

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 798 498**

51 Int. Cl.:

C08F 2/20 (2006.01)

B01F 17/52 (2006.01)

C08F 8/28 (2006.01)

C08F 16/06 (2006.01)

C08F 214/08 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **26.05.2015 PCT/JP2015/064983**

87 Fecha y número de publicación internacional: **03.12.2015 WO15182567**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **26.05.2015 E 15799690 (1)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **08.04.2020 EP 3150639**

54 Título: **Estabilizador de dispersión para polimerización en suspensión, método de producción para polímero a base de vinilo y resina de cloruro de vinilo**

30 Prioridad:

28.05.2014 JP 2014110041

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

11.12.2020

73 Titular/es:

**JAPAN VAM & POVAL CO., LTD. (100.0%)
11-1, Chikko Shinmachi 3-cho Nishi-ku Sakai-shi
Osaka 592-8331, JP**

72 Inventor/es:

**KOZUKA, YOSHIAKI y
OMORI, TAKEHIRO**

74 Agente/Representante:

ELZABURU, S.L.P

ES 2 798 498 T3

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

DESCRIPCIÓN

Estabilizador de dispersión para polimerización en suspensión, método de producción para polímero a base de vinilo y resina de cloruro de vinilo

Campo técnico

5 La presente invención se refiere a un estabilizador de dispersión para su uso en polimerización en suspensión de un monómero a base de vinilo, en particular, un estabilizador de dispersión para su uso en polimerización en suspensión de un monómero a base de cloruro de vinilo. En más detalle, la presente invención se refiere a un estabilizador de dispersión que permite polimerización estable y proporciona una resina a base de cloruro de vinilo que tiene excelentes propiedades físicas, y una resina de cloruro de vinilo producida mediante el uso del estabilizador de dispersión.

10 Antecedentes de la técnica

15 Como método para la producción industrial de una resina a base de cloruro de vinilo, generalmente se emplea la polimerización en suspensión por lotes, en la que un monómero a base de vinilo, tal como el cloruro de vinilo, se dispersa en un solvente acuoso en presencia de un estabilizador de dispersión y se somete a polimerización con el uso de un iniciador de polimerización soluble en aceite. En un proceso de polimerización, la calidad de dicha resina a base de cloruro de vinilo está controlada por diversos factores, por ejemplo, la tasa de polimerización, la relación del solvente acuoso con respecto al monómero, la temperatura de polimerización, el tipo y la cantidad del iniciador de polimerización, el tipo del tanque de polimerización, la velocidad de agitación, la clase y la cantidad del estabilizador de dispersión. Entre ellos, el estabilizador de dispersión tiene una influencia significativa.

20 El papel del estabilizador de dispersión en la polimerización en suspensión para una resina a base de cloruro de vinilo es dispersar un monómero en un solvente acuoso, proporcionar gotas estables, uniformar los tamaños de las gotas al repetir la dispersión y la adhesión, y controlar la cohesión de las partículas polimerizadas. En consecuencia, el estabilizador de dispersión debe tener, por ejemplo, las siguientes propiedades:

- (1) proporcionar partículas de resina de cloruro de vinilo que tengan una distribución pronunciada del tamaño de partícula,
- 25 (2) proporcionar partículas porosas de la resina a base de cloruro de vinilo con una propiedad de absorción de plastificantes excelente y una procesabilidad de moldeado excelente,
- (3) proporcionar partículas de resina a base de cloruro de vinilo con porosidad dentro de un determinado intervalo para facilitar la eliminación de monómeros residuales,
- 30 (4) proporcionar partículas de resina a base de cloruro de vinilo con una gravedad específica aparente más alta para mejorar la procesabilidad de la resina a base de cloruro de vinilo, y similares.

Es decir, el rendimiento requerido del estabilizador de dispersión es, en resumen, demostrar una excelente capacidad de dispersión incluso cuando se utiliza en una pequeña cantidad, y controlar adecuadamente el diámetro de partícula, la forma de la partícula, etc., de una resina a base de cloruro de vinilo.

35 En general, como estabilizador de dispersión, las resinas a base de alcohol polivinílico (en adelante, el alcohol polivinílico puede abreviarse como PVA), los derivados de celulosa y similares se utilizan solos o en combinación de estos, según corresponda. En particular, los polímeros a base de PVA son los más utilizados. Sin embargo, esos materiales no cumplen suficientemente los requisitos de rendimiento mencionados anteriormente, y se han realizado continuamente diversos exámenes.

40 Por ejemplo, la bibliografía no relacionada con patentes 1 describe un método donde un estabilizador de dispersión para la polimerización en suspensión de cloruro de vinilo es un PVA que tiene un grado de polimerización promedio de viscosidad de 2000 y un grado de saponificación de 88 o 80 % molar y que se considera que tiene una alta capacidad de emulsionar, o un PVA que tiene un grado de polimerización promedio de viscosidad de 600 a 700 y un grado de saponificación de alrededor de 70 % molar y se precipita a la temperatura de polimerización para la resina a base de cloruro de vinilo.

45 Por otra parte, la bibliografía de patentes 1 describe un método en el que el acetato de polivinilo obtenido mediante polimerización en presencia de aldehídos se somete a saponificación para proporcionar un PVA, se añade acetato de sodio al PVA, la mezcla se somete a tratamiento térmico para proporcionar un PVA con un grado de polimerización de 1500 o menos, un grado de saponificación de 90% molar o menos, y un grupo carbonilo y dos o tres grupos de vinileno que se unen entre sí en una molécula, y el PVA se utiliza como un estabilizador de dispersión para la polimerización en suspensión de cloruro de vinilo.

50 Además, la bibliografía de patentes 2 describe, como estabilizador de dispersión para la polimerización en suspensión del cloruro de vinilo, un PVA específico del cual una solución acuosa al 0.1% en peso presenta una absorbancia de un valor determinado o superior a una longitud de onda de 280 nm y 320 nm, la absorbancia es un índice que presenta la cantidad de vinileno contenido en la molécula, y de la cual la relación de la absorbancia a 320 nm con respecto a la

absorbancia a 280 nm es un valor determinado o mayor.

Sin embargo, los PVA descritos en la bibliografía (bibliografía de patentes 1 y bibliografía de patentes 2) son PVA previamente sometidos a tratamiento térmico, y cuando los PVA tratados con calor se utilizan en la polimerización en suspensión del cloruro de vinilo, el efecto no siempre es satisfactorio en vista de la estabilidad de la polimerización.

- 5 Para mejorar la estabilidad de la polimerización, se requiere el uso de PVA previamente sometido a un tratamiento térmico fuerte, pero un tratamiento térmico fuerte induce el amarillamiento en PVA y, por lo tanto, la resina de cloruro de vinilo resultante (resina de PVC) no tiene buena tonalidad. Además, el PVA tiene un alto carácter de bloque, lo que conduce a la reducción en el rendimiento de dispersión y, por lo tanto, es difícil de obtener una resina de cloruro de vinilo porosa.
- 10 Además, se ha examinado el uso de varios tipos de PVA modificado, tal como un PVA modificado con etileno (bibliografía de patentes 3), un PVA con 1,2-diol en una cadena lateral (bibliografía de patentes 4), un PVA con un grupo de hidroxialquilo con 1 a 20 átomos de carbono (bibliografía de patentes 5) como un estabilizador de dispersión. Sin embargo, también en los casos en que estos estabilizadores de dispersión se utilizan en la polimerización en suspensión del cloruro de vinilo, el efecto no es satisfactorio en vista de la estabilidad de polimerización.
- 15 Además, se ha examinado un PVA esterificado con un ácido carboxílico que tiene un enlace doble insaturado (bibliografía de patentes 6). Sin embargo, también en los casos en que el PVA se utiliza como estabilizador de dispersión para la polimerización en suspensión del cloruro de vinilo, el efecto no es satisfactorio en vista de la estabilidad de polimerización, debido a la fuerte hidrofiliidad de los ácidos carboxílicos y ésteres de ácido carboxílico.

Lista de citas

20 Bibliografía de patentes

Bibliografía de patentes 1: JP S58-2962 B

Bibliografía de patentes 2: JP 2004-189889 A

Bibliografía de patentes 3: JP H8-259609 A

Bibliografía de patentes 4: JP 2006-241448 A

25 Bibliografía de patentes 5: JP H9-77807 A

Bibliografía de patentes 6: WO 2007/119735

Bibliografía no relacionada con patentes

Bibliografía no relacionada con patentes 1: "Poval", Kobunshi Kankokai, publicado en 1981

Compendio de la invención

30 Problema técnico

Considerando los problemas anteriores, por lo tanto, un objeto de la presente invención es proporcionar un estabilizador de dispersión que presente una estabilidad de polimerización excelente cuando se utiliza en polimerización para una resina de cloruro de vinilo, y proporcionar una resina a base de cloruro de vinilo con pocas partículas gruesas, pocas imperfecciones después de moldeado de la resina, una excelente absorción de plastificante y un excelente tono. Otro objeto de la presente invención es proporcionar una resina a base de cloruro de vinilo de alta calidad producida mediante el uso del estabilizador de dispersión.

- 35 y un excelente tono. Otro objeto de la presente invención es proporcionar una resina a base de cloruro de vinilo de alta calidad producida mediante el uso del estabilizador de dispersión.

Solución al problema

Con el fin de resolver los problemas anteriores, los inventores de la presente realizaron investigaciones serias y, por consiguiente, hallaron que los problemas anteriores pueden resolverse con un estabilizador de dispersión que contiene un polímero a base de alcohol polivinílico (B) que tiene un enlace doble en una cadena lateral y que se puede obtener mediante la acetalización de un polímero a base de alcohol polivinílico (A) con un monoaldehído que tiene un enlace doble olefínico insaturado. Los inventores de la presente realizaron un examen más profundo y completaron la presente invención.

- 40 Con el fin de resolver los problemas anteriores, los inventores de la presente realizaron investigaciones serias y, por consiguiente, hallaron que los problemas anteriores pueden resolverse con un estabilizador de dispersión que contiene un polímero a base de alcohol polivinílico (B) que tiene un enlace doble en una cadena lateral y que se puede obtener mediante la acetalización de un polímero a base de alcohol polivinílico (A) con un monoaldehído que tiene un enlace doble olefínico insaturado. Los inventores de la presente realizaron un examen más profundo y completaron la presente invención.

Es decir, la presente invención se relaciona con el siguiente estabilizador de dispersión, etc.

- 45 [1] Un estabilizador de dispersión para la polimerización en suspensión, que contiene un polímero a base de alcohol polivinílico (B) que tiene un enlace doble en una cadena lateral y que se puede obtener mediante la acetalización de un polímero a base de alcohol polivinílico (A) con un monoaldehído que tiene un enlace doble olefínico insaturado.

[2] El estabilizador de dispersión para la polimerización en suspensión según [1] anterior, en donde la tasa de

modificación del polímero a base de alcohol polivinílico (B) que tiene un enlace doble en una cadena lateral y que se modifica mediante el monoaldehído que tiene un enlace doble insaturado es de 0.01 a 20% molar por unidad de monómero del polímero a base de alcohol polivinílico (A).

5 [3] El estabilizador de dispersión para la polimerización en suspensión según [1] o [2] anteriores, en donde el polímero a base de alcohol polivinílico (B) tiene un grado de saponificación de 60 a 99.9% molar y un grado de polimerización promedio de 300 a 5000.

[4] El estabilizador de dispersión para la polimerización en suspensión según cualquiera de [1] a [3] anteriores, en donde el polímero a base de alcohol polivinílico (B) tiene un carácter de bloque de 0.5 o menos.

10 [5] Un método para producir un polímero de vinilo, el método comprende la polimerización en suspensión de un monómero a base de vinilo mediante el uso del estabilizador de dispersión para la polimerización en suspensión según cualquiera de [1] a [4] anteriores.

[6] Una resina de cloruro de vinilo producida mediante polimerización en suspensión de un monómero a base de vinilo mediante el uso del estabilizador de dispersión para la polimerización en suspensión según cualquiera de [1] a [4] anteriores.

15 Efectos ventajosos de la invención

Mediante el uso del estabilizador de dispersión para la polimerización en suspensión de la presente invención, la polimerización puede realizarse de manera estable y, por lo tanto, se puede presentar un excelente efecto de reducir el bloqueo de una resina y la adhesión de sarro a la pared interior de un tanque de polimerización, que son causados por la polimerización inestable.

20 Además, el estabilizador de dispersión para la polimerización en suspensión de la presente invención es extremadamente excelente en una capacidad de dispersión estable de un monómero a base de cloruro de vinilo en un medio acuoso y, por lo tanto, el uso del estabilizador de dispersión, incluso en una pequeña cantidad, permite una polimerización en suspensión buena y estable. En consecuencia, la resina a base de cloruro de vinilo resultante tiene pocas partículas gruesas, una distribución pronunciada del tamaño de partícula, un excelente tono, una alta gravedad específica aparente. Además, la resina tiene una excelente absorción de plastificante porque tiene porosidad y pocas imperfecciones después del moldeado de resina debido a la porosidad uniforme.

25 Además, mediante el uso del estabilizador de dispersión para la polimerización en suspensión de la presente invención, se reduce significativamente el amarillamiento de los polímeros a base de alcohol polivinílico contenidos en el estabilizador de dispersión y, por lo tanto, el estabilizador de dispersión es extremadamente útil para la producción de una resina a base de cloruro de vinilo de alta calidad en la que se mejora significativamente el deterioro del tono y la transparencia derivada del tono del estabilizador de dispersión.

30 Descripción de realizaciones

La presente invención se describirá en detalle a continuación.

35 El estabilizador de dispersión para la polimerización en suspensión, de la presente invención comprende un polímero a base de alcohol polivinílico (B) que tiene un enlace doble en una cadena lateral y que se puede obtener mediante la acetalización de un polímero a base de alcohol polivinílico (A) con un monoaldehído que tiene un enlace doble olefínico insaturado.

40 El monoaldehído que tiene un enlace doble olefínico insaturado utilizado en la presente invención no está particularmente limitado y ejemplos de este incluyen monoaldehídos insaturados, tales como acroleína, crotonaldehído, metacroleína, 3-butenal, 2,4-pentadienal, 3-metil-2-butenal, 2-metil-2-butenal, 2-pentenal, 3-pentenal, 4-pentenal, 2,4-hexadienal, 2-hexenal, 3-hexenal, 4-hexenal, 5-hexenal, 2-etilcrotonaldehído, 2-metil-2-pentenal, 3-(dimetilamino)acroleína, 2,6-nonadienal, cinamalaldehído, aldehído miristoleico, aldehído palmitoleico, aldehído oleico, aldehído eláidico, aldehído vaccénico, aldehído gadoleico, aldehído erúxico, aldehído nervónico, aldehído linoleico, aldehído linolénico, aldehído eleostearico, aldehído estearidónico, aldehído araquidónico, aldehído eicosapentaenoico, citral, citronelal, α -metilcinamalaldehído y similares. Además, si el monoaldehído tiene un isómero cis y un isómero trans, ambos isómeros pueden ser utilizados. Tales monoaldehídos que tienen un enlace doble olefínico insaturado pueden usarse solos o en combinación de dos o más tipos.

Los dialdehídos y los aldehídos polivalentes no son preferibles porque pueden insolubilizar desfavorablemente el polímero a base de alcohol polivinílico (B) obtenido después de la acetalización.

50 En la acetalización, también es posible el uso combinado de monoaldehídos que no tengan ningún enlace doble insaturado olefínico, tales como aldehídos alifáticos que incluyen formaldehído, acetaldehído, propionaldehído, butiraldehído, valeraldehído, hexanal y similares, y aldehídos aromáticos que incluyen benzaldehído, tolualdehído.

Polímero a base de alcohol polivinílico (A)

Un polímero a base de alcohol polivinílico (A) (en adelante, polímero a base de alcohol polivinílico puede abreviarse como polímero a base de PVA) utilizado para el estabilizador de dispersión de la presente invención no está particularmente limitado y puede usarse, por ejemplo, un polímero a base de PVA (A) obtenido mediante saponificación de un polímero a base de éster de vinilo.

El polímero a base de éster de vinilo se puede obtener mediante la polimerización de un monómero a base de éster de vinilo. El método de polimerización no está particularmente limitado y puede ser un método conocido convencionalmente, por ejemplo, polimerización a granel, polimerización de solución, polimerización en suspensión, polimerización en emulsión o similares. En vista del control del grado de polimerización y de la saponificación después de la polimerización, se prefiere la polimerización en solución con metanol como solvente y la polimerización en suspensión con agua o agua/metanol como medio de dispersión, pero el método de polimerización no se limita a estos.

El monómero a base de éster de vinilo que puede usarse en la polimerización no está particularmente limitado y los ejemplos de este incluyen acetato de vinilo, formiato de vinilo, propionato de vinilo, caprilato de vinilo, versatato de vinilo y similares. Desde el punto de vista industrial, el acetato de vinilo es preferido entre estos.

En la polimerización de un monómero a base de éster de vinilo, el monómero a base de éster de vinilo puede copolimerizarse con otro tipo de monómero, siempre que se produzca el efecto de la presente invención. Dicho otro tipo de monómero no está particularmente limitado y los ejemplos de este incluyen α -olefinas, tales como etileno, propileno, n-buteno e isobuteno; ácido acrílico y sales de este; ésteres acrílicos, tal como acrilato de metilo, acrilato de etilo, acrilato de n-propilo, acrilato de i-propilo, acrilato de n-butilo, acrilato de t-butilo, acrilato de 2-etilhexilo, acrilato de dodecilo y acrilato de octadecilo; ácido metacrílico y sales de este; ésteres metacrílicos, tal como metacrilato de metilo, metacrilato de etilo, metacrilato de n-propilo, metacrilato de i-propilo, metacrilato de n-butilo, metacrilato de t-butilo, metacrilato de 2-etilhexilo, metacrilato de dodecilo y metacrilato de octadecilo; derivados de acrilamida, tal como acrilamida, N-metilacrilamida, N-etilacrilamida, la N,N-dimetilacrilamida, diacetona acrilamida, sulfonato de acrilamida propano y sales de estas, acrilamidopropildimetilamina y sales o sales cuaternarias de esta, y N-metilolacrilamida y sus derivados; derivados de la metacrilamida, tal como metacrilamida, N-metilmecacrilamida, N-etilmecacrilamida, sulfonato de metacrilamida propano y sales de estos, metacrilamidopropildimetilamina y sales o sales cuaternarias de esta, N-metilolmetacrilamida y sus derivados; 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 y éter de estearil vinilo; nitrilo, 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 el fluoruro de vinilideno; compuestos alílicos, tales como acetato de alilo y cloruro de alilo; ácidos dicarboxílicos insaturados, tales como el ácido maleico, ácido itacónico y ácido fumárico, y sales o ésteres de estos; compuestos de vinilsililo, tales como viniltrimetoxisilano, acetato de isopropenilo y similares.

En la polimerización de un monómero a base de éster de vinilo, se puede añadir un agente de transferencia de cadena con el fin de controlar el grado de polimerización del polímero a base de éster de vinilo resultante, o similar. El agente de transferencia de cadena no está particularmente limitado, y algunos ejemplos incluyen aldehídos, tales como acetaldehído, propionaldehído, butiraldehído y benzaldehído; cetonas, tales como acetona, metiletilcetona, hexanona y ciclohexanona; mercaptanos, tales como 2-hidroxietanilo y dodecilmercaptano; y halógenos orgánicos, tales como tricloroetileno y percloroetileno. Entre estos, los aldehídos y las cetonas se utilizan adecuadamente. La cantidad del agente de transferencia de cadena añadido se determina en función de la constante de transferencia de cadena del agente de transferencia de cadena y el grado de polimerización previsto del polímero a base de éster de vinilo, y es generalmente de 0.1 a 10% en peso en relación con el monómero a base de éster de vinilo.

Un polímero a base de PVA (A) puede producirse al someter el polímero a base de éster de vinilo obtenido como se describió anteriormente a saponificación. El método de saponificación del polímero a base de ésteres de vinilo no está particularmente limitado, y puede ser un método conocido convencionalmente. Por ejemplo, se puede aplicar una reacción de alcoholólisis o hidrólisis convencional conocida mediante el uso de un catalizador básico, tales como hidróxido de sodio, hidróxido de potasio y metóxido de sodio, o un catalizador ácido, tal como el ácido p-toluenosulfónico. Entre los ejemplos del solvente utilizado en la saponificación se incluyen alcoholes, tales como metanol y etanol; ésteres, tales como acetato de metilo y acetato de etilo; cetonas, tales como acetona y metil etil cetona; hidrocarburos aromáticos, tales como benceno y tolueno, y estos pueden usarse solos o en combinación de dos tipos o más. En particular, es fácil y preferible realizar la saponificación con metanol o una solución mixta de metanol y acetato de metilo como solvente en presencia de hidróxido de sodio como catalizador básico.

El grado de saponificación del polímero a base de PVA (A) no está particularmente limitado, pero el grado de saponificación medido por el método especificado en JIS K 6726 es preferiblemente de 60 a 99.9 % molar, y más preferiblemente de 65 a 99.9 % molar. Cuando el grado de saponificación es demasiado bajo, es menos probable que el polímero a base de PVA (A) se disuelva en agua y puede no servir como estabilizador de dispersión en un solvente acuoso.

Además, el grado de polimerización del polímero a base de PVA (A) tampoco está particularmente limitado, pero el grado de polimerización medido por el método para la medición de un grado promedio de polimerización del PVA

especificado en JIS K 6726 es preferiblemente de 300 a 5000, más preferiblemente de 350 a 4000 y adicionalmente preferiblemente de 400 a 2500.

5 Cuando el grado de polimerización del polímero a base de PVA (A) es demasiado bajo, el rendimiento de dispersión como un estabilizador de dispersión de la presente invención puede verse reducido. Cuando el grado de polimerización del polímero a base de PVA (A) es demasiado alto, la viscosidad de la solución acuosa en la que se disuelve el polímero a base de PVA (A) es alta y, por lo tanto, la solución es difícil de manipular. Además, un grado de polimerización tan alto conduce a una viscosidad desfavorablemente alta del medio de dispersión en la polimerización en suspensión, lo que puede dar como resultado un efecto adverso sobre la polimerización.

10 El carácter de bloque de los grupos residuales de ácido acético en el polímero a base de PVA (A) es preferiblemente 0.5 o menos, más preferiblemente de 0.3 a 0.5 y adicionalmente preferiblemente de 0.35 a 0.45.

15 En este caso, el carácter de bloque (η) de los grupos de ácido acético residual es un índice que muestra la distribución de los grupos de ácido acético residual de un polímero a base de PVA, y se obtiene mediante el análisis de tres picos que aparecen en la región de metileno de un espectro de ^{13}C NMR. Los tres picos corresponden a los tres tipos de díadas de (OH, OH), (OH, OAc) y (OAc, OAc), y la proporción de las intensidades de absorción es proporcional a la proporción de las tres díadas. El carácter de bloque (η) está representado por la siguiente fórmula (1).

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

20 (donde, (OH, OAc) denota la fracción de la díada (OH, OAc) en la que un grupo OH es adyacente a un grupo OAc, y se obtiene a partir de la intensidad relativa del carbono de metileno en un espectro de ^{13}C NMR; (OH) denota el grado de saponificación expresado en porcentaje molar; y (OAc) denota la fracción de los grupos residuales de ácido acético expresada en porcentaje molar.)

25 El carácter de bloque toma un valor de 0 a 2. Un valor más cercano a 0 significa que los grupos residuales de ácido acético muestran una mayor tendencia de bloque, un valor más cercano a 1 significa que los grupos OH y OAc están presentes de manera más aleatoria, y un valor más cercano a 2 significa que los grupos OH y OAc están presentes de una manera más altamente alternada. El carácter de bloque de los grupos residuales de ácido acético influye en la dispersión de un monómero a base de vinilo, tal como un monómero de cloruro de vinilo. Un método de medición para el carácter de bloque y similares se describen en detalle en la literatura no relacionada con patentes 1, 246-249 y Macromolecules, 10, 532 (1977).

30 Cuando el carácter de bloque es superior a 0.5, se reduce la Absorción de plastificante de un polímero a base de vinilo obtenido por polimerización en suspensión mediante el uso del polímero a base de alcohol vinílico. Cuando el carácter de bloque es inferior a 0.3, una solución acuosa del polímero a base de alcohol vinílico es difícil de manipular.

En la presente invención, el carácter de bloque de los grupos residuales de ácido acético de un polímero a base de PVA (A) puede ajustarse al seleccionar de manera apropiada los tipos del catalizador de saponificación y el solvente, y similares utilizados en la saponificación del polímero a base de éster de vinilo para la producción de un polímero a base de PVA (A).

35 Para un carácter de bloque de 0.5 o menos, es fácil y preferible llevar a cabo la saponificación alcalina, en la que se utiliza un catalizador básico como catalizador de saponificación, con el uso de una solución mixta de metanol y acetato de metilo como solvente. La saponificación ácida, en la que se utiliza un catalizador ácido, proporciona un carácter de bloque demasiado alto y, por lo tanto, no es preferible.

40 Además, el calentamiento del polímero a base de PVA (A) resultante conduce a un aumento en el carácter de bloque y, por lo tanto, no se prefiere un calentamiento excesivo.

Acetalización

En la presente invención, el método para la acetalización del polímero a base de PVA (A) con un monoaldehído que tiene un enlace doble olefínico insaturado no está particularmente limitado y puede usarse un método público conocido de acetalización.

45 Los ejemplos de este método incluyen: (i) un método en el que se disuelve un monoaldehído en una solución acuosa de polímero a base de PVA (A) para la reacción en presencia de un catalizador ácido y entonces la solución resultante se neutraliza con una sustancia básica para proporcionar un polímero a base de PVA (B); (ii) un método en el que, a una suspensión o a un polímero a base de PVA en polvo (A), se le añade directamente un monoaldehído, o un líquido en el que se disuelve o dispersa un monoaldehído en un alcohol, tal como metanol, etanol y propanol, o se añade agua, se añade un catalizador ácido a la mezcla para su reacción, y entonces la mezcla resultante se neutraliza con una sustancia básica y se seca para eliminar el exceso de solvente para proporcionar un polímero a base de PVA (B); y similares. La solución acuosa polimérica a base de PVA obtenida en el método (i) puede utilizarse tal como está en la polimerización en suspensión. En el método (ii) en el que se hace reaccionar un polímero a base de PVA en suspensión, el polímero obtenido a base de PVA es un sólido y, por lo tanto, fácil de manipular. En los métodos (i) y
55 (ii), cada uno de los métodos de preparación de una solución acuosa de un polímero a base de PVA (A) y los métodos

de neutralización, disolución, dispersión y secado no están particularmente limitados, y pueden ser un método convencional.

5 En los métodos (i) y (ii), el catalizador de ácido no está particularmente limitado, y los ejemplos de este incluyen ácidos inorgánicos, tal como ácido clorhídrico, ácido sulfúrico, ácido nítrico y ácido fosfórico; ácidos orgánicos, tales como ácido fórmico, ácido acético, ácido oxálico y ácido p-toluenosulfónico; y similares.

Además, la sustancia básica utilizada para la neutralización no está particularmente limitada y los ejemplos de esta incluyen hidróxidos metálicos alcalinos, tales como hidróxido de sodio e hidróxido de potasio; carbonatos metálicos alcalinos, tales como carbonato de sodio y carbonato de potasio; y similares.

10 En la presente invención, una clase de polímero a base de PVA (A) puede usarse sola y, de manera alternativa, pueden usarse en combinación dos o más clases de polímero a base de PVA (A) que tengan diferentes propiedades.

Polímero a base de alcohol polivinílico (B)

La acetalización del polímero a base de PVA (A) obtenido como se ha descrito anteriormente con el uso de un monoaldehído que tiene un enlace doble olefínico insaturado da un polímero a base de PVA (B) que tiene un enlace doble en una cadena lateral.

15 En la presente invención, la tasa de modificación del polímero a base de PVA (B) modificado mediante el monoaldehído que tiene un enlace doble insaturado y que ha sido introducido para la acetalización del polímero a base de PVA (A) es preferiblemente de 0.01 a 20% molar, más preferiblemente de 0.05 a 15% molar, y particularmente preferiblemente de 0.1 a 10% molar por unidad de monómero del polímero a base de PVA (A).

20 En la presente invención, el método para la medición de la tasa de modificación del polímero a base de PVA (B) modificado por el monoaldehído que tiene un enlace doble insaturado no está particularmente limitado, y los ejemplos de este incluyen un método en el que el polímero a base de PVA (B) se disuelve en un solvente d6-DMSO y se somete a espectroscopía ¹H-NMR para el análisis de una señal derivada del enlace doble, un método en el que un monoaldehído no reaccionado se somete a cromatografía líquida de alta resolución o cromatografía de gases para su medición, y similares.

25 En la presente invención, el grado de saponificación del polímero a base de PVA (B) no está particularmente limitado, pero el grado de saponificación medido por el método especificado en JIS K 6726 es preferiblemente de 60 a 99.9 % molar, y más preferiblemente de 65 a 99.9 % molar. Cuando el grado de saponificación es demasiado bajo, es menos probable que el polímero a base de PVA (B) se disuelva en agua y puede no servir como estabilizador de dispersión en un solvente acuoso.

30 El grado de saponificación del polímero a base de PVA (B) puede ajustarse mediante el grado de saponificación del polímero a base de PVA (A) como materia prima del polímero a base de PVA (B). Preferiblemente, hay agua contenida en el sistema de reacción de la acetalización del polímero a base de PVA (A) con un monoaldehído para cambios más pequeños en el grado de saponificación del polímero a base de PVA durante la acetalización.

35 Además, el grado de polimerización del polímero a base de PVA (B) tampoco está particularmente limitado, pero el grado de polimerización medido por el método para la medición de un grado promedio de polimerización del PVA especificado en JIS K 6726 es preferiblemente de 300 a 5000, más preferiblemente de 350 a 4000 y adicionalmente preferiblemente de 400 a 2500.

40 Cuando el grado de polimerización del polímero a base de PVA (B) es demasiado bajo, el rendimiento de dispersión como un estabilizador de dispersión de la presente invención puede verse reducido. Cuando el grado de polimerización del polímero a base de PVA (B) es demasiado alto, la viscosidad de la solución acuosa en la que se disuelve el polímero a base de PVA (B) es alta y, por lo tanto, la solución es difícil de manipular. Además, un grado de polimerización tan alto conduce a una viscosidad desfavorablemente alta del medio de dispersión en la polimerización en suspensión, lo que da como resultado un efecto adverso sobre la polimerización.

45 El grado de polimerización del polímero a base de PVA (B) puede ajustarse mediante el grado de polimerización del polímero a base de PVA (A) como materia prima del polímero a base de PVA (B).

50 El carácter de bloque de los grupos residuales de ácido acético en el polímero a base de PVA (B) es 0.5 o menos, preferiblemente de 0.3 a 0.5 y adicionalmente preferiblemente de 0.35 a 0.45. Cuando el carácter de bloque es superior a 0.5, se reduce la Absorción de plastificante de un polímero a base de vinilo obtenido por polimerización en suspensión mediante el uso del polímero a base de PVA (B). Cuando el carácter de bloque es inferior a 0.3, una solución acuosa del polímero a base de alcohol vinílico es difícil de manipular.

El carácter de bloque de los grupos de ácido acético residuales en el polímero a base de PVA (B) puede ajustarse mediante el carácter de bloque del polímero a base de PVA (A) como materia prima del polímero a base de PVA (B). Además, preferiblemente, hay agua contenida en el sistema de reacción de la acetalización del polímero a base de PVA (A) con un monoaldehído para cambios más pequeños en el carácter de bloque del polímero a base de PVA

durante la acetización.

Método de producción de polímero a base de vinilo

A continuación, se describirá el uso del estabilizador de dispersión de la presente invención que comprende el polímero a base de PVA (B) descrito anteriormente y un método para producir un polímero a base de vinilo mediante
5 polimerización en suspensión de un monómero a base de vinilo mediante el uso del estabilizador de dispersión.

La polimerización en suspensión en la presente invención es un método de polimerización en el cual se le agregan a un solvente acuoso un monómero a base de vinilo insoluble en este y un iniciador de polimerización soluble en aceite, la mezcla se agita para la formación de gotas finas que contienen el monómero a base de vinilo, y se realiza la polimerización en las gotas. El solvente acuoso utilizado en la presente memoria no está particularmente limitado y
10 los ejemplos de este incluyen agua, una solución acuosa que contiene aditivos, un solvente mixto de agua y un solvente orgánico que es compatible con el agua, y similares.

El polímero a base de PVA (B) en la presente invención puede usarse como un estabilizador de dispersión en polimerización en suspensión de un monómero a base de vinilo. El monómero a base de vinilo no está particularmente limitado, y los ejemplos preferibles de este incluyen monómeros a base de vinilo a los que generalmente se le aplica la polimerización en suspensión, tales como cloruro de vinilo, cloruro de vinilideno, estireno, un éster acrílico, un éster de metacrilato, vinilacetato y acrilonitrilo. Entre estos, un monómero a base de cloruro de vinilo es particularmente preferido. Algunos ejemplos del monómero a base de cloruro de vinilo incluyen un monómero de cloruro de vinilo y una mezcla de un monómero de cloruro de vinilo, y otro tipo de monómero que pueda copolimerizarse con el monómero de cloruro de vinilo. Los ejemplos de dicho otro tipo de monómero que se pueda copolimerizar con el monómero de cloruro de vinilo incluyen monómeros tales como cloruro de vinilideno, acetato de vinilo, etileno, propileno, ácido acrílico, éster acrílico, ácido metacrílico, éster de metacrilato, estireno, un vinilalcoxilano, ácido maleico, un acrilato de hidroxialquilo, ácido alil sulfónico y ácido vinil sulfónico.

Por lo tanto, el estabilizador de dispersión de la presente invención puede ser convenientemente utilizado en la homopolimerización de cloruro de vinilo mediante polimerización en suspensión. Además, el estabilizador de dispersión de la presente invención puede utilizarse en la copolimerización binaria o copolimerización multicomponente mediante polimerización en suspensión de cloruro de vinilo con uno o más monómeros seleccionados de monómeros públicamente conocidos que pueden copolimerizarse con cloruro de vinilo. El estabilizador de dispersión puede utilizarse adecuadamente, en particular, en la copolimerización de cloruro de vinilo con acetato de vinilo entre los anteriores mediante polimerización en suspensión.

El iniciador de polimerización en la polimerización en suspensión de un monómero a base de vinilo también puede ser conocido públicamente, y los ejemplos de este incluyen compuestos de percarbonato, tales como peroxidicarbonato de diisopropilo, di-(2-etilhexil)peroxidicarbonato y peroxidicarbonato de dietoxietilo; compuestos de peréster, tales como peróxido de benzoilo, peroxineodecanoato de t-butilo, peroxineodecanoato de α -cumilo y peroxidecanoato de t-butilo; peróxidos, tales el peróxido de acetil ciclohexilsulfonilo y 2,4,4-trimetilpentil-2-peroxifenoxiacetato; compuestos de azo, tales como 2,2'-azobisisobutironitrilo, azobis(2,4-dimetilvaleronitrilo) y azobis(4-metoxi-2,4-dimetilvaleronitrilo); peróxido de benzobilo; peróxido de lauroilo; y similares. Además, estos compuestos también pueden usarse en combinación con persulfato de potasio, persulfato de amonio, peróxido de hidrógeno o similares.

El papel principal de un estabilizador de dispersión en la polimerización en suspensión de un monómero a base de vinilo es estabilizar las gotas que comprenden un monómero a base de vinilo y un polímero de este, lo que conduce a la prevención de la generación de una gran masa causada por la fusión entre las gotas de partículas de polímero contenidas en estas. El estabilizador de dispersión de la presente invención tiene un excelente rendimiento de dispersión y, por lo tanto, el uso del estabilizador de dispersión incluso en una pequeña cantidad permite la formación de gotas estables, lo cual conduce a la prevención de la generación de una masa causada por la fusión.

La estabilización de las gotas significa que las gotas finas de un tamaño casi uniforme se dispersan de manera estable en un medio de dispersión para la polimerización en suspensión.

En la polimerización en suspensión de un monómero a base de vinilo, la cantidad del estabilizador de dispersión de la presente invención no está particularmente limitada, pero es generalmente 5 partes en peso o menos, preferiblemente de 0.005 a 1 parte en peso y adicionalmente preferiblemente de 0.01 a 0.2 parte en peso en relación con 100 partes en peso del monómero a base de vinilo. El estabilizador de dispersión de la presente invención se disuelve generalmente en un medio de dispersión para la polimerización en suspensión mediante un método convencional antes de la adición de un monómero a base de vinilo, tal como es el caso con un estabilizador de dispersión convencional.

En la polimerización en suspensión de un monómero a base de vinilo, el estabilizador de dispersión de la presente invención puede usarse solo o en combinación con otra clase de estabilizador de dispersión. Los ejemplos de dicho otro tipo de estabilizador de dispersión incluyen estabilizadores de dispersión conocidos públicamente utilizados en la polimerización en suspensión de un monómero a base de vinilo, tal como cloruro de vinilo, en un solvente acuoso, por ejemplo, un PVA y un polímero modificado a base de PVA con excepción del estabilizador de dispersión de la presente invención que tiene un grado promedio de polimerización de 100 a 4500 y un grado de saponificación de 30 a 100%

5 molar; éteres de celulosa solubles en agua, tales como metilcelulosa, hidroxietilcelulosa e hidroxipropilcelulosa; polímeros solubles en agua, tales como gelatina; emulsiones solubles en aceite, tales como monolaurato de sorbitán, trioleato de sorbitán, triestearato de glicerina y un polímero de bloque de óxido de propileno y óxido de etileno; emulsiones solubles en agua, tales como oleato de polietilenglicerina y el laurato de sodio; y similares. De estos agentes dispersantes, puede utilizarse un solo tipo o dos o más tipos en combinación.

10 En la presente invención, es preferible utilizar, como el estabilizador de dispersión, una combinación de dos o más tipos de polímeros a base de PVA que tengan diferentes grados de polimerización y grados de saponificación, de los cuales uno o más tipos son preferiblemente los polímeros a base de PVA (B) como los estabilizadores de dispersión de la presente invención. Más preferiblemente, se utilizan en combinación un polímero a base de PVA con un grado de polimerización de 1700 o más y una alta estabilidad de dispersión y un polímero a base de PVA con un grado de polimerización de 1000 o menos, y uno o más tipos de estos son los polímeros a base de PVA (B) de la presente invención.

15 En la polimerización en suspensión con el uso del estabilizador de dispersión de la presente invención, varios tipos de auxiliares de dispersión conocidos públicamente pueden usarse en combinación con el estabilizador de dispersión. En sí, puede utilizarse un auxiliar de dispersión, un PVA que tenga un grado bajo de saponificación de preferiblemente 30 a 60 % molar, más preferiblemente 30 a 50 % molar. El auxiliar de dispersión es preferiblemente un PVA con un grado de polimerización promedio preferiblemente de 160 a 900 y más preferiblemente de 200 a 500.

20 Además del auxiliar de dispersión, se pueden utilizar varios tipos de aditivos conocidos públicamente utilizados en la polimerización en suspensión de un compuesto a base de vinilo, como un agente de transferencia de cadena, un inhibidor de polimerización, un ajustador de pH, un inhibidor del sarro y un agente de reticulación, en combinación con el estabilizador de dispersión de la presente invención.

25 La temperatura de polimerización en la polimerización en suspensión no está limitada y puede seleccionarse dependiendo del tipo de monómero de vinilo utilizado, las condiciones de polimerización, el rendimiento de polimerización previsto y similares, pero, generalmente, la temperatura interior es preferiblemente de 30 a 80 °C. El tiempo de polimerización tampoco está particularmente limitado y solo es necesario que se establezca adecuadamente en función del grado de polimerización previsto del polímero.

30 La resina de cloruro de vinilo obtenida mediante el método de producción descrito anteriormente de la presente invención tiene una distribución pronunciada del tamaño de partícula, una gravedad específica aparente alta y una absorción de plastificante excelente y, por lo tanto, puede procesarse de manera excelente para producir varios productos moldeados. Además, la resina de cloruro de vinilo después de moldear tiene pocas imperfecciones y un excelente tono.

Ejemplos

La presente invención se describirá ahora específicamente en mayor detalle mediante los Ejemplos. Sin embargo, la presente invención no se limita a los Ejemplos que siguen a continuación.

35 Tal como se utiliza en los siguientes Ejemplos y Ejemplos Comparativos, “%” y “parte” representan “% en masa” y “parte en masa”, a menos que se indique lo contrario.

En primer lugar, se muestran a continuación métodos para la evaluación de polímeros de cloruro de vinilo (resinas de cloruro de vinilo) en los Ejemplos.

Evaluación del polímero de cloruro de vinilo

40 El polímero de cloruro de vinilo se evaluó de la siguiente manera en términos del diámetro de partícula promedio, la cantidad de sarro adherido, la cantidad de partículas gruesas contenidas, la gravedad específica aparente, la absorción de plastificante, las imperfecciones y la decoloración inicial.

Diámetro de partícula promedio y la cantidad de partículas gruesas contenidas

45 La distribución del tamaño de partícula se midió con un agitador de tamiz de bajo impacto (mediante el uso de un tamiz JIS) y se obtuvo el diámetro de partícula promedio. La cantidad de partículas gruesas con un tamaño de partícula de malla de 60 se obtuvo a partir de la distribución medida del tamaño de partícula y se representó en porcentaje (%). Un porcentaje menor significa menos partículas gruesas y una distribución más pronunciada del tamaño de partícula del polímero de cloruro de vinilo y una mayor estabilidad de polimerización. La cantidad se indica en la columna “en n.º 60” en las Tablas 2 y 4.

50 Cantidad de sarro adherido

Después de descargar la suspensión de polímero del tanque de polimerización, se observó visualmente la adhesión del sarro en la pared interior del tanque de polimerización y se evaluó según los siguientes criterios.

Excelente: Casi no se observa adherencia de sarro

Buena: Se observa menos adherencia de sarro

Mala: Se observa una notable adherencia de sarro blanco

Gravedad específica aparente

- 5 La gravedad específica aparente se midió según JIS K-6721. Una mayor gravedad específica aparente significa una velocidad de extrusión más rápida y una capacidad de procesamiento superior.

Absorción de plastificante

- 10 En un recipiente cilíndrico con fibra de vidrio colocada en el fondo, se colocó la resina obtenida y se le añadió un exceso de ftalato de dioctilo (en adelante abreviado como DOP). La mezcla se dejó reposar durante 30 minutos para la infiltración del DOP en la resina y se sometió a separación por centrifuga para la eliminación de exceso de DOP. Después se midió el peso de la resina para calcular la cantidad de DOP absorbida por 100 partes del polímero. Una mayor cantidad de DOP absorbida significa una mayor absorción de plastificantes y una mayor procesabilidad de moldeado.

Imperfecciones

- 15 A una temperatura de 150 °C, 100 partes de la resina obtenida, 30 partes de ftalato de dioctilo, 1 parte de sulfato de plomo tribásico, 1.5 partes de estearato de plomo, 0.2 partes de dióxido de titanio y 0.1 partes de negro de carbono se fundieron y amasaron durante 4 minutos, y se produce una lámina de 0.3 mm de espesor. Se determinó la cantidad de imperfecciones (partículas transparentes de 0.4 mm de diámetro o más) en 100 mm x 100 mm de la lámina obtenida.

Decoloración inicial

- 20 A una temperatura de 150 °C, 100 partes de la resina obtenida, 2 partes de un estabilizador compuesto de Ba-Zn, 2 partes de aceite de soja epoxidizado y 38 partes de DOP se fundieron y amasaron durante 10 minutos, y se produce una lámina de 0.8 mm de espesor. A continuación, 7 piezas de la lámina se laminaron y prensaron a una temperatura de 180 °C durante 5 minutos para proporcionar una lámina laminada con un espesor de 5 mm. La transparencia y la decoloración inicial de la lámina laminada se midieron mediante el uso de un medidor de color y turbidez (COH-300A, fabricado por NIPPON DENSHOKU INDUSTRIES CO., LTD.) y se evaluaron con el índice de amarillamiento (YI).

Ejemplo 1

Síntesis para polímero a base de PVA (A)

- 30 En un tanque de reacción provisto de un agitador, un condensador, un puerto de introducción de gas nitrógeno y un puerto de alimentación del iniciador, se colocaron 450 partes de metanol y 550 partes de un monómero de acetato de vinilo, y el sistema se calentó hasta 60°C mientras que el gas nitrógeno pasaba a través del sistema. A la mezcla se le añadieron 25 partes de una solución de metanol al 1% de 2,2'-azobis(4-metoxi-2,4-dimetilvaleronitrilo) como iniciador y se inició la polimerización.

- 35 Durante la polimerización, el sistema se mantuvo a una temperatura de 60°C. Además, mientras que el gas nitrógeno pasaba a través del sistema, 35 partes de una solución de metanol al 1% de 2, 2'-azobis(4-metoxi-2,4-dimetilvaleronitrilo) se añadieron de forma continua a la mezcla durante 4 horas desde inmediatamente después del inicio de la polimerización. Entonces, 4.5 horas después del inicio de la polimerización, cuando el rendimiento de reacción del acetato de vinilo alcanzó el 85%, el sistema se enfrió y se finalizó polimerización. El monómero de acetato de vinilo residual se evaporó mientras que el vapor de metanol se añadía al producto de reacción obtenido, y se obtuvo una solución de metanol al 45% de acetato de polivinilo.

- 40 A continuación, se añadieron 500 partes de la solución de metanol al 45% de acetato de polivinilo obtenida anteriormente, 70 partes de acetato de metilo y 30 partes de una solución de metanol al 3% de hidróxido de sodio. La mezcla se agitó bien y se sometió a saponificación a una temperatura de 40°C. La sustancia gelatinosa obtenida se trituró en pedazos y después se secó para proporcionar un polvo de un polímero a base de PVA (A) con un grado de saponificación de 72.0% molar, un grado promedio de polimerización de 800 y un carácter de bloque de 0.39.

- 45 Síntesis de polímero a base de PVA (B)

En una solución de 1 parte en peso de acroleína disuelta en 400 partes en peso de metanol, 100 partes en peso del polímero a base de PVA (A) obtenido anteriormente se sumergieron durante 60 minutos y entonces se añadieron 25 partes en peso de una solución acuosa de ácido clorhídrico 1 N a la mezcla. La reacción se dejó continuar a una temperatura de 40 °C durante 2 horas.

- 50 Después, se neutralizó la mezcla con 25 partes en peso de una solución acuosa de hidróxido de sodio 1 N. La mezcla resultante se sometió a una separación por centrifuga para eliminar el solvente y después se secó a una temperatura

de 80 °C bajo una atmósfera de nitrógeno durante 4 horas, para proporcionar un polímero a base de PVA (B). El análisis del polímero a base de PVA (B) mostró que el polímero a base de PVA (B) tenía un grado de saponificación de 72.5% molar, un grado de polimerización de 800 y un carácter de bloque de 0.41. Además, cuando el polímero a base de PVA (B) disuelto en un solvente d6-DMSO se sometió a medición mediante espectroscopía ¹H-NMR, se observaron señales derivadas de un enlace doble a 5.8, 5.4 y 5.2 ppm. La tasa de modificación del polímero a base de PVA (B) modificado por acroleína calculada a partir de la intensidad de la señal fue de 0.9% molar.

5

Polimerización en suspensión de cloruro de vinilo

La polimerización en suspensión de cloruro de vinilo se realizó mediante el uso del polímero a base de PVA (B) obtenido anteriormente como estabilizador de dispersión en las condiciones descritas a continuación.

10 En un recipiente inoxidable a prueba de presión para polimerización se colocaron 900 partes de agua desionizada y 0.5 partes del polímero a base de PVA (B) obtenido anteriormente. La presión en el interior del recipiente se redujo con una bomba de vacío a 50 mmHg para la desaireación, se añadieron 700 partes de un monómero de cloruro de vinilo y se añadieron 0.42 partes de peroxineodecanoato de t-butilo como iniciador de la polimerización. La mezcla resultante se agitó y se elevó la temperatura. La polimerización en suspensión se realizó mientras el contenido en el recipiente de polimerización se mantenía a una temperatura de 57 °C, y en el momento en que la tasa de conversión de polimerización del cloruro de vinilo alcanzó el 88%, se finalizó la polimerización. El monómero no reaccionado se recogió con una trampa de vacío, y después se descargó una suspensión de polímero del recipiente de polimerización, se deshidrató y se secó para proporcionar un polímero de cloruro de vinilo (una resina de cloruro de vinilo). Los resultados de la evaluación del polímero de cloruro de vinilo obtenido se muestran en la Tabla 2.

15

20 Ejemplos 2 a 9

La polimerización en suspensión del cloruro de vinilo se realizó de manera similar a la del Ejemplo 1, mediante el uso del polímero a base de PVA (B) sintetizado de manera similar a la del Ejemplo 1, excepto que se utilizó un monoaldehído que tenía un enlace doble insaturado mostrado en la Tabla 1, para proporcionar un polímero de cloruro de vinilo. Los resultados de la evaluación de los polímeros de cloruro de vinilo obtenidos se muestran en la Tabla 2.

25 Ejemplos 10 a 13

La polimerización en suspensión del cloruro de vinilo se realizó de manera similar a la del Ejemplo 1, mediante el uso de polímero a base de PVA (B) sintetizado de manera similar a la del Ejemplo 1, excepto que en el polímero a base de PVA (A) sintetizado de manera similar a la del Ejemplo 1, la cantidad de metanol utilizada para la polimerización, la cantidad de 2,2'-azobis(4-metoxi-2,4-dimetilvaleronitrilo) añadido, el rendimiento de reacción, y las cantidades de acetato de metilo y solución de hidróxido de sodio utilizadas para la saponificación se modificaron adecuadamente de manera de obtener un polímero a base de PVA (A) que tenga un grado de polimerización, un grado de saponificación y un carácter de bloque como se muestra en la Tabla 1, y se utilizó un monoaldehído que tenía un enlace doble insaturado que se muestra en la Tabla 1, para proporcionar un polímero de cloruro de vinilo. Los resultados de la evaluación de los polímeros de cloruro de vinilo obtenidos se muestran en la Tabla 2.

30

35 Ejemplos 14 y 15

La polimerización en suspensión del cloruro de vinilo se realizó de manera similar a la del Ejemplo 1, mediante el uso de un polímero a base de PVA (B) sintetizado de manera similar a la del Ejemplo 1, excepto que en el polímero a base de PVA (A) sintetizado de manera similar a la del Ejemplo 1 se utilizó acetaldehído como agente de transferencia de cadena en la polimerización y que la cantidad de metanol utilizada, la cantidad de acetato de vinilo utilizada, la cantidad de 2,2'-azobis(4-metoxi-2,4-dimetilvaleronitrilo) añadido, el rendimiento de reacción, y las cantidades de acetato de metilo y solución de hidróxido de sodio utilizadas para la saponificación se modificaron adecuadamente de manera de obtener un polímero a base de PVA (A) que tenga un grado de polimerización, un grado de saponificación y un carácter de bloque como se muestra en la Tabla 1, y se utilizó un monoaldehído que tenía un enlace doble insaturado que se muestra en la Tabla 1, para proporcionar un polímero de cloruro de vinilo. Los resultados de la evaluación de los polímeros de cloruro de vinilo obtenidos se muestran en la Tabla 2.

40

45

Tabla 1

	PVA (A)				Monoaldehído con enlace doble no saturado			PVA (B)	
	Grado de polimerización	Grado de saponificación % molar	Carácter de bloque	Modificación, etc.	Tipo	Tasa de modificación % molar	Grado de polimerización	Grado de saponificación % molar	Carácter de bloque
Ejemplo 1	800	72.0	0.39	-	Acroleína	0.9	800	72.5	0.41
Ejemplo 2	800	72.0	0.39	-	Acroleína	0.1	800	72.3	0.40
Ejemplo 3	800	72.0	0.39	-	Acroleína	6	800	72.9	0.42
Ejemplo 4	800	72.0	0.39	-	Crotonaldehído	1.2	800	72.6	0.41
Ejemplo 5	800	72.0	0.39	-	Metacroleína	0.5	800	72.4	0.41
Ejemplo 6	800	72.0	0.39	-	Cinamaldehído	0.7	800	72.5	0.41
Ejemplo 7	800	72.0	0.39	-	Citral	0.8	800	72.5	0.41
Ejemplo 8	800	72.0	0.39	-	2,4-hexadienal	0.8	800	72.5	0.41
Ejemplo 9	800	72.0	0.39	-	Trans-2-hexenal	0.8	800	72.5	0.41
Ejemplo 10	2200	80.0	0.41	-	Crotonaldehído	1	2200	80.5	0.43
Ejemplo 11	2400	88.0	0.44	-	Crotonaldehído	9	2400	88.2	0.45
Ejemplo 12	2000	98.5	0.46	-	Crotonaldehído	13	1700	98.6	0.47
Ejemplo 13	600	80.0	0.38	-	Crotonaldehído	0.3	600	80.6	0.39
Ejemplo 14	400	70.0	0.37	Acetaldehído	Crotonaldehído	1.1	400	72.4	0.38
Ejemplo 15	800	72.0	0.39	Acetaldehído	Acroleína	0.9	800	72.5	0.41
Ejemplo 16	800	72.0	0.39	Acetaldehído	Acroleína	0.9	800	72.7	0.42
Ejemplo 17	800	72.0	0.39	Acetaldehído	Acroleína	0.9	800	72.1	0.40
Ejemplo Comparativo 1	800	72.0	0.39	-	-	-	-	-	-
Ejemplo Comparativo 2	800	72.0	0.39	Acetaldehído	-	-	-	-	-
Ejemplo Comparativo 3	2200	80.0	0.41	-	-	-	-	-	-
Ejemplo Comparativo 4	2400	88.0	0.44	-	-	-	-	-	-
Ejemplo Comparativo 5	2000	98.5	0.46	-	-	-	-	-	-
Ejemplo Comparativo 6	400	70.0	0.37	Acetaldehído	-	-	-	-	-
Ejemplo Comparativo 7	760	71.5	0.51	Véase la columna A en la bibliografía de patentes 1	-	-	-	-	-
Ejemplo Comparativo 8	700	70.0	0.45	Véase el Ejemplo 1 en la bibliografía de patentes 6	-	-	-	-	-

Tabla 2

	Polímero de cloruro de vinilo						
	Diámetro de partícula promedio	Cantidad de sarro adherido	En n.º 60	Gravedad específica aparente	Absorción de plastificante	Imperfecciones	YI
	µm		%	g/mL	%	Cantidad de imperfecciones	
Ejemplo 1	144	Excelente	0.2	0.53	24	3	17.5
Ejemplo 2	159	Buena	0.5	0.52	25	5	19
Ejemplo 3	132	Excelente	0.1	0.55	23	2	18
Ejemplo 4	146	Excelente	0.3	0.54	23	3	18.5
Ejemplo 5	151	Excelente	0.5	0.53	24	4	19
Ejemplo 6	155	Excelente	0.5	0.53	24	5	19
Ejemplo 7	154	Excelente	0.5	0.53	24	5	19
Ejemplo 8	151	Excelente	0.4	0.54	23	4	19
Ejemplo 9	149	Excelente	0.3	0.54	23	3	19
Ejemplo 10	132	Excelente	0.1	0.55	22	2	18.5
Ejemplo 11	144	Excelente	0.4	0.56	21	5	18
Ejemplo 12	150	Excelente	0.5	0.58	22	5	19
Ejemplo 13	120	Excelente	0.0	0.52	25	1	17.5
Ejemplo 14	126	Excelente	0.0	0.52	27	1	17
Ejemplo 15	122	Excelente	0.0	0.53	24	1	18
Ejemplo 16	123	Excelente	0.0	0.53	25	1	18
Ejemplo 17	124	Excelente	0.0	0.53	25	1	17.5
Ejemplo Comparativo 1	El cloruro de vinilo fue bloqueado y la polimerización falló.						
Ejemplo Comparativo 2	205	Mala	15.6	0.53	20	35	22
Ejemplo Comparativo 3	175	Mala	2.2	0.55	19	15	20
Ejemplo Comparativo 4	210	Mala	13.5	0.56	15	180	21
Ejemplo Comparativo 5	El cloruro de vinilo fue bloqueado y la polimerización falló.						
Ejemplo Comparativo 6	174	Mala	3.5	0.50	26	19	21
Ejemplo Comparativo 7	172	Buena	2.5	0.55	17	20	30
Ejemplo Comparativo 8	198	Mala	14.5	0.55	19	30	23

Ejemplo 16

- 5 En una solución de 1 parte en peso de acroleína disuelta en 500 partes en peso de metanol, 100 partes en peso del mismo polvo de polímero a base de PVA (A) que el Ejemplo 15 se sumergieron durante 40 minutos y entonces se añadieron 6.5 partes en peso de una solución al 50% en peso de metanol de ácido p-toluenosulfónico a la mezcla. La reacción se dejó continuar a una temperatura de 40 °C durante 2 horas. Después, se neutralizó la mezcla con 7.5 partes en peso de una solución acuosa de hidróxido de sodio al 10% en peso. La mezcla resultante se sometió a una separación por centrifuga para eliminar el solvente y después se secó a una temperatura de 80 °C bajo una atmósfera
- 10 de nitrógeno durante 4 horas, para proporcionar un polímero a base de PVA (B). El análisis del polímero a base de PVA (B) mostró que el polímero a base de PVA (B) tenía un grado de saponificación de 72.7% molar, un grado de

polimerización de 800 y un carácter de bloque de 0.42. Además, cuando el polímero a base de PVA (B) disuelto en un solvente d6-DMSO se sometió a medición mediante espectroscopía 1H-NMR, se observaron señales derivadas de un enlace doble a 5.8, 5.4 y 5.2 ppm. La cantidad del polímero a base de PVA (B) modificado por acroleína calculada a partir de la intensidad de la señal fue de 0.9% molar.

- 5 La polimerización en suspensión de cloruro de vinilo se realizó mediante el uso del polímero a base de PVA (B) mencionado anteriormente como estabilizador de dispersión en las mismas condiciones que en el Ejemplo 1, para proporcionar un polímero de cloruro de vinilo. Los resultados de la evaluación del polímero de cloruro de vinilo obtenido se muestran en la Tabla 2.

Ejemplo 17

- 10 A 100 partes en peso de una solución acuosa al 10% en peso del mismo polímero a base de PVA (A) que en el ejemplo 15, se le añadieron 0.1 partes en peso de acroleína, y se añadieron 0.65 partes en peso de una solución acuosa al 50% en peso de ácido p-toluenosulfónico a la mezcla. La reacción se dejó continuar a una temperatura de 40 °C durante 2 horas. Después, la mezcla se neutralizó con 0.75 partes en peso de una solución acuosa de hidróxido de sodio al 10% en peso para proporcionar una solución acuosa de polímero a base de PVA (B). El análisis del polímero a base de PVA (B) mostró que el polímero a base de PVA (B) tenía un grado de saponificación de 72.1% molar, un grado de polimerización de 800 y un carácter de bloque de 0.40. Además, cuando el polímero a base de PVA (B) disuelto en un solvente d6-DMSO se sometió a medición mediante espectroscopía 1H-NMR, se observaron señales derivadas de un enlace doble a 5.8, 5.4 y 5.2 ppm. La cantidad del polímero a base de PVA (B) modificado por acroleína calculada a partir de la intensidad de la señal fue de 0.9% molar.

- 20 La polimerización en suspensión de cloruro de vinilo se realizó mediante el uso del polímero a base de PVA (B) mencionado anteriormente como estabilizador de dispersión en las mismas condiciones que en el Ejemplo 1, para proporcionar un polímero de cloruro de vinilo. Los resultados de la evaluación del polímero de cloruro de vinilo obtenido se muestran en la Tabla 2.

- 25 Tal como se muestra mediante los resultados de los Ejemplos 1 a 17, se reveló que el estabilizador de dispersión de la presente invención presenta una estabilidad de polimerización excelente cuando se utiliza en polimerización para una resina de cloruro de vinilo, y permite la formación de una resina a base de cloruro de vinilo con pocas partículas gruesas, pocas imperfecciones después de moldeado de la resina, una excelente absorción de plastificante y un excelente tono.

Ejemplos Comparativos 1 a 6

- 30 La polimerización en suspensión del cloruro de vinilo se realizó de manera similar a la del Ejemplo 1, excepto que se utilizó un polvo de polímero a base de PVA (A) tal como estaba como estabilizador de dispersión en lugar del polímero a base de PVA (B) como se muestra en la Tabla 1, para proporcionar un polímero de cloruro de vinilo. En cada uno de los Ejemplos Comparativos 1 a 6, se utilizó el polímero a base de PVA (A) con un grado de polimerización previsto, un grado de saponificación y un carácter de bloque seleccionados de los polímeros a base de PVA (A) utilizados en los Ejemplos 1 a 16.

- 35 Los resultados de la evaluación de los polímeros de cloruro de vinilo obtenidos se muestran en la Tabla 2. En los Ejemplos Comparativos 1 y 5, se bloqueó el cloruro de vinilo, la polimerización falló y, por lo tanto, no se obtuvo un polímero de cloruro de vinilo. En los Ejemplos Comparativos 2 a 4 y 6, había contenidas partículas gruesas, no se obtuvieron partículas poliméricas de tamaño uniforme y se adhirió una gran cantidad de sarro, lo cual demuestra una polimerización inestable. Además, se produjo una gran cantidad de imperfecciones y, por lo tanto, no se obtuvo un polímero de cloruro de vinilo excelente.

Ejemplo Comparativo 7

- 45 La polimerización en suspensión del cloruro de vinilo se realizó de manera similar a la del Ejemplo 1, excepto que se utilizó un polímero a base de PVA (A) producido mediante el método en la columna A en el Ejemplo de la bibliografía de patentes 1 como estabilizador de dispersión en lugar del polímero a base de PVA (B) como se muestra en la Tabla 1, para proporcionar un polímero de cloruro de vinilo. Los resultados de la evaluación del polímero de cloruro de vinilo obtenido se muestran en la Tabla 2.

- 50 En el Ejemplo Comparativo 7, había contenidas partículas gruesas ni se obtuvieron partículas poliméricas de tamaño uniforme, lo cual demuestra una polimerización inestable. Además, se produjeron una absorción de plastificante insatisfactoria y un mal tono, se produjo una gran cantidad de imperfecciones y, por lo tanto, no se obtuvo un polímero de cloruro de vinilo excelente.

Ejemplo Comparativo 8

- 55 La polimerización en suspensión del cloruro de vinilo se realizó de manera similar a la del Ejemplo 1, excepto que se utilizó un polímero a base de PVA (A) que se había esterificado con un ácido carboxílico que tenía un enlace doble insaturado y producido por el método descrito en el Ejemplo 1 de la bibliografía de patentes 6 como estabilizador de

dispersión en lugar del polímero a base de PVA (B) como se muestra en la Tabla 1, para proporcionar un polímero de cloruro de vinilo. Los resultados de la evaluación del polímero de cloruro de vinilo obtenido se muestran en la Tabla 2.

5 En el Ejemplo Comparativo 8, había contenidas partículas gruesas, no se obtuvieron partículas poliméricas de tamaño uniforme y se adhirió una gran cantidad de sarro, lo cual demuestra una polimerización inestable. Además, se produjo una gran cantidad de imperfecciones y, por lo tanto, no se obtuvo un polímero de cloruro de vinilo excelente.

Ejemplos 18 y 19

10 La polimerización en suspensión del cloruro de vinilo se realizó en las condiciones descritas a continuación mediante el uso de un polímero a base de PVA (B) sintetizado de manera similar a la del Ejemplo 16, excepto que se utilizaron el mismo polímero a base de PVA (A) como en el Ejemplo 15 y un monoaldehído con un enlace doble insaturado que se muestra en la Tabla 3.

15 En un recipiente de polimerización (un autoclave a prueba de presión) con un volumen interno de 100 L, se colocaron 45 kg de agua desionizada, y se añadieron adicionalmente 700 ppm de un polímero a base de PVA (B) de la presente invención que se muestra en Tabla 3, 100 ppm de un alcohol polivinílico parcialmente saponificado (grado de saponificación: 88% molar, grado de polimerización: 2400), 150 ppm de un alcohol polivinílico parcialmente saponificado (grado de saponificación: 55% molar, grado de polimerización: 220), y 500 ppm de peroxineodecanoato de t-butilo en relación con el monómero de cloruro de vinilo. La presión en el interior del recipiente se redujo a 40 mmHg para la desaireación, después se añadieron 45 kg del monómero de cloruro de vinilo y la mezcla se agitó. La temperatura de polimerización se estableció a 57 °C y la temperatura se mantuvo hasta el final de la polimerización.

20 En el momento en que la tasa de conversión de polimerización alcanzó el 90 %, se finalizó la polimerización. Se recogió el monómero no reaccionado en el recipiente y después se descargó una suspensión de polímero hacia afuera del sistema, se deshidrató y se secó para proporcionar un polímero de cloruro de vinilo. Los resultados de la evaluación de los polímeros de cloruro de vinilo se muestran en la Tabla 4.

Ejemplo 20

25 La polimerización en suspensión del cloruro de vinilo se realizó de manera similar a la del Ejemplo 18, mediante el uso de un polímero a base de PVA (B) sintetizado de manera similar a la del Ejemplo 16, mediante el uso del mismo polímero a base de PVA (A) como en el Ejemplo 14 y un monoaldehído con un enlace doble insaturado que se muestra en la Tabla 3, para proporcionar un polímero de cloruro de vinilo. Los resultados de la evaluación del polímero de cloruro de vinilo obtenido se muestran en la Tabla 4.

Tabla 3

	PVA (A)						Monoaldehído con enlace doble no saturado				PVA (B)		
	Grado de polimerización	Grado de saponificación % molar	Carácter de bloque	Modificación, etc.	Tipo	Tasa de modificación % molar	Grado de polimerización	Grado de saponificación % molar	Carácter de bloque	Grado de polimerización	Grado de saponificación % molar	Carácter de bloque	
Ejemplo 18	800	72.0	0.39	Acetaldehído	Acroleína	0.5	800	72.5	0.42				
Ejemplo 19	800	72.0	0.39	Acetaldehído	Metacroleína	1.5	800	72.6	0.42				
Ejemplo 20	400	70.0	0.37	Acetaldehído	Crotonaldehído	4	400	72.3	0.39				
Ejemplo Comparativo 9	800	72.0	0.39	-	-	-	-	-	-				
Ejemplo Comparativo 10	800	72.0	0.39	Acetaldehído	-	-	-	-	-				
Ejemplo Comparativo 11	760	71.5	0.51	Véase la columna A en la bibliografía de patentes 1	-	-	-	-	-				
Ejemplo Comparativo 12	700	70.0	0.45	Véase el Ejemplo 1 en la bibliografía de patentes 6	-	-	-	-	-				
Ejemplo 21	2200	80.0	0.41	-	Crotonaldehído	1	2200	80.5	0.43				
Ejemplo 22	2400	88.0	0.44	-	Crotonaldehído	9	2400	88.2	0.45				
Ejemplo Comparativo 13	2200	80.0	0.41	-	-	-	-	-	-				
Ejemplo Comparativo 14	2400	38.0	0.44	-	-	-	-	-	-				

Tabla 4

	Polímero de cloruro de vinilo						
	Diámetro de partícula promedio	Cantidad de sarro adherido	En n.º 60	Gravedad específica aparente	Absorción de plastificante	Imperfecciones	YI
	µm		%	g/mL	%	Cantidad de imperfecciones	
Ejemplo 18	144	Excelente	0.0	0.54	30	1	17
Ejemplo 19	159	Excelente	0.0	0.55	29	1	17
Ejemplo 20	132	Excelente	0.0	0.54	31	0	17
Ejemplo Comparativo 9	El cloruro de vinilo fue bloqueado y la polimerización falló.						
Ejemplo Comparativo 10	202	Mala	15.6	0.52	26	10	20
Ejemplo Comparativo 11	170	Buena	2.8	0.58	24	15	29
Ejemplo Comparativo 12	198	Mala	14.0	0.52	26	20	23
Ejemplo 21	128	Excelente	0.0	0.55	29	1	18
Ejemplo 22	137	Excelente	0.0	0.55	28	2	18
Ejemplo Comparativo 13	177	Mala	4.4	0.56	23	9	21
Ejemplo Comparativo 14	187	Mala	6.7	0.56	20	14	22

5 Tal como se muestra mediante los resultados de los Ejemplos 18 a 20, se reveló que el estabilizador de dispersión de la presente invención presenta una estabilidad de polimerización excelente cuando se utiliza en polimerización para una resina de cloruro de vinilo, y proporciona de una resina a base de cloruro de vinilo con pocas partículas gruesas, pocas imperfecciones después de moldeado de la resina, una excelente absorción de plastificante y un excelente tono.

Ejemplos Comparativos 9 y 10

10 La polimerización en suspensión del cloruro de vinilo se realizó de manera similar a la del Ejemplo 18, mediante el uso del mismo polvo de polímero a base de PVA (A) que en el Ejemplo 1 o 15 tal como estaba como estabilizador de dispersión, como se muestra en la Tabla 3, para proporcionar un polímero de cloruro de vinilo.

15 Los resultados de la evaluación de los polímeros de cloruro de vinilo obtenidos se muestran en la Tabla 4. En el Ejemplo Comparativo 9, se bloqueó el cloruro de vinilo, la polimerización falló y, por lo tanto, no se obtuvo una partícula de polímero de cloruro de vinilo. En el Ejemplo Comparativo 10, había contenidas partículas gruesas, no se obtuvieron partículas poliméricas de tamaño uniforme y se adhirió una gran cantidad de sarro, lo cual demuestra una polimerización inestable. Además, se produjo una gran cantidad de imperfecciones y, por lo tanto, no se obtuvo un polímero de cloruro de vinilo excelente.

Ejemplo Comparativo 11

20 La polimerización en suspensión del cloruro de vinilo se realizó de manera similar a la del Ejemplo 18, mediante el uso de un polímero a base de PVA (A) producido por el método descrito en la columna A en el Ejemplo en la bibliografía de patentes 1, como estabilizador de dispersión, como se muestra en la Tabla 3, para proporcionar un polímero de cloruro de vinilo.

Los resultados de la evaluación de la partícula de polímero de cloruro de vinilo obtenida se muestran en la Tabla 4.

25 En el Ejemplo Comparativo 11, se presentó una mala absorción de plastificante y un mal tono, había contenidas partículas gruesas, no se obtuvieron partículas de polímero uniformes y se produjo una gran cantidad de imperfecciones. Por lo tanto, no se obtuvo una partícula de polímero de cloruro de vinilo excelente.

Ejemplo Comparativo 12

La polimerización en suspensión del cloruro de vinilo se realizó de manera similar a la del Ejemplo 18, mediante el uso

de un polímero a base de PVA (A) que se había esterificado con un ácido carboxílico que tenía un enlace doble insaturado y producido por el método descrito en el Ejemplo 1 en la bibliografía de patentes 6 como un estabilizador de dispersión como se muestra en la Tabla 3, para proporcionar un polímero de cloruro de vinilo.

Los resultados de la evaluación de la partícula de polímero de cloruro de vinilo se muestran en la Tabla 4.

- 5 En el Ejemplo Comparativo 12, había contenidas partículas gruesas, no se obtuvieron partículas poliméricas de tamaño uniforme y se adhirió una gran cantidad de sarro, lo cual demuestra una polimerización inestable.

Ejemplos 21 y 22

La polimerización en suspensión del cloruro de vinilo se realizó mediante el uso del mismo polímero a base de PVA (B) que en los Ejemplos 10 u 11, como se muestra en la Tabla 3 en las siguientes condiciones.

- 10 En un recipiente de polimerización (un autoclave a prueba de presión) con un volumen interno de 100 L, se colocaron 45 kg de agua desionizada, y se añadieron adicionalmente 550 ppm de un polímero a base de PVA (B) de la presente invención que se muestra en Tabla 3, 250 ppm de un alcohol polivinílico parcialmente saponificado (grado de saponificación: 72% molar, grado de polimerización: 700), 150 ppm de un alcohol polivinílico parcialmente saponificado (grado de saponificación: 55% molar, grado de polimerización: 220), y 500 ppm de peroxineodecanoato de t-butilo en
15 relación con el monómero de cloruro de vinilo. La presión en el interior del recipiente se redujo a 40 mmHg para la desaireación, después se añadieron 45 kg del monómero de cloruro de vinilo y la mezcla se agitó. La temperatura de polimerización se estableció a 57 °C y la temperatura se mantuvo hasta el final de la polimerización.

- En el momento en que la tasa de conversión de polimerización alcanzó el 90 %, se finalizó la polimerización. Se recogió el monómero no reaccionado en el recipiente y después se descargó una suspensión de polímero hacia afuera del sistema, se deshidrató y se secó para proporcionar una resina de cloruro de vinilo. Los resultados de la evaluación de los polímeros de cloruro de vinilo obtenidos se muestran en la Tabla 4.
20

- Tal como se muestra en los Ejemplos 21 y 22, se reveló que el estabilizador de dispersión de la presente invención presenta una estabilidad de polimerización excelente cuando se utiliza en polimerización en suspensión para una resina a base de cloruro de vinilo, lo que conduce a la reducción del bloqueo y la adhesión de sarro causada por la polimerización inestable, y proporciona partículas de polímero de cloruro de vinilo con pocas partículas gruesas, una distribución pronunciada del tamaño de partícula, un excelente tono y una absorción de plastificante excelente.
25

Ejemplos Comparativos 13 y 14

- La polimerización en suspensión del cloruro de vinilo se realizó de manera similar a la del Ejemplo 21, mediante el uso del mismo polvo de polímero a base de PVA (A) que en el Ejemplo 21 o 22 tal como estaba como estabilizador de dispersión, como se muestra en la Tabla 3, para proporcionar un polímero de cloruro de vinilo.
30

- Los resultados de la evaluación de las partículas de polímero de cloruro de vinilo se muestran en la Tabla 4. En los Ejemplos Comparativos 13 y 14, había contenidas partículas gruesas, no se obtuvieron partículas poliméricas de tamaño uniforme y se adhirió una gran cantidad de sarro, lo cual demuestra una polimerización inestable. Además, se produjo una gran cantidad de imperfecciones y, por lo tanto, no se pudo producir un polímero de cloruro de vinilo excelente.
35

Aplicabilidad industrial

- El estabilizador de dispersión de la presente invención presenta una estabilidad de polimerización excelente cuando se utiliza en polimerización en suspensión para una resina a base de cloruro de vinilo, lo que conduce a la reducción del bloqueo y la adhesión de sarro causada por la polimerización inestable, y proporciona partículas de polímero con pocas partículas gruesas, una distribución pronunciada del tamaño de partícula, un excelente tono y una absorción de plastificante excelente. Por lo tanto, el estabilizador de dispersión de la presente invención es significativamente útil desde el punto de vista industrial.
40

REIVINDICACIONES

1. Un estabilizador de dispersión para la polimerización en suspensión, que contiene un polímero a base de alcohol polivinílico (B) que tiene un enlace doble en una cadena lateral y que se puede obtener mediante la acetalización de un polímero a base de alcohol polivinílico (A) con un monoaldehído que tiene un enlace doble olefínico insaturado.
- 5 2. El estabilizador de dispersión para la polimerización en suspensión según la reivindicación 1, en donde la tasa de modificación del polímero a base de alcohol polivinílico (B) que tiene un enlace doble en una cadena lateral y que se modifica mediante el monoaldehído que tiene un enlace doble insaturado es de 0.01 a 20% molar por unidad de monómero del polímero a base de alcohol polivinílico (A).
- 10 3. El estabilizador de dispersión para la polimerización en suspensión según la reivindicación 1 o 2, en donde el polímero a base de alcohol polivinílico (B) tiene un grado de saponificación de 60 a 99.9% molar y un grado de polimerización promedio de 300 a 5000.
4. El estabilizador de dispersión para la polimerización en suspensión según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en donde el polímero a base de alcohol polivinílico (B) tiene un carácter de bloque de 0.5 o menos.
- 15 5. Un método para producir un polímero de vinilo, el método comprende la polimerización en suspensión de un monómero a base de vinilo mediante el uso del estabilizador de dispersión para la polimerización en suspensión según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4.
6. Una resina de cloruro de vinilo producida mediante polimerización en suspensión de un monómero a base de vinilo mediante el uso del estabilizador de dispersión para la polimerización en suspensión según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4.