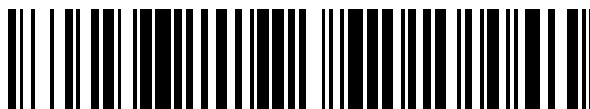


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 948 789**

51 Int. Cl.:

C08F 216/06 (2006.01)
C08F 14/06 (2006.01)
C08F 216/14 (2006.01)
C08F 218/08 (2006.01)
C08F 2/20 (2006.01)
C08F 2/38 (2006.01)
C08F 8/18 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **01.02.2019** **PCT/JP2019/003739**
87 Fecha y número de publicación internacional: **15.08.2019** **WO19156006**
96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **01.02.2019** **E 19750271 (9)**
97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **17.05.2023** **EP 3686224**

54 Título: **Polímero de alcohol vinílico modificado y estabilizador de dispersión para polimerización en suspensión**

30 Prioridad:

08.02.2018 JP 2018021366

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
19.09.2023

73 Titular/es:

DENKA COMPANY LIMITED (100.0%)
1-1, Nihonbashi-Muromachi 2-chome Chuo-ku
Tokyo 103-8338, JP

72 Inventor/es:

WATANABE, WATARU

74 Agente/Representante:

ELZABURU, S.L.P

ES 2 948 789 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

Polímero de alcohol vinílico modificado y estabilizador de dispersión para polimerización en suspensión

Campo de la invención

La presente invención se refiere a un polímero basado en alcohol vinílico modificado. Además, la presente invención se refiere a un estabilizador de dispersión para polimerización en suspensión, en particular a un estabilizador de dispersión adecuado para polimerización en suspensión de un compuesto vinílico, especialmente cloruro de vinilo.

Antecedentes de la invención

En caso de polimerización en suspensión de un monómero de cloruro de vinilo o una mezcla de un monómero de cloruro de vinilo y monómero copolimerizable con el mismo, resulta esencial utilizar diversos estabilizadores de dispersión. Como estabilizador de dispersión, se utilizan copolímeros de acetato de vinilo/anhídrido maleico basados en poli(alcohol vinílico), metilolcelulosa y gelatina. Entre estos, poli(alcohol vinílico) (PVA) tiene excelentes propiedades y generalmente se usa con mayor frecuencia. Por ejemplo, se han propuesto métodos de utilización de un PVA modificado que tiene bajo grado de polimerización, bajo grado de saponificación y un grupo oxialquileo específico en una cadena lateral como estabilizador de dispersión para polimerización en suspensión de un compuesto vinílico (véanse Bibliografías de Patente 1 a 3).

Lista de citas

Bibliografía de patentes:

[Bibliografía de patente 1] Solicitud de Patente Japonesa N°. S59-155408

[Bibliografía de patente 2] WO 2010/113568

[Bibliografía de patente 3] WO 2013/115239

Además, la Bibliografía de patente 4 también describe polímeros de alcohol vinílico modificado como estabilizadores de dispersión para polimerización de cloruro de vinilo.

El coadyuvante de dispersión descrito en PTL 4, Ejemplo 14, es un PVOH con un grado promedio de polimerización de 1030 y un grado de hidrólisis de un 80 % modificado con un 0,4 % en moles de cadenas laterales procedentes de un éter vinílico de polioxialquileo de fórmula $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{O}-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_2-\text{CH}_2\text{CH}(\text{EtO})_{10}-\text{H}$

[Bibliografía de patente 4] WO 2010/113569 A1

Sumario de la invención

No obstante, no se puede decir que los estabilizadores de dispersión descritos en las Bibliografía de Patente 1 a 3 proporcionen necesariamente un rendimiento satisfactorio con respecto al siguiente rendimiento requerido, específicamente, (1) las partículas de resina tienen pocas partículas gruesas; (2) las partículas de resina tienen un diámetro de partícula uniforme tanto como resulte posible para evitar la adhesión de incrustaciones; (3) se obtiene una resina con elevada porosidad, lo que se traduce en una eliminación sencilla de componentes monoméricos y una resina con elevada absorbencia de plastificante.

Por consiguiente, un objeto de la presente invención es proporcionar un estabilizador de dispersión para polimerización en suspensión que satisfaga los requisitos (1) a (3) anteriormente mencionados, en polimerización en suspensión de un compuesto vinílico tal como cloruro de vinilo.

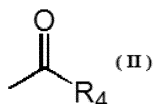
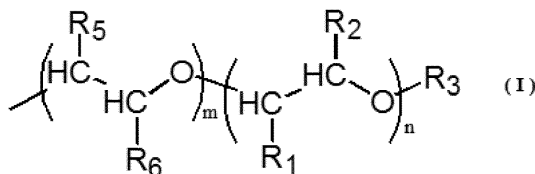
Los presentes inventores han llevado a cabo estudios intensivos para resolver los problemas anteriormente mencionados y, como resultado de ello, se ha encontrado que resulta eficaz la utilización de un polímero basado en alcohol vinílico modificado como estabilizador de dispersión para polimerización en suspensión de un compuesto vinílico, en el que el polímero basado en alcohol vinílico modificado tiene una unidad de polioxialquileo predeterminada (en lo sucesivo denominada "grupo modificado con alquileo" en una cadena lateral con una tasa de modificación de un 0,01 % en moles a un 5 % en moles, y tiene una unidad de carbonilo en un extremo de la cadena principal con una tasa de modificación de un 0,01 % en moles a un 0,5 % en moles.

Por tanto, según un aspecto, la presente invención es un polímero basado en alcohol vinílico modificado, que comprende una unidad de polioxialquileo representada por la fórmula general (I) siguiente en una cadena lateral y una unidad de carbonilo representada por la fórmula general (II) siguiente en un extremo de la cadena principal, en el que:

el grado de polimerización de viscosidad promedio es de 500 a 5.000 medido según JIS K6726: 1994; y

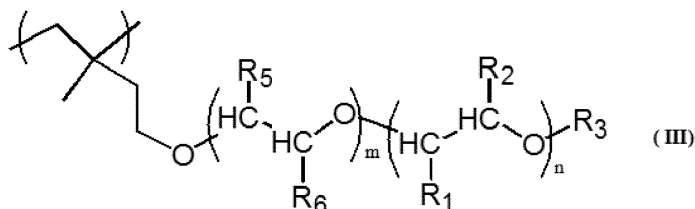
con respecto al número total de moles de unidades monoméricas que constituyen la cadena principal de polímero basado en alcohol vinílico modificado, la relación de número de moles de unidades monoméricas que tienen la unidad

polioxialquileo representada por la fórmula general (I) en la cadena lateral es un 0,01 % en moles a un 5 % en moles, y la relación de número de moles de la unidad de carbonilo representada por la fórmula general (II) es de un 0,01 % en moles a un 0,5 % en moles, y el polímero basado en alcohol vinílico modificado comprende una unidad monomérica representada por la fórmula general (III) siguiente.



En las fórmulas generales (I) y (II) anteriores: R₁ y R₂ son cada uno de manera independiente un grupo metilo o un átomo de hidrógeno y R₃ es un grupo metilo o un átomo de hidrógeno; n representa un número de unidades repetidas y es un número entero de 15 ≤ n ≤ 70; R₄ representa un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo que tiene de 1 a 9 átomos de carbono; uno de R₅ y R₆ es un grupo metilo o un grupo etilo, y el otro de R₅ y R₆ es un átomo de hidrógeno;

m representa un número de unidades repetidas y es un número entero de 1 ≤ m ≤ 30.



En la fórmula anterior (III): R₁, R₂, R₃, R₅, R₆, n y m son como se definen en la fórmula general (I) anterior.

En una realización del polímero basado en alcohol vinílico modificado según la presente invención, se interpone un enlace de éter y/o un enlace de carbono-carbono entre la unidad de polioxialquileo representada por la fórmula general (I) y la cadena de poli(alcohol vinílico) de la cadena principal.

En otra realización según la presente invención, las unidades de carbonilo representadas por la fórmula general (II) anterior tienen R₄ que es un alquilo que tiene de 1 a 9 átomos de carbono, y tienen un extremo de formilo en el que R₄ es un átomo de hidrógeno.

En otra realización del polímero basado en alcohol vinílico modificado según la presente invención, la unidad de carbonilo comprende un grupo formilo.

En otra realización del polímero basado en alcohol vinílico modificado según la presente invención, el grado de saponificación es de un 65 % en moles a un 90 % en moles medido según JIS K6726: 1994.

Según otro aspecto, la presente invención es un estabilizador de dispersión para polimerización en suspensión, que comprende el polímero basado en alcohol vinílico modificado según la presente invención.

Según otro aspecto, la presente invención es un método para fabricar una resina de base vinílica, que comprende llevar a cabo polimerización en suspensión utilizando el estabilizador de dispersión para polimerización en suspensión según la presente invención, para dispersar un monómero de compuesto basado en vinilo o una mezcla de compuesto basado en vinilo y un monómero copolimerizable con el monómero de compuesto basado en vinilo en agua.

Según un aspecto adicional, la presente invención es un método para fabricar el polímero basado en alcohol vinílico modificado según la presente invención, que comprende una etapa de obtención de un polímero basado en éster vinílico modificado mediante copolimerización de un monómero basado en éster vinílico con un monómero insaturado que tiene la unidad de polioxialquileo representada por la fórmula general (I) en presencia de un aldehído que tiene la unidad de carbonilo representada por la fórmula general (II).

En una realización del método para fabricar el polímero basado en alcohol vinílico modificado según la presente invención, la etapa de obtención del polímero basado en éster vinílico modificado se lleva a cabo mientras se introduce un gas que contiene oxígeno.

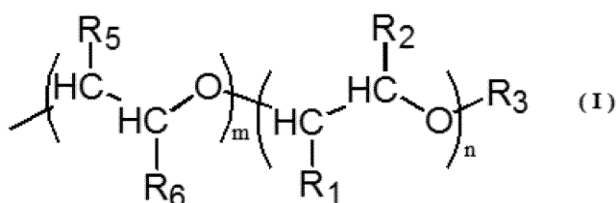
Cuando se lleva a cabo polimerización en suspensión de un compuesto basado en vinilo utilizando el estabilizador de dispersión para polimerización en suspensión según la presente invención, se pueden obtener partículas de resina

con menos formación de partículas gruesas y elevada uniformidad en cuanto a diámetro de partícula. Además, debido a la menor formación de partículas gruesas, se evita la formación de bloques durante la polimerización y se obtienen partículas que tienen una elevada uniformidad de diámetro de partícula, de manera que se reduce la adhesión de incrustaciones. Además, dado que se pueden obtener partículas poliméricas que tienen elevada porosidad, las partículas poliméricas resultan excelentes en cuanto a absorción de plastificante y eliminación de monómeros. De este modo, el estabilizador de dispersión para polimerización en suspensión según la presente invención puede tener el rendimiento requerido, que ha sido difícil de lograr en la técnica anterior.

Descripción detallada de la invención

En una realización, el estabilizador de dispersión para polimerización en suspensión según la presente invención es un polímero basado en alcohol vinílico modificado (PVA modificado) que comprende una unidad de polioxialquileo representada por la siguiente fórmula general (I) en una cadena lateral y una unidad de carbonilo representada por la siguiente fórmula general (II) en un extremo de la cadena principal.

Fórmula General (I):



En la fórmula general anterior (I): R₁ y R₂ son cada uno de manera independiente un grupo metilo o un átomo de hidrógeno, y R₃ es un grupo metilo o un átomo de hidrógeno;

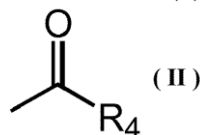
n representa el número de unidades repetidas y es un número entero de 15 ≤ n ≤ 70; uno de R₅ y R₆ es un grupo metilo o un grupo etilo, y el otro de R₅ y R₆ es un átomo de hidrógeno; m representa el número de unidades repetidas y es un número entero de 1 ≤ m ≤ 30.

El PVA modificado tiene dos o más unidades diferentes como se muestra en la fórmula general (I) en la cadena lateral. Específicamente, los ejemplos incluyen aquellos en los que la unidad que tiene el número de unidades repetidas m es óxido de butileno (R₅ es un átomo de hidrógeno y R₆ es un grupo etilo), y la unidad que tiene el número de unidades repetidas n es óxido de etileno (tanto R₁ como R₂ son átomos de hidrógeno), y aquellos en los que la unidad que tiene el número de unidades repetidas m es óxido de propileno (R₅ es un átomo de hidrógeno y R₆ es un grupo metilo), y la unidad que tiene el número de unidades repetidas n es óxido de etileno (tanto R₁ como R₂ son átomos de hidrógeno).

Según la invención, n es 15 o más, y preferentemente es 20 o más. Además, según la invención, n es 70 o menos, y preferentemente es 60 o menos.

m es preferentemente 3 o más, más preferentemente 5 o más. Además, m es preferentemente 25 o menos, más preferentemente 20 o menos.

Fórmula General (II):

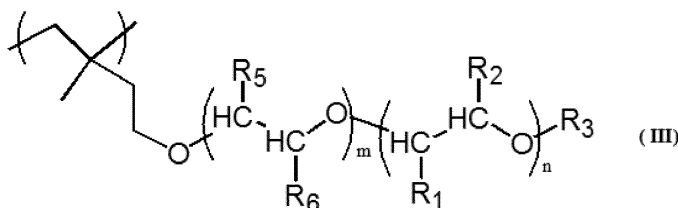


En la fórmula general (II) anterior: R₄ representa un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo que tiene de 1 a 9 átomos de carbono.

Es importante que R₄ de la unidad de carbonilo representada por la fórmula general (II) en el PVA modificado sea un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo que tiene de 1 a 9 átomos de carbono. Si el número de carbonos de R₄ excede de 9, la cantidad de dobles enlaces insaturados generados debido a la unidad de carbonilo será pequeña, lo que da como resultado un PVA modificado con un rendimiento de dispersión deficiente, y las propiedades físicas requeridas no se exhiben de manera suficiente. Por tanto, el número de carbonos de R₄ es preferentemente 9 o menos, más preferentemente 8 o menos, aún más preferentemente 6 o menos, e incluso más preferentemente 5 o menos. R₄ puede ser lineal o ramificado. Ejemplos específicos de R₄ preferido incluyen metilo, etilo, n-propilo, isopropilo, n-butilo, isobutilo, s-butilo, t-butilo, n-pentilo, isopentilo y neopentilo, t-pentilo, hexilo, isohexilo, heptilo y octilo.

En el PVA modificado según la presente invención, la estructura de la parte de conexión entre la unidad de polioxialquileno representada por la fórmula general (I) y el átomo de carbono que constituye la cadena de poli(alcohol vinílico) de la cadena principal no está particularmente limitada. No obstante, dado que las partes de conexión tales como ésteres y amidas se pueden cortar durante el proceso de saponificación del polímero basado en éster vinílico modificado, que se describe más adelante, es preferible que no tenga una estructura que se hidrolice de forma fácil y, específicamente, es preferible que deban estar conectados a través de un enlace de éter y/o un enlace carbono-carbono.

Por consiguiente, el estabilizador de dispersión para polimerización en suspensión según la presente invención comprende un polímero basado en poli(alcohol vinílico) modificado (PVA modificado) que tiene una unidad monomérica representada por la siguiente fórmula general (III).



En la fórmula general anterior (III): R₁, R₂, R₃, R₅, R₆, m y n son como se definen en la fórmula general (I) descrita con anterioridad.

Aunque dependiendo del tipo de grupo modificado con alquileno representado por la fórmula general (I), es importante que PVA modificado anteriormente descrito tenga una tasa de modificación de alquileno de un 0,01 % en moles o más y un 5 % en moles o menos. Cuando la tasa de modificación de alquileno supera un 5 % en moles, la relación de grupo hidrofóbico presente en una molécula de PVA modificado aumenta y la solubilidad en agua de PVA modificado disminuye, por lo que es difícil usar el PVA modificado como estabilizador de dispersión para polimerización en suspensión. Por tanto, es importante que la tasa de modificación de alquileno sea un 5 % en moles o menos, preferentemente un 4 % en moles o menos, y más preferentemente un 2 % en moles o menos. Por otro lado, cuando la tasa de modificación de alquileno es menor que un 0,01 % en moles, aunque la solubilidad en agua sea excelente, el número de grupos de modificación presentes en PVA modificado es pequeño y las propiedades físicas requeridas no se exhiben de manera suficiente. Por tanto, es importante que la tasa de modificación de alquileno sea un 0,01 % en moles o más, preferentemente un 0,05 % en moles o más, y más preferentemente un 0,1 % en moles o más.

La tasa de modificación de alquileno se define como la relación (% en moles) de número de moles de unidades monoméricas que tienen la unidad de polioxialquileno representada por la fórmula general (I) en la cadena lateral con respecto a número total de moles de unidades monoméricas que constituyen la cadena principal de PVA modificado. La tasa de modificación de alquileno se puede determinar por medio de RMN de protón. Específicamente, después de saponificar el PVA modificado hasta un grado de saponificación de un 99,95 % en moles o más, se lava lo suficiente con metanol para preparar un PVA modificado para el análisis. El PVA modificado preparado para análisis se disuelve en óxido de deuterio y se añaden unas pocas gotas de disolución de óxido de deuterio de NaOH para ajustar el pH a 14, y la medición se realiza a 80 °C usando RMN de protón.

Cuando se calcula a partir de unidades de oxietileno (por ejemplo, R₁ = H, R₂ = H), los contenidos se calculan a partir del valor integrado del pico de 1,2 a 1,8 ppm atribuido al grupo metileno en la cadena principal de PVA modificado y el valor integrado del pico de 3,6 a 3,7 ppm atribuido a la unidad de oxietileno por medio de un método convencional. Específicamente, suponiendo que el valor integral del grupo metileno en la cadena principal de PVA modificado sea b, el valor integral de la unidad de oxietileno sea a, y el valor promedio de número de unidades repetidas de la unidad de oxietileno en la unidad de polioxialquileno representado por la fórmula general (I) sea x, la tasa de modificación se calcula como $\{a / (4 \times x)\} / (b / 2) \times 100$ (% en moles) en consideración del número de protones (2H para grupos metileno y 4H para los grupos etileno). Por ejemplo, cuando a = 1, x = 1 y b = 100, se calcula como un 0,5 % en moles.

Además, cuando se calcula a partir de unidades de oxibutileno u oxipropileno, los contenidos se calculan a partir del valor integrado de pico de 1,2 a 1,8 ppm atribuido al grupo metileno de la cadena principal de PVA modificado y el valor integrado de pico de 0,80 a 0,95 ppm atribuido al grupo metilo terminal de la unidad de oxibutileno (R₅ = H, R₆ = CH₂CH₃ (o R₅ = CH₂CH₃, R₆ = H)) o unidad de oxipropileno (R₅ = H, R₆ = CH₃ (o R₅ = CH₃, R₆ = H)) por medio de un método convencional. Específicamente, suponiendo que el valor integral del grupo metileno de la cadena principal de PVA modificado sea b, el valor integral de la unidad de oxibutileno o la unidad de oxipropileno sea c, y el valor promedio de número de unidades repetidas de la unidad de oxibutileno o la unidad de oxipropileno de la unidad de polioxialquileno representada por la fórmula general (I) sea y, la tasa de modificación se calcula como $\{c / (3 \times y)\} / (b / 2) \times 100$ (% en moles) considerando el número de protones (2H para grupos metileno y 3H para grupos metilo). Por ejemplo, cuando c = 1, y = 1 y b = 100, se calcula como un 0,67 % en moles.

Además, cuando PVA modificado tiene tanto la unidad de oxietileno como la unidad de oxipropileno (o la unidad de oxibutileno) en la cadena lateral, en lugar de la tasa de modificación de alquileno calculada a partir de la unidad de oxietileno, la precisión de la medición de la tasa de modificación de alquileno calculada en base al valor integrado del

pico atribuido al grupo metilo terminal de la unidad de oxipropileno o la unidad de oxibutileno es mayor. Por tanto, cuando exista diferencia entre ambos valores, se adoptará la tasa de modificación de alquilenlo calculada a partir del valor integrado de pico atribuido a grupo metilo terminal de la unidad oxipropileno o la unidad oxibutileno.

PVA modificado debe tener una tasa de modificación de extremo de carbonilo de un 0,01 % en moles a un 0,5 % en moles. Cuando la tasa de modificación de extremo de carbonilo es menor que un 0,01 % en moles, los puntos de partida del doble enlace insaturado debido al extremo de carbonilo se reducen y las propiedades coloidales protectoras disminuyen y, como resultado de ello, no se puede obtener una resina vinílica con diámetro de partícula adecuado. Por tanto, es necesario que la tasa de modificación de extremo de carbonilo sea un 0,01 % en moles o más, preferentemente un 0,02 % en moles o más, y más preferentemente un 0,04 % en moles o más. Por otro lado, cuando la tasa de modificación de extremo de carbonilo supera un 0,5 % en moles, la cantidad de extremo polimérico aumenta, de modo que el grado de polimerización disminuye y la propiedad protectora de coloide disminuye, o la estabilidad química disminuye, o la viscosidad de la disolución acuosa aumenta, o se produce formación de gel. Por tanto, es necesario que la tasa de modificación de extremo de carbonilo sea de un 0,5 % en moles o menos, preferentemente un 0,45 % en moles o menos, y más preferentemente un 0,4 % en moles o menos.

La tasa de modificación de extremo de carbonilo es la relación (% en moles) de número de moles de la unidad de carbonilo representada por la fórmula general (II) con respecto a número total de moles de las unidades monoméricas que constituyen la cadena principal de PVA modificado. La tasa de modificación de extremo de carbonilo se puede determinar mediante RMN de protón. Específicamente, después de saponificar PVA modificado hasta un grado de saponificación de un 99,95 % en moles o más, se lava de manera suficiente con metanol para preparar PVA modificado para el análisis. PVA modificado preparado para el análisis se disuelve en óxido de deuterio, y se añaden unas gotas de disolución de óxido de deuterio de NaOH para ajustar el pH a 14, y la medición se realiza a 80 °C para obtener un espectro de RMN-¹H. Sin embargo, al medir el extremo de formilo donde R₄ es un átomo de hidrógeno, no es necesaria la saponificación y el análisis se lleva a cabo tal cual. El contenido de cada extremo se calcula a partir del valor integrado de pico que indica el extremo de carbonilo en base al valor integrado de pico de grupo metileno (de 1,2 a 1,8 ppm) de la cadena principal de PVA modificado. Cuando R₄ es un grupo metilo, se calcula a partir del valor integrado de pico de 2,15 a 2,25 ppm, y cuando R₄ tiene 2 o más átomos de carbono, se calcula a partir del valor integrado de pico de 0,95 a 1,10 ppm para el grupo metilo terminal. Además, el grupo formilo se calcula a partir del valor integrado del pico de 9,2 a 9,8 ppm. Específicamente, en el espectro de RMN-¹H para medir cada extremo, suponiendo que el valor integral de grupo metileno de la cadena principal de PVA modificado sea b y el valor integral de extremo de carbonilo sea d, considerando el número de protones (2 para grupo metileno, X = 3 para el extremo de carbonilo cuando se mide el pico de grupo metilo, pero X = 1 para el extremo de formilo), la tasa de modificación de terminal carbonilo se calcula como $(d / X) / (b / 2) \times 100$ (% en moles).

Según la invención, el grado de polimerización promedio de viscosidad de PVA modificado es de 500 o más, con el fin de aumentar la estabilidad de dispersión cuando se lleva a cabo polimerización en suspensión para el compuesto basado en vinilo. Además, con el fin de evitar que la viscosidad de la disolución acuosa se vuelva demasiado elevada para dificultar la manipulación, también según la invención, el grado de polimerización promedio de viscosidad de PVA modificado es 5000 o menos, preferentemente 4000 o menos, más preferentemente 3000 o menos, incluso más preferentemente 2.000 o menos, e incluso más preferentemente 1500 o menos.

El grado de polimerización promedio de viscosidad se mide según JIS K6726: 1994. Es decir, PVA modificado se saponifica por completo, se purifica y a continuación se determina a partir de la viscosidad intrínseca [η] medida en agua a 30 °C.

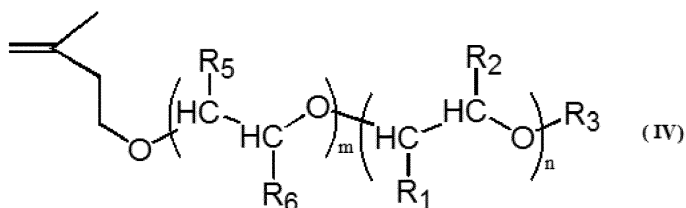
Para aumentar la solubilidad en agua y facilitar la manipulación, el grado de saponificación de PVA modificado es preferentemente de un 60 % en moles o más, más preferentemente de un 65 % en moles o más, incluso más preferentemente de un 70 % en moles o más. Además, con el fin de aumentar la porosidad y mejorar la absorción de plastificante de las partículas obtenidas al llevar a cabo polimerización en suspensión del compuesto basado en vinilo, el grado de saponificación de PVA modificado es preferentemente un 99,9 % en moles o menos, más preferentemente un 90 % en moles o menos, incluso más preferentemente un 80 % en moles o menos.

El grado de saponificación de PVA modificado se mide según JIS K6726: 1994. Es decir, se puede determinar mediante cuantificación de grupos de ácido acético residual (% en moles) en la muestra con hidróxido de sodio y restándolo de 100.

El método para fabricar PVA modificado según la presente invención no está particularmente limitado. No obstante, en una realización, el método de fabricación de PVA modificado según la presente invención comprende una etapa de obtención de un polímero basado en éster vinílico modificado mediante copolimerización de un monómero basado en éster vinílico que se caracteriza por acetato de vinilo con un monómero insaturado que tiene la unidad de polioxialquilenlo representada por medio de la fórmula general (I) en presencia de un aldehído que tiene la unidad de carbonilo representada por medio de la fórmula general (II), y una etapa de saponificación del polímero basado en éster vinílico modificado obtenido.

Ejemplos de monómero insaturado que induce una estructura modificada que tiene dos o más tipos de unidades repetidas diferentes representadas por medio de la fórmula general (I) incluyen éter de polioxialquilen alquilenlo,

polioxialquilen mono (met)acrilamida, éter de polioxialquilen mono (met)alilo, éter de polioxialquilen monovinilo, poli(mono(met)acrilato de alquilen). Específicamente, los ejemplos incluyen monoacrilamida de polioxibutileno y polioxietileno, monoacrilamida de polioxipropileno y polioxietileno, monoacrilamida de polioxibutileno y polioxipropileno, monometacrilamida de polioxibutileno y polioxietileno, monometacrilamida de polioxipropileno y polioxietileno, monometacrilamida de polioxibutileno y polioxipropileno, éter de polioxibutilen y polioxietilen alquenilo, éter de polioxipropilen polioxietilen alquenilo, éter de polioxibutilen polioxipropilen alquenilo, éter de polioxibutilen polioxietilen monoalilo, éter de polioxipropilen polioxietilen monoalilo, éter de polioxibutilen polioxipropilen monovinilo, éter de polioxibutilen polioxietilen monovinilo, éter de polioxipropilen polioxietilen monovinilo, monoacrilato de polioxibutileno y polioxietileno, monoacrilato de polioxipropileno y polioxietileno, monoacrilato de polioxibutileno y polioxipropileno, monometacrilato de polioxibutileno y polioxietileno, monometacrilato de polioxipropileno y polioxietileno y monometacrilato de polioxipropileno y polioxibutileno. Entre ellos, los éteres representados por medio de la siguiente fórmula general (IV) se usan más preferentemente en términos de reactividad y rendimiento. Ejemplos específicos de éter de polioxialquilen alquenilo representado por medio de la siguiente fórmula general (IV) incluyen éter de polioxibutilen polioxietilen alquenilo.



En la fórmula general anterior (IV): R₁, R₂, R₃, R₅, R₆, m y n son los mismos que en la fórmula general (I).

Además de acetato de vinilo, los monómeros basados en éster vinílico incluyen formiato de vinilo, propionato de vinilo, valerato de vinilo, caprato de vinilo, laurato de vinilo, estearato de vinilo, benzoato de vinilo, pivalato de vinilo y versatato de vinilo.

El método para derivar el extremo en el que R₄ es un grupo alquilo que tiene de 1 a 9 átomos de carbono en la fórmula general (II) no está particularmente limitado, pero resulta sencillo y eficaz utilizar un método en el que el monómero basado en éster vinílico se somete a polimerización en presencia del correspondiente aldehído durante polimerización por radicales, y el polímero resultante se disuelve en alcoholes y a continuación se trata con un álcali tal como hidróxido de sodio o amoníaco, o se trata con un ácido tal como ácido clorhídrico o ácido p-toluenosulfónico, para saponificar el polímero de éster vinílico. Ejemplos específicos de aldehído incluyen acetaldehído, propionaldehído, butiraldehído, pentilaldehído, hexilaldehído, heptilaldehído, octilaldehído, nonilaldehído y decanoaldehído. Entre ellos, se usan de forma particularmente preferida acetaldehído, propionaldehído y butiraldehído desde el punto de vista de fácil eliminación de residuos del sistema de reacción y rendimiento.

En PVA modificado según la presente invención, es preferible que la unidad de carbonilo representada por medio de la fórmula general (II) tenga R₄ que es un alquilo que tiene de 1 a 9 átomos de carbono, y tenga un extremo de formilo en el que R₄ sea un átomo de hidrógeno.

El método para derivar el extremo de formilo en el que R₄ es un átomo de hidrógeno en la fórmula general (II) no está particularmente limitado, pero es un método para escindir oxidativamente la cadena principal de PVA con un agente oxidante (Bibliografía de Patente: Solicitud de Patente Japonesa Nº. 2000-86992) o un método de polimerización en presencia de formaldehído, o un método de saponificación de un polímero basado en éster vinílico obtenido por polimerización en presencia de oxígeno. Entre ellos, se prefiere un método de polimerización de un monómero basado en éster vinílico en presencia de un aldehído durante polimerización por radicales, en el que se introduce un gas que contiene oxígeno (típicamente se insufla), y es preferible saponificar el polímero basado en éster vinílico obtenido, desde el punto de vista de productividad y manipulación de materias primas. En la presente invención, el concepto de "se introduce un gas que contiene oxígeno" indica que el oxígeno se envía adicionalmente desde el exterior del sistema de reacción al sistema de reacción y, por tanto, no se considera como oxígeno introducido el oxígeno debido al aire que está inicialmente presente en el sistema de reacción.

Cuando se copolimeriza un monómero basado en éster vinílico con un monómero insaturado que tiene una unidad de polioxialquilen representada por medio de la fórmula general (I) en presencia de un aldehído que tiene una unidad de carbonilo de fórmula general (II), aunque la temperatura no esté particularmente limitada, es preferentemente 0 °C o más y 200 °C o menos, más preferentemente 30 °C o más y 150 °C o menos. Si la temperatura a la que se lleva a cabo la copolimerización es menor que 0 °C, no se puede obtener una tasa de polimerización suficiente, lo que no resulta preferido. Si la temperatura a la que se realiza la polimerización es mayor que 200 °C, resulta difícil obtener el PVA deseado. Como método para controlar la temperatura empleada en la copolimerización para que sea de 0 °C o más y 200 °C o menos, se puede mencionar un método de control con una camisa externa que usa un medio de calentamiento adecuado tal como agua.

El sistema de polimerización utilizado para llevar a cabo la copolimerización puede ser cualquiera de polimerización discontinua, polimerización semicontinua, polimerización continua y polimerización semicontinua. Como método de

polimerización, se puede adoptar cualquier método de los conocidos públicamente, tal como un método de polimerización en masa, un método de polimerización en disolución, un método de polimerización en suspensión y un método de polimerización en emulsión. Entre ellos, como agente de modificación que se va a usar, a menudo tienen solubilidad en agua o capacidad de superficie activa que afecta al diámetro de partícula polimérico, preferentemente se emplea un método de polimerización en disolución o un método de polimerización en masa en el que la polimerización se realiza en presencia o ausencia de un disolvente basado en alcohol, en lugar de polimerización en suspensión o polimerización en emulsión, que requieren el control de diámetro de partícula polimérico. Como disolvente basado en alcohol usado en el método de polimerización en masa o método de polimerización en disolución, se puede usar metanol, etanol o isopropanol, pero sin limitación. Estos disolventes se pueden usar solos o en combinación de dos o más.

El iniciador de polimerización para polimerización por radicales de monómero basado en éster vinílico no está particularmente limitado, pero pueden ser compuestos azo tales como azobisisobutironitrilo, azobis-2,4-dimetilvaleronitrilo, azobis(4-metoxi-2,4-dimetilvaleronitrilo), azobisdimetilvaleronitrilo, azobismetoxivaleronitrilo; compuestos de peróxido tales como peróxido de acetilo, peróxido de benzoilo, peróxido de lauroilo, peróxido de acetilciclohexilsulfonilo, 2,4,4-trimetilpentil-2-peroxifenoxiacetato; compuestos de percarbonato tales como peroxidicarbonato de diisopropilo, peroxidicarbonato de di-2-etilhexilo, peroxidicarbonato de dietoxietilo; compuestos de peréster tales como peroxineodecanoato de t-butilo y peroxineodecanoato de α -cumilo. Estos se pueden usar solos o en combinación de dos o más.

Cuando la copolimerización se lleva a cabo a alta temperatura, se puede observar coloración de PVA debido a la descomposición del monómero basado en éster vinílico. En este caso, con el fin de evitar la coloración, se puede añadir un antioxidante tal como ácido cítrico al sistema de polimerización en una cantidad de 1 ppm o más y 100 ppm o menos (basado en la masa de monómero basado en éster vinílico), y no habría problema.

El método de saponificación para fabricar PVA modificado según la presente invención tampoco está particularmente limitado, y es preferible que el polímero obtenido por medio del método descrito anteriormente se use según un método convencional, duplicando un alcohol como disolvente. Los ejemplos de alcohol incluyen metanol, etanol y butanol. La concentración de polímero en el alcohol se puede seleccionar entre el intervalo de un 20 a un 50 % en masa. Como catalizadores alcalinos, se pueden usar hidróxidos y alcoholatos de metal alcalino tales como hidróxido de sodio, hidróxido de potasio, metilato de sodio, etilato de sodio y metilato de potasio. Como catalizador ácido, se puede utilizar una disolución acuosa de un ácido inorgánico tal como ácido clorhídrico y ácido sulfúrico, o un ácido orgánico tal como ácido p-toluenosulfónico. Es necesario utilizar estos catalizadores en una cantidad de 1 a 100 milimoles equivalentes, con respecto a monómero basado en éster vinílico. En tal caso, la temperatura de saponificación no está particularmente limitada, pero normalmente está dentro del intervalo de 10 a 70 °C, preferentemente dentro del intervalo de 30 a 50 °C. La reacción se lleva a cabo normalmente durante 1 a 3 horas.

El estabilizador de dispersión para polimerización en suspensión según la presente invención puede contener PVA distinto de PVA modificado anteriormente descrito y otros diversos aditivos dentro de un intervalo que no perjudique el propósito de la presente invención. Ejemplos de aditivos incluyen reguladores de polimerización tales como aldehídos, hidrocarburos halogenados y mercaptanos; inhibidores de polimerización tales como compuestos de fenol, compuestos de azufre y compuestos de N-óxido; reguladores de pH; agentes de reticulación; un conservante, un agente antifúngico, un agente anti formación de bloques y un agente antiespumante. Desde el punto de vista de exhibir los efectos de la presente invención de manera significativa, el estabilizador de dispersión para polimerización en suspensión de la presente invención comprende preferentemente el PVA modificado en una cantidad de un 10 % en masa o más, más preferentemente un 30 % en masa o más, e incluso más preferentemente un 70 % en masa o más.

El estabilizador de dispersión para polimerización en suspensión según la presente invención se puede usar de forma apropiada en particular para polimerización en suspensión de compuestos basados en vinilo. Ejemplos de compuestos basados en vinilo incluyen haluros de vinilo tales como cloruro de vinilo; ésteres vinílicos tales como acetato de vinilo y propionato de vinilo; ácido acrílico, ácido metacrílico, ésteres y sales de los mismos; ácido maleico, ácido fumárico, ésteres y anhídridos de los mismos; estireno, acrilonitrilo, cloruro de vinilideno y éter vinílico.

Entre estos, el estabilizador de dispersión para polimerización en suspensión según la presente invención se usa de forma particularmente preferida cuando se lleva a cabo la polimerización en suspensión de cloruro de vinilo solo o junto con un monómero capaz de copolimerizar con cloruro de vinilo. Ejemplos de monómeros que se pueden copolimerizar con cloruro de vinilo incluyen ésteres vinílicos tales como acetato de vinilo y propionato de vinilo; éster (met)acrílico tal como (met)acrilato de metilo y (met)acrilato de etilo; α -olefina tal como etileno y propileno; ácidos dicarboxílicos insaturados tales como anhídrido maleico y ácido itacónico; acrilonitrilo, estireno, cloruro de vinilideno y éter vinílico.

El estabilizador de dispersión para polimerización en suspensión según la presente invención es adecuado para fabricar una resina de cloruro de vinilo de tipo plastificado en términos de proporcionar partículas de resina de cloruro de vinilo que tienen una excelente absorción de plastificante. También resulta excelente en cuanto a propiedades de eliminación de monómero, distribución de diámetro de partícula y, por tanto, también se puede aplicar a la fabricación de una resina rígida de cloruro de vinilo.

El estabilizador de dispersión para polimerización en suspensión según la presente invención se puede usar solo o en combinación con otros estabilizadores, por ejemplo, un derivado celulósico y un tensioactivo.

Mediante el uso del estabilizador de dispersión para polimerización en suspensión según la presente invención, se puede obtener de manera constante una resina de cloruro de vinilo que tenga excelentes propiedades físicas tales como partículas de resina porosas, distribución uniforme de diámetro de partícula y menos ojos de pez. En adelante, el método de polimerización del compuesto basado en vinilo se describe específicamente con referencia a los ejemplos, pero sin limitación.

Cuando se producen partículas de resina de un compuesto basado en vinilo, tales como partículas de resina de cloruro de vinilo, el estabilizador de dispersión para polimerización en suspensión descrito anteriormente se añade en una cantidad de un 0,01 % en masa a un 0,3 % en masa, preferentemente de un 0,04 % en masa a un 0,15 % en masa, con respecto a monómero de compuesto basado en vinilo. La relación de compuesto basado en vinilo con respecto a agua puede ser, en masa, compuesto basado en vinilo : agua = de 1 : 0,9 a 1 : 3, preferentemente compuesto basado en vinilo : agua = de 1 : 1 a 1 : 1,5.

El iniciador de polimerización puede ser cualquiera de los utilizados convencionalmente para polimerización de compuestos basados en vinilo. Ejemplos de iniciador de polimerización de este tipo incluyen percarbonatos tales como peroxidicarbonato de diisopropilo, peroxidicarbonato de di-2-etilhexilo y peroxidicarbonato de dietoxietilo; compuestos de peréster tales como peroxineodecanoato de t-butilo y peroxineodecanoato de α -cumilo; peróxidos tales como peróxido de acetilciclohexilsulfonilo, 2,4,4-trimetilpentil-2-peroxifenoxiacetato; compuestos azo tales como azobis-2,4-dimetilvaleronitrilo y azobis (4-metoxi-2,4-dimetilvaleronitrilo); y además persulfato de potasio, persulfato de amonio y agua oxigenada. Estos se pueden usar solos o en combinación de dos o más.

Además, también es opcional añadir un regulador de polimerización, un agente de transferencia de cadena, un potenciador de formación de gel, un agente antiestático y un regulador de pH, que se pueden usar de forma apropiada para polimerización de compuestos basados en vinilo.

Al llevar a cabo la polimerización del compuesto basado en vinilo, la relación de carga de cada componente, la temperatura de polimerización, se pueden establecer según las condiciones utilizadas convencionalmente en polimerización en suspensión de compuestos basados en vinilo, y no hay razón para limitaciones particulares.

Ejemplos

A continuación, la presente invención se describe con más detalle con referencia a los siguientes ejemplos. (Mientras los Ejemplos 1 a 6 y 8 son ejemplos dentro del alcance de la invención reivindicada, el Ejemplo de Referencia que sigue al Ejemplo 8 es un Ejemplo ilustrativo fuera del alcance de la invención reivindicada).

(Ejemplo 1)

Se introdujeron en un recipiente de polimerización 2.800 g de acetato de vinilo, 39,2 g de butiraldehído normal, 263 g de un éter de polioxialquilen alqueno representado por medio de la fórmula general (IV) como agente de modificación en el que $m = 5$ a 9 y $n =$ de 45 a 55 (Latemul PD-450 proporcionado por Kao Corporation; en lo sucesivo denominado "monómero A"). El fabricante confirmó y también por medio de RMN que $m =$ de 5 a 9 y $n =$ de 45 a 55 para el monómero A. Se introdujeron 0,2 g de azobisisobutironitrilo en el recipiente de polimerización y se calentó mientras se insuflaba una mezcla de oxígeno y nitrógeno gaseoso (concentración de oxígeno: un 6 % en volumen, cantidad total de oxígeno con respecto a acetato de vinilo: un 0,08 % en moles en la fase gaseosa justo por encima del líquido de polimerización. Después de la polimerización a 65 a 70 °C durante 8 horas, la polimerización se detuvo por medio de enfriamiento. A continuación, se retiró el acetato de vinilo sin reaccionar por medio de un método convencional, y el polímero obtenido se saponificó con hidróxido de sodio por medio de un método convencional para preparar un estabilizador de dispersión. Se midieron el grado de polimerización promedio de viscosidad, el grado de saponificación y la tasa de modificación de estabilizador de dispersión obtenido por medio de los métodos analíticos mencionados con anterioridad. El grado de polimerización promedio de viscosidad fue de 720, el grado de saponificación fue de un 71 % en moles, la tasa de modificación de alqueno fue de un 0,16 % en moles, la tasa de modificación del extremo de carbonilo fue de un 0,20 % en moles y la tasa de modificación del extremo de formilo fue de un 0,013 % en moles.

<Polimerización en suspensión de cloruro de vinilo>

En un autoclave de acero inoxidable de 30 l equipado con agitador, se introdujeron 12 kg de agua a 30 °C, 6,5 g de estabilizador de dispersión obtenido anteriormente, y como iniciadores de polimerización se introdujeron 4,6 g de peroxidecanoato de t-butilo y 1 g de peroxidecanoato de α -cumilo al tiempo que se agitaba. Después de desgasificar el autoclave a vacío, se introdujeron 5 kg de un monómero de cloruro de vinilo y se llevó a cabo la polimerización a 57 °C durante 4 horas.

<Evaluación de la resina de cloruro de vinilo>

Se evaluaron el diámetro promedio de partícula, la distribución de diámetro de partícula, la cantidad de absorción de plastificante y la densidad relativa de la resina de cloruro de vinilo obtenida mediante los siguientes métodos.

Se midió el diámetro promedio de partícula según JIS Z8815: 1994, utilizando tamices de malla 60 (abertura de 250 μm), malla 80 (abertura de 180 μm), malla 100 (abertura de 150 μm), malla 150 (abertura de 106 μm), y malla 200 (abertura de 75 μm). Se determinó el diámetro de partícula (D50) a una frecuencia acumulada de un 50 % (base en masa) como diámetro promedio de partícula, y la diferencia entre diámetro de partícula (D80) a una frecuencia acumulada de un 80 % (base en masa) y diámetro de partícula (D20) a la frecuencia acumulada de un 20 % (en base a la masa) se definió como la distribución de diámetro de partícula.

La densidad relativa se midió según JIS K6720-2: 1999.

La absorción de plastificante se midió según el siguiente procedimiento. Se llenó con fibra de vidrio el fondo de un recipiente de aleación de aluminio que tenía un diámetro interno de 25 mm y una profundidad de 85 mm, y se introdujeron 10 g de una resina de cloruro de vinilo. A esto, se añadieron 15 ml de un plastificante (ftalato de dioctilo, en lo sucesivo denominado DOP) y la mezcla se dejó durante 30 minutos para que DOP se infiltrase de manera suficiente en la resina de cloruro de vinilo. A continuación, se centrifugó el exceso de DOP con una aceleración de 1500 G y se midió la masa de DOP absorbida por 10 g de la resina de cloruro de vinilo y se convirtió en partes en masa (phr) de DOP por cada 100 partes en masa de resina de cloruro de vinilo.

(Ejemplo 2)

Se introdujeron 2500 g de acetato de vinilo, 35 g de butiraldehído normal y 235 g de monómero A como agente de modificación en un recipiente de polimerización. Después de purgar el sistema con nitrógeno durante 30 minutos, se introdujeron 0,2 g de azobisisobutironitrilo en el recipiente de polimerización y, después de polimerización a 65 a 70 °C durante 8 horas, se detuvo la polimerización mediante enfriamiento. Posteriormente, se eliminó el acetato de vinilo sin reaccionar mediante un método convencional y el polímero obtenido se saponificó con hidróxido de sodio mediante un método convencional para preparar un estabilizador de dispersión. Se midieron el grado de polimerización de viscosidad promedio, el grado de saponificación y la tasa de modificación de estabilizador de dispersión obtenido mediante los métodos analíticos mencionados con anterioridad. El grado de polimerización de viscosidad promedio fue de 750, el grado de saponificación fue de un 72 % en moles, la tasa de modificación de alquileo fue de un 0,15 % en moles, la tasa de modificación de extremo de carbonilo fue de un 0,20 % en moles y la tasa de modificación de extremo de formilo fue de un 0 % en moles. Además, se llevó a cabo y evaluó la polimerización en suspensión de cloruro de vinilo en las mismas condiciones que en el Ejemplo 1, exceptuando que se usó el estabilizador de dispersión obtenido en este caso.

(Ejemplo 3)

Se introdujeron en recipiente de polimerización 1700 g de acetato de vinilo, 17 g de acetaldehído, 500 g de metanol y 107 g de monómero A como agente de modificación. Se introducen 0,2 g de azobisisobutironitrilo en el recipiente de polimerización y se calienta mientras se insufla una mezcla de oxígeno y nitrógeno gaseoso (concentración de oxígeno: 6 % en volumen, cantidad total de oxígeno con respecto a acetato de vinilo: 0,08 % en moles) en la fase gaseosa justo por encima del líquido de polimerización. Después de la polimerización a 65 a 70 °C durante 9 horas, se detuvo la polimerización por enfriamiento. A continuación, se eliminó el acetato de vinilo sin reaccionar mediante un método convencional y el polímero obtenido se saponificó con hidróxido de sodio mediante un método convencional para preparar un estabilizador de dispersión. El grado de polimerización de viscosidad promedio, el grado de saponificación y la tasa de modificación de estabilizador de dispersión obtenido se midieron por medio de los métodos analíticos mencionados con anterioridad. El grado de polimerización de viscosidad promedio fue de 680, el grado de saponificación fue de un 71 % en moles, la tasa de modificación de alquileo fue de un 0,13 % en moles, la tasa de modificación de extremo de carbonilo fue de un 0,10 % en moles y la tasa de modificación de extremo de formilo fue de un 0,012 % en moles. Además, se llevó a cabo y evaluó polimerización en suspensión de cloruro de vinilo en las mismas condiciones que en el Ejemplo 1, exceptuando que se usó el estabilizador de dispersión obtenido en este caso.

(Ejemplo 4)

Se introdujeron en un recipiente de polimerización 1700 g de acetato de vinilo, 17 g de acetaldehído, 500 g de metanol y 107 g de monómero A como agente de modificación. Después de purgar el sistema con nitrógeno durante 30 minutos, se introdujeron 0,2 g de azobisisobutironitrilo en el recipiente de polimerización y, después de la polimerización a 65 a 70 °C durante 9 horas, se detuvo la polimerización mediante enfriamiento. A continuación, se eliminó el acetato de vinilo sin reaccionar mediante un método convencional y el polímero obtenido se saponificó con hidróxido de sodio mediante un método convencional para preparar un estabilizador de dispersión. El grado de polimerización de viscosidad promedio, el grado de saponificación y la tasa de modificación de estabilizador de dispersión obtenido se midieron mediante los métodos analíticos mencionados con anterioridad. El grado de polimerización de viscosidad promedio fue de 700, el grado de saponificación fue de un 72 % en moles, la tasa de modificación de alquileo fue de un 0,13 % en moles, la tasa de modificación del extremo de carbonilo fue de un 0,09 % en moles y la tasa de modificación del extremo de formilo fue de un 0 % en moles. Además, se llevó a cabo y evaluó la polimerización en suspensión de cloruro de vinilo en las mismas condiciones que en el Ejemplo 1, exceptuando que se usó el estabilizador de dispersión obtenido en este caso.

(Ejemplo 5)

Se saponificó el polímero de acetato de vinilo modificado obtenido en el Ejemplo 4 ajustando la cantidad de hidróxido de sodio para preparar un estabilizador de dispersión. El grado de polimerización de viscosidad promedio, el grado de saponificación y la tasa de modificación de estabilizador de dispersión obtenido se midieron mediante los métodos analíticos mencionados con anterioridad. El grado de polimerización de viscosidad promedio fue de 700, el grado de saponificación fue de un 79 % en moles, la tasa de modificación de alquileo fue de un 0,13 % en moles, la tasa de modificación de extremo de carbonilo fue de un 0,09 % en moles y la tasa de modificación de extremo de formilo fue de un 0 % en moles. Además, se llevó a cabo y evaluó la polimerización en suspensión de cloruro de vinilo en las mismas condiciones que en el Ejemplo 1, exceptuando que se usó el estabilizador de dispersión obtenido en este caso.

(Ejemplo 6)

Se introdujeron en un recipiente de polimerización 1700 g de acetato de vinilo, 17 g de acetaldehído, 350 g de metanol y 107 g de monómero A como agente de modificación. Después de purgar el sistema con nitrógeno durante 30 minutos, se introdujeron 0,2 g de azobisisobutironitrilo en el recipiente de polimerización y, después de la polimerización a 65 a 70 °C durante 9 horas, se detuvo la polimerización por medio de enfriamiento. A continuación, se eliminó el acetato de vinilo sin reaccionar mediante un método convencional y el polímero obtenido se saponificó con hidróxido de sodio mediante un método convencional para preparar un estabilizador de dispersión. El grado de polimerización de viscosidad promedio, el grado de saponificación y la tasa de modificación de estabilizador de dispersión obtenido se midieron mediante los métodos analíticos mencionados con anterioridad. El grado de polimerización de viscosidad promedio fue de 850, el grado de saponificación fue de un 71 % en moles, la tasa de modificación de alquileo fue de un 0,14 % en moles, la tasa de modificación de extremo de carbonilo fue de un 0,07 % en moles y la tasa de modificación de extremo de formilo fue de un 0 % en moles. Además, se llevó a cabo y evaluó la polimerización en suspensión de cloruro de vinilo en las mismas condiciones que en el Ejemplo 1, exceptuando que se usó el estabilizador de dispersión obtenido en este caso.

(Ejemplo Comparativo 0)

Se introdujeron en un recipiente de polimerización 1700 g de acetato de vinilo, 34 g de acetaldehído, 350 g de metanol y 214 g de monómero A como agente de modificación. Después de purgar el sistema con nitrógeno durante 30 minutos, se introdujeron 0,2 g de azobisisobutironitrilo en el recipiente de polimerización y, después de la polimerización a 65 a 70 °C durante 9 horas, se detuvo la polimerización por medio de enfriamiento. A continuación, se eliminó el acetato de vinilo sin reaccionar mediante un método convencional y el polímero obtenido se saponificó con hidróxido de sodio mediante un método convencional para preparar un estabilizador de dispersión. El grado de polimerización de viscosidad promedio, el grado de saponificación y la tasa de modificación de estabilizador de dispersión obtenido se midieron mediante los métodos analíticos mencionados con anterioridad. El grado de polimerización de viscosidad promedio fue de 440, el grado de saponificación fue de un 70 % en moles, la tasa de modificación de alquileo fue de un 0,26 % en moles, la tasa de modificación de extremo de carbonilo fue de un 0,14 % en moles y la tasa de modificación de extremo de formilo fue de un 0 % en moles. Además, se llevó a cabo y evaluó la polimerización en suspensión de cloruro de vinilo en las mismas condiciones que en el Ejemplo 1, exceptuando que se usó el estabilizador de dispersión obtenido en este caso.

(Ejemplo 8)

Se introdujeron en un recipiente de polimerización 2400 g de acetato de vinilo, 24 g de acetaldehído, 267 g de metanol y 180 g de un éter de polioxisalquilen alquileo como agente de modificación en el que $m = \text{de } 5 \text{ a } 9$ y $n = \text{de } 15 \text{ a } 25$ (Latemul PD-420 proporcionado por Kao Corporation; de ahora en adelante denominado "monómero A"). El fabricante confirmó y también se confirmó por medio de RMN que $m = \text{de } 5 \text{ a } 9$ y $n = \text{de } 15 \text{ a } 25$ para el monómero A'. Después de purgar el sistema con nitrógeno durante 30 minutos, se introdujeron 0,2 g de azobisisobutironitrilo en el recipiente de polimerización y, después de la polimerización a 65 a 70 °C durante 8 horas, se detuvo la polimerización por medio de enfriamiento. A continuación, se eliminó el acetato de vinilo sin reaccionar mediante un método convencional y el polímero obtenido se saponificó con hidróxido de sodio mediante un método convencional para preparar un estabilizador de dispersión. El grado de polimerización de viscosidad promedio, el grado de saponificación y la tasa de modificación de estabilizador de dispersión obtenido se midieron mediante los métodos analíticos mencionados con anterioridad. El grado de polimerización de viscosidad promedio fue de 840, el grado de saponificación fue de un 73 % en moles, la tasa de modificación de alquileo fue de un 0,24 % en moles, la tasa de modificación de extremo de carbonilo fue de un 0,08 % en moles y la tasa de modificación de extremo de formilo fue de un 0 % en moles. Además, se llevó a cabo y evaluó la polimerización en suspensión de cloruro de vinilo en las mismas condiciones que en el Ejemplo 1, exceptuando que se usó el estabilizador de dispersión obtenido en este caso.

(Ejemplo de Referencia)

Se introdujeron en un recipiente de polimerización 2200 g de acetato de vinilo, 22 g de acetaldehído, 793 g de metanol y 102 g de éter de polietilenglicol polipropilenglicol alilo como agente de modificación en el que $m = \text{de } 15 \text{ a } 25$ y $n = \text{de } 15 \text{ a } 25$ (UNILUB PKA-5013 proporcionado por NOF Corporation; en lo sucesivo denominado "monómero A"). El

fabricante confirmó y también se confirmó por medio de RMN que $m =$ de 15 a 25 y $n =$ de 15 a 25 para el monómero A". Después de purgar el sistema con nitrógeno durante 30 minutos, se introdujeron 0,2 g de azobisisobutironitrilo en el recipiente de polimerización y, después de la polimerización a 65 a 70 °C durante 8 horas, se detuvo la polimerización por medio de enfriamiento. A continuación, se eliminó el acetato de vinilo sin reaccionar mediante un método convencional y el polímero obtenido se saponificó con hidróxido de sodio mediante un método convencional para preparar un estabilizador de dispersión. El grado de polimerización de viscosidad promedio, el grado de saponificación y la tasa de modificación de estabilizador de dispersión obtenido se midieron mediante los métodos analíticos mencionados anteriormente. El grado de polimerización de viscosidad promedio fue de 650, el grado de saponificación fue de un 72 % en moles, la tasa de modificación de alquileno fue de un 0,11 % en moles, la tasa de modificación de extremo de carbonilo fue de un 0,08 % en moles y la tasa de modificación del terminal de formilo fue de un 0 % en moles. Además, se llevó a cabo y evaluó la polimerización en suspensión de cloruro de vinilo en las mismas condiciones que en el Ejemplo 1, exceptuando que se usó el estabilizador de dispersión obtenido en este caso.

(Ejemplo Comparativo 1)

Se introdujeron en un recipiente de polimerización 1700 g de acetato de vinilo, 1133 g de metanol y 159,9 g de monómero A igual que en el Ejemplo 1 como agente de modificación, y el sistema se purgó con nitrógeno durante 30 minutos. Se introdujeron 0,3 g de azobisisobutironitrilo en el recipiente de polimerización y, después de la polimerización a 60 °C durante 9 horas, se detuvo la polimerización por medio de enfriamiento. A continuación, se preparó un estabilizador de dispersión según el Ejemplo 1. El grado de polimerización de viscosidad promedio, el grado de saponificación y la tasa de modificación del estabilizador de dispersión obtenido se midieron mediante los métodos analíticos mencionados con anterioridad. Además, se llevó a cabo y evaluó la polimerización en suspensión de cloruro de vinilo en las mismas condiciones que en el Ejemplo 1, exceptuando que se usó el estabilizador de dispersión obtenido en este caso.

(Ejemplo Comparativo 2)

Se introdujeron en un recipiente de polimerización 1650 g de acetato de vinilo, 1980 g de agua, 1,4 g de poli(alcohol vinílico) como dispersante, 21,5 g de butiraldehído normal como agente de modificación y 0,4 g de azobisisobutironitrilo y se llevó a cabo la polimerización calentando a 60 °C al tiempo que se insuflaba un gas mixto de oxígeno y nitrógeno (concentración de oxígeno: un 6 % en volumen, cantidad total de oxígeno con respecto a acetato de vinilo: un 0,08 % en moles) en la fase gaseosa justo encima del líquido de polimerización. Cuando la tasa de polimerización alcanzó un 90 %, se detuvo la polimerización. A continuación, se eliminó el acetato de vinilo sin reaccionar mediante un método convencional y el polímero obtenido se saponificó con hidróxido de sodio mediante un método convencional para preparar un estabilizador de dispersión. El grado de polimerización de viscosidad promedio, el grado de saponificación y la tasa de modificación de estabilizador de dispersión obtenido se midieron mediante los métodos analíticos mencionados con anterioridad. Además, se llevó a cabo y evaluó la polimerización en suspensión de cloruro de vinilo en las mismas condiciones que en el Ejemplo 1, exceptuando que se usó el estabilizador de dispersión obtenido en este caso.

La tasa de polimerización anterior indica un valor medido por un método de medición de concentración de polímero. Concretamente, se tomaron muestras de la disolución de polimerización durante la polimerización y se midió el peso. La concentración de polímero en la disolución de polimerización se calculó en base al peso de polímero obtenido separando por medio de destilación del monómero y el disolvente, y se determinó la cantidad de polímero en relación con el monómero para calcular la tasa de polimerización.

(Ejemplo Comparativo 3)

Se introdujeron en un recipiente de polimerización 3000 g de acetato de vinilo y 42 g de butiraldehído normal como agente de modificación y el sistema se purgó con nitrógeno durante 30 minutos. Se introdujeron 0,3 g de azobisisobutironitrilo en el recipiente de polimerización y, después de la polimerización a 65 a 75 °C durante 6 horas, se detuvo la polimerización por medio de enfriamiento. A continuación, se preparó un estabilizador de dispersión según el Ejemplo 1. El grado de polimerización de viscosidad promedio, el grado de saponificación y la tasa de modificación del estabilizador de dispersión obtenido se midieron mediante los métodos analíticos mencionados con anterioridad. Además, se llevó a cabo y evaluó la polimerización en suspensión de cloruro de vinilo en las mismas condiciones que en el Ejemplo 1, exceptuando que se usó el estabilizador de dispersión obtenido en este caso.

(Ejemplo Comparativo 4)

Se introdujeron en un recipiente de polimerización 1600 g de acetato de vinilo, 605 g de metanol y 0,7 g de acrilato de polioxipropileno (BLEMMER PP800 proporcionado por NOF Corporation; en lo sucesivo denominado "monómero B") como agente de modificación y el sistema se purgó con nitrógeno durante 30 minutos. Además, se preparó una disolución de comonómero que tenía una concentración de un 10 % en masa disolviendo el monómero B en metanol, y se llevó a cabo la sustitución de nitrógeno mediante borboteo con gas de nitrógeno. Se introdujeron en el recipiente de polimerización 2,5 g de azobisisobutironitrilo y, después de la polimerización a 60 °C durante 9 horas mientras se añadía poco a poco la disolución de comonómero, se detuvo la polimerización por medio de enfriamiento. Hasta que

se detuvo la polimerización, la cantidad total de metanol añadida fue 1066 g y la cantidad total de monómero B añadida fue 44,6 g. A continuación, se preparó un estabilizador de dispersión según el Ejemplo 1. El grado de polimerización de viscosidad promedio, el grado de saponificación y la tasa de modificación del estabilizador de dispersión obtenido se midieron mediante los métodos analíticos mencionados con anterioridad. Además, se llevó a cabo y evaluó la polimerización en suspensión de cloruro de vinilo en las mismas condiciones que en el Ejemplo 1, exceptuando que se usó el estabilizador de dispersión obtenido en este caso. Además, cuando se realizó RMN de protón del estabilizador de dispersión obtenido, el pico procedente del agente de modificación observado en poli(acetato de vinilo) no se observó en poli(alcohol vinílico).

(Ejemplo Comparativo 5)

Se introdujeron en un recipiente de polimerización 1600 g de acetato de vinilo, 16 g de acetaldehído y 0,7 g de monómero B como agente de modificación y el sistema se purgó con nitrógeno durante 30 minutos. Además, se preparó una disolución de comonómero que tenía una concentración de un 10 % en masa disolviendo el monómero B en metanol, y se llevó a cabo la sustitución de nitrógeno mediante borboteo con gas de nitrógeno. Se introdujeron 2,5 g de azobisisobutironitrilo en el recipiente de polimerización y, después de la polimerización a 60 °C durante 9 horas mientras se añadía poco a poco la disolución de comonómero, se detuvo la polimerización por medio de enfriamiento. Hasta que se detuvo la polimerización, la cantidad total de metanol añadida fue 1066 g y la cantidad total de monómero B añadida fue 44,6 g. A continuación, se preparó un estabilizador de dispersión según el Ejemplo 1. El grado de polimerización de viscosidad promedio, el grado de saponificación y la tasa de modificación de estabilizador de dispersión obtenido se midieron por medio de los métodos analíticos mencionados con anterioridad. Además, se llevó a cabo y evaluó la polimerización en suspensión de cloruro de vinilo en las mismas condiciones que en el Ejemplo 1, exceptuando que se usó el estabilizador de dispersión obtenido en este caso. Además, cuando se midió RMN de protón del estabilizador de dispersión obtenido, el pico procedente del agente de modificación observado en poli(acetato de vinilo) no se observó en poli(alcohol vinílico).

Los resultados se muestran en la Tabla 1. En el Ejemplo Comparativo 1, dado que no se usó el agente de modificación derivado de extremo de carbonilo, las partículas de resina de cloruro de vinilo se volvieron gruesas y la uniformidad de diámetro de partícula fue pobre. Incluso cuando se usaron los estabilizadores de dispersión del Ejemplo Comparativo 2 que usa el agente de modificación procedente del extremo de carbonilo y el agente de modificación que procede del extremo de formilo (oxígeno introducido durante la polimerización) y el Ejemplo Comparativo 3 que usa solo el agente de modificación que procede del extremo de carbonilo, no es posible mejorar todas las propiedades. Incluso en los Ejemplos Comparativos 4 y 5 que usan el agente de modificación similar al agente de modificación del monómero de polioxisilqueno usado en los Ejemplos, no fue posible mejorar todas estas propiedades. Se considera que el agente de modificación copolimerizado se cortó por medio de saponificación. Por el contrario, cuando se usaron los estabilizadores de dispersión de los Ejemplos 1 a 6 y 8, se encontró que se suprimió la formación de partículas gruesas en la resina de cloruro de vinilo y se obtuvieron partículas que tenían una gran uniformidad de diámetro de partícula. Además, se obtuvieron partículas poliméricas que tenían una excelente absorción de plastificante, menor formación de bloques y menor adhesión de incrustaciones durante la polimerización y excelente eliminación de monómero. Por tanto, los estabilizadores de dispersión según los Ejemplos 1 a 6 y 8 resultan extremadamente ventajosos desde el punto de vista industrial.

Tabla 1-1

	Ejemplo 1	Ejemplo 2	Ejemplo 3	Ejemplo 4	Ejemplo 5
	Éter de polioxialquilen alqueno				
Agente de modificación de monómero de polioxialqueno					
Tasa de modificación de alqueno (% en moles)	0,16	0,15	0,13	0,13	0,13
n	de 45 a 55	de 45 a 55	de 45 a 55	de 45 a 55	de 45 a 55
unidades de n	Oxietileno (R ₁ = H, R ₂ = H, R ₃ = H)	Oxietileno (R ₁ = H, R ₂ = H, R ₃ = H)	Oxietileno (R ₁ = H, R ₂ = H, R ₃ = H)	Oxietileno (R ₁ = H, R ₂ = H, R ₃ = H)	Oxietileno (R ₁ = H, R ₂ = H, R ₃ = H)
m	de 5 a 9	de 5 a 9	de 5 a 9	de 5 a 9	de 5 a 9
Poli(alcohol vinílico) Usado	Oxibutileno (Cualquiera de R ₅ y R ₆ es un grupo etilo, y el otro es un átomo de hidrógeno)	Oxibutileno (Cualquiera de R ₅ y R ₆ es un grupo etilo, y el otro es un átomo de hidrógeno)	Oxibutileno (Cualquiera de R ₅ y R ₆ es un grupo etilo, y el otro es un átomo de hidrógeno)	Oxibutileno (Cualquiera de R ₅ y R ₆ es un grupo etilo, y el otro es un átomo de hidrógeno)	Oxibutileno (Cualquiera de R ₅ y R ₆ es un grupo etilo, y el otro es un átomo de hidrógeno)
unidades de m					
Agente de modificación procedente de extremo de carbonilo	Butiraldehído (R ₄ = grupo n-propilo)	Butiraldehído (R ₄ = grupo n-propilo)	Acetaldehído (R ₄ = grupo metilo)	Acetaldehído (R ₄ = grupo metilo)	Acetaldehído (R ₄ = grupo metilo)
Tasa de modificación de extremo de carbonilo (% en moles) (Valor tomando en cuenta la tasa de modificación de extremo de formilo)	0,20	0,20	0,10	0,09	0,09

	Introducción de oxígeno	Sí	No	Sí	No	No	No
	Tasa de modificación de extremo de formilo (% en moles)	0,013	0	0,012	0	0	0
	Grado de polimerización de viscosidad promedio	720	750	680	700	700	700
	Grado de saponificación (% en moles)	71	72	71	72	79	79
	Diámetro promedio de partícula (µm)	124	131	127	129	135	135
Propiedades físicas de la resina de cloruro de vinilo obtenida	Distribución de diámetro de partícula (D80 - D20) (µm)	46	53	48	48	55	55
	Absorción de plastificante (phr)	28	27	28	27	25	25
	Densidad relativa (g/ml)	0,44	0,45	0,42	0,43	0,47	0,47

Tabla 1-2

			Ejemplo Comparativo 0		Ejemplo de Referencia
		Ejemplo 6	Ejemplo 8		
Poli(alcohol vinílico) Usado	Agente de modificación de monómero de polioxialquileno	Éter de polioxialquilen alquileno			Éter de polietilen polipropilen glicol alilo
	Tasa de modificación de alquileno (% en moles)	0,14	0,26	0,24	0,11
	n	de 45 a 55	de 45 a 55	de 15 a 25	de 15 a 25
	unidades de n	Oxietileno (R ₁ = H, R ₂ = H, R ₃ = H)	Oxietileno (R ₁ = H, R ₂ = H, R ₃ = H)	Oxietileno (R ₁ = H, R ₂ = H, R ₃ = H)	Oxipropileno (cualquiera de R ₁ y R ₂ es un grupo metilo, y el otro es un átomo de hidrógeno; R ₃ es un átomo de hidrógeno)
	m	de 5 a 9	de 5 a 9	de 5 a 9	de 15 a 25
	unidades de m	Oxibutileno (cualquiera de R ₅ y R ₆ es un grupo etilo, y el otro es un átomo de hidrógeno)	Oxibutileno (cualquiera de R ₅ y R ₆ es un grupo etilo, y el otro es un átomo de hidrógeno)	Oxibutileno (cualquiera de R ₅ y R ₆ es un grupo etilo, y el otro es un átomo de hidrógeno)	Oxietileno (R ₅ = H, R ₆ = H)
	Agente de modificación derivado de extremo de carbonilo	Acetaldehído (R ₄ = grupo metilo)	Acetaldehído (R ₄ = grupo metilo)	Acetaldehído (R ₄ = grupo metilo)	Acetaldehído (R ₄ = grupo metilo)
	Tasa de modificación de extremo de carbonilo (% en moles) (Valor tomando en cuenta la tasa de modificación de extremo de formilo)	0,07	0,14	0,08	0,08
	Introducción de oxígeno	No	No	No	No
	Tasa de modificación de extremo de formilo (% en moles)	0	0	0	0

ES 2 948 789 T3

			Ejemplo Comparativo 0		Ejemplo de Referencia
		Ejemplo 6		Ejemplo 8	
	Grado de polimerización de viscosidad promedio	850	440	840	650
	Grado de saponificación (% en moles)	71	70	73	72
Propiedades físicas de la resina de cloruro de vinilo obtenida	Diámetro promedio de partícula (µm)	130	125	134	136
	Distribución de diámetro de partícula (D80 - D20) (µm)	55	44	54	54
	Absorción de plastificante (phr)	26	32	27	28
	Densidad aparente (g/ml)	0,46	0,40	0,45	0,42

Tabla 1-3

	Ejemplo comparativo 1	Ejemplo comparativo 2	Ejemplo comparativo 3	Ejemplo comparativo 4	Ejemplo comparativo 5
Poli(alcohol vinílico) Usado	Agente de modificación de monómero de polioxialquileno	Éter de polioxialquilen alquileno	Ninguno	Acrilato de polioxi propileno	Acrilato de polioxi propileno
	Tasa de modificación de alquileno (% en moles)	0,19	-	0,00	0,00
	n	de 45 a 55	-	de 11 a 15	de 11 a 15
	unidades de n	Oxietileno ($R_1 = H$, $R_2 = H$, $R_3 = H$)	-	Oxipropileno (Cualquiera de R_1 y R_2 es un grupo metilo, y el otro es un átomo de hidrógeno; $R_3 = H$)	Oxipropileno (Cualquiera de R_1 y R_2 es un grupo metilo, y el otro es un átomo de hidrógeno; $R_3 = H$)
	m	de 5 a 9	-	-	-
	unidades de m	Oxibutileno (Cualquiera de R_5 y R_6 es un grupo etilo, y el otro es un átomo de hidrógeno)	-	-	-
	Agente de modificación derivado de extremo de carbonilo	Ninguno	Butiraldehído ($R_4 = n$ -grupo propilo)	Ninguno	Acetaldehído ($R_4 =$ grupo metilo)
	Tasa de modificación de extremo de carbonilo (% en moles) (Valor tomando en cuenta la tasa de	-	0,20	-	0,08

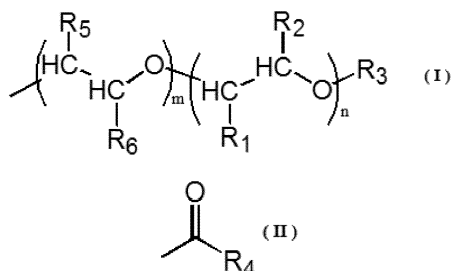
		Ejemplo comparativo 1	Ejemplo comparativo 2	Ejemplo comparativo 3	Ejemplo comparativo 4	Ejemplo comparativo 5
	modificación de extremo de formilo)					
	Introducción de oxígeno	No	Sí	No	No	No
	Tasa de modificación de extremo de formilo (% en moles)	-	0,024	0	-	0
	Grado de polimerización de viscosidad promedio	530	600	600	700	710
	Grado de saponificación (% en moles)	72	71	72	72	71
	Díámetro promedio de partícula (µm)	143	148	205	No disponible debido a formación de bloques	225
Propiedades físicas de la resina de cloruro de vinilo obtenida	Distribución de diámetro de partícula (D80 - D20) (µm)	60	65	72		80
	Absorción de plastificante (phr)	30	28	29		30
	Densidad aparente (g/ml)	0,45	0,44	0,47		0,42

REIVINDICACIONES

1. Un polímero basado en alcohol vinílico modificado, que comprende una unidad de polioxialquileo representada por medio de la fórmula general (I) siguiente en una cadena lateral y una unidad de carbonilo representada por medio de la fórmula general (II) siguiente en un extremo de la cadena principal, en el que:

5 el grado de polimerización de viscosidad promedio es de 500 a 5.000 medido según JIS K6726: 1994; y

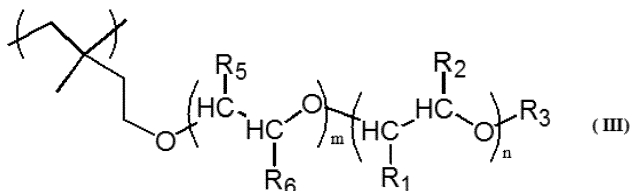
con respecto al número total de moles de unidades monoméricas que constituyen la cadena principal del polímero basado en alcohol vinílico modificado, la relación de número de moles de unidades monoméricas que tienen la unidad de polioxialquileo representada por medio de la fórmula general (I) en la cadena lateral es de un 0,01 % en moles a 5 % en moles, y la relación de número de moles de la unidad de carbonilo representada por medio de la fórmula general (II) es de un 0,01 % en moles a 0,5 % en moles, y el polímero basado en alcohol vinílico modificado comprende una unidad monomérica representada por medio de la fórmula general (III) siguiente.



de modo que en

15 las fórmulas anteriores (I) y (II): R₁ y R₂ son cada uno de manera independiente un grupo metilo o un átomo de hidrógeno, y R₃ es un grupo metilo o un átomo de hidrógeno; n representa un número de unidades repetidas y es un número entero de 15 ≤ n ≤ 70;

R₄ representa un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo que tiene de 1 a 9 átomos de carbono, uno de R₅ y R₆ es un grupo metilo o un grupo etilo, y el otro de R₅ y R₆ es un átomo de hidrógeno; m representa un número de unidades repetidas y es un número entero de 1 ≤ m ≤ 30;



de modo que en

la fórmula anterior (III): R₁, R₂, R₃, R₅, R₆, n y m son como se definen en la fórmula general anterior (I).

25 2. El polímero basado en alcohol vinílico modificado según la reivindicación 1, en el que se interpone un enlace de éter y/o un enlace de carbono-carbono entre la unidad de polioxialquileo representada por medio de la fórmula general (I) y la cadena de poli(alcohol vinílico) de la cadena principal.

3. El polímero basado en alcohol vinílico modificado según la reivindicación 1 o 2, en el que las unidades de carbonilo representadas por medio de la fórmula general (II) anterior tienen R₄ que es un alquilo que tiene de 1 a 9 átomos de carbono, y tiene un terminal de formilo en el que R₄ es un átomo de hidrógeno.

30 4. El polímero basado en alcohol vinílico modificado según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en el que la unidad de carbonilo comprende un grupo formilo.

5. El polímero basado en alcohol vinílico modificado según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en el que el grado de saponificación es de un 65 % en moles a un 90 % en moles medido según JIS K6726: 1994.

35 6. Un estabilizador de dispersión para polimerización en suspensión, que comprende el polímero basado en alcohol vinílico modificado según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5.

7. Un método para fabricar una resina de base vinílica, que comprende llevar a cabo polimerización en suspensión utilizando el estabilizador de dispersión para polimerización en suspensión según la reivindicación 6 con el fin de

dispersar un monómero compuesto basado en vinilo o una mezcla de un monómero compuesto basado en vinilo y un monómero copolimerizable con el monómero compuesto basado en vinilo en agua.

5 8. Un método para fabricar el polímero basado en alcohol vinílico modificado según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, que comprende una etapa de obtención de un polímero basado en éster vinílico modificado por medio de copolimerización de un monómero basado en éster vinílico con un monómero insaturado que tiene la unidad polioxialquileo representada por medio de la fórmula general (I) en presencia de un aldehído que tiene la unidad de carbonilo representada por medio de la fórmula general (II).

10 9. El método para producir un polímero basado en alcohol vinílico modificado según la reivindicación 8, en el que la etapa de obtención del polímero basado en éster vinílico modificado se lleva a cabo mientras se introduce un gas que contiene oxígeno.