrededor de 5.25 ppm y alrededor de 6 ppm, así como picos entre alrededor de 6 ppm y 8 ppm. Más específicamente, el espectro de ^1H -NMR, registrado usando un instrumento Bruker, 400 MHz, con una muestra preparada como una disolución al 5% en peso en DMSO (LB: exponencial simple / 0.2 Hz; tiempo de barrido: 1024
35 veces con sonda tipo prodigy o 10000 veces con sonda de tipo normal; tiempo de retardo: 1 s; intervalo entre pulsos 12 microsegundos; la parte superior del pico de DMSO se establece a 2.49 ppm), puede incluir una relación especificada de valores integrales hasta un valor integral de pico principal, definido de la siguiente manera.

Pico principal: integral (área bajo la curva) de un pico de CH, localizado en una posición de alrededor de 3.85 +/- 0.02 ppm, que puede tener una anchura que abarca un intervalo desde un límite de alto campo hasta un límite de
40 bajo campo, por ejemplo, entre de alrededor de 3.65 o 3.7 ppm a alrededor de 4.0 o 4.05 ppm;

(a): integral del (de los) pico (s), localizado (s) en una posición de alrededor de 5.52 +/- 0.02 ppm, que puede (n) tener una anchura que abarca un intervalo desde un límite de alto campo hasta un límite de bajo campo, por ejemplo, entre de alrededor de 5.42, 5.43 o 5.44 ppm a alrededor de 5.59, 5.6, 5.61 o 5.62 ppm;

45 (b): integral del (de los) pico (s), localizado (s) en una posición de alrededor de 5.88 +/- 0.02 ppm, que puede (n) tener una anchura que abarca un intervalo, por ejemplo, entre un límite de campo alto de alrededor de 5.76 a alrededor de 5.8 ppm hasta un límite de campo bajo de alrededor de 5.96 a alrededor de 6.0 ppm;

(c) integral del (de los) pico (s), localizado (s) en una posición de alrededor de 6.53 +/- 0.02 ppm, que puede (n) tener una anchura que abarca un intervalo, por ejemplo, entre un límite de campo alto de alrededor de 5.95 a alrededor de 6.0 ppm a un límite de campo bajo de alrededor de 7.0 a alrededor de 7.1 ppm; y

50 (d) integral del (de los) pico (s), localizado (s) en una posición de alrededor de 7.40 +/- 0.02 ppm, que puede (n) tener una anchura que abarca un intervalo, por ejemplo, entre un límite de campo alto de alrededor de 7.07 a alrededor de 7.12 ppm a un límite de campo bajo de alrededor de 7.68 a alrededor de 7.72 ppm.

En algunas realizaciones, los valores integrales para composiciones según las presentes realizaciones se pueden calcular, por ejemplo, en base a los siguientes criterios.

55

Tabla 1

Pico	Posición (ppm)	+/-	Anchura (ppm)	+/-	Bajo campo (ppm)	Alto campo (ppm)
CH	3.85	0.02	0.34	0.01	4.02 +/- 0.02	3.68 +/- 0.02
a	5.52	0.02	0.18	0.02	5.60 +/- 0.02	5.43 +/- 0.02
b	5.88	0.02	0.19	0.01	5.98 +/- 0.02	5.79 +/- 0.02
c	6.53	0.02	1.10	0.02	7.08 +/- 0.02	5.98 +/- 0.02
d	7.4	0.02	0.61	0.02	7.70 +/- 0.02	7.09 +/- 0.02

La relación se calcula en función de las partes por cien (pph) del pico principal. Por ejemplo, el valor (a) en pph se puede calcular multiplicando por 100 el valor integral para (a) dividido entre el valor integral para el pico principal. Los valores relativos de cada área integral para las composiciones según las presentes realizaciones pueden incluir uno o más de los siguientes:

El valor integral (a) está en el intervalo de alrededor de 0.05 a alrededor de 1 pph de CH, tal como de alrededor de 0.08 a alrededor de 0.9 pph de CH o de alrededor de 0.1 a alrededor de 0.88 pph de CH, en varias realizaciones;

El valor integral (b) está en el intervalo de alrededor de 0.1 a alrededor de 0.4 pph de CH, tal como de alrededor de 0.11 a alrededor de 0.19 pph de CH o de alrededor de 0.13 a alrededor de 0.19 pph de CH, en varias realizaciones;

El valor integral (c) está en el intervalo de alrededor de 0.7 a alrededor de 0.8 pph de CH, tal como de alrededor de 0.72 a alrededor de 0.77 pph de CH, o de alrededor de 0.73 a alrededor de 0.76 pph de CH, en varias realizaciones; y/o

El valor integral (d) está en el intervalo de alrededor de 0.2 a alrededor de 0.3 pph de CH, tal como de alrededor de 0.21 a alrededor de 0.25 pph de CH, de alrededor de 0.22 a alrededor de 0.24 pph de CH, o alrededor de 0.23 pph de CH, en varias realizaciones.

Colocando lo anterior en forma de tabla, el valor integral para las composiciones según las presentes realizaciones puede ser el siguiente.

Tabla 2

Área del pico	Realización 1: (pph de CH)	Realización 2: (pph de CH)	Realización 3: (pph de CH)
a	0.05 – 0.15	0.08 – 0.12	0.087 – 0.11
b	0.1 – 0.4	0.11 – 0.19	0.13 – 0.19
c	0.7 – 0.8	0.72 – 0.77	0.73 – 0.76
d	0.2 – 0.3	0.21 – 0.25	0.22 – 0.24

No deseando estar vinculados a la teoría, se teoriza que las diferencias en los espectros de RMN se pueden atribuir a la presencia de picos de doble enlace interior adyacente a grupos carbonilo y bien retirados de los extremos terminales de la cadena polimérica. El movimiento de los picos interiores es diferente del movimiento de los picos cerca del extremo de la cadena, y de este modo, los espectros se pueden usar para distinguir composiciones según las presentes realizaciones de las de materiales similares, pero diferentes, tales como los que se pueden formar mediante técnicas de procesamiento químico diferentes de las ilustradas en el esquema de reacción descrito anteriormente.

El peso molecular y la solubilidad del agente de dispersión de poli(alcohol vinílico) también pueden afectar a la capacidad del agente de dispersión para formar una suspensión estable. Los agentes de dispersión de poli(alcohol vinílico) según las presentes realizaciones pueden tener una viscosidad en el intervalo de alrededor de 0.004 Pa.s (4 cP) a alrededor de 0.01 Pa.s (10 cP), como se mide usando una disolución acuosa al 4% en peso del poli(alcohol vinílico), tal como una viscosidad en el intervalo de alrededor de 0.0045 Pa.s (4.5 cP) a alrededor de 0.0065 Pa.s (6.5 cP). La viscosidad se puede medir, por ejemplo, usando un viscosímetro Brookfield, tipo LVDV-II + Pro, usando el husillo No. 18 a 100 rpm y a una temperatura de alrededor de 20°C.

En algunas realizaciones, los agentes de dispersión de poli(alcohol vinílico) descritos aquí pueden tener un punto de turbidez en el intervalo de 35°C a 50°C, medido con respecto a una disolución acuosa al 1% en peso del poli(alcohol vinílico), tal como en el intervalo de alrededor de 38°C a alrededor de 45°C o de alrededor de 39°C a alrededor de 42°C. El punto de turbidez es la temperatura a la cual la solubilidad del agente de dispersión de poli(alcohol vinílico) pierde por lo menos solubilidad parcial en la disolución acuosa, los sólidos disueltos ya no precipitan completamente o forman una segunda fase, dando al fluido una apariencia turbia. En algunas realizaciones, los presentes agentes de dispersión de poli(alcohol vinílico) pueden tener un punto de turbidez en el intervalo de alrededor de 35°C a alrededor de 50°C, pero la disolución resultante puede ser relativamente estable, tal como donde no se observa acumulación visible de precipitado, incluso a temperaturas elevadas, tales como hasta alrededor de 70°C o más.

Los agentes de dispersión de poli(alcohol vinílico) descritos aquí se pueden usar solos o mezclados con uno o más agentes de dispersión adicionales. Por ejemplo, para la polimerización en suspensión de monómeros de vinilo, tal como un monómero de cloruro de vinilo, los agentes de dispersión de poli(alcohol vinílico) descritos aquí se pueden usar como un agente de dispersión primario en combinación con uno o más agentes de dispersión secundarios. Los agentes de dispersión secundarios pueden incluir polímeros o copolímeros de poli(alcohol vinílico) adicionales, así como otros compuestos tales como celulosa o un derivado de celulosa, por ejemplo metilcelulosa, etilcelulosa, hidroximetilcelulosa, hidroxipropilmetilcelulosa, hidroxibutilmetilcelulosa, hidroxietilcelulosa y carboximetilcelulosa, entre otros. Los agentes de dispersión de poli(alcohol vinílico) descritos aquí también se pueden usar como un agente de dispersión secundario en combinación con uno o más agentes de dispersión primarios, tales como celulosa o un derivado de celulosa.

Como se mencionó anteriormente, los agentes de dispersión de poli(alcohol vinílico) descritos aquí se pueden usar como un agente de dispersión para la polimerización en suspensión de compuestos de vinilo. La siguiente discusión tocará aspectos de los procedimientos de polimerización en suspensión que se pueden beneficiar de los agentes de dispersión de poli(alcohol vinílico) descritos aquí.

Se pueden usar varios métodos para realizar una polimerización en suspensión con los agentes de dispersión de poli(alcohol vinílico) descritos aquí. Para la polimerización en suspensión, el agente de dispersión de poli(alcohol vinílico) se puede añadir al sistema de polimerización, típicamente un medio acuoso, en forma de un polvo o una disolución acuosa, y se puede añadir en una o más etapas de adición.

La polimerización en suspensión de un compuesto de vinilo, tal como un monómero de cloruro de vinilo (VCM), puede proceder según varios métodos conocidos en la técnica. Por ejemplo, el agua y uno o más agentes de dispersión, que incluyen un agente de dispersión según las presentes realizaciones, se pueden introducir como carga inicial en un reactor de polimerización. A continuación se puede añadir una porción del VCM a polimerizar, tal como 20-80% en peso del VCM total a polimerizar. Subsecuentemente, uno o más iniciadores y adyuvantes, tales como antioxidantes, reguladores de pH, etc., se pueden añadir al reactor de polimerización. El orden de adición generalmente depende de las capacidades técnicas del equipo y se puede elegir según se desee. Los iniciadores de polimerización pueden incluir peróxidos de diacilo orgánicos, peroxiésteres, peroxodicarbonatos o compuestos similares, tales como, por ejemplo, azocompuestos, así como mezclas de los iniciadores mencionados anteriormente. El antioxidante puede ser, por ejemplo, un fenol impedido estéricamente. Para ajustar el valor de pH del sistema de polimerización, se pueden usar uno o más compuestos, tales como, por ejemplo, ácido cítrico, bicarbonato de sodio y/o una sal tampón diferente.

La composición se puede mezclar íntimamente agitando con un dispositivo de agitación o un dispositivo de dispersión u homogeneización, por ejemplo, un agitador de alta velocidad, un sistema de rotor-estator o una bomba de homogeneización con una abertura apropiada o ranura apropiada. La adición de uno o más agentes de dispersión, incluidos los agentes de dispersión de poli(alcohol vinílico) descritos aquí, puede proporcionar la formación de una suspensión o dispersión estable. Se puede formar una dispersión estabilizada que tiene un tamaño mediano de gota en el intervalo de 10 micras a 200 micras, por ejemplo, donde el tamaño de gota preferido puede depender del tipo de reactor y grado de polímero, entre otros factores. Si se desea, también es posible que se usen uno o más tensioactivos iónicos y/o no iónicos, tales como alcanosulfonatos o ésteres de sorbitán, con el fin de facilitar el ajuste del tamaño de gota al disminuir la tensión interfacial.

La polimerización se inicia por calentamiento de la mezcla de reacción y por la descomposición resultante del iniciador. La adición del VCM restante puede comenzar tan pronto como durante la fase de calentamiento. Preferentemente, la adición del VCM restante (20-80% en peso) se inicia una vez que se ha alcanzado la temperatura de polimerización, donde la temperatura de polimerización puede estar en el intervalo de alrededor de 20°C a alrededor de 90°C, por ejemplo. La adición de VCM puede tener lugar durante un período relativamente

prolongado y preferentemente debería terminar cuando comienza la caída de presión habitual hacia el final de la polimerización. Preferentemente, la adición de VCM se lleva a cabo de tal manera que la velocidad de adición corresponde por lo menos a la velocidad de conversión, es decir, de la conversión de monómero a polímero, o excede esa velocidad. La adición del VCM restante debería, sin embargo, por lo menos compensar la contracción en volumen resultante de la conversión que tiene lugar. La adición del VCM restante se puede efectuar de forma continua o intermitente en una pluralidad de porciones.

Cuando la polimerización en suspensión de un compuesto de vinilo se lleva a cabo usando los estabilizadores de dispersión de poli(alcohol vinílico) descritos aquí, la cantidad del estabilizador de dispersión a usar no está particularmente limitada, y se puede seleccionar para facilitar un tamaño de gota deseado o el deseado rendimiento en un esquema de reacción particular. En algunas realizaciones, los estabilizadores de dispersión de poli(alcohol vinílico) se pueden usar en una cantidad que varía de alrededor de 100 ppm a alrededor de 50000 ppm en peso con respecto a una cantidad total del compuesto de vinilo. En otras realizaciones, los estabilizadores de dispersión de poli(alcohol vinílico) se pueden usar en una cantidad que varía de alrededor de 200 ppm a alrededor de 2000 ppm en peso con respecto a una cantidad total del compuesto de vinilo. En otras realizaciones más, los estabilizadores de dispersión de poli(alcohol vinílico) se pueden usar en una cantidad que varía de alrededor de 800 ppm a alrededor de 1500 ppm en peso con respecto a una cantidad total del compuesto de vinilo. El tamaño de gota resultante puede depender de varios factores, que incluyen la cantidad de agente de dispersión usado, la cantidad relativa de la carga inicial de monómero de vinilo, las tasas de agitación y los tipos de agitador (p. ej., paleta versus impulsor), entre otros factores.

Ejemplos

Ejemplo 1: Se preparó un agente de dispersión de poli(alcohol vinílico) según el esquema de reacción anterior (etapas de reacción (1) a (3)). La etapa de reacción (1) se realizó en ausencia de comonómero añadido o agentes de transferencia de cadena, la etapa de reacción (2) se realizó usando hidróxido de sodio y peróxido de hidrógeno, y la etapa de reacción (3) se realizó sin ningún catalizador añadido. La etapa de reacción (1) se realizó con acetato de vinilo para producir un poli(acetato de vinilo) que tiene un grado de polimerización en el intervalo de 600 a 1000. En la etapa de reacción (2), saponificación, el poli(acetato de vinilo) resultante se disolvió para formar una disolución al 40% en peso en metanol. Se añadieron 0.003 moles de NaOH por mol de poli(acetato de vinilo) a la disolución a una temperatura que varía de alrededor de 25°C a alrededor de 40°C, y se dejó reaccionar durante un tiempo de reacción de alrededor de 10 a alrededor de 60 minutos. Hacia el final de la etapa de saponificación, se añadió peróxido de hidrógeno, en una cantidad en el intervalo de alrededor de 0.5% en peso a alrededor de 4% en peso, y la disolución se calentó hasta una temperatura en el intervalo de alrededor de 100°C a alrededor de 150°C.

A continuación, se midieron las propiedades del agente de dispersión de poli(alcohol vinílico) resultante, incluyendo el punto de turbidez, el grado de hidrólisis, la viscosidad de la solución, el índice de bloque, la absorbancia de UV y el rendimiento de dispersabilidad de VCM. Los resultados de los análisis se presentan en la Tabla 3 a continuación, y se comparan con los resultados de varios agentes de dispersión de poli(alcohol vinílico) comercialmente disponibles.

El punto de turbidez se midió vía determinación visual de una disolución al 1% en peso del agente de dispersión en agua mientras se calienta.

La viscosidad se midió con respecto a una disolución acuosa al 4% en peso usando un Viscosímetro Brookfield, tipo LVDV-II + Pro, usando el husillo No. 18 a 100 rpm y a una temperatura de 20°C.

El grado de hidrólisis se midió usando valoración.

Se midió la absorbancia UV con respecto a una disolución acuosa al 0.1% en peso del agente de dispersión usando un espectrofotómetro UV-Vis Evolution 600, disponible de Thermo Fisher, Pittsburgh, PA, EE. UU.

El índice de bloque se midió usando ¹³C-NMR, usando el procedimiento descrito en el documento US7193012, como se describe anteriormente.

Las propiedades de los agentes de dispersión de poli(alcohol vinílico) S1 y S2 según las presentes realizaciones se comparan con los agentes de dispersión disponibles comercialmente (C1-C4). La estructura de los agentes de dispersión se resume en la Tabla 3.

Tabla 3.

Muestras	S1	S2	C1	C2	C3	C4
Grado de hidrólisis, % en moles	70.9	72.4	71.5	71.4	72.5	72.0
4% de viscosidad, 10^{-3} Pa.s (cP)	5.6	5.9	5.8	5.2	10.4	6.7
Índice de bloque	0.48	0.47	0.42	0.52	0.44	0.44
Absorción UV a 320 nm	0.35	0.33	0.34	0.28	0.06	0.05
Punto de turbidez, °C	40	35	30	32	65	No
Espectros de $^1\text{H-NMR}$						
(a), pph de CH	0.1	0.088	0	0	0.03	0
(b), pph de CH	0.17	0.13	0.04	0.022	0.07	0.006
(c), pph de CH	0.73	0.78	0.82	0.82	1.41	0.70
(d), pph de CH	0.23	0.23	0.18	0.22	0.29	0.05

5 El espectro de $^1\text{H-NMR}$ para las muestras anteriores se compara en las Figuras 1 y 2, ilustrando la Figura 3 una integración para llegar a los valores a, b, c y d. Los intervalos para cada uno de a, b, c y d son los definidos anteriormente. Los espectros de $^1\text{H-NMR}$ que ilustran las diferencias en posición y las cantidades relativas de los dobles enlaces para las muestras como se indica en la Tabla 3 se pueden basar en el método de preparación y confirmar mediante análisis. Para C1 y C2, el uso de un agente de transferencia de cadena, tal como un aldehído, limita la posición de los dobles enlaces adyacentes a un grupo carbonilo a la porción terminal de la cadena polimérica. Para C3 y C4, el uso de un comonomero introduce dobles enlaces a lo largo de la cadena del polímero, pero debido al comonomero, hay una falta de dobles enlaces conjugados con carbonilo, como indica la extremadamente baja absorbancia UV a 320 nm. La estructura de las composiciones poliméricas según las presentes realizaciones se puede distinguir de este modo en base a una o más de las propiedades de $^1\text{H-NMR}$, absorbancia UV y punto de turbidez, entre otros factores distintivos.

15 Los agentes de dispersión en la Tabla 3 se evaluaron para la producción de poli(cloruro de vinilo). La reacción se realizó en un reactor de 216 litros que tiene un impulsor de tipo Dual Pfaudler. La receta de reacción incluye 94.8 kg de agua, 73 kg de cloruro de vinilo, peroxineodecanoato de t-butilo (385 ppm / monómero de cloruro de vinilo), peroxineodecanoato de cumilo (150 ppm / monómero de cloruro de vinilo) y agente de dispersión a una carga como se indica en la Tabla 4 a continuación (ppm / monómero de cloruro de vinilo).

Tabla 4

	PVOH		
	Muestra	Dosis, ppm	Temperatura del depósito de PVOH
Invencción 1	S1	1100	25
Invencción 2	S1	850	25
Invencción 3	S1	1100	32
Invencción 4	S2	1100	25
Comparación 1	C1	1100	25
Comparación 2	C1	850	25
Comparación 3	C1	1100	32
Comparación 4	C2	1100	25
Comparación 5	C3	1100	25
Comparación 6	C4	1100	25

20

La reacción se realizó a 57.5 °C, una presión final de 0.706 MPa, un tiempo de reacción de seis horas y agitación a 398 rpm. Se analizó el PVC resultante y se proporciona una comparación de los resultados en la Tabla 5.

Tabla 5

	Evaluación de PVC			
	Tamaño medio de partícula, μm	Densidad aparente, g/cm^3	Porosidad, %	Grado de polimerización
Invencción 1	105	0.450	24.4	1035
Invencción 2	135	0.441	24.2	1055
Invencción 3	104	0.455	24.4	1050
Invencción 4	101	0.463	25.1	1033
Comparación1	141	0.452	26.0	1062
Comparación2	172	0.452	25.8	1023
Comparación3	172	0.448	26.1	1050
Comparación4	152	0.452	24.4	1045
Comparación5	130	0.501	22.3	1036
Comparación6	138	0.475	23.0	1028

- 5 Los agentes de dispersión de poli(alcohol vinílico) descritos aquí pueden proporcionar una combinación única de propiedades que pueden ser ventajosas, tales como para uso en procedimientos de polimerización en suspensión para producir polímeros de poli(cloruro de vinilo), entre otros. La combinación única de punto de turbidez, índice de bloque y absorbancia puede dar como resultado que los agentes de dispersión descritos aquí proporcionen una suspensión estable, incluso a temperaturas elevadas. La estabilidad de la suspensión puede permitir que lotes de agente de dispersión y agua proporcionen un rendimiento constante, incluso con cambios en la temperatura ambiente o de almacenamiento. Los agentes de dispersión según las presentes realizaciones también pueden proporcionar excelentes características de formación de dispersión, proporcionando un tamaño de gota similar a niveles de dosificación más bajos o un tamaño de gota más pequeño a niveles de dosificación equivalentes, así como la estabilidad de la suspensión en un amplio intervalo de temperatura. Además, los agentes de dispersión de poli(alcohol vinílico) descritos aquí pueden proporcionar beneficios adicionales, no obstante aún no se han medido, con respecto a la formación de espuma, incrustaciones y otros aspectos de la polimerización en disolución.
- 10
- 15 Aunque la descripción incluye un número limitado de realizaciones, las personas expertas en la técnica, que se benefician de esta descripción, apreciarán que se pueden idear otras realizaciones que no se apartan del alcance de la presente descripción. En consecuencia, el alcance debe estar limitado solo por las reivindicaciones adjuntas.

REIVINDICACIONES

1. Un agente de dispersión útil en un procedimiento de polimerización en suspensión, comprendiendo el agente de dispersión:

un poli(alcohol vinílico) que tiene:

5 un grado de hidrólisis en el intervalo de 60 a 80% en moles;

una absorbancia de no menos de 0.3 medida a una longitud de onda de 320 nm con respecto a una disolución acuosa al 0.1% en peso del poli(alcohol vinílico);

un índice de bloque de grupos éster restantes en el intervalo de 0.4 a 0.5; y

10 un punto de turbidez en el intervalo de 35°C a 50°C medido con respecto a una disolución acuosa al 1% en peso del poli(alcohol vinílico),

en el que:

el grado de hidrólisis se mide usando valoración;

la absorbancia se mide con respecto a una disolución acuosa al 0.1% en peso del agente de dispersión usando un espectrofotómetro UV-Vis Evolution 600, disponible de Thermo Fisher, Pittsburgh, PA, USA; y

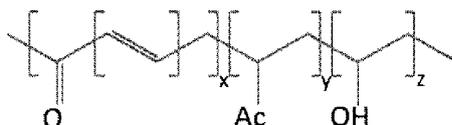
15 el índice de bloque es el valor obtenido de la relación de intensidad de picos basado en porciones de carbono de metileno encontrados dentro del intervalo de 38 a 49 ppm en la medida del espectro de ¹³C-RMN medido usando sal de sodio de ácido 3-(trimetilsilil)propiónico-2,2,3,3-d4 como material estándar interno [desplazamiento químico de la díada (OH, OH) = 43.5-64 ppm, desplazamiento químico de la díada (OH, OR) = 41-43.5 ppm, y desplazamiento químico de la díada (OR, OR) = 38-40.5 ppm] según la ecuación (1):

20
$$[\eta] = (\text{OH, OR}) / 2(\text{OH})(\text{OR}) \quad (1)$$

en la que (OH, OR), (OH) y (OR) se calculan en fracción molar respectivamente, y (OH) denota la fracción molar de grupo hidroxilo calculada de la relación integral en ¹³C-RMN y (OR) denota la fracción molar de grupo acetoxi en ese momento; y

25 el punto de turbidez se mide vía determinación visual de una disolución al 1% en peso del agente de dispersión en agua mientras se calienta.

2. El agente de dispersión de la reivindicación 1, en el que el poli(alcohol vinílico) comprende un poli(acetato de vinilo) parcialmente hidrolizado que tiene una fórmula general representada por:



donde

30 Ac representa un grupo acetilo; y

x, y, y z representan una fracción molar relativa de los grupos respectivos y están cada uno entre 0 y 1.

3. El agente de dispersión de la reivindicación 1, teniendo el poli(alcohol vinílico) un grado de hidrólisis en el intervalo de 69 a 75% en moles.

35 4. El agente de dispersión de la reivindicación 1, teniendo el poli(alcohol vinílico) una viscosidad en el intervalo de alrededor de 0.004 Pa.s (4 cP) a alrededor de 0.01 Pa.s (10 cP), medida usando una disolución acuosa al 4% en peso del poli(alcohol vinílico), en el que la viscosidad se mide con respecto a una disolución acuosa al 4% en peso usando un viscosímetro Brookfield, tipo LVDV-II+Pro, usando husillo N° 18 a 100 rpm y a una temperatura de 20°C.

5. El agente de dispersión de la reivindicación 1, formado por un procedimiento que comprende:

polimerizar un monómero de éster de vinilo para formar un poli(éster de vinilo);

40 hidrolizar parcialmente el poli(éster de vinilo) para producir un poli(éster de vinilo) parcialmente hidrolizado;

tratar térmicamente el poli(éster de vinilo) parcialmente hidrolizado para formar el poli(alcohol vinílico).

6. El agente de dispersión de la reivindicación 5, en el que el monómero de éster de vinilo comprende monómero de acetato de vinilo.
7. El agente de dispersión de la reivindicación 5, en el que la etapa de polimerización se realiza en ausencia de un agente de transferencia de cadena añadido o un comonómero añadido.
- 5 8. El agente de dispersión de la reivindicación 5, en el que la etapa de tratamiento térmico se realiza en ausencia de una sal o catalizador añadidos,
9. El agente de dispersión de la reivindicación 5, en el que la etapa de hidrolizar parcialmente comprende poner en contacto el poli(éster de vinilo) con un peróxido y un hidróxido alcalino.
- 10 10. El agente de dispersión de la reivindicación 1, en el que el poli(alcohol vinílico) tiene un espectro de $^1\text{H-NMR}$ que comprende:
 un valor integral (a), definido como el área de un pico próximo a 5.52 +/- 0.02 ppm, en el intervalo de alrededor de 0.05 a alrededor de 0.15 pph de CH, estando definido CH como el área de un pico próximo a 3.85 +/- 0.02 ppm ; y
 un valor integral (b), definido como el área de un pico próximo a 5.88 +/- 0.02 ppm, en el intervalo de alrededor de 0.1 a alrededor de 0.4 pph de CH,
- 15 en el que los valores integrales (a) y (b) están comprendidos en el espectro de $^1\text{H-RMN}$, registrado usando un instrumento Bruker, 400 MHz, con una muestra preparada como una disolución al 5% en peso en DMSO (LB: exponencial simple /0.2 Hz; tiempo de barrido: 1024 veces con sonda de tipo prodigy o 10000 veces con la sonda de tipo normal; tiempo de retraso: 1 s; intervalo entre pulsos 12 microsegundos; la parte superior del pico de DMSO se sitúa a 2.49 ppm).
- 20 11. El agente de dispersión de la reivindicación 10, en el que el poli(alcohol vinílico) tiene un espectro de $^1\text{H-NMR}$ que comprende:
 un valor integral (c), definido como el área de un pico próximo a 6.53 +/- 0.02 ppm, en el intervalo de alrededor de 0.7 a alrededor de 0.8 pph de CH; y
 un valor integral (d), definido como el área de un pico próximo a 7.40 +/- 0.01 ppm, en el intervalo de alrededor de 0.2 a alrededor de 0.3 pph de CH,
- 25 en el que los valores integrales (c) y (d) están comprendidos en el espectro de $^1\text{H-RMN}$, registrado usando un instrumento Bruker, 400 MHz, con una muestra preparada como una disolución al 5% en peso en DMSO (LB: exponencial simple / 0.2 Hz; tiempo de barrido: 1024 veces con sonda de tipo prodigy o 10000 veces con la sonda de tipo normal; tiempo de retraso: 1 s; intervalo entre pulsos 12 microsegundos; la parte superior del pico de DMSO se sitúa a 2.49 ppm).
- 30 12. Una dispersión que comprende el agente de dispersión de una cualquiera de las reivindicaciones 1-11 y agua, que comprende además por lo menos uno de un monómero vinílico y un iniciador.
13. La dispersión de la reivindicación 12, en la que el monómero de vinilo comprende monómero de cloruro de vinilo.
14. Un procedimiento para producir un poli(cloruro de vinilo), comprendiendo el procedimiento:
 35 mezclar el agente de dispersión de una cualquiera de las reivindicaciones 1-11 con un monómero de cloruro de vinilo y agua para formar una suspensión; y
 polimerizar el monómero de cloruro de vinilo para formar un poli(cloruro de vinilo).
15. Un agente de dispersión útil en un procedimiento de polimerización en suspensión, comprendiendo el agente de dispersión:
 40 un poli(alcohol vinílico) que tiene:
 un grado de hidrólisis en el intervalo de 60 a 80% en moles;
 una absorbancia de no menos de 0.3 medida a una longitud de onda de 320 nm con respecto a una disolución acuosa al 0.1% en peso del poli(alcohol vinílico);
 un índice de bloque de grupos acetilo restantes de 0.4 a 0.5; y
- 45 un valor integral (a), definido como el área de un pico próximo a 5.52 +/- 0.02 ppm, en el intervalo de alrededor de 0.05 a alrededor de 0.15 pph de CH, estando definido CH como el área de un pico próximo a 3.85 +/- 0.02 ppm ; y
 un valor integral (b), definido como el área de un pico próximo a 5.88 +/- 0.02 ppm, en el intervalo de alrededor de

ES 2 746 157 T3

0.1 a alrededor de 0.4 pph de CH,

en el que:

el grado de hidrólisis se mide usando valoración;

5 la absorbancia se mide con respecto a una disolución acuosa al 0.1% en peso del agente de dispersión usando un espectrofotómetro UV-Vis Evolution 600, disponible de Thermo Fisher, Pittsburgh, PA, USA;

10 el índice de bloque es el valor obtenido de la relación de intensidad de picos basados en porciones de carbono de metileno encontrados dentro del intervalo de 38 a 49 ppm en la medida del espectro de ^{13}C -RMN medido usando sal de sodio de ácido 3-(trimetilsilil)propiónico-2,2,3,3-d4 como material estándar interno [desplazamiento químico de la díada (OH, OH) = 43.5-46 ppm, desplazamiento químico de la díada (OH, OR) = 41-43.5 ppm, y desplazamiento químico de la díada (OR, OR) = 38-40.5 ppm] según la ecuación (1):

$$[\eta] = \frac{(OH, OR)}{2(OH)(OR)} \quad (1)$$

en la que (OH, OR), (OH) y (OR) se calculan en fracción molar respectivamente, y (OH) denota la fracción molar de grupo hidroxilo calculada de la relación integral en ^{13}C -RMN y (OR) denota la fracción molar de grupo acetoxi en ese momento; y

15 el punto de turbidez se mide vía determinación visual de una disolución al 1% en peso del agente de dispersión en agua mientras se calienta; y

20 los valores integrales (a) y (b) están comprendidos en el espectro de ^1H -RMN, registrado usando un instrumento Bruker, 400 MHz, con una muestra preparada como una disolución al 5% en peso en DMSO (LB: exponencial simple/0.2 Hz; tiempo de barrido: 1024 veces con sonda de tipo prodigy o 10000 veces con la sonda de tipo normal; tiempo de retraso: 1 s; intervalo entre pulsos 12 microsegundos; la parte superior del pico de DMSO se sitúa a 2.49 ppm).

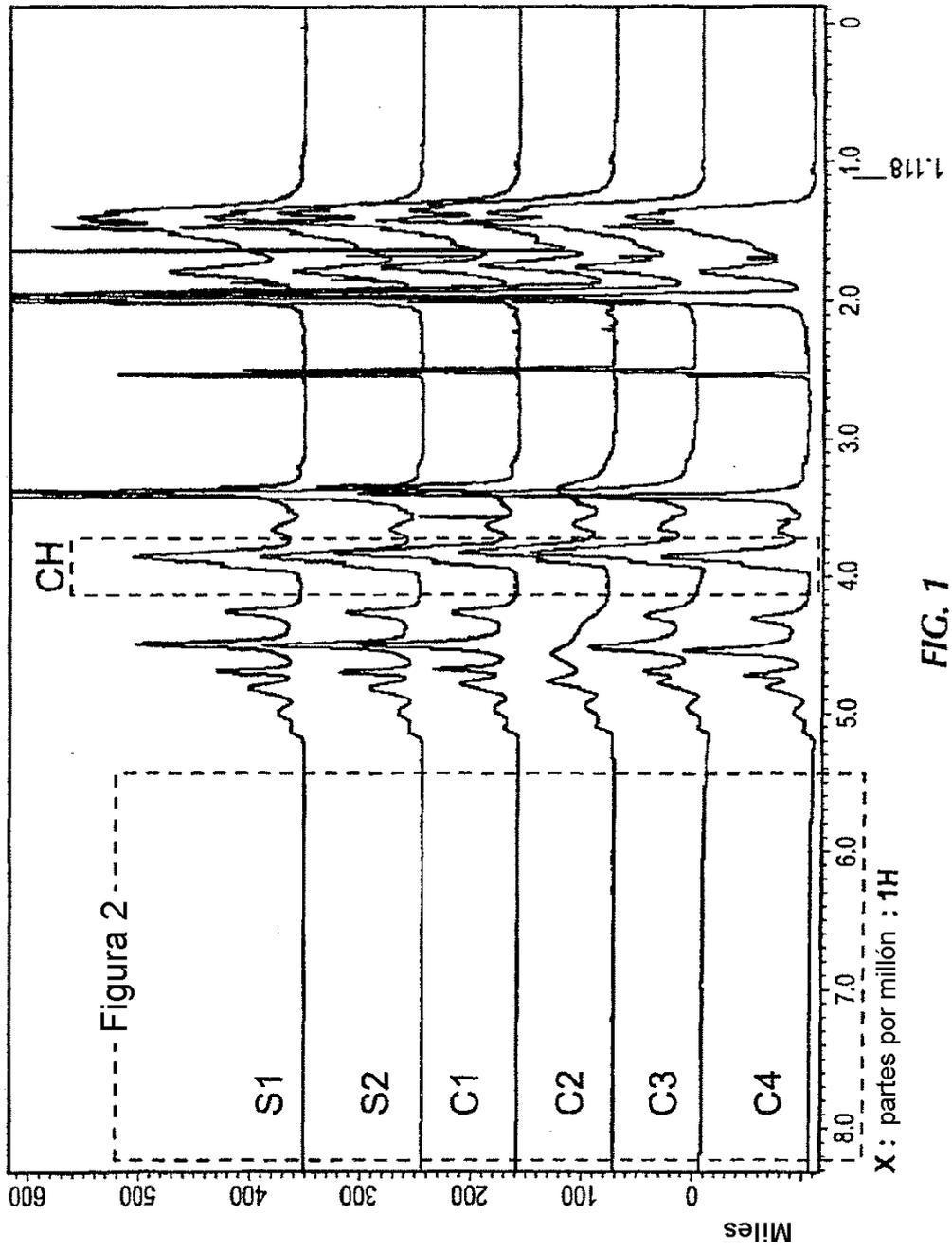
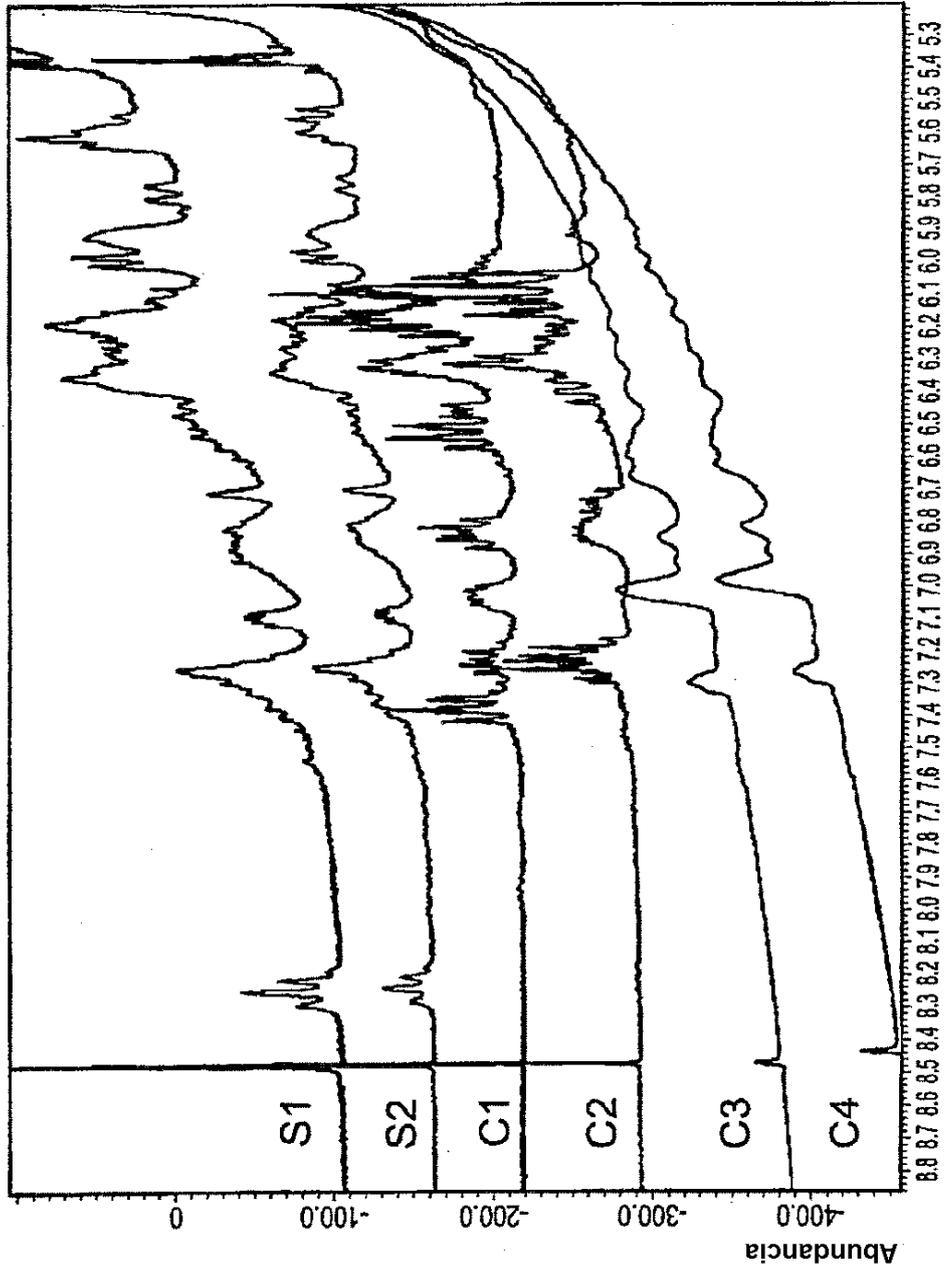


FIG. 1



X : partes por millón : 1H

FIG. 2

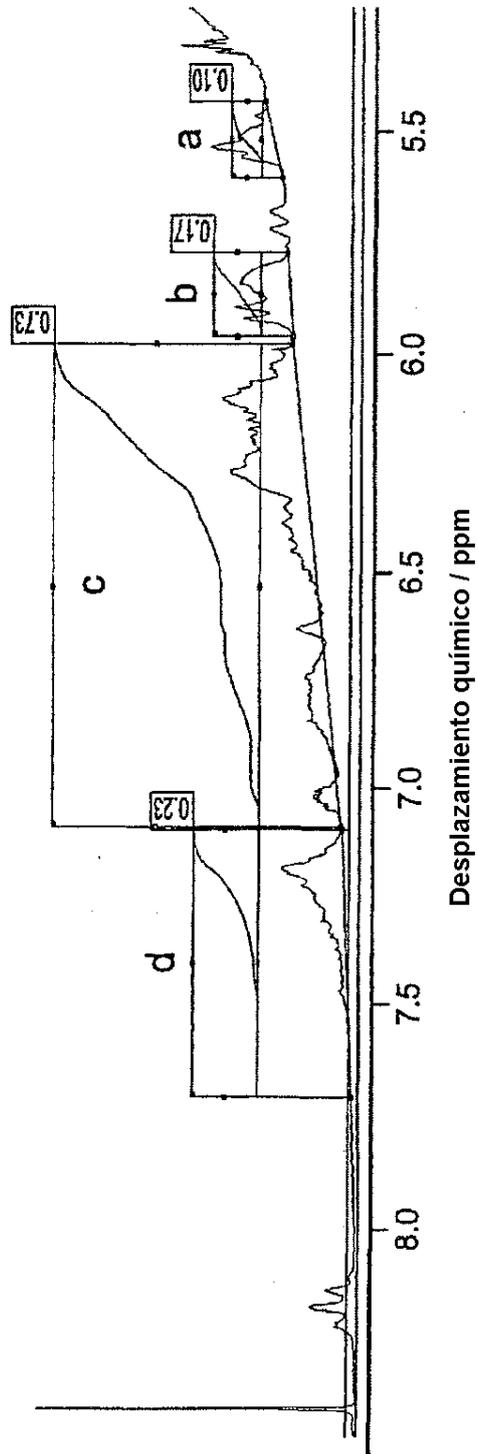


FIG. 3