

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 797 701**

51 Int. Cl.:

C08F 2/20 (2006.01)

C08F 8/12 (2006.01)

C08F 18/04 (2006.01)

B01F 17/00 (2006.01)

C08F 114/06 (2006.01)

C08F 2/30 (2006.01)

C08L 29/04 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **06.08.2014** **PCT/JP2014/004115**

87 Fecha y número de publicación internacional: **12.02.2015** **WO15019614**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **06.08.2014** **E 14835372 (5)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **22.04.2020** **EP 3031830**

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

30 Prioridad:

07.08.2013 JP 2013164605

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

03.12.2020

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

FUKUHARA, TADAHITO y
KUMAKI, YOSUKE

74 Agente/Representante:

ISERN JARA, Jorge

ES 2 797 701 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 la polimerización en suspensión y método de fabricación de resina de vinilo

5 Campo técnico

La presente invención se refiere a un estabilizador de dispersión para la polimerización en suspensión de un compuesto de vinilo. La presente invención también se refiere a un método para la producción de una resina de vinilo en el que la polimerización en suspensión de un compuesto de vinilo se realiza en presencia del estabilizador de dispersión para la polimerización en suspensión.

Antecedentes de la técnica

15 Convencionalmente, se ha realizado la polimerización en suspensión de compuestos de vinilo (por ejemplo, cloruro de vinilo) para obtener resinas de vinilo a partir de los compuestos de vinilo. Se ha conocido el uso de un polímero de alcohol de vinilo parcialmente saponificado (en lo sucesivo en el presente documento, un polímero de alcohol de vinilo se abrevia a veces como "PVA") como estabilizador de dispersión para la polimerización en suspensión de compuestos de vinilo.

20 Los requisitos de un estabilizador de dispersión para la polimerización en suspensión de compuestos de vinilo incluyen: (1) aunque la cantidad del estabilizador de dispersión para la polimerización en suspensión usada sea pequeña, la resina de vinilo resultante tiene una alta capacidad de absorción de plastificante y resulta fácil trabajar con ella; (2) resulta fácil retirar los componentes de monómero residual de la resina de vinilo resultante; (3) la resina de vinilo resultante contiene menos partículas gruesas; y (4) el estabilizador de dispersión para la polimerización en suspensión tiene una buena capacidad de manipulación.

30 La demanda de estabilizadores de dispersión que sean más eficaces en el cumplimiento de estos requisitos (1) a (4) está aumentando cada vez más. En particular, con respecto al requisito (2) anterior para una fácil retirada de los componentes de monómero, por ejemplo, las restricciones sobre la cantidad de monómeros residuales en el cloruro de polivinilo usado en aplicaciones médicas y alimenticias son muy duras. Si resulta difícil retirar los monómeros residuales de cloruro de vinilo en las partículas de cloruro de polivinilo en la etapa de secado después de la polimerización, se necesita un secado en condiciones de alta temperatura o un secado prolongado para retirar los monómeros residuales. A este respecto, incluso en el caso del cloruro de polivinilo en las aplicaciones generales, existe la demanda creciente, por ejemplo, de una reducción de los costes de energía en tal secado. Con respecto al requisito (4) anterior de la facilidad de manipulación, el uso de disolventes orgánicos, tales como el metanol, se considera no deseable en la actualidad desde el punto de vista medioambiental y existe la demanda de un estabilizador de dispersión para la polimerización en suspensión en forma de líquido acuoso de baja viscosidad y alta concentración.

40 Aunque se use un PVA parcialmente saponificado común tradicionalmente usado como estabilizador de dispersión para la polimerización en suspensión para responder a estas demandas crecientes de estabilizadores más eficaces, resulta bastante difícil que tal PVA común cumpla plenamente estos requisitos potenciados.

45 Las Literaturas de patentes 1 y 2 desvelan, cada una, un método para hacer que un PVA parcialmente saponificado sea más eficaz como estabilizador de dispersión para la polimerización en suspensión y proponen el uso de un PVA que tenga un grupo alquilo terminal para la polimerización en suspensión de un compuesto de vinilo. Sin embargo, en este método, si el grado de saponificación y el grado de polimerización del PVA son bajos, el PVA es insoluble en agua y no puede cumplir el requisito (4), aunque este es eficaz en cierta medida en el cumplimiento de los requisitos (1) y (2) anteriores. La solubilidad en agua se mejora mediante el aumento del grado de saponificación, pero los requisitos (1) y (2) no se pueden cumplir en su lugar.

50 Por tanto, se puede decir que, hasta la fecha, no se ha encontrado ningún estabilizador de dispersión para la polimerización en suspensión de compuestos de vinilo que cumpla plenamente estos requisitos (1) a (4) potenciados. Los estabilizadores de dispersión basados en PVA para la polimerización en suspensión desvelados en las Literaturas de patentes 1 y 2 tampoco pueden cumplir plenamente estos requisitos.

Las Literaturas de patentes 3 y 4 desvelan dispersantes para la polimerización en suspensión.

Lista de citas

60 Literatura de patente

Literatura de patente 1: documento JP 59(1984)-166505 A

Literatura de patente 2: documento JP 54(1979)-025990 A

Literatura de patente 3: documento EP 2876116 A

65 Literatura de patente 4: documento EP 1152032 A

Sumario de la invención

Problema técnico

5 Un objeto de la presente invención es proporcionar un estabilizador de dispersión fácil de manipular para la polimerización en suspensión que cumpla los siguientes requisitos: aunque la cantidad del estabilizador de dispersión para la polimerización en suspensión usada para la polimerización en suspensión de un compuesto de vinilo sea pequeña, la resina de vinilo resultante tiene una alta capacidad de absorción de plastificante y resulta fácil trabajar con ella; resulta fácil retirar los componentes de monómero residual de la resina de vinilo resultante; y la resina de vinilo resultante contiene menos partículas gruesas.

Solución al problema

15 Los presentes inventores han hallado que el objeto de la presente invención se logra mediante un estabilizador de dispersión para la polimerización en suspensión en forma de un líquido acuoso, que contiene: un polímero de alcohol de vinilo (A) que tiene un grado de saponificación del 44 % en moles o más y menor del 60 % en moles, un grado promedio de viscosidad de polimerización de 100 o más y 480 o menos, un grupo hidrocarburo alifático terminal que tiene de 6 a 12 átomos de carbono y un carácter de bloques de grupos éster residual de 0,6 o más; y agua, en donde el polímero de alcohol de vinilo (A) está presente a una concentración del 20 % en masa o más y el 50 % en masa o menos y la relación entre el grado promedio de viscosidad de polimerización (P) del polímero de alcohol de vinilo (A) y el grado de modificación (S) del grupo hidrocarburo alifático satisface la siguiente Fórmula (1):

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

25 en donde el grado de modificación (S) (% en moles) del grupo hidrocarburo alifático se refiere al porcentaje molar de los grupos hidrocarburo alifático en la totalidad de las unidades de repetición de PVA(A), en donde el grado de saponificación se determina mediante el método de acuerdo con la JIS K 6726 (1994), en donde el grado promedio de viscosidad de polimerización (P) se calcula usando la ecuación de Nakajima, en donde el grado de modificación (S) (% en moles) del grupo hidrocarburo alifático se determina mediante espectroscopía de RMN en ¹H, en donde el carácter de bloques se determina mediante espectroscopía de RMN en ¹³C.

Por tanto, los presentes inventores han completado la presente invención.

35 Específicamente, la presente invención se refiere a:

[1] un estabilizador de dispersión para la polimerización en suspensión en forma de un líquido acuoso, que contiene: un polímero de alcohol de vinilo (A) que tiene un grado de saponificación del 44 % en moles o más y menor del 60 % en moles, un grado promedio de viscosidad de polimerización de 100 o más y 480 o menos, un grupo hidrocarburo alifático terminal que tiene de 6 a 12 átomos de carbono y un carácter de bloques de grupos éster residual de 0,6 o más; y agua, en donde el polímero de alcohol de vinilo (A) está presente a una concentración del 20 % en masa o más y el 50 % en masa o menos, y la relación entre el grado medio de viscosidad de polimerización (P) del polímero de alcohol de vinilo (A) y el grado de modificación (S) del grupo hidrocarburo alifático satisface la siguiente Fórmula (1):

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

50 en donde el grado de modificación (S) (% en moles) del grupo hidrocarburo alifático se refiere al porcentaje molar de los grupos hidrocarburo alifático en la totalidad de las unidades de repetición de PVA(A), en donde el grado de saponificación se determina mediante el método de acuerdo con la JIS K 6726 (1994), en donde el grado promedio de viscosidad de polimerización (P) se calcula usando la ecuación de Nakajima, en donde el grado de modificación (S) (% en moles) del grupo hidrocarburo alifático se determina mediante espectroscopía de RMN en ¹H, en donde el carácter de bloques se determina mediante espectroscopía de RMN en ¹³C;

[2] el estabilizador de dispersión para la polimerización en suspensión, tal como se define en el punto [1] anterior, en donde el grado promedio de viscosidad de polimerización del polímero de alcohol de vinilo (A) es de 150 o más;

60 [3] el estabilizador de dispersión para la polimerización en suspensión, tal como se define en los puntos [1] o [2] anteriores, que contiene, además, un polímero de alcohol de vinilo (B) que tiene un grado de saponificación de más del 65 % en moles y un grado promedio de viscosidad de polimerización de más de 480 en donde el grado de saponificación se determina mediante el método de acuerdo con la JIS K 6726 (1994), en donde el grado promedio de viscosidad de polimerización (P) se calcula usando la ecuación de Nakajima;

65 [4] el estabilizador de dispersión para la polimerización en suspensión, tal como se define en el punto [3] anterior, en donde la relación de masa entre el polímero de alcohol de vinilo (A) y el polímero de alcohol de vinilo (B)

[[polímero de alcohol de vinilo (A)]/[polímero de alcohol de vinilo (B)]] es de 10/90 a 55/45 en términos de relación de contenido sólido;

[5] un método para la producción de una resina de vinilo, que incluye realizar la polimerización en suspensión de un compuesto de vinilo en presencia del estabilizador de dispersión para la polimerización en suspensión, tal como se define en uno cualquiera de los puntos [1] a [4] anteriores; y

[6] el método, tal como se define en el punto [5] anterior, en donde la polimerización en suspensión se realiza en presencia de agua y la relación de masa entre el compuesto de vinilo y el agua ([compuesto de vinilo]/[agua]) es de más de 3/4.

10 Efectos ventajosos de la invención

Dado que el estabilizador de dispersión para la polimerización en suspensión de la presente invención está en forma de un líquido acuoso de baja viscosidad y alta concentración, este tiene buena capacidad de manipulación. Cuando la polimerización en suspensión de un compuesto de vinilo se realiza en presencia del estabilizador de dispersión para la polimerización en suspensión de la presente invención, se forman menos partículas gruesas debido a la alta estabilidad de polimerización y las partículas de resina de vinilo resultantes tienen un tamaño de partícula uniforme. Además, aunque la cantidad del estabilizador de dispersión para la polimerización en suspensión de la presente invención usada sea pequeña, las partículas de resina de vinilo resultantes tienen una alta capacidad de absorción de plastificante y resulta fácil trabajar con ellas. Además, la tasa de retirada de componentes de compuesto de vinilo residual de las partículas de resina de vinilo por unidad de tiempo es alta y las partículas de resina de vinilo resultantes tienen buena capacidad de retirada de monómero.

Descripción de las realizaciones

25 <Estabilizador de dispersión para la polimerización en suspensión>

El estabilizador de dispersión para la polimerización en suspensión de la presente invención contiene un polímero de alcohol de vinilo (A) que tiene una estructura específica y agua (en la presente descripción, el polímero de alcohol de vinilo (A) a veces se abrevia simplemente como "PVA(A)", a menos que se indique de otro modo). Este estabilizador de dispersión para la polimerización en suspensión puede contener, además, un PVA distinto de PVA(A) (por ejemplo, un polímero de alcohol de vinilo (B), tal como se describe más adelante, que tenga un grado de saponificación de más del 65 % en moles y un grado promedio de viscosidad de polimerización de más de 480) y otros componentes. Estos componentes se describen, cada uno, con detalle.

35 [PVA(A)]

El PVA(A) usado en la presente invención tiene un grupo hidrocarburo alifático terminal y resulta importante que el número de carbonos del grupo hidrocarburo alifático terminal contenido en el PVA(A) sea de 6 o más y 12 o menos en términos de la eficacia de producción del PVA(A) y los requisitos del estabilizador de dispersión. Cuando el número de carbonos del grupo hidrocarburo alifático terminal es menor de 6, el punto de ebullición de un agente de transferencia de cadena para la introducción de un grupo hidrocarburo alifático es demasiado bajo, lo que dificulta la separación del agente de transferencia de cadena de otros materiales (monómeros de éster de vinilo, tales como acetato de vinilo, y un disolvente, tal como metanol) en una etapa de recuperación en la producción de PVA(A). Cuando el número de carbonos del grupo hidrocarburo alifático terminal es menor de 6, resulta difícil retirar los componentes de monómero de las partículas de resina de vinilo resultantes y disminuye la capacidad de absorción de plastificante de las partículas de resina de vinilo. El número de carbonos del grupo hidrocarburo alifático terminal en el PVA(A) es preferentemente de 8 o más. Por otra parte, cuando el número de carbonos del grupo hidrocarburo alifático terminal en el PVA(A) es mayor de 12, la solubilidad del agente de transferencia de cadena en un disolvente, tal como metanol, que se usa adecuadamente en el proceso de polimerización en la producción de PVA(A), disminuye. Por lo tanto, en una operación en la que un agente de transferencia de cadena para la introducción de un grupo hidrocarburo alifático durante la polimerización se disuelve en un disolvente, tal como metanol, y la solución resultante se añade secuencialmente, se produce la precipitación del agente de transferencia de cadena debido a su baja solubilidad, lo que dificulta la adición adicional de la solución. Además, la adición de la solución que contiene el agente de transferencia de cadena que queda sin disolver da como resultado una reacción de polimerización heterogénea. Tal como se ha descrito anteriormente, el número de carbonos mayor de 12 conduce a operaciones complejas en el proceso de producción y a problemas de control de calidad del producto. Además, aunque el PVA así producido se use como estabilizador de dispersión para la polimerización en suspensión, resulta difícil retirar los componentes de monómero de las partículas de resina de vinilo resultantes.

La estructura del grupo hidrocarburo alifático terminal que tiene de 6 a 12 átomos de carbono en el PVA(A) no está particularmente limitada y esta puede ser lineal, ramificada o cíclica. Los ejemplos del grupo hidrocarburo alifático incluyen un grupo hidrocarburo alifático saturado (grupo alquilo), un grupo hidrocarburo alifático que tiene un enlace doble (grupo alqueno) y un grupo hidrocarburo alifático que tiene un enlace triple (grupo alquino). En términos de la eficacia económica y productividad de un agente de transferencia de cadena para la introducción de un grupo hidrocarburo alifático, el grupo hidrocarburo alifático es, preferentemente, un grupo alquilo y, más preferentemente, un grupo alquilo lineal o un grupo alquilo ramificado.

La manera en la que el grupo hidrocarburo alifático se enlaza al terminal de PVA(A) no está particularmente limitada. Preferentemente, en términos de facilidad de producción, el grupo hidrocarburo alifático se enlaza directamente al terminal de la cadena principal del PVA(A) a través de un enlace de tioéter (-S-). Preferentemente, el PVA(A) tiene un grupo alquiltio, un grupo alqueniltio o un grupo alquinitio enlazado directamente al terminal de la cadena principal del PVA(A). Más preferentemente, el PVA(A) tiene un grupo alquiltio enlazado directamente al terminal de la cadena principal del PVA(A).

Los ejemplos del grupo alquiltio que tiene de 6 a 12 átomos de carbono incluyen un grupo n-hexiltio, un grupo ciclohexiltio, un grupo adamantiltio, un grupo n-heptiltio, un grupo n-octiltio, un grupo n-noniltio, un grupo n-deciltio, un grupo n-undeciltio, un grupo n-dodeciltio y un grupo t-dodeciltio.

El PVA(A) usado en la presente invención es un PVA parcialmente saponificado y, por lo tanto, contiene, como unidades de repetición, una unidad de alcohol de vinilo y una unidad de monómero de éster de vinilo. Resulta importante que el grado de saponificación del PVA(A) sea del 44 % en moles o más y menor del 60 % en moles, en términos de los requisitos del estabilizador de dispersión. Cuando el grado de saponificación del PVA(A) es menor del 35 % en moles, se producen diversos problemas, de tal manera que resulta difícil retirar los componentes de monómero de las partículas de resina de vinilo que se obtienen mediante la polimerización en suspensión de un compuesto de vinilo, la capacidad de absorción de plastificante de las partículas de resina de vinilo resultantes disminuye y la solubilidad en agua del PVA(A) disminuye y el PVA(A) se precipita para formar un precipitado cuando se añade agua. Estos problemas hacen que resulte difícil proporcionar el PVA(A) en forma de un líquido acuoso de alta concentración. El grado de saponificación del PVA(A) es del 44 % en moles o más, preferentemente del 47 % en moles o más. Por otra parte, cuando el grado de saponificación del PVA(A) es mayor del 65 % en moles, resulta difícil retirar los componentes de monómero de las partículas de resina de vinilo que se obtienen mediante la polimerización en suspensión de un compuesto de vinilo, la capacidad de absorción de plastificante de las partículas de resina de vinilo resultantes disminuye y el PVA(A) en forma de un líquido acuoso de alta concentración tiene una viscosidad aumentada y, por tanto, tiene una capacidad de manipulación reducida. El grado de saponificación del PVA(A) es menor del 60 % en moles y, lo más preferentemente, del 58 % en moles o menos.

El grado de saponificación del PVA(A) se puede determinar mediante espectroscopía de RMN en ¹H, basándose en la relación de los grupos hidroxilo calculados como unidades de alcohol de vinilo respecto a los grupos éster residual calculados como unidades de monómero de éster de vinilo. El grado de saponificación también se puede determinar mediante el método de acuerdo con la JIS K 6726 (1994).

El PVA(A) usado en la presente invención puede contener, además, una unidad de repetición distinta de una unidad de monómero de éster de vinilo y una unidad de alcohol de vinilo, sin apartarse del alcance de la presente invención. Los ejemplos de la unidad de repetición incluyen unidades derivadas de comonómeros (en lo sucesivo en el presente documento, también denominadas unidades de comonómero) copolimerizables con monómeros de éster de vinilo. Los ejemplos de los comonómeros se describen más adelante. El contenido de las unidades de comonómero es preferentemente del 10 % en moles o menos de la totalidad de las unidades de repetición de PVA(A).

El grado de saponificación del PVA(A) que contiene las unidades de comonómero opcionales mencionadas anteriormente también se puede determinar mediante espectroscopía de RMN en ¹H, basándose en la relación de los grupos hidroxilo respecto a los grupos ácido acético residual, o mediante el método de acuerdo con la JIS K 6726 (1994). Sin embargo, cuando este último método se usa para determinar el grado de saponificación, se debe realizar la siguiente corrección. Las unidades de repetición del PVA incluyen unidades de comonómero copolimerizadas, además de unidades de monómero de éster de vinilo y unidades de alcohol de vinilo. Si el grado de saponificación se calcula sin ninguna corrección, la diferencia entre el grado resultante de saponificación y el grado verdadero de saponificación aumenta a medida que aumentan el peso molecular y el grado de modificación de las unidades de repetición distintas de las unidades de monómero de éster de vinilo y las unidades de alcohol de vinilo. Por lo tanto, cuando el grado de saponificación de un PVA que tiene unidades de repetición distintas de las unidades de monómero de éster de vinilo y las unidades de alcohol de vinilo se determina mediante el método de acuerdo con la JIS K 6726 (1994), resulta necesario calcular el grado de saponificación mediante la asignación del peso molecular promedio del PVA determinado, teniendo en cuenta no solo las unidades de monómero de éster de vinilo y las unidades de alcohol de vinilo, sino también las otras unidades de repetición, al término del peso molecular promedio de la ecuación para el cálculo del grado de saponificación de acuerdo con la JIS K 6726 (1994). El grado de saponificación determinado mediante este método es casi igual al determinado mediante espectroscopía de RMN en ¹H.

Resulta importante que el grado promedio de viscosidad de polimerización (P) del PVA(A) usado en la presente invención sea de 100 o más. Cuando el grado promedio de viscosidad de polimerización (P) del PVA(A) es menor de 100, disminuye la estabilidad de polimerización en la polimerización en suspensión de un compuesto de vinilo, lo que causa diversos problemas, de tal manera que las partículas de resina de vinilo obtenidas mediante la polimerización en suspensión se vuelven gruesas, y no se pueden obtener partículas que tengan un tamaño de partícula uniforme. El grado promedio de viscosidad de polimerización (P) del PVA(A) es preferentemente de 110 o

más, más preferentemente de 120 o más, incluso más preferentemente de 150 o más y lo más preferentemente de 180 o más. Por otra parte, también resulta importante que el grado promedio de viscosidad de polimerización (P) del PVA(A) sea de 480 o menos. Cuando el grado promedio de viscosidad de polimerización (P) del PVA(A) es mayor de 480, resulta difícil retirar los componentes de monómero de las partículas de resina de vinilo que se obtienen mediante la polimerización en suspensión de un compuesto de vinilo, la capacidad de absorción de plastificante de las partículas de resina de vinilo resultantes disminuye y el PVA(A) tiene una viscosidad muy alta, cuando este se proporciona en forma de un líquido acuoso de alta concentración, y, por tanto, tiene una capacidad de manipulación más deficiente. El grado promedio de viscosidad de polimerización (P) del PVA(A) es preferentemente de 400 o menos, más preferentemente de 370 o menos e incluso más preferentemente de 320 o menos.

El grado promedio de viscosidad de polimerización (P) del PVA(A) se puede calcular usando la ecuación de Nakajima (Akio Nakajima, "Kobunshi-Kagaku" (Polymer Science) 6 (1949)) a partir de la viscosidad limitante de una solución de acetona de un polímero de éster de vinilo que se produce mediante la saponificación sustancialmente por completo de un PVA, seguida de la acetilación.

Resulta importante que el carácter de bloques de los grupos éster residual en el PVA(A) sea de 0,6 o más para proporcionar el PVA(A) en forma de un líquido acuoso de baja viscosidad y alta concentración. Un PVA que tenga un carácter de bloques de menos de 0,5 tiene problemas, de tal manera que no se puede formar un líquido acuoso del PVA debido a su baja solubilidad en agua o, aunque se pueda formar un líquido acuoso de alta concentración, su capacidad de manipulación es deficiente debido a su viscosidad demasiado alta.

La expresión "carácter de bloques" mencionada anteriormente indica un valor que representa la distribución de los grupos éster residual y grupos hidroxilo que han reemplazado los grupos éster durante la saponificación de los mismos y el valor está entre 0 y 2. El valor "0" indica que la totalidad de los grupos éster residual o los grupos hidroxilo se distribuye en bloques. A medida que aumenta el valor, aumenta la alternancia entre estos grupos. A continuación, el valor "1" indica que los grupos éster residual y los grupos hidroxilo están presentes completamente al azar y el valor "2" indica que los grupos éster residual y los grupos hidroxilo están presentes de manera completamente alternativa. El grupo éster residual se refiere a un grupo éster (-O-C(=O)-Y (donde Y es un grupo hidrocarburo distinto de CH₂=CH-O-C(=O)) contenido en el monómero de éster de vinilo) contenido en la unidad de monómero de éster de vinilo en el polímero de alcohol de vinilo (A) que se obtiene mediante saponificación. El carácter de bloques se puede determinar mediante espectroscopía de RMN en ¹³C. Cuando el PVA(A) contiene, además, una unidad de repetición distinta de la unidad de monómero de éster de vinilo y/o la unidad de alcohol de vinilo, el carácter de bloques se calcula usando la totalidad de las secuencias de las unidades de monómero de éster de vinilo y/o las unidades de alcohol de vinilo.

El carácter de bloques mencionado anteriormente se puede ajustar de acuerdo con el tipo del monómero de éster de vinilo, las condiciones de saponificación, tales como un catalizador y un disolvente, el tratamiento térmico después de la saponificación, etc. Más específicamente, cuando se usa un catalizador ácido en la saponificación, el valor del carácter de bloques se puede aumentar fácilmente. Cuando se usa un catalizador básico, tal como hidróxido de sodio, en la saponificación, el carácter de bloques normalmente tiene un valor de menos de 0,5, pero el valor se puede aumentar hasta 0,5 o más mediante el tratamiento térmico posterior.

Resulta importante que, en el estabilizador de dispersión para la polimerización en suspensión de la presente invención, la relación entre el grado promedio de viscosidad de polimerización (P) del PVA(A) y el grado de modificación (S) (% en moles) del grupo hidrocarburo alifático satisfaga la siguiente Fórmula (1):

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

En la Fórmula (1) anterior, el valor representado mediante "S×P/1,880" muestra la tasa aproximada de introducción de un agente de transferencia de cadena que tiene un grupo hidrocarburo alifático en la síntesis de PVA(A). Resulta importante que el valor de "S×P/1,880" sea de 50 o más. Cuando el valor de "S×P/1,880" es menor de 50, resulta difícil retirar los componentes de monómero de las partículas de resina de vinilo resultantes y la capacidad de absorción de plastificante de las partículas de resina de vinilo resultantes disminuye, lo que significa que el estabilizador de dispersión es menos eficaz. El valor de "S×P/1,880" es, preferentemente, de 55 o más y, más preferentemente, de 60 o más.

También resulta importante que el valor de "S×P/1,880" sea de 100 o menos porque resulta difícil sintetizar el PVA(A) que tiene un valor de "S×P/1,880" de más de 100. En la polimerización por transferencia de cadena, la reacción principal es una reacción en la que se introduce un agente de transferencia de cadena en un terminal del PVA(A) resultante. Por lo tanto, con el fin de lograr el valor de "S×P/1,880" de más de 100, resulta necesario, por ejemplo, realizar una operación especial o añadir un catalizador especial para promover la terminación bimolecular en el proceso de polimerización para la producción del PVA(A) a fin de aumentar la probabilidad de formación del PVA(A) en el que se introducen dos o más grupos hidrocarburo alifático. Además, resulta necesario realizar una operación para reducir significativamente la tasa de conversión de polimerización o reducir significativamente la relación de un disolvente usado para la polimerización respecto a los monómeros de éster de vinilo, tales como acetato de vinilo, a fin de inhibir una reacción secundaria en la que el disolvente se introduce en un terminal del

PVA(A). La realización de tal operación conduce a problemas, tales como un coste superior, una productividad inferior y una calidad no controlada y, por lo tanto, resulta inviable. Por tanto, resulta preferible que el valor de "S×P/1,880" sea menor de 100.

5 En la Fórmula (1) anterior, el grado promedio de viscosidad de polimerización (P) se divide por 1,880 para convertir el grado promedio de viscosidad de polimerización (P) en el grado promedio en número de polimerización (Pn). En la etapa de polimerización por radicales en la síntesis del PVA(A), cuando la relación del grado promedio en número de polimerización (Pn) respecto al grado promedio en peso de polimerización (Pw) (Pn/Pw) es de 1/2, suponiendo que la polimerización se desarrolle idealmente, la relación entre el grado promedio en número de polimerización (Pn) y el grado promedio de viscosidad de polimerización (P) se puede determinar mediante la ecuación de Mark-Houwink-Sakurada: $[\eta] = KM^\alpha$, donde $[\eta]$ es la viscosidad limitante de un polímero, M es el peso molecular del mismo y K y α son constantes. En esta ecuación, 0,74, que es el valor α del acetato de polivinilo en acetona, se usa para calcular la relación del grado promedio de viscosidad de polimerización (P) respecto al grado promedio en número de modificación (S) (% en moles) de los grupos hidrocarburo alifático para derivar una ecuación que representa la tasa aproximada de introducción de un agente de transferencia de cadena que tiene grupos hidrocarburo alifático en la síntesis del PVA(A) (véanse Takayuki Otsu: "Kaitei Kobunshi Gosei No Kagaku" (The Chemistry of Polymer Synthesis, edición revisada), 11 (1979) y Akio Nakajima, "Kobunshi-Kagaku" (Polymer Science) 6 (1949), The Society of Polymer Science: "Kobunshi Kagaku Jikken-hou" (Experimental Methods in Polymer Science)).

25 El grado de modificación (S) (% en moles) de los grupos hidrocarburo alifático descritos anteriormente se refiere al porcentaje molar de los grupos hidrocarburo alifático en la totalidad de las unidades de repetición del PVA(A) y se puede determinar mediante espectroscopía de RMN en ^1H . Por ejemplo, el grado de modificación se puede calcular a partir del valor integrado del pico de protones característico de cada unidad de repetición del PVA(A) y el valor integrado del pico de protones característico del grupo hidrocarburo alifático terminal, que se observan en el espectro de RMN en ^1H obtenido. El pico característico, tal como se usa en el presente documento, se refiere a un pico que no se superpone a otro pico o a un pico con un valor integrado que se puede calcular basándose en la relación con otro pico, si este se superpone al otro pico. Los valores numéricos en la Fórmula (1) anterior se pueden ajustar de acuerdo con el tipo y la cantidad del monómero de éster de vinilo, el tipo y la cantidad del agente de transferencia de cadena, las condiciones de polimerización, tales como un catalizador y un disolvente, etc.

35 El método de producción de PVA(A) no está particularmente limitado y se pueden usar diversos métodos. Los ejemplos del método de producción incluyen: (i) un método en el que se polimeriza un monómero de éster de vinilo en presencia de un agente de transferencia de cadena que tiene un grupo hidrocarburo alifático que tiene de 6 a 12 átomos de carbono para obtener un polímero de éster de vinilo y, a continuación, el polímero de éster de vinilo se saponifica parcialmente; y (ii) un método en el que se introduce un grupo funcional en el terminal de un PVA parcialmente saponificado a fin de hacer reaccionar el grupo funcional en el terminal con un compuesto que tiene un grupo reactivo con el grupo funcional y un grupo hidrocarburo alifático que tiene de 6 a 12 átomos de carbono. Entre estos métodos, se prefiere el método (i) porque se puede introducir un grupo hidrocarburo alifático de manera más económica y eficaz. En particular, resulta preferible usar un método en el que un éster de vinilo, tal como acetato de vinilo, se polimeriza en presencia de alquiltio como agente de transferencia de cadena para obtener un polímero de éster de vinilo y, a continuación, el polímero de éster de vinilo se saponifica parcialmente (véanse los documentos JP 57(1982)-28121 A y JP 57(1982)-105410 A).

50 Los ejemplos del monómero de éster de vinilo usado en la producción de PVA(A) incluyen formiato de vinilo, acetato de vinilo, propionato de vinilo, butirato de vinilo, isobutirato de vinilo, pivalato de vinilo, versatato 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 preferido.

55 En la síntesis de PVA(A), el monómero de éster de vinilo se puede copolimerizar con un comonómero copolimerizable, sin apartarse del alcance de la presente invención. Los ejemplos del monómero que se puede usar como comonómero incluyen: α -olefinas, tales como etileno, propileno, n-buteno e isobutileno; ácido acrílico y sales del mismo; acrilamida; derivados de acrilamida, tales como N-metilacrilamida, N-etilacrilamida, N,N-dimetilacrilamida, acrilamida de diacetona, ácido acrilamida propanosulfónico y sales del mismo, propildimetilamina de acrilamida y sales o sales cuaternarias de la misma y N-metilolacrilamida y derivados de la misma; metacrilamida; derivados de metacrilamida, tales como N-metilmacrilamida, N-etilmacrilamida, ácido metacrilamida propanosulfónico y sales del mismo, propildimetilamina de metacrilamida y sales o sales cuaternarias de la misma y N-metilolmetacrilamida y derivados de la misma; éteres de vinilo, tales como éter de metil vinilo, éter de etil vinilo, éter de n-propil vinilo, éter de i-propil vinilo, éter de n-butil vinilo, éter de i-butil vinilo, éter de t-butil vinilo, éter de dodecil vinilo, éter de estearil vinilo, 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 de alilo, tales como acetato de alilo, 2,3-diacetoxi-1-aliloxipropano y cloruro de alilo; ácidos dicarboxílicos insaturados, tales como ácido maleico, ácido itacónico y ácido fumárico y sales o ésteres de los mismos; compuestos de vinilsililo, tales como viniltrimetoxisilano; y acetato de isopropenilo. La

cantidad de comonómeros copolimerizados copolimerizables con tales monómeros de éster de vinilo es normalmente del 10 % en moles o menos.

Los ejemplos del agente de transferencia de cadena que tiene un grupo hidrocarburo alifático que tiene de 6 a 12 átomos de carbono incluyen alcohol, aldehído y tiol o similares, teniendo, cada uno, un grupo hidrocarburo alifático que tiene de 6 a 12 átomos de carbono. Se usa preferentemente alquiltiol que tiene de 6 a 12 átomos de carbono. Los ejemplos del alquiltiol que tiene de 6 a 12 átomos de carbono incluyen n-hexanotiol, ciclohexanotiol, adamantanotiol, n-heptanotiol, n-octanotiol, n-nonanotiol, n-decanotiol, n-undecanotiol, n-dodecanotiol y t-dodecanotiol.

En la síntesis de PVA(A), la temperatura a la que se polimeriza un monómero de éster de vinilo en presencia de un agente de transferencia de cadena no está particularmente limitada. La temperatura es, preferentemente, de 0 °C o superior y de 200 °C o inferior y, más preferentemente, de 30 °C o superior y de 140 °C o inferior. La temperatura de polimerización a menos de 0 °C es no deseable porque la polimerización no se desarrolla a una tasa suficientemente alta. Cuando la temperatura de polimerización es superior a 200 °C, resulta difícil obtener un polímero deseado. La temperatura para la polimerización se controla hasta 0 °C o más y 200 °C o menos, por ejemplo, mediante un método de control de la tasa de polimerización a fin de lograr un equilibrio entre el calor generado mediante la polimerización y el calor liberado de la superficie de un reactor o un método de uso de una camisa externa con un medio de calor adecuado para controlar la temperatura de polimerización. Este último método se prefiere en términos de seguridad.

La polimerización descrita anteriormente se puede realizar mediante cualquiera de los procesos de polimerización, tales como la polimerización discontinua, polimerización semidiscontinua, polimerización continua y polimerización semicontinua. La polimerización se puede realizar mediante cualquiera de los métodos de polimerización conocidos, tales como la polimerización en masa, la polimerización en solución, la polimerización en suspensión y la polimerización en emulsión. Entre estos, se usa adecuadamente la polimerización en masa en la que se realiza la polimerización en condiciones libres de disolvente o la polimerización en solución en la que se realiza la polimerización en presencia de un disolvente alcohólico. Con el fin de producir un polímero que tenga un alto grado de polimerización, se usa la polimerización en emulsión. Los ejemplos del disolvente alcohólico usado para la polimerización en solución incluyen, pero sin limitación, metanol, etanol y n-propanol. Dos o más de estos disolventes se pueden usar en combinación.

Un iniciador usado para la polimerización se puede seleccionar adecuadamente de iniciadores azo conocidos convencionalmente, iniciadores de peróxido, iniciadores de reducción-oxidación, etc., dependiendo del método de polimerización. Los ejemplos de iniciadores azo incluyen 2,2'-azobisisobutironitrilo, 2,2'-azobis(2,4-dimetilvaleronitrilo) y 2,2'-azobis(4-metoxi-2,4-dimetilvaleronitrilo). Los ejemplos de iniciadores de peróxido incluyen: compuestos de percarbonato, tales como peroxidicarbonato de diisopropilo, peroxidicarbonato de di-2-etilhexilo y peroxidicarbonato de dietoxietilo; compuestos de peréster, tales como peroxineodecanoato de t-butilo, peroxineodecanoato de α -cumilo y peroxidecanoato de t-butilo; peróxido de acetilciclohexilsulfonilo; y 2,4,4-trimetilpentil-2-peroxifenoxi acetato. Además, cualquiera de los iniciadores mencionados anteriormente se puede combinar con, por ejemplo, persulfato de potasio, persulfato de amonio o peróxido de hidrógeno, para usarse como iniciador. Los ejemplos de iniciadores de reducción-oxidación incluyen combinaciones de cualquiera de los peróxidos mencionados anteriormente con un agente de reducción, tal como bisulfito de sodio, bicarbonato de sodio, ácido tartárico, ácido L-ascórbico o Rongalita.

Cuando la polimerización se realiza a altas temperaturas, el PVA se puede manchar debido a la descomposición de un monómero de éster de vinilo. En tal caso, se puede añadir al sistema de polimerización un agente antioxidante, tal como ácido tartárico, en una cantidad de aproximadamente 1 ppm o más y 100 ppm o menos con respecto a la masa de los monómeros de éster de vinilo para proteger el PVA de ser manchado.

Con el fin de ajustar el grado de polimerización de un polímero de éster de vinilo obtenido mediante la polimerización, la polimerización se puede realizar en presencia de otro agente de transferencia de cadena, sin apartarse del alcance de la presente invención. Los ejemplos del agente de transferencia de cadena incluyen: aldehídos, tales como acetaldehído y propionaldehído; cetonas, tales como acetona y metil etil cetona; mercaptanos, tales como 2-hidroxietanotiol; 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 del agente de transferencia de cadena a añadir se puede determinar de acuerdo con la constante de transferencia de cadena del agente de transferencia de cadena a añadir y el grado diana de polimerización del polímero de éster de vinilo. Generalmente, la cantidad es deseablemente del 0,1 % en masa o más y el 10 % en masa o menos con respecto a los monómeros de éster de vinilo.

Se puede usar cualquier tipo de cuchilla de agitación para la polimerización sin ninguna limitación. Los ejemplos de la cuchilla de agitación incluyen cuchillas de anclaje, cuchillas de pala y cuchillas Maxblend. Una cuchilla Maxblend puede mejorar la eficacia de agitación, de tal manera que la relación del peso molecular promedio en peso (Mw) del polímero de éster de vinilo resultante con respecto al peso molecular promedio en número (Mn) del mismo (Mw/Mn) se puede reducir. Esto significa que se prefiere el uso de una cuchilla Maxblend porque esta hace posible la

obtención de un polímero de éster de vinilo con una distribución de peso molecular más estrecha y, por tanto, la mejora del efecto del estabilizador de dispersión para la polimerización en suspensión de la presente invención.

5 Una reacción de alcoholólisis o hidrólisis usando un catalizador básico convencionalmente conocido, tal como hidróxido de sodio, hidróxido de potasio o metóxido de sodio, o un catalizador ácido convencionalmente conocido, tal como ácido p-toluenosulfónico, ácido clorhídrico, ácido sulfúrico o ácido nítrico, se puede usar para la reacción de saponificación del polímero de éster de vinilo. Los ejemplos del disolvente a usar en esta reacción incluyen: agua; 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. Estos disolventes se pueden
10 usar solos o en combinación de dos o más de los mismos. En particular, resulta preferible llevar a cabo la reacción de saponificación usando, como disolvente, metanol, una solución mixta de metanol/acetato de metilo o agua y, como catalizador, un catalizador ácido, tal como ácido p-toluenosulfónico, ácido clorhídrico, ácido sulfúrico o ácido nítrico, porque tal reacción de saponificación puede aumentar fácilmente el carácter de bloques. La concentración del polímero de éster de vinilo en el alcohol no está particularmente limitada, sino que se puede seleccionar dentro de un intervalo del 10 al 80 % en masa. La cantidad de álcali o ácido usada se ajusta de acuerdo con el grado diana de saponificación. La cantidad de álcali o ácido es preferentemente de 1 a 100 mmol equivalentes al polímero de éster de vinilo, en términos de la prevención del PVA de ser manchado y la minimización de la cantidad de ácido acético, acetato de sodio o un subproducto derivado del catalizador. En la saponificación, cuando el grupo funcional introducido en el polímero de éster de vinilo consume un catalizador de saponificación, la cantidad de catalizador a
20 añadir se puede aumentar a partir del intervalo anterior para compensar el consumo de la saponificación. La temperatura de saponificación no está particularmente limitada y se encuentra en un intervalo de 10 °C a 100 °C y, preferentemente, de 20 °C a 80 °C. Cuando la reacción de saponificación se realiza usando ácido, la tasa de reacción puede ser inferior a la de una reacción que use álcali. Por lo tanto, la saponificación se puede realizar a una temperatura más alta que la que use álcali. El tiempo de reacción no está particularmente limitado y este es de aproximadamente 30 minutos a 5 horas.

30 Cuando la reacción de saponificación se lleva a cabo usando un catalizador básico, el valor del carácter de bloques es menor de 0,5 y, por tanto, el tratamiento térmico necesita realizarse después de la saponificación. El tratamiento térmico se realiza a una temperatura de tratamiento térmico normalmente de 60 °C a 200 °C, preferentemente de 80 °C a 160 °C, y durante un tiempo de tratamiento térmico normalmente de 5 minutos a 20 horas, preferentemente de 30 minutos a 15 horas.

35 El estabilizador de dispersión para la polimerización en suspensión de la presente invención está en forma de un líquido acuoso. Por lo tanto, este contiene agua. Resulta importante que la concentración de PVA(A) en el líquido acuoso sea del 20 % en masa o más y el 50 % en masa o menos. Cuando la concentración es menor del 20 % en masa, la eficacia económica disminuye o la estabilidad del líquido acuoso disminuye y es probable que se produzca una precipitación. La concentración de PVA(A) es, preferentemente, del 26 % en masa o más y, más preferentemente, del 31 % en masa o más. Cuando la concentración es mayor del 50 % en masa, aumenta la viscosidad, al tiempo que disminuye la capacidad de manipulación. Tal como se usa en la presente invención, el
40 líquido acuoso se refiere a una solución acuosa o una dispersión de agua. Una dispersión de agua se refiere a una mezcla de agua y componentes distintos al agua que se dispersan uniformemente en agua sin precipitación o separación de fases.

45 El método para la preparación del PVA(A) en forma de un líquido acuoso de alta concentración no está particularmente limitado. Se puede usar cualquiera de los siguientes métodos: un método en el que se saponifica un polímero de éster de vinilo, se seca una vez el PVA(A) resultante y, a continuación, se añade agua para disolver o dispersar el PVA(A) en agua; y un método en el que, después de la saponificación, un disolvente de saponificación se reemplaza por agua mediante el soplado de vapor en el PVA(A) resultante o la adición de agua al mismo, seguido del calentamiento.

50 Cuando el PVA(A) se prepara en forma de un líquido acuoso de alta concentración, se puede añadir una cantidad pequeña de tensioactivo no iónico, catiónico o aniónico, sin apartarse del alcance de la presente invención.

[PVA(B)]

55 Preferentemente, el estabilizador de dispersión para la polimerización en suspensión de la presente invención contiene, además, además del PVA(A) descrito anteriormente, un PVA(B) que tiene un grado de saponificación de más del 65 % en moles y un grado promedio de viscosidad de polimerización de más de 480. La adición adicional del PVA(B) que tiene un grado de saponificación superior y un grado promedio de viscosidad de polimerización superior al PVA(A) hace posible mejorar adicionalmente la estabilidad de polimerización y prevenir adicionalmente la formación de partículas gruesas.

60 El grado de saponificación del PVA(B) usado en la presente invención es mayor del 65 % en moles, preferentemente, mayor de 65 % en moles y del 95 % en moles o menos y, más preferentemente, del 68 % en moles o más y del 90 % en moles o menos. Cuando el grado de saponificación del PVA(B) es del 65 % en moles o menos, disminuye la solubilidad en agua del PVA(B), lo que puede conducir a una capacidad de manipulación más

deficiente. Además, disminuye la estabilidad de polimerización, lo que puede conducir a la formación de partículas de resina de vinilo gruesas. El grado de saponificación del PVA(B) se puede determinar de acuerdo con la JIS K 6726 (1994).

5 El grado promedio de viscosidad de polimerización del PVA(B) es mayor de 480, preferentemente, de 500 o más y de 8000 o menos y, más preferentemente, de 600 o más y de 3500 o menos. Cuando el grado promedio de viscosidad de polimerización del PVA(B) es de 480 o menos, puede disminuir la estabilidad de polimerización en la polimerización en suspensión de un compuesto de vinilo. El grado promedio de viscosidad de polimerización del PVA(B) se puede determinar de la misma manera que en el PVA(A) descrito anteriormente y también se puede
10 determinar de acuerdo con la JIS K 6726 (1994).

Se puede usar un tipo de PVA(B) solo o se pueden usar dos o más tipos de PVA(B) que tengan diferentes propiedades en combinación.

15 La relación de masa entre el PVA(A) y el PVA(B) usada ($[PVA(A)]/[PVA(B)]$) es, preferentemente, de 10/90 a 55/45 y, más preferentemente, de 15/85 a 50/50, en términos de relación de contenido sólido. Cuando la relación de contenido sólido es inferior a 10/90, se puede reducir el efecto del estabilizador de dispersión. Por ejemplo, puede resultar difícil la retirada de los componentes de monómero de las partículas de resina de vinilo que se obtienen mediante la polimerización en suspensión de un compuesto de vinilo o la capacidad de absorción de plastificante de
20 las partículas de resina de vinilo resultantes puede disminuir. Por otra parte, cuando la relación de contenido sólido es superior a 55/45, disminuye la estabilidad de polimerización en la polimerización en suspensión de un compuesto de vinilo, lo que puede causar problemas, de tal manera que las partículas de resina de vinilo obtenidas mediante la polimerización en suspensión se vuelven gruesas, y no se pueden obtener partículas que tengan un tamaño de
25 partícula uniforme.

Cuando el estabilizador de dispersión para la polimerización en suspensión de la presente invención contiene PVA(B), este puede ser un producto en forma de un líquido de PVA(A) acuoso que contenga un PVA(B) sólido o un líquido de PVA(B) acuoso o un producto de dos componentes que consista en un líquido de PVA(A) acuoso y un PVA(B) sólido o un líquido de PVA(B) acuoso, que se empaquetan por separado.

30 [Otros componentes]

El estabilizador de dispersión para la polimerización en suspensión de la presente invención puede contener, además, un PVA distinto del PVA(A) y PVA(B) descritos anteriormente, sin apartarse del alcance de la presente invención. Por ejemplo, el estabilizador de dispersión de la presente invención puede contener un PVA que tenga un grado de saponificación del 44 % en moles o más y menor del 60 % en moles, un grado promedio de viscosidad de polimerización de 100 o más y 480 o menos, un carácter de bloques de grupos éster residual de 0,6 o más y ningún grupo hidrocarburo alifático terminal que tenga de 6 a 12 átomos de carbono. Este PVA se puede producir cuando un grupo hidrocarburo alifático en un agente de transferencia de cadena no se introduce en el terminal del PVA durante la síntesis de PVA(A).

El estabilizador de dispersión para la polimerización en suspensión de la presente invención puede contener, además, otros aditivos, sin apartarse del alcance de la presente invención. Los ejemplos de los aditivos incluyen: reguladores de polimerización, tales como aldehídos, hidrocarburos halogenados y mercaptanos; inhibidores de polimerización, tales como compuestos de fenol, compuestos de azufre, compuestos de N-óxido; ajustadores del pH; agentes de reticulación; conservantes; mohicidas; agentes antibloqueantes; agentes antiespumantes; y agentes compatibilizantes.

50 [Uso previsto (Método para la producción de resina de vinilo)]

El estabilizador de dispersión para la polimerización en suspensión de la presente invención se usa para la polimerización en suspensión de compuestos de vinilo. En otro aspecto, la presente invención es un método para la producción de una resina de vinilo, que incluye la realización de la polimerización en suspensión de un compuesto de vinilo en presencia del estabilizador de dispersión mencionado anteriormente para la polimerización en suspensión.

Los ejemplos del compuesto 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 ésteres y sales de los mismos; ácido maleico, ácido fumárico y ésteres y anhídridos de los mismos; estireno, acrilonitrilo, cloruro de vinilideno y éteres de vinilo. Entre estos, se prefiere el cloruro de vinilo. También se prefiere una combinación de cloruro de vinilo y un monómero copolimerizable con cloruro de vinilo. Los ejemplos del monómero copolimerizable 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 un compuesto de vinilo, un iniciador de polimerización soluble en aceite o soluble en agua, que se usa convencionalmente para la polimerización de cloruro de vinilo o similar, se puede usar. Los ejemplos del 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 peroxineodecanoato de t-butilo, peroxipivalato de t-butilo, peroxipivalato de t-hexilo y peroxineodecanoato de α -cumilo; peróxidos, tales como peróxido de acetilciclohexilsulfonilo, 2,4,4-trimetilpentil-2-peroxifenoxiacetato, 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). Los ejemplos del 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 de los mismos.

En la polimerización en suspensión de un compuesto de vinilo, la temperatura de polimerización no está particularmente limitada y se puede ajustar no solo hasta una temperatura más baja de aproximadamente 20 °C, sino también una temperatura más alta que supere los 90 °C. Además, en una de las realizaciones preferidas, se usa un polimerizador equipado con un condensador de reflujo con el fin de aumentar la eficacia de retirada de calor del sistema de reacción de polimerización.

Cuando se produce una resina de vinilo usando el estabilizador de dispersión mencionado anteriormente para la polimerización en suspensión, el estabilizador de dispersión es altamente eficaz en la retirada de los componentes de monómero de la resina de vinilo resultante, independientemente de la temperatura de polimerización. Resulta particularmente eficaz y, por tanto, es preferible el uso del estabilizador de dispersión mencionado anteriormente cuando la polimerización en suspensión se realiza a una temperatura de polimerización de 60 °C o superior, a la que resulta difícil retirar los componentes de monómero residual en la resina de vinilo, en lugar de cuando la polimerización en suspensión se realiza a una temperatura de polimerización inferior a 60 °C, a la que resulta relativamente fácil retirar los componentes de monómero residual en la resina de vinilo.

En la polimerización en suspensión del compuesto de vinilo, el estabilizador de dispersión mencionado anteriormente para la polimerización en suspensión se puede usar solo o en combinación con cualquiera de los siguientes: éteres de celulosa solubles en agua, tales como metilcelulosa, hidroxietilcelulosa, hidroxipropilcelulosa e hidroxipropil metilcelulosa; polímeros solubles en agua, tales como gelatina; emulsionantes solubles en aceite, tales como monolaurato de sorbitán, trioleato de sorbitán, triestearato de glicerol y copolímero de bloques de óxido de etileno/óxido de propileno; y emulsionantes solubles en agua, tales como monolaurato de polioxietilensorbitán, oleato de polioxietilenglicerol y laurato de sodio, que se usan comúnmente en la polimerización en suspensión de un compuesto de vinilo en un medio acuoso. La cantidad del mismo no está particularmente limitada y es preferentemente de 0,01 partes en masa o más y de 1,0 parte en masa o menos por 100 partes en masa del compuesto de vinilo.

No existe ninguna limitación particular sobre la manera de cargar el estabilizador de dispersión mencionado anteriormente para la polimerización en suspensión en un recipiente de polimerización para realizar la polimerización en suspensión de un compuesto de vinilo. Por ejemplo, cuando el estabilizador de dispersión mencionado anteriormente para la polimerización en suspensión contiene PVA(B), se puede cargar una mezcla de PVA(A) y PVA(B) en el recipiente. El PVA(A) y el PVA(B) se pueden cargar por separado en el recipiente. Por ejemplo, el PVA(A) y el PVA(B) se pueden cargar por separado en el recipiente antes del inicio de la polimerización. También resulta posible cargar el PVA(A) antes del inicio de la polimerización y, a continuación, cargar el PVA(B) después del inicio de la polimerización.

Cuando el estabilizador de dispersión mencionado anteriormente para la polimerización en suspensión se carga en el recipiente de polimerización, el propio estabilizador sin ningún disolvente orgánico, tal como metanol, añadido o el estabilizador diluido con agua se vierte en el recipiente de polimerización, en términos de capacidad de manipulación e impacto medioambiental. Preferentemente, el PVA(B) se carga en forma de una solución acuosa o una dispersión de agua.

En la polimerización en suspensión de un compuesto de vinilo, la relación del compuesto de vinilo a cargar respecto al agua no está particularmente limitada. A medida que disminuye la relación del compuesto de vinilo respecto al agua, aumenta la estabilidad de polimerización, pero disminuye la productividad. Por otra parte, a medida que aumenta la relación del compuesto de vinilo respecto al agua, aumenta la productividad, pero disminuye la estabilidad de polimerización. Generalmente, la relación de masa del compuesto de vinilo respecto al agua ($[\text{compuesto de vinilo}]/[\text{agua}]$) es de 4/7 a 5/4. Cuando la relación es menor de 4/7, la productividad de la resina de vinilo resultante es baja. Por otra parte, una relación de más de 5/4 resulta no deseable porque la estabilidad de polimerización disminuye significativamente, lo que puede conducir a la formación de partículas de resina de vinilo gruesas o a la formación aumentada de erupciones en el producto resultante. Sin embargo, el uso del estabilizador de dispersión mencionado anteriormente para la polimerización en suspensión permite que la polimerización se desarrolle de manera estable incluso en las condiciones de polimerización donde la relación del compuesto de vinilo respecto al agua es alta y es probable que la polimerización sea inestable, más específicamente, en las condiciones de polimerización donde la relación de masa ($[\text{compuesto de vinilo}]/[\text{agua}]$) es superior a 3/4. Por tanto, la relación

de masa ([compuesto de vinilo]/[agua]) es preferentemente superior a 3/4 porque tal relación es más eficaz en la prevención de la formación de partículas de polímero de vinilo gruesas. Por otra parte, la relación de masa ([compuesto de vinilo]/[agua]) es preferentemente inferior a 10/9.

5 Dado que el estabilizador de dispersión para la polimerización en suspensión de la presente invención está en forma de un líquido acuoso de baja viscosidad y alta concentración, este tiene buena capacidad de manipulación. Además, dado que el estabilizador de dispersión para la polimerización en suspensión de la presente invención elimina la necesidad de usar un disolvente orgánico, tal como metanol, este resulta menos nocivo para el medio ambiente y económicamente más eficaz. Cuando la polimerización en suspensión de un compuesto de vinilo se realiza en presencia del estabilizador de dispersión para la polimerización en suspensión de la presente invención, se forman menos partículas gruesas debido a la alta estabilidad de polimerización y las partículas de resina de vinilo resultantes tienen un tamaño de partícula uniforme. Además, aunque la cantidad del estabilizador de dispersión para la polimerización en suspensión de la presente invención usada sea pequeña, las partículas de resina de vinilo resultantes tienen una alta capacidad de absorción de plastificante y resulta fácil trabajar con ellas. Además, la tasa de retirada de compuestos de monómero residual de las partículas de resina de vinilo por unidad de tiempo es alta y las partículas de resina de vinilo resultantes tienen una alta capacidad de retirada de monómero. Las partículas resultantes se pueden usar para la formación de diversos productos moldeados mediante la adición de aditivos, tales como un plastificante, según sea necesario.

20 Ejemplos

En lo sucesivo en el presente documento, la presente invención se describirá con más detalle con referencia a los Ejemplos, pero la presente invención no está destinada a limitarse a estos Ejemplos. En los siguientes Ejemplos y Ejemplos comparativos, la/s "parte/s" y el/los "%" indican "parte/s en masa" y "% en masa (% de masa)", respectivamente, a menos que se especifique de otro modo.

Los PVA obtenidos en los siguientes Ejemplos de producción se evaluaron mediante los siguientes métodos.

[Grado promedio de viscosidad de polimerización del PVA]

30 El grado promedio de viscosidad de polimerización de cada PVA se calculó usando la ecuación de Nakajima (Akio Nakajima, "Kobunshi-Kagaku" (Polymer Science) 6 (1949)) a partir de la viscosidad limitante de una solución de acetona de un polímero de éster de vinilo que se produjo mediante la saponificación sustancialmente por completo de un PVA, seguida de la acetilación.

35 [Grado de saponificación del PVA]

40 El grado de saponificación de cada PVA se determinó de acuerdo con la JIS K 6726 (1994). En el caso de un PVA copolimerizado con un monómero insaturado, su grado de saponificación se calculó con una corrección a realizar con el peso molecular promedio obtenido teniendo en cuenta las unidades de monómero copolimerizado e insaturado, en la ecuación para el cálculo del grado de saponificación de acuerdo con la JIS K 6726 (1994).

[Carácter de bloques del PVA]

45 El carácter de bloques de los grupos éster residual en cada PVA se determinó de la siguiente manera. El PVA se disolvió en un disolvente de mezcla de metanol deuterado/agua deuterada para obtener una muestra. La muestra se sometió a espectroscopía de RMN en ¹³C a una temperatura de medición de 70 °C y se acumularon 18000 barridos. A continuación, se analizaron tres picos en el radical divalente presente en la región de metileno a fin de calcular el carácter de bloques a partir de los valores integrados de estos picos. Los tres picos corresponden a: un pico de metileno-carbono intercalado entre un átomo de carbono en la cadena principal que se enlaza a un grupo éster residual (-O-C(=O)-Y, donde Y es un grupo hidrocarburo, tal como se ha definido anteriormente) y otro átomo de carbono en la cadena principal que se enlaza a un grupo hidroxilo; un pico de metileno-carbono intercalado entre un átomo de carbono en la cadena principal que se enlaza a un grupo éster residual y otro átomo de carbono en la cadena principal que se mantiene cerca del átomo de carbono y se enlaza a otro grupo éster residual; y un pico de metileno-carbono intercalado entre un átomo de carbono en la cadena principal que se enlaza a un grupo hidroxilo y otro átomo de carbono en la cadena principal que se mantiene cerca del átomo de carbono y se enlaza a otro grupo hidroxilo. La espectroscopía de RMN en ¹³C y el cálculo del carácter de bloques se describen en "Poval" (Kobunshi Kanko Kai, publicado en 1984, páginas 246 a 249) y Macromolecules, 10, 532 (1977).

60 [Valor de S×P/1,88]

65 El valor del grado promedio de viscosidad de polimerización de cada PVA sometido a RMN en ¹³C se usó como valor de "P". Se usó la espectroscopía de RMN en ¹H para determinar el valor de "S" en términos del porcentaje molar (% en moles) de grupos hidrocarburo alifático en la totalidad de las unidades de repetición del PVA. Específicamente, el valor de "S" se determinó usando la relación entre el área de la totalidad de los picos que surgen de los protones de la cadena principal metino de cada unidad de repetición del PVA y el área de los picos que

surgen de los protones del terminal metilo de hidrocarburo alifático, teniendo en cuenta la cantidad de protones. El valor de $S \times P / 1,880$ se calculó usando los valores de P y S así determinados.

[Estabilidad del líquido acuoso]

5 Cada PVA se disolvió en agua y, a continuación, se dejó reposar a 25 °C durante un día. Se examinó visualmente si se produjeron precipitaciones o no para evaluar la estabilidad de acuerdo con los siguientes criterios:

- 10 A: se observó una solución transparente sin ninguna precipitación
 B: se observó una precipitación o separación de fases
 C: no se disolvió en agua y permaneció con separación de fases

[Viscosidad del estabilizador de dispersión para la polimerización en suspensión]

15 El valor de la viscosidad del estabilizador de dispersión para la polimerización en suspensión en forma de un líquido acuoso se midió a 20 °C usando un viscosímetro de tipo B.
 < 10000 mPa: que tiene buena fluidez
 de 10000 a 15000 mPa: que tiene fluidez
 > 15000 mPa: que tiene una fluidez deficiente

20 Ejemplo de producción 1 (Producción del estabilizador de dispersión para la polimerización en suspensión: PVA(A1))

25 En un envase de polimerización se cargaron 1404 partes de acetato de vinilo (en lo sucesivo en el presente documento, abreviado como "VAc"), 396 partes de metanol y 0,54 partes de n-dodecanotiol (en lo sucesivo en el presente documento, abreviado como "DDM"). Después de reemplazar el aire en el envase por nitrógeno, la mezcla se calentó hasta su punto de ebullición y, a continuación, se añadieron 2,2'-azobisisobutironitrilo en una cantidad del 0,15 % con respecto al VAc y 10 partes de metanol. A continuación, la adición de una solución de metanol a temperatura ambiente de DDM (una concentración del 5 % en peso) en el envase de polimerización se inició inmediatamente y la adición de la solución de metanol de DDM se continuó para mantener la concentración de DDM en el envase de polimerización constante con respecto al VAc. Por tanto, se realizó la polimerización. Una vez que la tasa de conversión de polimerización alcanzó el 70 %, se detuvo la polimerización. Al tiempo que se añadía metanol, se realizaba una operación de retirada del VAc residual junto con el metanol del sistema a presión reducida. Por tanto, se obtuvo una solución de metanol de acetato de polivinilo (en lo sucesivo en el presente documento, abreviado como "PVAc") (una concentración del 75 %). A continuación, el PVAc en un disolvente de metanol se saponificó durante 3 horas en las condiciones de una concentración de PVAc del 30 %, una temperatura de 60 °C y un contenido de agua del 1 % en la solución de saponificación usando ácido p-toluenosulfónico como catalizador de saponificación añadido a una relación molar de 0,027 con respecto al PVAc. Se añadió bicarbonato de sodio a una relación molar 1,15 veces la de un catalizador ácido para neutralizar la solución resultante, seguido de secado. Por tanto, se obtuvo un PVA que tenía un grado promedio de viscosidad de polimerización de 250, un grado de saponificación del 54 % en moles, un carácter de bloques de 0,739 y un valor de " $S \times P / 1,88$ " de 77 en la Fórmula (1). Después del secado, se añadió agua para obtener un estabilizador de dispersión para la polimerización en suspensión: PVA(A1) que tenía una concentración de contenido sólido del 40 % en peso y una viscosidad de 6000 mPa·s.

45 Ejemplos de producción 2, 4 a 6 y 8 a 12 y Ejemplos comparativos de producción 3, 7 y 17 a 26 (Producción de PVA(A2) a PVA(A12) y PVA(A17) a PVA(A26))

50 Los estabilizadores de dispersión para la polimerización en suspensión: PVA(A2) a PVA(A12) y PVA(A17) a PVA(A26) mostrados en la Tabla 2 se produjeron de la misma manera que en el Ejemplo de producción 1, con la excepción de que se cambiaron las cantidades de acetato de vinilo y metanol cargadas, el tipo, la cantidad y la concentración de un agente de transferencia de cadena que tenía un grupo hidrocarburo alifático usado en la polimerización, las condiciones de polimerización, tales como la cantidad de un iniciador usado y la tasa de conversión de polimerización diana, las condiciones de saponificación y la concentración del líquido acuoso. Las Tablas 1, 3 y 5 muestran las condiciones de producción, los tipos de los agentes de transferencia de cadena usados y las condiciones de saponificación, respectivamente.

Ejemplos de producción 13 a 15 (Producción de PVA(A13) a PVA(A15))

60 Los estabilizadores de dispersión para la polimerización en suspensión: PVA(A13) a PVA(A15) mostrados en la Tabla 2 se produjeron de la misma manera que en el Ejemplo de producción 1, con la excepción de que se cambiaron el tipo, la cantidad y la concentración de un agente de transferencia de cadena que tenía un grupo hidrocarburo alifático usado en la polimerización y las condiciones de polimerización, tales como la cantidad de un iniciador usado, y de que un monómero insaturado a copolimerizar se cargó previamente y la polimerización se realizó al tiempo que se añadía continuamente una solución de metanol del monómero insaturado a fin de mantener la concentración del monómero insaturado a copolimerizar constante con respecto al VAc después del inicio de la polimerización. Las Tablas 1, 3 y 4 muestran las condiciones de producción, los tipos de los agentes de

ES 2 797 701 T3

transferencia de cadena usados y los monómeros insaturados usados, respectivamente.

Ejemplo comparativo de producción 16 (Producción de PVA(A16))

5 El PVA del Ejemplo comparativo de producción 23 se sometió a tratamiento térmico en una atmósfera de nitrógeno a 130 °C durante 10 horas y, a continuación, se añadió agua para obtener un líquido acuoso al 40 % en peso. Por tanto, se obtuvo un estabilizador de dispersión para la polimerización en suspensión: PVA(A16) mostrado en la Tabla 2.

10 Ejemplo comparativo de producción 27 (Producción de PVA(a))

15 Se produjo un estabilizador de dispersión para la polimerización en suspensión: PVA(a) mostrado en la Tabla 2 de la misma manera que en el Ejemplo de producción 1, con la excepción de que se cambiaron las cantidades de acetato de vinilo y metanol cargadas, de que no se usó un agente de transferencia de cadena que tenía un grupo hidrocarburo alifático en la polimerización y de que se cambiaron las condiciones de polimerización, tales como la cantidad de un iniciador usado. La Tabla 1 muestra las condiciones de producción.

Tabla 1

	Estabilizador de dispersión para la polimerización en suspensión	Polimerización										Tratamiento térmico	Líquido acuoso		
		Acetato de vinilo (partes)	Metanol (partes)	Agente de transferencia de cadena que tenía un grupo hidrocarburo alifático			Monómero insaturado a copolimerizar			Iniciador (% en peso/VAc)	Tasa de conversión de polimerización (%)			Condiciones de saponificación	
				Tipo	Carga inicial (partes)	Adición (partes)	Tipo	Carga inicial (partes)	Adición (partes)					Relación molar de catalizador con respecto a PVAc	Condiciones de saponificación
Ej. de producción 1	PVA(A1)	1404	396	A	0,54	13,09	-	-	-	0,15	70	A	0,027	3	40
Ej. de producción 2	PVA(A2)	1404	396	B	0,39	9,46	-	-	-	0,15	70	A	0,027	3	40
Ej. comp. de producción 3	PVA(A3)	1404	396	B	0,39	9,46	-	-	-	0,15	70	A	0,03	3	40
Ej. de producción 4	PVA(A4)	1404	396	B	0,39	9,46	-	-	-	0,15	70	A	0,0245	3	40
Ej. de producción 5	PVA(A5)	1440	360	B	0,27	6,21	-	-	-	0,15	70	A	0,0265	3	40
Ej. de producción 6	PVA(A6)	1260	540	B	0,60	16,70	-	-	-	0,22	80	A	0,027	3	40
Ej. comp. de producción 7	PVA(A7)	1404	396	B	0,39	9,46	-	-	-	0,15	70	B	0,01	3	40
Ej. de producción 8	PVA(A8)	1404	396	B	0,39	9,46	-	-	-	0,15	70	A	0,027	3	45
Ej. de producción 9	PVA(A9)	1404	396	B	0,39	9,46	-	-	-	0,15	70	A	0,027	3	30
Ej. de producción 10	PVA(A10)	1530	270	B	0,75	19,46	-	-	-	0,15	70	A	0,027	3	40
Ej. de producción 11	PVA(A11)	1206	594	B	0,20	4,09	-	-	-	0,15	70	A	0,027	3	40
Ej. de producción 12	PVA(A12)	1404	396	B	0,39	9,46	-	-	-	0,15	70	C	0,0255	3	40

		(continuación)											Tratamiento térmico	Líquido acuoso
		Polimerización												
Estabilizador de dispersión para la polimerización en suspensión	Acetato de vinilo (partes)	Metanol (partes)	Agente de transferencia de cadena que tenía un grupo hidrocarburo alifático			Monómero insaturado a copolimerizar			Iniciador (% en peso/VAc)	Tasa de conversión de polimerización (%)	Condiciones de saponificación			
			Tipo	Carga inicial (partes)	Adición (partes)	Tipo	Carga inicial (partes)	Adición (partes)			Relación molar de catalizador con respecto a PVAc	Condiciones de saponificación		
Ej. de producción 13	1404	396	A	0,54	13,02	A	0,15	3,66	0,2	70	A	0,027	3	40
Ej. de producción 14	1404	396	B	0,39	9,41	B	0,06	1,45	0,2	70	A	0,027	3	40
Ej. de producción 15	1404	396	B	0,39	9,36	C	0,29	2,03	0,2	70	A	0,027	3	40
Ej. comp. de producción 16	1404	396	B	0,39	9,46	-	-	-	0,15	70	D	0,003	O	40
Ej. comp. de producción 17	1386	414	C	0,24	5,76	-	-	-	0,15	70	A	0,027	3	40
Ej. comp. de producción 18	1386	414	D	0,24	5,76	-	-	-	0,15	70	A	0,027	3	40
Ej. comp. de producción 19	1404	396	B	0,39	9,46	-	-	-	0,15	70	A	0,017	3	40
Ej. comp. de producción 20	1404	396	B	0,39	9,46	-	-	-	0,15	70	A	0,04	3	40
Ej. comp. de producción 21	1584	216	B	0,20	4,47	-	-	-	0,15	70	A	0,027	3	40
Ej. comp. de producción 22	900	900	B	0,80	22,59	-	-	-	0,4	80	A	0,028	3	40
Ej. comp. de producción 23	1404	396	B	0,39	9,46	-	-	-	0,15	70	D	0,003	3	40

(continuación)

	Polimerización											Tratamiento térmico	Líquido acuoso		
	Estabilizador de dispersión para la polimerización en suspensión	Acetato de vinilo (partes)	Metanol (partes)	Agente de transferencia de cadena que tenía un grupo hidrocarburo alifático			Monómero insaturado a copolimerizar			Iniciador (% en peso/VAc)	Tasa de conversión de polimerización (%)			Condiciones de saponificación	
				Tipo	Carga inicial (partes)	Adición (partes)	Tipo	Carga inicial (partes)	Adición (partes)					Relación molar de catalizador con respecto a PVAc	Concentración (%)
Ej. comp. de producción 24	PVA(A24)	1404	396	B	0,39	9,46	-	-	-	0,15	70	0,027	A	3	55
Ej. comp. de producción 25	PVA(A25)	1404	396	B	0,39	9,46	-	-	-	0,15	70	0,027	A	3	15
Ej. comp. de producción 26	PVA(A26)	900	900	B	0,21	4,18	-	-	-	0,45	85	0,028	A	3	40
Ej. comp. de producción 27	PVA(a)	450	1350	-	-	-	-	-	-	0,6	70	0,027	A	3	40

Tabla 2

	Estabilizador de dispersión para la polimerización en suspensión	Valores de las propiedades físicas del polímero de alcohol de polivinilo (A)				Líquido de PVA acuoso			
		Grado de polimerización	Grado de saponificación (% en moles)	Grado de modificación del comonomero copolimerizable (% en moles)	Carácter de bloques	Valor de Fórmula (1)	Concentración de líquido acuoso (% en peso)	Viscosidad (mPa·s)	Estabilidad del líquido acuoso
Ej. de producción 1	PVA(A1)	250	54	-	0,739	77	40	6000	A
Ej. de producción 2	PVA(A2)	250	55	-	0,729	78	40	4400	A
Ej. comp. de producción 3	PVA(A3)	250	62	-	0,717	78	40	3300	A
Ej. de producción 4	PVA(A4)	250	45	-	0,709	78	40	9600	A
Ej. de producción 5	PVA(A5)	390	53	-	0,704	74	40	9100	A
Ej. de producción 6	PVA(A6)	150	55	-	0,717	81	40	2100	A
Ej. comp. de producción 7	PVA(A7)	250	55	-	0,583	78	40	9200	A
Ej. de producción 8	PVA(A8)	250	55	-	0,729	78	45	7000	A
Ej. de producción 9	PVA(A9)	250	55	-	0,729	78	30	800	A
Ej. de producción 10	PVA(A10)	150	56	-	0,715	93	40	4800	A
Ej. de producción 11	PVA(A11)	390	55	-	0,684	58	40	3500	A
Ej. de producción 12	PVA(A12)	250	57	-	0,695	78	40	4500	A
Ej. de producción 13	PVA(A13)	250	55	0,2	0,701	74	40	4400	A

	Estabilizador de dispersión para la polimerización en suspensión	Valores de las propiedades físicas del polímero de alcohol de polivinilo (A)				Líquido de PVA acuoso			
		Grado de polimerización	Grado de saponificación (% en moles)	Grado de modificación del comonomero copolimerizable (% en moles)	Carácter de bloques	Valor de Fórmula (1)	Concentración de líquido acuoso (% en peso)	Viscosidad (mPa·s)	Estabilidad del líquido acuoso
Ej. de producción 14	PVA(A14)	250	56	0,1	0,710	77	40	5900	A
Ej. de producción 15	PVA(A15)	250	56	0,15	0,722	77	40	5100	A
Ej. comp. de producción 16	PVA(A16)	250	58	-	0,558	78	40	9700	A
Ej. comp. de producción 17	PVA(A17)	250	55	-	0,727	73	40	2600	A
Ej. comp. de producción 18	PVA(A18)	250	50	-	0,678	75	40	20200	A
Ej. comp. de producción 19	PVA(A19)	250	32	-	0,697	78	40	-	C
Ej. comp. de producción 20	PVA(A20)	250	72	-	0,707	78	40	26000	A
Ej. comp. de producción 21	PVA(A21)	520	55	-	0,704	70	40	30000	A
Ej. comp. de producción 22	PVA(A22)	80	58	-	0,701	82	40	500	A
Ej. comp. de producción 23	PVA(A23)	250	58	-	0,433	78	40	34000	A
Ej. comp. de producción 24	PVA(A24)	250	55	-	0,729	78	55	39000	A
Ej. comp. de producción 25	PVA(A25)	250	55	-	0,729	78	15	-	B

(continuación)

	Estabilizador de dispersión para la polimerización en suspensión	Valores de las propiedades físicas del polímero de alcohol de polivinilo (A)				Líquido de PVA acuoso			
		Grado de polimerización	Grado de saponificación (% en moles)	Grado de modificación del comonomero copolimerizable (% en moles)	Carácter de bloques	Valor de Fórmula (1)	Concentración de líquido acuoso (% en peso)	Viscosidad (mPa·s)	Estabilidad del líquido acuoso
Ej. comp. de producción 26	PVA(A26)	250	58	-	0,715	43	40	2000	A
Ej. comp. de producción 27	PVA(a)	250	55	-	0,687	-	40	1700	A

Tabla 3

Tipo	Agente de transferencia de cadena	Número de carbonos
A	n-dodecanotiol	12
B	n-octanotiol	8
C	n-butanotiol	4
D	n-octadecanotiol	18

Tabla 4

Tipo	Monómero insaturado
A	Itaconato de dimetilo
B	Ácido itacónico
C	Anhídrido maleico

5

Tabla 5

Condiciones	Catalizador usado	Concentración de PVAc (%)	Temperatura de sistema de saponificación (°C)	Contenido de agua de sistema de saponificación (%)	Tiempo de saponificación (h)
A	Ácido p-toluenosulfónico	30	60	1	3
B	Ácido p-toluenosulfónico	30	60	0,5	5
C	Ácido sulfúrico	30	60	1	3
D	Hidróxido de sodio	40	40	1	1

Ejemplo 1

En un autoclave de 5 litros, se cargó un PVA(B) que tenía un grado promedio de viscosidad de polimerización de 2400 y un grado de saponificación del 80 % en moles en forma de 100 partes de una solución acuosa desionizada para dar una concentración de 1000 ppm con respecto a los monómeros de cloruro de vinilo. El estabilizador de dispersión mencionado anteriormente para la polimerización en suspensión: PVA(A1) también se cargó para dar una concentración de 400 ppm con respecto a los monómeros de cloruro de vinilo. Cuando se cargaba, se añadía agua desionizada de tal manera que la cantidad total de agua desionizada fuera de 1230 partes. A continuación, se cargaron 1,07 partes de una solución de tolueno al 70 % de peroxidicarbonato de di(2-etilhexilo) en el autoclave. Se introdujo nitrógeno en el autoclave de tal manera que la presión en el autoclave se mantuviera a 0,2 MPa y, a continuación, se purgó el nitrógeno introducido. Esta operación de introducción y purga se repitió cinco veces para reemplazar completamente el aire en el autoclave con nitrógeno para retirar el oxígeno del mismo y, a continuación, se cargaron 940 partes de cloruro de vinilo en el autoclave y el contenido del autoclave se calentó hasta 65 °C con agitación para iniciar la polimerización de los monómeros de cloruro de vinilo. En el inicio de la polimerización, la presión en el autoclave fue de 1,03 MPa. Cuando la presión en el autoclave alcanzó 0,70 MPa, aproximadamente tres horas después del inicio de la polimerización, se detuvo la polimerización. Los monómeros de cloruro de vinilo sin reaccionar se retiraron y los productos de polimerización se recuperaron y se secaron a 65 °C durante 16 horas. Por tanto, se obtuvieron partículas de polímero de cloruro de vinilo.

25

(Evaluación de las partículas de polímero de cloruro de vinilo)

En cuanto a las partículas de polímero de cloruro de vinilo obtenidas en el Ejemplo 1, (1) el diámetro de partícula promedio, (2) la distribución de tamaño de partícula, (3) la capacidad de absorción de plastificante y (4) la capacidad de retirada de monómero se evaluaron mediante los siguientes métodos. La Tabla 6 muestra los resultados de la evaluación.

30

(1) Diámetro de partícula promedio

El diámetro de partícula promedio de las partículas de polímero de cloruro de vinilo se determinó con una distribución de tamaño de partícula medida mediante tamizado en seco usando un tamiz de malla de metal que tenía un tamaño de malla Tyler.

35

(2) Distribución de tamaño de partícula

40

El contenido de partículas retenidas en un tamiz de malla 42 de la norma JIS se indicó en % en masa.

- A: menos del 0,5 %
- B: 0,5 % o más y menos del 1 %
- C: 1 % o más

5 El contenido de partículas retenidas en un tamiz de malla 60 de la norma JIS se indicó en % en masa.

- A: menos del 5 %
- B: 5 % o más y menos del 10 %
- C: 10 % o más

10 Se indica que cuanto menor es el contenido de partículas retenidas en un tamiz de malla 42 o un tamiz de malla 60, menor es la cantidad de partículas gruesas formadas y más estrecha es la distribución de tamaño de partícula y, por tanto, mayor es la estabilidad de polimerización.

15 (3) Capacidad de absorción de plastificante

20 Se midió la masa (A g) de una jeringa de 5 ml llena de 0,02 g de algodón absorbente, se añadieron 0,5 g de partículas de polímero de cloruro de vinilo a la jeringa y se midió la masa (B g) de la jeringa resultante. A continuación, se añadió 1 g de ftalato de dioctilo (DOP) a la jeringa y la jeringa resultante se dejó reposar durante 15 minutos. A continuación, la jeringa se centrifugó a 3000 rpm durante 40 minutos y se midió la masa (C g) de la jeringa resultante. La capacidad de absorción de plastificante (%) se determinó a partir de la siguiente Fórmula de cálculo:

25
$$\text{Capacidad de absorción de plastificante (\%)} = 100 \times \left[\frac{(C-A)}{(B-A)} - 1 \right]$$

(4) Capacidad de retirada de monómero (contenido de monómero residual)

30 Se recuperó un producto de polimerización obtenido en la polimerización en suspensión de cloruro de vinilo y, a continuación, se secó a 75 °C durante 1 hora y durante 3 horas, respectivamente. Las cantidades de monómeros residuales después del secado de 1 hora y el secado de 3 horas se midieron mediante cromatografía de gases con espacio de cabeza para determinar el contenido de monómero residual a partir de la siguiente Fórmula: (cantidad de monómeros residuales después de 3 horas de secado / cantidad de monómeros residuales después de 1 hora de secado) × 100. Un contenido de monómero residual más bajo significa que la relación de la cantidad de monómeros residuales retirados mediante secado durante 2 horas entre el secado de 1 hora y el secado de 3 horas respecto a la cantidad total de monómeros residuales en las partículas de polímero de cloruro de vinilo es superior. Por lo tanto, el valor del contenido de monómero residual es una medida de la facilidad de retirada de los monómeros residuales, es decir, la capacidad de retirada de monómero.

40 Ejemplos 2, 4 a 6, 8 a 15 y Ejemplos comparativos 13 a 15

La polimerización en suspensión del cloruro de vinilo se realizó de la misma manera que en el Ejemplo 1, con la excepción de que se usaron PVA(A2) a PVA(A16), a fin de obtener partículas de polímero de cloruro de vinilo. La Tabla 6 muestra los resultados de la evaluación de las partículas de polímero de cloruro de vinilo.

45 Ejemplo 17

50 La polimerización en suspensión del cloruro de vinilo se realizó de la misma manera que en el Ejemplo 1, con la excepción de que se cargaron un total de 1640 partes de agua desionizada, a fin de obtener partículas de polímero de cloruro de vinilo. La Tabla 7 muestra los resultados de la evaluación de las partículas de polímero así obtenidas.

Ejemplo comparativo 1

55 La polimerización en suspensión del cloruro de vinilo se realizó de la misma manera que en el Ejemplo 1, con la excepción de que no se usó PVA(A1). La Tabla 6 muestra los resultados de la evaluación de las partículas de polímero de cloruro de vinilo. En este caso, la capacidad de absorción de plastificante y la capacidad de retirada de monómero de las partículas de polímero de cloruro de vinilo así obtenidas no fueron suficientemente altas.

60 Ejemplo comparativo 2

65 La polimerización en suspensión del cloruro de vinilo se realizó de la misma manera que en el Ejemplo 1, con la excepción de que se usó PVA(A17) sintetizado usando n-butanotiol como agente de transferencia de cadena en lugar de PVA(A1). La Tabla 6 muestra los resultados de la evaluación de las partículas de polímero de cloruro de vinilo. En este caso, la capacidad de retirada de monómero de las partículas de polímero de cloruro de vinilo así obtenidas no fue suficientemente alta.

Ejemplo comparativo 3

La polimerización en suspensión del cloruro de vinilo se realizó de la misma manera que en el Ejemplo 1, con la excepción de que se usó PVA(A18) sintetizado usando n-octadecanol como agente de transferencia de cadena en lugar de PVA(A1). La Tabla 6 muestra los resultados de la evaluación de las partículas de polímero de cloruro de vinilo. En este caso, la viscosidad de un líquido acuoso de las partículas de polímero de cloruro de vinilo así obtenidas fue muy alta y su capacidad de manipulación fue deficiente. Además, la capacidad de retirada de monómero de las partículas de polímero de cloruro de vinilo así obtenidas no fue suficientemente alta.

Ejemplo comparativo 4

Se usó PVA(A19) que tenía un grado de saponificación del 32 % en moles en lugar de PVA(A1). Sin embargo, no se pudo formar una solución acuosa de las partículas resultantes probablemente debido al grado demasiado bajo de saponificación de PVA(19) y, por tanto, no se pudo realizar la evaluación.

Ejemplo comparativo 5

La polimerización en suspensión del cloruro de vinilo se realizó de la misma manera que en el Ejemplo 1, con la excepción de que se usó PVA(A20) que tenía un grado de saponificación del 72 % en moles en lugar de PVA(A1). La Tabla 6 muestra los resultados de la evaluación de las partículas de polímero de cloruro de vinilo. En este caso, la viscosidad de un líquido acuoso de las partículas de polímero de cloruro de vinilo así obtenidas fue muy alta y su capacidad de manipulación fue deficiente. Además, la capacidad de absorción de plastificante y la capacidad de retirada de monómero de las partículas de polímero de cloruro de vinilo así obtenidas no fueron suficientemente altas y muchas de las partículas de polímero de cloruro de vinilo quedaron retenidas en un tamiz de malla 42 y, por tanto, la polimerización fue inestable.

Ejemplo comparativo 6

La polimerización en suspensión del cloruro de vinilo se realizó de la misma manera que en el Ejemplo 1, con la excepción de que se usó PVA(A21) que tenía un grado promedio de viscosidad de polimerización de 520 en lugar de PVA(A1). La Tabla 6 muestra los resultados de la evaluación de las partículas de polímero de cloruro de vinilo. En este caso, la viscosidad de un líquido acuoso de las partículas de polímero de cloruro de vinilo así obtenidas fue muy alta y su capacidad de manipulación fue deficiente. Además, la capacidad de absorción de plastificante y la capacidad de retirada de monómero de las partículas de polímero de cloruro de vinilo así obtenidas no fueron suficientemente altas.

Ejemplo comparativo 7

La polimerización en suspensión del cloruro de vinilo se realizó de la misma manera que en el Ejemplo 1, con la excepción de que se usó PVA(A22) que tenía un grado promedio de viscosidad de polimerización de 80 en lugar de PVA(A1). La Tabla 6 muestra los resultados de la evaluación de las partículas de polímero de cloruro de vinilo. En este caso, la capacidad de absorción de plastificante y la capacidad de retirada de monómero de las partículas de polímero de cloruro de vinilo así obtenidas fueron buenas. Sin embargo, las partículas de polímero de cloruro de vinilo fueron muy gruesas y una gran proporción de las partículas de polímero de cloruro de vinilo quedó retenida en un tamiz de malla 42 y un tamiz de malla 60, lo que dio como resultado una estabilidad de polimerización deficiente.

Ejemplo comparativo 8

La polimerización en suspensión del cloruro de vinilo se realizó de la misma manera que en el Ejemplo 1, con la excepción de que se usó PVA(A23) que tenía un carácter de bloques de grupos ácido acético residual de 0,433 en lugar de PVA(A1). La Tabla 6 muestra los resultados de la evaluación de las partículas de polímero de cloruro de vinilo. En este caso, la capacidad de retirada de monómero de las partículas de polímero de cloruro de vinilo así obtenidas fue buena. Sin embargo, la viscosidad de un líquido acuoso de las partículas de polímero de cloruro de vinilo fue muy alta y su capacidad de manipulación fue deficiente.

Ejemplo comparativo 9

La polimerización en suspensión del cloruro de vinilo se realizó de la misma manera que en el Ejemplo 1, con la excepción de que se usó PVA(A24) en forma de un líquido acuoso a una concentración del 55 % en lugar de PVA(A1). La Tabla 6 muestra los resultados de la evaluación de las partículas de polímero de cloruro de vinilo. En este caso, la viscosidad de un líquido acuoso de las partículas de polímero de cloruro de vinilo fue muy alta y su capacidad de manipulación fue deficiente.

Ejemplo comparativo 10

Se usó PVA(A25) en forma de un líquido acuoso a una concentración del 15 % en lugar de PVA(A1). Sin embargo,

la estabilidad del líquido acuoso fue muy deficiente y se produjo precipitación. Por tanto, no se pudo realizar la evaluación.

Ejemplo comparativo 11

La polimerización en suspensión del cloruro de vinilo se realizó de la misma manera que en el Ejemplo 1, con la excepción de que se usó PVA(A26) que tenía un valor de Fórmula (1) de 43 en lugar de PVA(A1). La Tabla 6 muestra los resultados de la evaluación de las partículas de polímero de cloruro de vinilo. En este caso, la capacidad de retirada de monómero de las partículas de polímero de cloruro de vinilo así obtenidas no fue suficientemente alta.

Ejemplo comparativo 12

La polimerización en suspensión del cloruro de vinilo se realizó de la misma manera que en el Ejemplo 1, con la excepción de que se usó PVA(a) que no tenía ningún grupo hidrocarburo alifático terminal en lugar de PVA(A1). La Tabla 6 muestra los resultados de la evaluación de las partículas de polímero de cloruro de vinilo. En este caso, la capacidad de retirada de monómero de las partículas de polímero de cloruro de vinilo así obtenidas no fue suficientemente alta. Tal como se muestra en la Tabla 1, el contenido de acetato de vinilo usado para sintetizar PVA(a) en un disolvente fue muy bajo y el rendimiento de cada polimerización fue bajo, lo que dio como resultado una productividad baja.

Ejemplo comparativo 13

La polimerización en suspensión de cloruro de vinilo se realizó de la misma manera que en el Ejemplo comparativo 7, con la excepción de que se cargaron un total de 1640 partes de agua desionizada, a fin de obtener partículas de polímero de cloruro de vinilo. La Tabla 7 muestra los resultados de la evaluación de las partículas de polímero así obtenidas. En este caso, las partículas de polímero de cloruro de vinilo fueron muy gruesas y una gran proporción de las partículas de polímero de cloruro de vinilo quedó retenida en un tamiz de malla 42, lo que dio como resultado una estabilidad de polimerización deficiente. Los Ejemplos 1 y 17 se compararon con los Ejemplos comparativos 7 y 13 en la Tabla 7. Esta comparación muestra que el uso del estabilizador de dispersión para la polimerización en suspensión de la presente invención previene sustancialmente la formación de partículas de polímero de cloruro de vinilo gruesas y permite que la polimerización se desarrolle de manera estable incluso en las condiciones de polimerización donde la relación del cloruro de vinilo respecto al agua es alta y es más probable que se formen partículas gruesas.

Tabla 6

	PVA	Resultados de la evaluación de partículas de polímero de cloruro de vinilo				
		Diámetro de partícula promedio (mm)	Distribución de tamaño de partícula		Capacidad de absorción de plastificante (%)	Contenido de monómero residual (%)
			En malla 42	En malla 60		
Ej. 1	PVA(A 1)	143,2	A	A	17,4	7,5
Ej. 2	PVA(A 2)	146,8	A	A	17,7	7,1
Ej. 3	PVA(A 3)	150,1	A	A	17,1	8,3
Ej. 4	PVA(A 4)	149,8	A	A	17,5	8,1
Ej. 5	PVA(A 5)	142,4	A	A	17,4	7,6
Ej. 6	PVA(A 6)	157,7	A	A	18,1	6,4
Ej. 7	PVA(A 7)	154,6	A	A	18,0	6,6
Ej. 8	PVA(A 8)	146,1	A	A	17,7	7,2
Ej. 9	PVA(A 9)	147,5	A	A	17,5	7,3
Ej. 10	PVA(A 10)	151,7	A	A	18,4	6,0
Ej. 11	PVA(A 11)	148,3	A	A	17,0	9,2
Ej. 12	PVA(A 12)	146,8	A	A	17,9	6,7

(continuación)

	PVA	Resultados de la evaluación de partículas de polímero de cloruro de vinilo				
		Diámetro de partícula promedio (mm)	Distribución de tamaño de partícula		Capacidad de absorción de plastificante (%)	Contenido de monómero residual (%)
			En malla 42	En malla 60		
Ej. 13	PVA(A 13)	149,0	A	A	17,6	7,6
Ej. 14	PVA(A 14)	152,4	A	A	17,5	7,6
Ej. 15	PVA(A 15)	147,9	A	A	17,7	7,6
Ej. 16	PVA(A 16)	142,4	A	A	18,2	6,2
Ej. comp. 1	-	134,2	B	A	6,0	35,2
Ej. comp. 2	PVA(A 17)	152,5	A	A	16,9	16,8
Ej. comp. 3	PVA(A 18)	142,0	A	A	17,3	16,5
Ej. comp. 4	PVA(A 19)	-	-	-	-	-
Ej. comp. 5	PVA(A 20)	155,6	C	A	12,4	24,3
Ej. comp. 6	PVA(A 21)	132,6	B	A	14,1	20,3
Ej. comp. 7	PVA(A 22)	234,2	C	C	19,4	6,2
Ej. comp. 8	PVA(A 23)	130,2	A	A	17,8	4,2
Ej. comp. 9	PVA(A 24)	147,5	A	A	17,4	7,4
Ej. comp. 10	PVA(A 25)	-	-	-	-	-
Ej. comp. 11	PVA(A 26)	143,5	A	A	17,1	15,0
Ej. comp. 12	PVA(a)	144,5	A	A	16,8	18,6

Tabla 7

	PVA	Monómero de cloruro de vinilo/agua	Resultados de la evaluación de partículas de polímero de cloruro de vinilo				
			Diámetro de partícula promedio (mm)	Distribución de tamaño de partícula		Capacidad de absorción de plastificante (%)	Contenido de monómero residual (%)
				En malla 42	En malla 60		
Ej. 1	PVA(A 1)	940/1230	143,2	A	A	17,4	7,5
Ej. 17	PVA(A 1)	940/1640	130,3	A	A	17,5	7,2
Ej. comp. 7	PVA(A 22)	940/1230	234,2	C	C	19,4	6,2
Ej. comp. 13	PVA(A 22)	940/1640	192,6	C	B	19,0	6,2

- 5 El estabilizador de dispersión para la polimerización en suspensión de la presente invención es un estabilizador de dispersión para la polimerización en suspensión en forma de un líquido acuoso, que contiene un PVA(A) que tiene un grado de saponificación del 44 % en moles o más y menor del 60 % en moles, un grado promedio de viscosidad de polimerización de 100 o más y 480 o menos, un grupo hidrocarburo alifático terminal que tiene de 6 a 12 átomos de carbono y un carácter de bloques de grupos éster residual de 0,6 o más, a una concentración del 20 % en masa o más y el 50 % en masa o menos. En este estabilizador de dispersión, el grado promedio de viscosidad de polimerización (P) del PVA(A) y el grado de modificación (S) del grupo hidrocarburo alifático satisfacen una relación específica. Tal como se muestra en los Ejemplos anteriores, cuando este estabilizador de dispersión para la polimerización en suspensión de la presente invención se usa para la polimerización en suspensión de un

5 compuesto de vinilo, se forman menos partículas gruesas debido a la alta estabilidad de polimerización y las partículas resultantes tienen un tamaño de partícula uniforme. Además, se pueden obtener partículas de polímero que tengan una alta capacidad de absorción de plastificante. En particular, este estabilizador de dispersión es muy eficaz en términos de retirada de monómero y, por tanto, se pueden obtener partículas de polímero que tengan una alta eficacia de retirada de monómero residual. Además, este estabilizador de dispersión para la polimerización en suspensión es un líquido acuoso de baja viscosidad y alta concentración que no contiene ningún disolvente orgánico añadido intencionadamente, tal como metanol, y, por tanto, tiene una capacidad de manipulación muy alta y es menos nocivo para el medio ambiente. Su productividad también es alta cuando se produce. Por lo tanto, el estabilizador de dispersión para la polimerización en suspensión de la presente invención es muy útil en las aplicaciones industriales.

10 Aplicabilidad industrial

15 La presente invención es útil en la producción de diversas resinas de vinilo (en particular, resinas de cloruro de vinilo) mediante la polimerización en suspensión.

REIVINDICACIONES

1. Un estabilizador de dispersión para la polimerización en suspensión en forma de un líquido acuoso, que comprende:

5 un polímero de alcohol de vinilo (A) que tiene un grado de saponificación del 44 % en moles o más y menor del 60 % en moles, un grado promedio de viscosidad de polimerización de 100 o más y 480 o menos, un grupo hidrocarburo alifático terminal que tiene de 6 a 12 átomos de carbono y un carácter de bloques de grupos éster residual de 0,6 o más; y
 10 agua, en donde el polímero de alcohol de vinilo (A) está presente a una concentración del 20 % en masa o más y el 50 % en masa o menos, y la relación entre el grado promedio de viscosidad de polimerización (P) del polímero de alcohol de vinilo (A) y el grado de modificación (S) del grupo hidrocarburo alifático satisface la siguiente Fórmula (1):

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

20 en donde el grado de modificación (S) (% en moles) del grupo hidrocarburo alifático se refiere al porcentaje molar de los grupos hidrocarburo alifático en la totalidad de las unidades de repetición de PVA(A), en donde el grado de saponificación se determina mediante el método de acuerdo con la JIS K 6726 (1994), en donde el grado promedio de viscosidad de polimerización (P) se calcula usando la ecuación de Nakajima, en donde el grado de modificación (S) (% en moles) del grupo hidrocarburo alifático se determina mediante espectroscopía de RMN en ¹H, en donde el carácter de bloques se determina mediante espectroscopía de RMN en ¹³C.

25 2. El estabilizador de dispersión para la polimerización en suspensión de acuerdo con la reivindicación 1, en donde el grado promedio de viscosidad de polimerización del polímero de alcohol de vinilo (A) es de 150 o más.

30 3. El estabilizador de dispersión para la polimerización en suspensión de acuerdo con la reivindicación 1 o 2, que comprende, además, un polímero de alcohol de vinilo (B) que tiene un grado de saponificación de más del 65 % en moles y un grado promedio de viscosidad de polimerización de más de 480, en donde el grado de saponificación se determina mediante el método de acuerdo con la JIS K 6726 (1994), en donde el grado promedio de viscosidad de polimerización se calcula usando la ecuación de Nakajima.

35 4. El estabilizador de dispersión para la polimerización en suspensión de acuerdo con la reivindicación 3, en donde la relación de masa entre el polímero de alcohol de vinilo (A) y el polímero de alcohol de vinilo (B) ([polímero de alcohol de vinilo (A)] / [polímero de alcohol de vinilo (B)]) es de 10/90 a 55/45 en términos de relación de contenido sólido.

40 5. Un método para la producción de una resina de vinilo, que comprende realizar la polimerización en suspensión de un compuesto de vinilo en presencia del estabilizador de dispersión para la polimerización en suspensión de acuerdo con la reivindicación 1.

45 6. El método de acuerdo con la reivindicación 5, en donde la polimerización en suspensión se realiza en presencia de agua y la relación de masa entre el compuesto de vinilo y el agua ([compuesto de vinilo]/[agua]) es de más de 3/4.