

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 899 602**

51 Int. Cl.:

C08J 3/12 (2006.01)

C08L 29/04 (2006.01)

C08K 5/053 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **06.06.2018** **PCT/JP2018/021640**

87 Fecha y número de publicación internacional: **20.12.2018** **WO18230404**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **06.06.2018** **E 18817583 (0)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **17.11.2021** **EP 3640283**

54 Título: **Matriz soluble en agua, artículo moldeado preliminarmente que contiene partículas de resina, y método de producción de partículas de resina**

30 Prioridad:

16.06.2017 JP 2017119049

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

14.03.2022

73 Titular/es:

DAICEL-EVONIK LTD. (100.0%)
2-3-1 Nishi-shinjuku Shinjuku-ku
Tokyo 163-0913, JP

72 Inventor/es:

MUTSUDA, MITSUTERU;
NAKAIE, YOSHIKI y
ARITA, HIROAKI

74 Agente/Representante:

MILTENYI, Peter

ES 2 899 602 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

Matriz soluble en agua, artículo moldeado preliminarmente que contiene partículas de resina, y método de producción de partículas de resina

Campo técnico

La presente invención se refiere a una matriz (una composición de matriz o un componente de matriz) soluble en agua útil para producir partículas de resina esféricas (tales como partículas de resina termoplástica) que tienen una excelente uniformidad de la superficie, un artículo premoldeado en el que las partículas de resina se dispersan en la matriz, y un método para producir partículas de resina a partir del artículo premoldeado.

Técnica anterior

Las partículas de resina tienen propiedades que las partículas inorgánicas no tienen y se usan ampliamente en los campos de, por ejemplo, agentes de difusión de luz, agentes mateantes, lubricantes, agentes antibloqueo, cosméticos, agentes de bloqueo de luz, tóneres, cargas, materiales cerámicos de formación de huecos y materiales compuestos reforzados con fibras. Los métodos para producir tales partículas de resina incluyen un método conocido en la técnica, implicando el método: amasar por fusión un componente soluble en agua que puede amasarse por fusión y una resina termoplástica no soluble en agua para preparar un artículo moldeado en el que la resina termoplástica se dispersa en forma de particulado en una matriz del componente soluble en agua; y luego eluir el componente soluble en agua de este artículo moldeado para recoger las partículas de resina.

Por ejemplo, el documento JP 60-13816 A (Documento de patente 1) describe: agitar por fusión polietilenglicol y una resina termoplástica; introducir la mezcla en agua para solidificar ambos polímeros; y eliminar el polietilenglicol con agua para producir partículas de resina termoplástica. Probablemente, debido a la baja temperatura de cristalización del polietilenglicol, sin embargo, un producto amasado por fusión de polietilenglicol y una resina termoplástica tiene una tasa de solidificación extremadamente lenta por enfriamiento, y el producto se mantiene en una forma tipo torta de arroz durante mucho tiempo, reduciendo de este modo la manejabilidad del mismo y la productividad de las partículas de resina. Adicionalmente, si se usa una resina termoplástica que incluye un grupo funcional, un peróxido generado durante el proceso de amasado a temperaturas elevadas puede reaccionar con la resina termoplástica o el grupo funcional de la misma y cambiar la concentración del grupo funcional en las partículas de resina resultantes. Por ejemplo, si se usa una resina a base de poliamida, pueden formarse partículas de resina que tienen una concentración reducida de grupo amino y una concentración aumentada de grupo carboxilo. Esto limita la aplicación de las partículas de resina.

El documento JP 2005-162840 A (Documento de patente 2) describe un método para producir partículas de un componente sólido orgánico, implicando el método: amasar por fusión un componente sólido orgánico que puede fundirse (A) y un componente auxiliar soluble en agua (B) que contiene al menos un oligosacárido (B1); y eluir el componente auxiliar (B) de una dispersión formada para producir partículas del componente sólido orgánico (A); donde el componente auxiliar soluble en agua (B) contiene un componente plastificante soluble en agua (B2), tal como un alcohol de azúcar. El documento JP 2006-328219 A (Documento de patente 3) describe un método para producir partículas esféricas de resina compuesta, implicando el método: amasar por fusión una resina no soluble en agua que puede fundirse (A), una resina soluble en agua (B), y un medio emulsionante soluble en agua (C) que no es miscible con la resina (A) para formar una dispersión; y disolver al menos el medio emulsionante (C) de la dispersión con agua para producir partículas esféricas de resina compuesta que contienen la resina soluble en agua (B); donde la resina soluble en agua (B) es una resina a base de alcohol vinílico, y el medio emulsionante (C) contiene un oligosacárido (C1) y un alcohol de azúcar (C2).

En estos métodos, sin embargo, el oligosacárido y el alcohol de azúcar, que tiene una baja resistencia al calor, se secan fácilmente a temperaturas elevadas, y por tanto puede resultar difícil amasarlos por fusión con una resina termoplástica que tiene un punto de fusión o una temperatura de transición vítrea elevado para formar partículas de resina. Además, probablemente debido a que la resina termoplástica y la matriz (el componente auxiliar soluble en agua o el medio emulsionante) no son miscibles, y la matriz contiene un sacárido con bajo peso molecular, una pequeña cantidad del producto amasado por fusión se enreda en el husillo de una extrusora, por lo que no se puede mejorar la tasa de descarga de la extrusora, y si se aumenta la tasa de descarga, se forman partículas con forma extraña, tales como partículas filiformes, y similares. Por tanto, la productividad de las partículas de resina no puede mejorarse. Adicionalmente, si se aumenta el contenido de la resina termoplástica en relación con la matriz, se forman partículas con forma extraña y similares, y de este modo no se puede aumentar el contenido de la resina termoplástica. Aún más, el producto amasado por fusión tiene forma de copos, de este modo, la fluidez es baja y la manejabilidad es reducida.

El documento JP 09-165457 A (Documento de patente 4) describe un método para producir partículas finas de resina, implicando el método: mezclar un polímero soluble en agua que puede moldearse por fusión (A) (una resina a base de alcohol polivinílico que contiene un grupo oxialquilen) y una resina termoplástica (B) en una relación de peso mixta de (A)/(B) = de 99/1 a 30/70 para obtener un producto moldeado por fusión; y luego poner el producto moldeado en

contacto con agua para eliminar el polímero soluble en agua (A) y producir las partículas finas de resina.

Sin embargo, la resina a base de alcohol polivinílico tiene normalmente un punto de fusión cercano a la temperatura de descomposición térmica, y de este modo el intervalo de temperaturas de amasado por fusión es pequeño, reduciendo la procesabilidad del moldeo. Adicionalmente, es difícil mejorar la propiedad de elución en agua. Por tanto, se desea una mejora adicional de la moldeabilidad por fusión y la solubilidad en agua.

Listado de citas

Documento de patente

- Documento de patente 1: JP 60-13816 A (Reivindicaciones, Ejemplos)
 Documento de patente 2: JP 2005-162840 A (Reivindicaciones, Ejemplos)
 Documento de patente 3: JP 2006-328219 A (Reivindicaciones, Ejemplos)
 Documento de patente 4: JP 09-165457 (Reivindicaciones)

Sumario de la invención

Problema técnico

En consecuencia, un objeto de la presente invención es proporcionar una matriz (una composición de matriz o un componente de matriz) soluble en agua que tiene una solubilidad en agua mejorada y puede eluirse con agua, y tiene una moldeabilidad de fusión mejorada, en el que la temperatura de amasado por fusión de la matriz puede ajustarse en un amplio intervalo de acuerdo con el punto de fusión o la temperatura de transición vítrea de una resina; un artículo premoldeado (o una dispersión) en el que una resina está dispersa en forma de particulado en la matriz soluble en agua; y un método para producir partículas de resina.

Otro objeto de la presente invención es proporcionar una matriz (o composición de matriz) soluble en agua y un artículo premoldeado que sean útiles para producir partículas de resina de una resina termoplástica por amasado por fusión sin cambiar la concentración de grupos funcionales de la resina termoplástica, y un método para producir las partículas de resina.

Otro objeto más de la presente invención es proporcionar una matriz (o composición de matriz) soluble en agua que sea amasable por fusión incluso si se aumenta el contenido de las partículas de resina; un artículo premoldeado; y un método que pueda producir eficazmente las partículas de resina.

Otro objeto de la presente invención es proporcionar una matriz (o composición de matriz) soluble en agua que pueda aumentar la tasa de descarga y mejorar la eficiencia de producción de las partículas de resina; un artículo premoldeado; y un método que pueda producir industrialmente de forma ventajosa partículas de resina.

Otro objeto aún de la presente invención es proporcionar una matriz (o composición de matriz) soluble en agua que pueda moldearse en una forma fácilmente manejable, tal como un gránulo; un artículo premoldeado; y un método para producir partículas de resina.

Solución al problema

Como resultado de una investigación diligente para lograr los objetivos anteriores, los presentes inventores descubrieron que una resina a base de alcohol polivinílico modificada en la que se introduce un grupo funcional predeterminado tiene moldeabilidad por fusión en un amplio intervalo de temperaturas; dicha resina a base de alcohol polivinílico forma un sistema miscible con un sacárido para formar una matriz (o una composición de matriz o un componente de matriz) soluble en agua que es amasable por fusión en un amplio intervalo de temperaturas por medio de una relación de los dos; dicha matriz soluble en agua tiene una alta solubilidad en agua y forma eficientemente partículas de resina termoplástica por amasado por fusión incluso si un contenido de una resina termoplástica es alto; aún más, dicha matriz soluble en agua, incluso si se amasa por fusión con una resina termoplástica que incluye un grupo funcional, tal como un grupo amino, puede mantener la concentración del grupo funcional; y completar la presente invención.

Es decir, en el método de acuerdo con una realización de la presente invención, las partículas de resina se producen poniendo en contacto un artículo premoldeado (o una dispersión) en el que las partículas de resina se dispersan en una matriz soluble en agua con un disolvente acuoso para eluir la matriz. En este método, la matriz soluble en agua contiene una resina a base de alcohol polivinílico soluble en agua y un sacárido (sacárido soluble en agua). Además, la resina a base de alcohol polivinílico soluble en agua contiene una resina a base de alcohol polivinílico modificada que está modificada con un grupo modificador hidrófilo, y una cadena lateral de esta resina a base de alcohol polivinílico modificada contiene un grupo alquilo o una cadena alquilo que incluye al menos un grupo hidroxilo (uno o más grupos hidroxilo).

La resina a base de alcohol polivinílico modificada puede estar modificada con un grupo modificador que incluye al menos un grupo hidroxilo primario y puede incluir en una cadena lateral de la misma un grupo alquilo o una cadena alquilo que contenga un grupo hidroxilo de (a1) y/o (a2) siguientes.

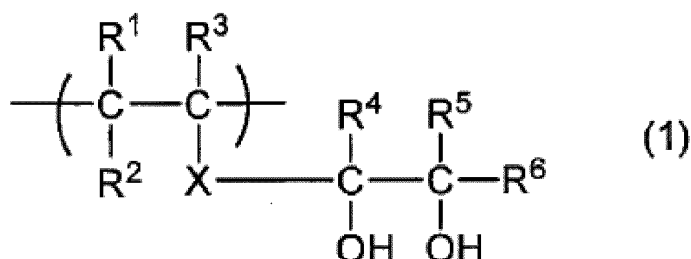
5 (a1) un grupo alquilo que incluye un grupo hidroxilo primario;

(a2) un grupo alquilo que incluye un grupo hidroxilo primario y un grupo hidroxilo secundario.

10 La resina a base de alcohol polivinílico modificada puede contener una unidad representada por la siguiente Fórmula (1) y puede incluir en una cadena lateral de la misma una estructura de 1,2-diol (grupo 1,2-dihidroxialquilo). La resina a base de alcohol polivinílico modificada puede contener, por ejemplo, una unidad representada por la siguiente Fórmula (1-1).

[Quím. 1]

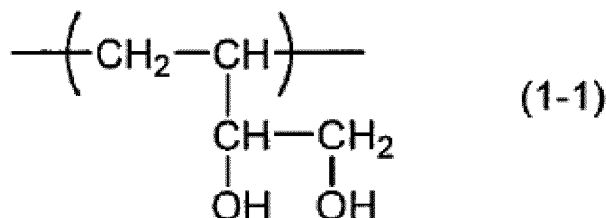
15



donde R¹, R², R³, R⁴, R⁵ y R⁶ son los mismos o diferentes y representan un átomo de hidrógeno o un grupo orgánico; y X representa un enlace simple o una cadena de unión.

20

[Quím. 2]



25 Las partículas de resina pueden estar formadas por una resina termoplástica que tiene una temperatura de transición vítrea de, por ejemplo, 30 a 250 °C (por ejemplo, 50 a 250 °C). Además, las partículas de resina pueden ser partículas de resina que incluyen al menos un grupo amino, por ejemplo, partículas de resina a base de poliamida que incluyen un grupo amino y un grupo carboxilo.

30 Una relación en peso de la resina a base de alcohol polivinílico modificada y el sacárido puede ser, por ejemplo, la primera/la segunda = aproximadamente de 99/1 a 50/50. Ajustando la relación de los dos, la temperatura de amasado por fusión puede ajustarse de acuerdo con el punto de fusión/temperatura de transición vítrea de la resina termoplástica. El tamaño de partícula de resina promedio en volumen puede ser, por ejemplo, 5 µm o más.

35 La presente invención también abarca el artículo premoldeado (o la dispersión) y una matriz del mismo. Es decir, la presente invención abarca un artículo premoldeado que contiene una matriz soluble en agua, que contiene una resina a base de alcohol polivinílico soluble en agua, y partículas de resina dispersas en esta matriz; y también una matriz soluble en agua que contiene una resina a base de alcohol polivinílico soluble en agua que se usa para dispersar las partículas de resina (o una matriz soluble en agua para dispersar una resina termoplástica en forma de particulado por amasado). Estas matrices solubles en agua contienen la resina a base de alcohol polivinílico modificada y un sacárido (sacárido soluble en agua).

40

Efectos ventajosos de la invención

45 En una realización de la presente invención, incluso si la matriz soluble en agua contiene una resina a base de alcohol polivinílico, la resina es modificada con un grupo modificador predeterminado y se combina con un sacárido, y de este modo no solo la matriz es altamente eluida con agua, sino que también se puede mejorar en gran medida la moldeabilidad por fusión, y la temperatura de amasado por fusión y la temperatura de procesamiento de moldeo pueden ajustarse en un amplio intervalo. Por tanto, de acuerdo con el tipo de resina (punto de fusión o temperatura

de transición vítrea), se puede formar un artículo premoldeado que es una fase dispersa que contiene una resina termoplástica (partículas de resina dispersas) en la matriz soluble en agua mediante amasado por fusión, y las partículas de resina pueden producirse eficazmente mediante la elución de la matriz soluble en agua con un disolvente acuoso. Además, las partículas de resina pueden producirse sin cambiar la concentración de grupos funcionales de la resina termoplástica. Adicionalmente, incluso si se aumenta el contenido de la resina termoplástica, puede formarse un artículo premoldeado en el que las partículas de resina se dispersan. Aún más, cuando se usa la matriz (o la composición de matriz) soluble en agua de acuerdo con una realización de la presente invención, una gran cantidad de la misma se enreda en un husillo de una extrusora, las partículas de resina pueden formarse incluso si se aumenta una tasa de descarga, y la eficiencia de producción de las partículas de resina puede mejorarse. Además, la matriz soluble en agua, incluso si se amasa por fusión, puede proporcionar un artículo premoldeado (dispersión) en forma de gránulos, que son fáciles de manejar, y pueden mejorar aún más la eficiencia de producción de las partículas de resina.

Breve descripción de los dibujos

La FIG. 1 es un gráfico que ilustra los resultados del Ejemplo 1.

Descripción de las realizaciones

La matriz (o composición de matriz o componente de matriz) soluble en agua de acuerdo con una realización de la presente invención contiene una resina a base de alcohol polivinílico (PVA) soluble en agua y un sacárido (un sacárido soluble en agua, que en lo sucesivo puede denominarse simplemente como sacárido), y la resina a base de PVA contiene una resina a base de alcohol polivinílico modificada (que tiene un amplio intervalo de temperaturas de amasado por fusión utilizable) que está modificada con un grupo modificador predeterminado (la resina a base de alcohol polivinílico modificada puede denominarse en lo sucesivo simplemente como resina a base de PVA modificada).

Resina a base de PVA modificada

La resina a base de alcohol polivinílico modificada está modificada con un grupo modificador hidrófilo y contiene en una cadena lateral de la misma (a) un grupo alquilo o una cadena alquilo (o una unidad que incluye este grupo alquilo (o cadena alquilo)) que incluye al menos un grupo hidroxilo (uno o más grupos hidroxilo).

El grupo alquilo o la cadena alquilo en la cadena lateral de la resina a base de PVA modificada puede ser un grupo alquilo C_{1-12} lineal o ramificado (por ejemplo, un grupo alquilo C_{2-8}), tal como un grupo metilo, un grupo etilo, un grupo propilo, un grupo butilo, un grupo pentilo y un grupo hexilo.

El número del grupo hidroxilo es, por ejemplo, de 1 a 7 (por ejemplo, de 1 a 5), preferentemente de 2 a 4, más preferentemente de aproximadamente 2 a 3, y particularmente 2 por grupo alquilo (o cadena alquilo) o cadena lateral. Es decir, la cadena lateral de la resina a base de alcohol polivinílico modificada puede incluir un grupo alquilo que incluye una pluralidad de grupos hidroxilo.

Adicionalmente, la resina a base de PVA modificada a menudo está modificada con un grupo modificador (o cadena lateral) que incluye al menos un grupo hidroxilo primario, y la cadena lateral de la resina a base de PVA modificada incluye a menudo, por ejemplo, al menos un grupo hidroxilo primario. Es decir, la resina a base de PVA modificada incluye a menudo en una cadena lateral de la misma un grupo alquilo (o una unidad que incluye un grupo alquilo) (a1) y/o (a2) siguientes.

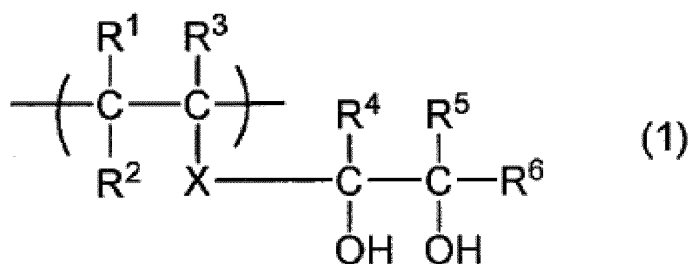
(a1) un grupo alquilo (o una unidad que incluye un grupo alquilo) que incluye un grupo hidroxilo primario;

(a2) un grupo alquilo (o una unidad que incluye un grupo alquilo) que incluye un grupo hidroxilo primario y un grupo hidroxilo secundario.

El número del grupo hidroxilo primario es, por ejemplo, de 1 a 5 (por ejemplo, de 1 a 4), preferentemente de 1 a 3, y más preferentemente aproximadamente 1 o 2 (particularmente 1) por grupo alquilo (o cadena alquilo) o cadena lateral.

Más específicamente, la resina a base de PVA modificada incluye a menudo en una cadena lateral de la misma (o un grupo alquilo o una cadena alquilo en una cadena lateral de la misma) un grupo alquilo sustituido con un grupo hidroxialquilo, particularmente dos grupos hidroxilo o dos grupos hidroxialquilo C_{1-4} (tales como grupos hidroximetilo) en el mismo átomo de carbono o en átomos de carbono adyacentes (un grupo dihidroxialquilo o un grupo dihidroxialquil-alquilo). La resina a base de PVA modificada incluye a menudo, por ejemplo, una unidad que incluye un grupo dihidroxialquilo, representada por la siguiente Fórmula (1).

[Quím. 3]



donde R¹, R², R³, R⁴, R⁵ y R⁶ son los mismos o diferentes y representan un átomo de hidrógeno o un grupo orgánico; y X representa un enlace simple o una cadena de unión (o un grupo de enlace).

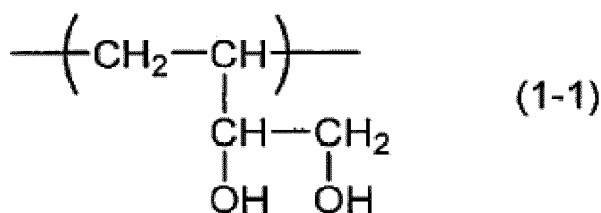
El grupo orgánico puede ejemplificarse por grupos alquilo C₁₋₄ lineal o ramificado, tales como un grupo metilo, un grupo etilo, un grupo n-propilo, un grupo isopropilo, un grupo n-butilo, un grupo isobutilo y un grupo t-butilo. Los grupos alquilo preferidos son un grupo metilo o un grupo etilo. Estos grupos alquilo pueden incluir, según sea necesario, un sustituyente, tal como un átomo de halógeno, un grupo hidroxilo, un grupo alcoxi, un grupo carboxilo, un grupo alcocarbonilo o un grupo sulfonilo. En la Fórmula (1) anterior, se prefiere que R¹ a R⁶ sean átomos de hidrógeno.

La cadena de unión (grupo de enlace) representada por X puede ejemplificarse por grupos hidrocarburo (en estos grupos hidrocarburo, un átomo de halógeno, tal como flúor, cloro o bromo, puede estar sustituido), tales como grupos alquileo (grupos alquileo C₂₋₁₀, tales como un grupo etileno), grupos alquilenilo (grupos alquilenilo C₂₋₆, tales como un grupo vinileno y un grupo propinileno), grupos alquinileno, y grupos arileno (tales como un grupo fenileno y un grupo naftileno); un grupo éter (-O-); grupos alquilenoxi C₂₋₄ [tales como -(CH₂O)_m-, -(OCH₂)_m-, y -(CH₂O)_mCH₂-]; un grupo carbonilo (-CO-); un grupo diqueto (-COCO-); grupos alquilendicarbonilo (tales como -CO(CH₂)_mCO-); grupos arendicarbonilo (tales como -CO(C₆H₄)CO-); un grupo tioéter (-S-); un grupo tiocarbonilo (-CS-); un grupo sulfinilo (-SO-); un grupo sulfonilo (-SO₂-); un grupo imino o un grupo imino sustituido (-NR-); grupos uretano (-CONR- y -NRCO-); grupos tiouretano (-CSNR- y -NRCS-), y -NRCS-); un grupo azo (-NRNR-); un grupo éster de fosfato (-HPO₄-); grupos que contienen silicio [-Si(OR)₂-, -OSi(OR)₂-, y -OSi(OR)₂O-]; grupos que contienen titanio [tales como -Ti(OR)₂- y -OTi(OR)₂-]; y grupos que contienen aluminio [tales como -Al(OR)-, -OAl(OR)-, y -OAl(OR)O-]. En este caso, R es cada uno de manera independiente un sustituyente arbitrario y puede ser, por ejemplo, un átomo de hidrógeno, un grupo alquilo C₁₋₁₂, un grupo alcoxi, y un grupo acilo; y m cada uno de manera independiente representa un número natural.

De estas cadenas de unión (grupos de enlace) X, grupos alquileo C₂₋₆ (particularmente grupos alquileo C₁₋₂, tales como un grupo metileno) y -CH₂OCH₂- son preferidos. En particular, una X preferida es un enlace sencillo.

En particular, la resina a base de PVA modificada incluye preferentemente en una cadena lateral de la misma (o un grupo alquilo en una cadena lateral de la misma) una estructura de 1,2-diol (o un grupo 1,2-dihidroxiálquilo), y preferentemente incluye una unidad representada por la siguiente Fórmula (1-1).

[Quím. 4]

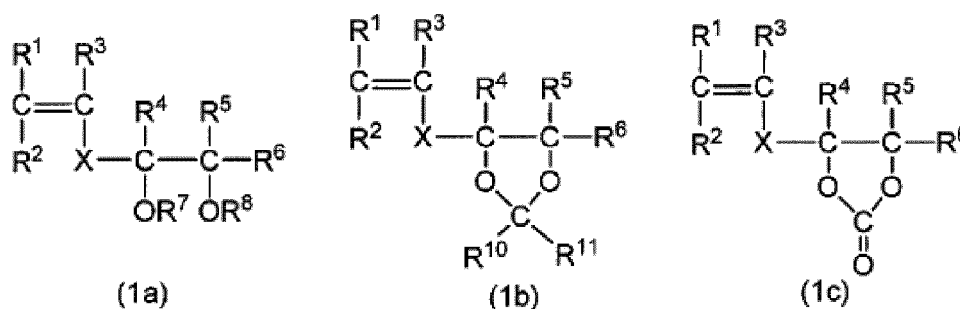


Dicha resina a base de PVA modificada puede ser cualquiera de: una resina a base de PVA modificada formada por la modificación de una resina a base de PVA no modificada para introducir una cadena lateral que incluye el grupo alquilo (o una unidad que contenga el grupo alquilo) (a) (por ejemplo, una resina a base de PVA modificada por esterificación, acetalización, uretanización, esterificación de fosfatos, o similares, con un ácido hidroxicarboxílico, tal como ácido glicólico, ácido láctico y ácido glicérico); y una resina a base de PVA modificada por copolimerización. Las resinas a base de PVA modificadas preferidas pueden prepararse al menos por saponificación de una resina a base de PVA modificada por copolimerización, por ejemplo, un copolímero de un monómero a base de éster de vinilo y un monómero copolimerizable que es copolimerizable con un monómero a base de éster de vinilo, donde el monómero copolimerizable solo necesita contener un monómero copolimerizable (un primer monómero copolimerizable) en el que puede introducirse una cadena lateral que incluye al menos el grupo alquilo (o una unidad que contiene el grupo alquilo) (a) y puede contener además un monómero copolimerizable adicional (un segundo monómero copolimerizable).

El monómero a base de éster de vinilo puede ejemplificarse por alcanos C₁₋₂₀ de vinilo o alquenoatos C₂₋₂₀ de vinilo, tales como formiato de vinilo, acetato de vinilo, propionato de vinilo, valerato de vinilo, butirato de vinilo, isobutirato de vinilo, pivalato de vinilo, caprilato de vinilo, laurato de vinilo, estearato de vinilo y versatato de vinilo; y carbonatos de areno de vinilo, tales como benzoato de vinilo. Además, si fuera necesario, un acetato de vinilo sustituido, tal como acetato de 1-metoxivinilo y acetato de isopropenilo, también puede usarse. Estos monómeros a base de éster de vinilo pueden usarse solos o en combinación de dos o más tipos. De estos monómeros a base de éster de vinilo, un alcanos C₁₋₃ de vinilo, particularmente el acetato de vinilo se usa a menudo en términos de economía y similares.

El primer monómero copolimerizable puede ser ejemplificado por α -olefinas C₃₋₁₀ que contienen grupos hidroxilo o derivados de las mismas (por ejemplo, compuestos acilados, tales como compuestos acetilados), tales como 3-buten-1-ol, 4-penten-1-ol, y 5-hexen-1-ol; y monómeros representados por las siguientes Fórmulas (1a) a (1c).

[Quím. 5]



donde R⁷ y R⁸ cada uno de manera independiente representan un átomo de hidrógeno o un grupo acilo R⁹-CO- (R⁹ representa un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo C₁₋₄); R¹⁰ y R¹¹ cada uno de manera independiente representan un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo C₁₋₄; y R¹ a R⁶ y X son los mismos como se han descrito anteriormente.

El grupo acilo puede ejemplificarse por un grupo formilo; y grupos alquilo C₁₋₄-carbonilo, tales como un grupo acetilo y un grupo propionilo. El grupo acilo es a menudo un grupo alquilo C₁₋₂-carbonilo, particularmente un grupo acetilo. El grupo alquilo es a menudo un grupo alquilo C₁₋₄, tal como un grupo metilo y un grupo etilo (particularmente, un grupo metilo o un grupo etilo). R⁷ y R⁸ son normalmente un átomo de hidrógeno o un grupo acetilo, y R¹⁰ y R¹¹ son a menudo normalmente un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo C₁₋₂.

Los compuestos representativos representados por la Fórmula (1a) pueden ser ejemplificados por diacil alquenos C₄₋₁₀, por ejemplo, tales como 1,4-diacetilo-2-butenos (por ejemplo, tal como 1,4-diacetilo-2-butenos), 3,4-diacetilo-1-butenos (por ejemplo, tal como 3,4-diacetilo-1-butenos); los compuestos representativos representados por la Fórmula (1b) pueden ser ejemplificados por 2,2-dialquilo-4-vinil-1,3-dioxolanos (por ejemplo, 2,2-dimetil-4-vinil-1,3-dioxolano); y los compuestos representativos representados por la Fórmula (1c) pueden ejemplificarse por carbonatos de vinil alqueno C₂₋₆ (por ejemplo, carbonato de viniletileno).

Estos primeros monómeros copolimerizables pueden usarse solos o en combinación de dos o más tipos. De estos primeros monómeros copolimerizables, un compuesto representado por la Fórmula (1a) (por ejemplo, 3,4-diacetilo-1-butenos) se usa a menudo en términos de reactividad de copolimerización y manejabilidad industrial.

Por ejemplo, la copolimerización de acetato de vinilo como monómero de éster de vinilo y 3,4-diacetilo-1-butenos es altamente copolimerizable con relaciones de reactividad (r) de cada monómero siendo r = 0,710 para acetato de vinilo mientras que r = 0,701 para 3,4-diacetilo-1-butenos. Por otro lado, en la copolimerización de acetato de vinilo y carbonato de etilvinilo como compuesto representado por la Fórmula (1c), las relaciones de reactividad (r) son r = 0,85 para acetato de vinilo mientras que r = 5,4 para carbonato de etilvinilo.

Además, 3,4-diacetilo-1-butenos es altamente polimerizable con una constante de transferencia de cadena (Cx) de 0,003 (65 °C) en relación con carbonato de etilvinilo con Cx = 0,005 (65 °C) y 2,2-dimetil-4-vinil-1,3-dioxolano como compuesto representado por la Fórmula (1b) con Cx = 0,023 (65 °C).

Adicionalmente, 3,4-diacetilo-1-butenos (por ejemplo, tal como 3,4-diacetilo-1-butenos) tienen una gran ventaja industrial ya que un subproducto formado por la saponificación del mismo es un ácido alcanico (por ejemplo, ácido acético), de forma similar a un compuesto subproducto formado por la saponificación de un monómero a base de éster de vinilo, y por tanto es posible un tratamiento y recuperación de un disolvente después de la saponificación del copolímero sin proporcionar un aparato o proceso especial. En este caso, si la descarboxilación o la desquetalización de un copolímero obtenido por copolimerización de monómeros representados por las Fórmulas (1b) y (1c) es insuficiente, la resina a base de PVA modificada puede reticularse con el anillo de carbonato o el anillo de acetal

restante para formar una sustancia similar a un gel.

Los compuestos representados por las Fórmulas (1a) a (1c) son bien conocidos y pueden prepararse por un método bien conocido o pueden estar disponibles en el mercado. Por ejemplo, el monómero representado por la Fórmula (1a) puede prepararse por métodos descritos en los documentos WO 2000/24702, US 5623086, US 6072079, etc., o métodos similares a los mismos. Por ejemplo, 3,4-diacetilo-1-buteno puede producirse por un método de síntesis a través de un derivado de epoxibuteno o por una reacción de isomerización de 1,4-diacetilo-1-buteno, que es un producto intermedio de un proceso de producción de 1,4-butanediol, usando un catalizador metálico, tal como cloruro de paladio. Además, el monómero representado por la Fórmula (1a) puede obtenerse en Across Co, Ltd., etc.

Una relación (relación molar) del monómero a base de éster de vinilo y el primer monómero copolimerizable es, por ejemplo, la primera/la segunda = aproximadamente de 50/50 a 99,5/0,5 (por ejemplo, de 70/30 a 99/1), preferentemente de 80/20 a 98,5/1,5 (por ejemplo, de 85/15 a 98/2), y más preferentemente de 90/10 a 97/3 (por ejemplo, de 92/8 a 97,5/2,5) de acuerdo con un grado de modificación de la resina a base de PVA.

El segundo monómero copolimerizable puede ejemplificarse con diversos compuestos de vinilo, por ejemplo, olefinas C₂₋₁₂ lineales o ramificadas, tales como etileno, propileno, isobutileno, α -octeno, α -dodeceno y α -octadeceno; ácidos carboxílicos insaturados o derivados de los mismos (por ejemplo, sales, mono- o dialquilesteres de las mismas), tales como ácido (met)acrílico, ácido crotonico, ácido maleico, anhídrido maleico, ácido fumárico, ácido itacónico y ácido undecilénico; nitrilos, tales como (met)acrilonitrilo; amidas, tales como acrilamida de diacetona y (met)acrilamida; ácidos sulfónicos de olefina o sales de los mismos, tales como ácido etilensulfónico y ácido (met)alilsulfónico; éteres de alquil vinilo; cetonas de vinilo (tales como dimetil alil vinil cetona y N-vinilpirrolidona); compuestos vinílicos que contienen halógenos (tales como cloruro de vinilo y cloruro de vinilideno); éteres alílicos (tales como éter monoalílico de glicerina); y carbonatos de vinilo (tales como carbonato de vinileno). Estos monómeros copolimerizables pueden usarse solos o en combinación de dos o más tipos.

El segundo monómero copolimerizable puede usarse en una cantidad de, por ejemplo, aproximadamente de 0 a 30 % en moles (por ejemplo, de 1 a 25 % en moles), preferentemente de 0 a 20 % en moles (por ejemplo, de 3 a 15 % en moles), y más preferentemente de 0 a 10 % en moles (por ejemplo, de 5 a 10 % en moles), basándose en la cantidad total de monómeros.

La resina a base de PVA modificada puede prepararse, por ejemplo, mediante al menos saponificación de un copolímero de un monómero a base de éster de vinilo y un monómero copolimerizable que contiene al menos un monómero correspondiente a la Fórmula (1) anterior (por ejemplo, el monómero representado por las Fórmulas (1a) a (1c) anteriores) como monómero copolimerizable. Más específicamente, la resina a base de PVA modificada puede prepararse por métodos, por ejemplo, tales como: (i) saponificación de un copolímero de un monómero a base de éster de vinilo y un monómero copolimerizable que contiene al menos el monómero representado por la Fórmula (1a) anterior como monómero copolimerizable; (ii) saponificación de un copolímero de un monómero a base de éster de vinilo y un monómero copolimerizable que contiene al menos el monómero representado por la Fórmula (1b) como monómero copolimerizable, seguido de desquetalización; y (iii) saponificación de un copolímero de un monómero a base de éster de vinilo y un monómero copolimerizable que contiene al menos el monómero representado por la Fórmula (1c) anterior como monómero copolimerizable, seguido de descarboxilación. Para estos métodos, se puede hacer referencia a, por ejemplo, el documento JP 2006-95825 A.

Una cantidad de modificación de la resina a base de PVA modificada (relación de una unidad representada por la Fórmula (1) anterior en relación con todas las unidades de la resina a base de PVA modificada) varía en función de la naturaleza del grupo modificador, pero puede ser normalmente, por ejemplo, aproximadamente de 1 a 30 % en moles (por ejemplo, de 1 a 20 % en moles), preferentemente de 1,2 a 12 % en moles (por ejemplo, de 1,5 a 10 % en moles), más preferentemente de 2 a 10 % en moles (por ejemplo, de 3 a 8 % en moles). Si la cantidad introducida del grupo modificador es demasiado pequeña, el punto de fusión aumenta, por lo que es necesario aumentar la temperatura de moldeo, lo que tiende a generar materia insoluble debido a la degradación térmica, y la solubilidad en agua tiende a disminuir. Por otro lado, si la cantidad introducida del grupo modificador es demasiado grande, la moldeabilidad por fusión tiende a disminuir. El contenido de la unidad representada por la Fórmula (1) puede determinarse a partir de un espectro de ¹H-RMN (disolvente: DMSO-d₆, estándar interno: tetrametilsilano) de una resina a base de PVA modificada completamente saponificada. Específicamente, el contenido puede ser calculado a partir de las áreas de pico derivadas de un protón de un grupo hidroxilo, un protón de metina, y un protón de metileno, un protón de metileno de la cadena principal, un protón de un grupo hidroxilo unido a la cadena principal, y similares en la unidad estructural representada por la Fórmula (1).

Un grado promedio de polimerización (medido de acuerdo con JIS K 6726) de la resina a base de PVA modificada puede ser, por ejemplo, aproximadamente de 100 a 3000 (por ejemplo, de 150 a 2000), preferentemente de 170 a 1000 (por ejemplo, de 200 a 800), y más preferentemente de 230 a 600 (por ejemplo, de 250 a 600). Si el grado promedio de polimerización es demasiado bajo, la eficiencia de producción de la resina a base de PVA modificada probablemente disminuiría, y si el grado promedio de polimerización es demasiado alto, la viscosidad por fusión de la resina a base de PVA modificada aumentaría, y la moldeabilidad por fusión probablemente disminuiría.

Además, la viscosidad de una solución acuosa al 4 % en peso (20 °C, viscosímetro Floppier) de la resina a base de PVA modificada puede ser, por ejemplo, aproximadamente de 1 a 100 mPa·s (por ejemplo, de 1,5 a 75 mPa·s), preferentemente de 2 a 70 mPa·s (por ejemplo, de 2,3 a 60 mPa·s), y más preferentemente de 3 a 50 mPa·s (por ejemplo, de 5 a 30 mPa·s), o puede ser aproximadamente de 1,5 a 10 mPa·s (por ejemplo, de 2 a 8 mPa·s), y preferentemente de 2,3 a 5 mPa·s (por ejemplo, de 2,5 a 4 mPa·s).

Cuando se mide de acuerdo con JIS K 6726, el grado de saponificación de la resina a base de PVA modificada puede ser, por ejemplo, aproximadamente de 50 a 100 % en moles, preferentemente de 60 a 100 % en moles (por ejemplo, de 70 a 100 % en moles), y más preferentemente de 80 a 100 % en moles (por ejemplo, de 90 a 100 % en moles), o puede ser aproximadamente de 95 a 100 % en moles (por ejemplo, de 98 a 100 % en moles). Si el grado de saponificación es demasiado bajo, la solubilidad en agua y la estabilidad térmica en el proceso de moldeo por fusión pueden disminuir, y puede producirse un olor a ácido acético.

Una viscosidad por fusión de la resina a base de PVA modificada a una temperatura de 260 °C y una velocidad de cizallamiento de 122 s⁻¹ puede ser, por ejemplo, aproximadamente de 2 a 100 Pa·s (por ejemplo, de 5 a 80 Pa·s), preferentemente de 7 a 75 Pa·s (por ejemplo, de 10 a 70 Pa·s), y más preferentemente de 12 a 65 Pa·s (por ejemplo, de 15 a 50 Pa·s), o puede ser aproximadamente de 20 a 60 Pa·s (por ejemplo, de 30 a 50 Pa·s). La viscosidad por fusión puede medirse usando un dispositivo de medición del perfil de flujo ("Capilograph 1D" disponible en Toyo Seiki Seisaku-sho, Ltd.) para un polímero fundido con un diámetro de cilindro de 9,55 mm y una longitud total de cilindro de 350 mm (longitud eficaz de 250 mm).

Un índice de fluidez (IF) de la resina a base de PVA modificada a una temperatura de 210 °C bajo una carga de 2160 g puede ser, por ejemplo, aproximadamente de 1 a 160 g/10 min (por ejemplo, de 10 a 155 g/10 min), preferentemente de 15 a 150 g/10 min (por ejemplo, de 20 a 140 g/10 min), y más preferentemente de 25 a 120 g/10 min (por ejemplo, de 30 a 100 g/10 min), o puede ser aproximadamente de 10 a 100 g/10 min (por ejemplo, de 15 a 80 g/10 min), y preferentemente de 20 a 70 g/10 min (por ejemplo, de 25 a 50 g/10 min). Si el IF es demasiado bajo, la moldeabilidad del flujo y la productividad probablemente disminuirían, y si el IF es demasiado alto, la moldeabilidad tiende a disminuir.

La resina a base de PVA modificada tiene una alta resistencia al calor, así como un amplio intervalo de temperaturas de moldeo (intervalo de temperaturas de procesamiento de moldeo) en comparación con una resina a base de PVA no modificada. Un punto de fusión de la resina a base de PVA modificada cuando se aumenta la temperatura a una tasa de 10 °C/min bajo una corriente de nitrógeno mediante calorimetría diferencial de barrido (CDB) puede ser, por ejemplo, aproximadamente de 120 a 225 °C (por ejemplo, de 130 a 220 °C), preferentemente de 140 a 215 °C (por ejemplo, de 145 a 210 °C), y más preferentemente de 150 a 205 °C (por ejemplo, de 160 a 200 °C), o puede ser aproximadamente de 150 a 225 °C (por ejemplo, de 160 a 222 °C), preferentemente de 165 a 220 °C (por ejemplo, de 170 a 220 °C), y más preferentemente de 175 a 215 °C. Por otra parte, con respecto a la temperatura de inicio de descomposición térmica, cuando se aumenta la temperatura a una tasa de 10 °C/min bajo una corriente de nitrógeno mediante calorimetría diferencial de barrido (CDB), la temperatura a la que el peso de la resina a base de PVA modificada disminuye en un 1 % en peso es de 255 °C o superior (por ejemplo, aproximadamente de 256 a 260 °C), y la temperatura a la que el peso de la resina a base de PVA modificada disminuye en un 2 % en peso es de 275 °C o superior (por ejemplo, aproximadamente de 276 a 280 °C). Adicionalmente, cuando se aumenta la temperatura de 30 °C a 600 °C a una tasa de aumento de la temperatura de 10 °C/min en el análisis termogravimétrico (ATG), una temperatura de descomposición térmica de la resina de PVA modificada es de 330 a 420 °C (por ejemplo, de 350 a 410 °C, preferentemente de 370 a 405 °C, y más preferentemente de 380 a 400 °C) en una atmósfera de nitrógeno, y aproximadamente de 320 a 410 °C (por ejemplo, de 340 a 400 °C, preferentemente de 360 a 395 °C, y más preferentemente de 370 a 390 °C) en una atmósfera de aire. Por tanto, la resina a base de PVA modificada tiene un amplio intervalo de temperaturas de procesamiento de moldeo por fusión y una excelente moldeabilidad. Por ejemplo, la temperatura de procesamiento de moldeo (o temperatura de amasado por fusión) puede ser aproximadamente de 170 a 230 °C, preferentemente de 175 a 225 °C, y más preferentemente de 180 a 210 °C (por ejemplo, de 185 a 210 °C).

Además, el punto de fusión de una resina de PVA no modificada completamente saponificada es, por ejemplo, de aproximadamente 227 °C, una temperatura a la que el peso disminuye en un 1 % en peso es, por ejemplo, de aproximadamente 257,4 °C, y una temperatura a la que el peso disminuye en un 2 % en peso es, por ejemplo, de aproximadamente 277,3 °C. Asimismo, cuando se aumenta la temperatura de 30 °C a 600 °C a una tasa de aumento de la temperatura de 10 °C/min en el análisis termogravimétrico (ATG), una temperatura de descomposición térmica de una resina de PVA no modificada completamente saponificada es de 292 °C en una atmósfera de nitrógeno y de 303 °C en una atmósfera de aire. Por tanto, una resina de PVA no modificada tiene un pequeño intervalo de temperaturas de procesamiento de moldeo por fusión.

Un ángulo de contacto con el agua de la resina a base de PVA modificada, que es una película que tiene un espesor de 60 µm (producida introduciendo una solución acuosa al 5 % en peso en un molde de 10 cm x 10 cm y secándola en un entorno a 23 °C y 50 % de HR durante 2 días), puede ser aproximadamente de 20 a 80°, preferentemente de 25 a 80°, más preferentemente de 30 a 75°, y particularmente de 30 a 70°. Si el ángulo de contacto con el agua es demasiado pequeño, la uniformidad del tamaño de partícula y la forma de partícula de las partículas de resina hidrófilas pueden verse afectadas, y si el ángulo de contacto con el agua es demasiado grande, la uniformidad del tamaño de

partícula y la forma de partícula de las partículas de resina hidrófilas pueden verse afectadas. En este caso, el ángulo de contacto con el agua puede determinarse goteando 0,2 ml de agua purificada sobre la superficie de la película en un entorno a 23 °C y 50 % de HR, y midiendo el ángulo entre la gota de agua y la superficie de la película. Dicha medición se realiza 10 veces, y el valor promedio puede ser determinado como el ángulo de contacto. Por ejemplo, un "analizador de interfase sólida-líquida" disponible en Kyowa Interface Science Co, Ltd. puede usarse para medir el ángulo de contacto.

La matriz soluble en agua puede incluir, según sea necesario, una resina soluble en agua adicional, por ejemplo, tal como una resina a base de polietilenglicol (tal como polietilenglicol y un copolímero en bloque de polietilenglicol-polipropilenglicol), una resina a base de alcohol polivinílico no modificada, una resina a base de polivinilpirrolidona, un éter de celulosa (tal como una hidroxipropilcelulosa, una carboximetilcelulosa o una sal de la misma), o un polisacárido (tal como ácido alginico o una sal del mismo).

Sacárido

La matriz soluble en agua incluye un sacárido soluble en agua además de la resina a base de PVA modificada soluble en agua. El sacárido puede ser un monosacárido, un alcohol de azúcar o similares. El monosacárido puede ser ejemplificado por arabinosa, ribosa, xilosa, glucosa, manosa, galactosa y fructosa. Estos monosacáridos pueden usarse solos o en combinación de dos o más tipos.

Los ejemplos de alcohol de azúcar pueden incluir eritritol, pentaeritritol, xilitol, sorbitol y manitol. Estos alcoholes de azúcar también pueden usarse solos o en combinación de dos o más tipos. El alcohol de azúcar incluye a menudo al menos un tipo seleccionado entre eritritol, pentaeritritol, xilitol y sorbitol.

Adicionalmente, el sacárido puede incluir un oligosacárido soluble en agua (por ejemplo, un oligosacárido, tal como un disacárido, tal como trehalosa y sacarosa; un trisacárido, tal como maltotriosa; y un tetrasacárido, tal como maltotetraosa). El oligosacárido puede incluir al menos un tetrasacárido, y el oligosacárido puede estar ejemplificado por un azúcar de almidón (tal como un producto de sacarificación de almidón y un producto de sacarificación de almidón reducido), un galactooligosacárido, un azúcar de acoplamiento, un fructooligosacárido, un xilooligosacárido, un oligosacárido de soja, un oligosacárido de quitina y un oligosacárido de quitosano. Estos oligosacáridos también pueden usarse solos o en combinación de dos o más tipos.

El sacárido incluye a menudo al menos un alcohol de azúcar (tal como sorbitol).

Probablemente debido a que la resina a base de PVA modificada soluble en agua y el sacárido forman un sistema miscible, la temperatura de amasado por fusión de la matriz soluble en agua puede ajustarse en un amplio intervalo al mezclarlos de acuerdo con el punto de fusión o la temperatura de transición vítrea de una resina. Por tanto, una relación en peso de la resina a base de PVA modificada soluble en agua y el sacárido puede seleccionarse entre un amplio intervalo de la primera/la segunda = aproximadamente de 99,5/0,5 a 60/40 y puede ser normalmente aproximadamente de 99/1 a 50/50 (por ejemplo, de 98/2 a 60/40), preferentemente de 97/3 a 70/30 (por ejemplo, de 95/5 a 75/25), y más preferentemente de 90/10 a 80/20, o puede ser aproximadamente de 97,5/2,5 a 85/15 (por ejemplo, de 97/3 a 90/10).

La resina a base de PVA modificada soluble en agua que contiene una pequeña cantidad de sacárido, en comparación con la resina a base de PVA modificada soluble en agua sola, tiene una solubilidad en agua muy mejorada y puede mejorar en gran medida la propiedad de elución de la matriz soluble en agua en agua, y por otra parte la matriz soluble en agua puede dispersar eficazmente las partículas de resina por amasado. Además, junto con el amplio intervalo de temperaturas de procesamiento de moldeo de la resina a base de PVA modificada soluble en agua, la moldeabilidad por fusión también se mejora en gran medida, y la temperatura de amasado por fusión puede ajustarse mediante la relación de la resina a base de PVA modificada soluble en agua y el sacárido de acuerdo con el tipo de resina (punto de fusión o temperatura de transición vítrea). Por tanto, incluso si una resina termoplástica tiene un punto de fusión o una temperatura de transición vítrea elevado, las partículas de resina pueden dispersarse uniformemente mediante amasado por fusión. En particular, la resina termoplástica puede dispersarse en forma de partículas esféricas por amasado por fusión con una resina termoplástica.

Artículo premoldeado y método para producir partículas de resina

En una realización de la presente invención, las partículas de resina pueden producirse poniendo en contacto un artículo premoldeado (o una dispersión) en el que las partículas de resina se dispersan en la matriz (o el componente de matriz) soluble en agua con un disolvente acuoso para eluir o eliminar la matriz soluble en agua. Más específicamente, las partículas de resina pueden obtenerse mediante un método de emulsificación forzada, por ejemplo, amasando por fusión la matriz (o componente de matriz) soluble en agua y una resina (resina fundible); eliminando la matriz soluble en agua por elución con un disolvente acuoso de un artículo premoldeado (producto amasado por fusión), en el que las partículas de resina formadas por el amasado se dispersan en la matriz soluble en agua, para formar partículas de resina; recoger las partículas de resina formadas; y controlar la humedad secando o humidificando las partículas de resina recogidas mediante el control de la temperatura y la humedad según sea necesario.

En el artículo premoldeado (o la dispersión), las partículas de resina pueden estar formadas por una resina no soluble en agua o por una resina insoluble en agua de varios tipos que son inmiscibles con la matriz, por ejemplo, una resina termoestable (tal como una resina fenólica y una resina epoxi), pero normalmente, las partículas de resina están a menudo formadas por una resina termoplástica (particularmente una resina amasable por fusión).

La resina termoplástica puede ejemplificarse por resinas a base de olefinas, resinas a base de acrilato, resinas a base de estireno, resinas que contienen halógenos, resinas a base de éster de vinilo o derivados insolubles en agua de las mismas, resinas a base de poliéster, resinas a base de poliamida, resinas a base de policarbonato, resinas a base de poliuretano, resinas a base de poli(tio)éter (por ejemplo, resinas a base de polisulfuro, tales como resinas a base de éter de polifenileno y resinas a base de sulfuro de polifenileno), resinas a base de polisulfona (por ejemplo, resinas de polisulfona y resinas a base de polietersulfona), resinas a base de polietercetona (por ejemplo, resinas a base de polifenileno éter éter cetona), resinas a base de poliimida (por ejemplo, tales como resinas a base de polieterimida, resinas a base de poliamida-imida, y resinas a base de polibenzimidazol), resinas a base de poliacetato, y resinas a base de éster de celulosa (tales como acetatos de celulosa), elastómeros termoplásticos (por ejemplo, elastómeros a base de poliamida (tales como copolímeros en bloque de poliamida-poliéter), elastómeros a base de poliéster, elastómeros a base de poliuretano, elastómeros a base de poliestireno, elastómeros a base de poliolefina y elastómeros termoplásticos a base de flúor). Estas resinas pueden usarse solas o en combinación de dos o más tipos.

La resina a base de olefinas puede ejemplificarse por un homopolímero o copolímero de una α -olefina C_{2-6} , tal como polietileno, un polipropileno, un copolímero de etileno-propileno; y un copolímero de una olefina y un monómero copolimerizable (tal como un copolímero de etileno-(met)acrilato y un copolímero de etileno-(met)acrilato; y un homopolímero o copolímero de una olefina cíclica, tal como dicitropentadieno (tal como un copolímero de etileno-norborneno).

La resina a base de acrilato puede ejemplificarse por un poli(met)acrilato, tal como poli(met)acrilato de metilo; un homopolímero o copolímero de un monómero a base de (met)acrilato, tal como un copolímero de metacrilato de metilo-(met)acrilato, un copolímero de metacrilato de metilo-acrilato-ácido (met)acrílico, un copolímero de metacrilato de metilo-(met)acrilato, y un copolímero de (met)acrilato-estireno (tal como una resina MS).

Los ejemplos de la resina a base de estireno incluyen un homopolímero o copolímero de un monómero a base de estireno, tal como poliestireno, un copolímero de estireno-viniltolueno, y un copolímero de estireno- α -metil estireno; un copolímero de un monómero a base de estireno y un monómero copolimerizable, tal como un copolímero de estireno-acrilonitrilo (una resina AS), un copolímero de (met)acrilato-estireno (tal como una resina MS), y un copolímero de estireno-anhídrido maleico; un copolímero en bloque y similares, tal como un copolímero en bloque de estireno-butadieno; y un polímero de injerto que se polimeriza por injerto con al menos un monómero a base de estireno en presencia de un componente de caucho, por ejemplo, un copolímero a base de estireno que contiene caucho, tal como un poliestireno de alto impacto (PEAI), un copolímero acrilonitrilo-butadieno-estireno (resinas ABS), y un copolímero de metacrilato de metilo-butadieno-estireno (una resina MBS).

La resina que contiene halógenos puede ejemplificarse por resinas a base de cloruro de polivinilo, copolímeros de cloruro de vinilo-acetato de vinilo, resinas a base de cloruro de vinilideno y fluororresinas (fluororresinas fluidas por fusión). La resina a base de éster de vinilo o el derivado insoluble en agua de la misma puede ejemplificarse por un homopolímero o copolímero de un éster de carboxilato de vinilo (tal como un acetato de polivinilo y un copolímero de etileno-acetato de vinilo), un derivado de un producto saponificado del mismo (por ejemplo, una resina a base de polivinil acetato, tal como un polivinil formal y un polivinil butiral).

Los ejemplos de la resina a base de poliéster incluyen resinas a base de alquilenos C_{2-6} -arilato, tal como un tereftalato de polietileno, un poli(tereftalato de trimetileno), un tereftalato de polipropileno, un tereftalato de polibutileno, un naftalato de polietileno y un naftalato de polibutileno; resinas a base de policiclo alquilenos C_{6-10} -arilato, tales como poli(tereftalato de 1,4-ciclohexildimetileno); copoliésteres que contienen una unidad de alquilenos C_{2-6} -arilato o una unidad de ciclo alquilenos C_{6-10} -arilato como componente principal (por ejemplo, 50 % en peso o más) (por ejemplo, el componente del copolímero es un copoliéster, tal como un ácido dicarboxílico alifático, ácido isoftálico y ácido ftálico); resinas a base de poliéster aromático, tales como resinas a base de poliarilatos y poliésteres de cristal líquido; un poli(alquilenglicol C_{2-6} -dicarboxilato alifático C_{2-10}), tal como un poli alquilenos C_{2-6} -succinato y un poli alquilenos C_{2-6} -adipato; resinas a base de ácido polioxicarboxílico (por ejemplo, tales como ácidos poliglicólicos, ácidos polilácticos y copolímeros de ácido glicólico y ácido láctico); resinas a base de lactona y similares, tales como policaprolactonas), y copoliésteres de las mismas (por ejemplo, tales como resinas de copolímero de policaprolactona-succinato de polibutileno). La resina a base de poliéster puede contener un enlace de uretano. Adicionalmente, la resina a base de poliéster puede tener biodegradabilidad.

Los ejemplos de resina a base de poliamida incluyen poliamidas alifáticas, poliamidas alicíclicas y poliamidas aromáticas. La resina a base de poliamida puede ser una homopoliamida (una resina de homopolímero a base de poliamida) o una copoliamida (una resina de copolímero a base de poliamida) de un componente formador de poliamida.

De las resinas a base de poliamida alifática, las homopoliamidas incluyen: una homopoliamida o copoliamida de un componente de diamina alifática [tal como una alcandiamina (por ejemplo, una alquilendiamina C₄₋₁₆, tal como tetrametilendiamina, hexametilendiamina, trimetilhexametilendiamina y dodecandiamina; preferentemente una alquilendiamina C₆₋₁₄ y más preferentemente una alquilendiamina C₆₋₁₂)] y un componente de ácido dicarboxílico alifático [por ejemplo, tal como un ácido alcanodicarboxílico (por ejemplo, un ácido alcanodicarboxílico C₄₋₂₀, tal como ácido adípico, ácido sebácico y diácido de dodecano; preferentemente un ácido alcanodicarboxílico C₅₋₁₈ y más preferentemente un ácido alcanodicarboxílico C₆₋₁₆); una homopoliamida o copoliamida de una lactama [tal como una lactama que tiene aproximadamente de 4 a 20 carbonos (preferentemente de 6 a 16 carbonos y más preferentemente de 8 a 14 carbonos), tal como ϵ -caprolactama y ω -lauro lactama] o un ácido aminocarboxílico (por ejemplo, un ácido aminocarboxílico C₄₋₂₀, tal como ácido ω -aminoundecanoico y ácido ω -aminododecanoico; preferentemente un ácido aminocarboxílico C₆₋₁₆ y más preferentemente un ácido aminocarboxílico C₈₋₁₄); una copoliamida de un primer componente formador de amida que incluye un componente de diamina alifática y un componente de ácido dicarboxílico alifático en combinación y un segundo componente formador de amida que incluye una lactama y/o un ácido aminocarboxílico; y similares. El componente de ácido dicarboxílico de la resina a base de poliamida puede contener una unidad de ácido dímero. Adicionalmente, la resina a base de poliamida puede tener biodegradabilidad. La resina a base de poliamida alifática puede contener una unidad derivada de al menos un tipo de componente seleccionado entre lauro lactama, ácido aminoundecanoico y ácido aminododecanoico.

Los ejemplos específicos de la resina a base de poliamida alifática incluyen poliamida 6, poliamida 11, poliamida 12, poliamida 46, poliamida 66, poliamida 610, poliamida 611, poliamida 612, poliamida 613, poliamida 1010, poliamida 1012, poliamida 1212, poliamida 66/11, poliamida 6/12, poliamida 66/12, poliamida 610/12 y poliamida 6/12/612.

Los ejemplos de la resina a base de poliamida alicíclica incluyen una homopoliamida o copoliamida formada por polimerización de al menos un tipo seleccionado entre componentes de diamina alicíclica y pueden usarse componentes de ácido dicarboxílico alicíclico como monómero, y, por ejemplo, poliamidas alicíclicas obtenidas mediante el uso, de los componentes de diamina y componentes de ácido dicarboxílico, una diamina alicíclica y/o un ácido dicarboxílico alicíclico como al menos una parte del componente. En particular, al igual que el componente de diamina y el componente de ácido dicarboxílico, el componente de diamina alifática y/o el componente de ácido dicarboxílico alifático ejemplificados anteriormente se usan preferentemente en combinación con el componente de diamina alicíclica y/o el componente de ácido dicarboxílico alicíclico. Estas poliamidas alicíclicas son muy transparentes y se conocen como las llamadas poliamidas transparentes.

Los ejemplos de componentes de diamina alicíclica incluyen diaminocicloalcanos (tales como diamino cicloalcanos C₅₋₁₀), tales como diaminociclohexano; bis(aminocicloalquilo)alcanos [tales como bis(amino cicloalquilo C₅₋₈)alcanos C₁₋₃], tales como bis(4-aminociclohexil)metano, bis(4-amino-3-metilciclohexil)metano, y 2,2-bis(4'-aminociclohexil)propano; y una xililendiamina hidrogenada. Los componentes de diamina alicíclica pueden incluir un sustituyente, tal como un grupo alquilo (un grupo alquilo C₁₋₆, tal como un grupo metilo y un grupo etilo; preferentemente un grupo alquilo C₁₋₄ y más preferentemente un grupo alquilo C₁₋₂). Además, Los ejemplos de ácidos dicarboxílicos alicíclicos incluyen ácidos cicloalcano dicarboxílicos (tales como ácidos cicloalcano dicarboxílicos C₅₋₁₀), tales como ácido 1,4-ciclohexanodicarboxílico y ácido 1,3-ciclohexanodicarboxílico.

Los ejemplos de resinas representativas a base de poliamida alicíclica incluyen condensados de un componente de diamina alicíclica [por ejemplo, tal como bis(aminociclohexil)alcanos] y un componente de ácido dicarboxílico alifático [por ejemplo, tal como un ácido alcanodicarboxílico (por ejemplo, tal como un componente de ácido alcano dicarboxílico C₄₋₂₀)].

La resina a base de poliamida aromática incluye poliamidas en las que al menos un componente del componente de diamina alifática o del componente de ácido dicarboxílico alifático en la poliamida alifática es un componente aromático, por ejemplo, tal como poliamidas en las que el componente de diamina es un componente de diamina aromática [por ejemplo, un condensado (por ejemplo, tal como MXD-6) de una diamina aromática (tal como metaxililendiamina) y un ácido dicarboxílico alifático] y poliamidas en las que el componente de ácido dicarboxílico es un componente aromático [por ejemplo, un condensado de una diamina alifática (tal como trimetilhexametilendiamina) y un ácido dicarboxílico aromático (tal como ácido tereftálico y ácido isoftálico)]. Además, la resina a base de poliamida aromática puede ser una poliamida totalmente aromática (aramida) [tal como poli(m-fenileno isoftalamida)], una poliamida en la que el componente de diamina y el componente de ácido dicarboxílico son componentes aromáticos.

Estas resinas a base de poliamida pueden usarse solas o en combinación de dos o más tipos. Además, la resina a base de poliamida puede ser una resina a base de poliamida aromática en la que un componente del componente de diamina alifática y el ácido dicarboxílico alifático es un componente aromático, pero normalmente, la resina a base de poliamida es a menudo una poliamida alifática y/o una poliamida alicíclica. También, la resina a base de poliamida (tal como una copoliamida) incluye a menudo un grupo alquileo de cadena larga, por ejemplo, tal como un grupo alquileo C₈₋₁₆ y preferentemente un grupo alquileo C₁₀₋₁₄, que se deriva de un ácido dicarboxílico, una lactama, y/o un ácido aminocarboxílico (por ejemplo, al menos un tipo de componente seleccionado entre lactamas y ácidos aminoalcanocarboxílicos). Adicionalmente, la resina a base de poliamida puede ser una copoliamida (resina de copolímero a base de poliamida) cuyas propiedades pueden ajustarse de acuerdo con la aplicación.

Los ejemplos de la resina a base de policarbonato incluyen policarbonatos aromáticos a base de bisfenoles, tales como resinas de policarbonato de tipo bisfenol A; y policarbonatos alifáticos, tales como carbonatos de bisalilo de dietilenglicol.

La resina a base de poliuretano puede ser ejemplificada por resinas a base de poliuretano obtenidas por una reacción de un diisocianato alifático, alicíclico o aromático; un poliol (por ejemplo, tal como un poliol de poliéster; un poliol de poliéter, tal como un politetrametileno éter glicol; y un poliol de policarbonato); y un extensor de cadena, según sea necesario.

De estas resinas termoplásticas, por ejemplo, una resina a base olefina, una resina a base de acrilato, una resina a base de estireno, una resina a base de poliéster, una resina a base de poliamida, o similares se usa a menudo, y una resina biodegradable, por ejemplo, se usa a menudo una resina a base de poliéster biodegradable, tal como una resina a base de poliéster (por ejemplo, tal como una resina a base de ácido poliláctico, una resina a base de polilactona y una poliesteramida).

La resina termoplástica puede ser una resina no polar o inerte que no incluye un grupo funcional, o puede ser una resina que incluye un grupo funcional. Por ejemplo, una resina termoplástica, tal como una resina a base de olefina o una resina a base de estireno, no tiene que incluir necesariamente un grupo funcional. En una realización de la presente invención, incluso si la resina termoplástica incluye un grupo funcional (por ejemplo, tal como un grupo hidroxilo, un grupo carboxilo, un grupo alcoxicarbonilo, y un grupo amino), las partículas de resina pueden formarse manteniendo al mismo tiempo la concentración del grupo funcional. Por tanto, las concentraciones de estos grupos funcionales no están particularmente limitadas, y en la resina que incluye una pluralidad de grupos funcionales diferentes, la relación de las concentraciones de los diferentes grupos funcionales tampoco está particularmente limitada. Tal resina termoplástica que incluye un grupo funcional puede ser, por ejemplo, una resina termoplástica que incluye un grupo hidroxilo, un grupo carboxilo, y/o un grupo alcoxicarbonilo [por ejemplo, tal como una resina a base de olefina modificada, una resina a base de acrilato, una resina a base de estireno en la que se introduce un grupo funcional), una resina termoplástica que incluye un grupo carboxilo y/o un grupo hidroxilo (representativamente, tal como una resina a base de poliéster y una resina a base de policarbonato), una resina termoplástica que incluye un grupo amino y/o un grupo carboxilo (representativamente, una resina a base de poliamida)]. En particular, a diferencia del polietilenglicol, una concentración del grupo amino de la resina no se reduce y una concentración del grupo carboxilo de la resina no se incrementa cuando se amasa por fusión con la matriz soluble en agua. Por tanto, la presente invención es útil para producir partículas de resina que incluyen al menos un grupo amino como grupo funcional.

Más específicamente, incluso si la matriz soluble en agua y la resina a base de poliamida que incluye un grupo amino y un grupo carboxilo se amasan por fusión para formar partículas de resina de poliamida, se pueden evitar las fluctuaciones en las concentraciones de estos grupos funcionales y se puede mantener la concentración del grupo amino en las partículas de resina de poliamida. Por tanto, una relación (relación molar) del grupo amino (grupo amino terminal) y el grupo carboxilo (grupo carboxilo terminal) en la resina a base de poliamida es la primera/la segunda = aproximadamente de 1/99 a 99/1 (por ejemplo, de 2/98 a 98/2), preferentemente de 5/95 a 95/5 (por ejemplo, de 10/90 a 90/10), más preferentemente de 20/80 a 80/20 (por ejemplo, de 30/70 a 70/30), o puede ser aproximadamente de 25/75 a 60/40 (por ejemplo, de 40/60 a 60/40). A este respecto, las partículas de resina de poliamida que tienen una alta concentración de grupo amino (concentración de grupo amino terminal) en relación con el grupo carboxilo (concentración de grupo carboxilo terminal) pueden usarse para diversas aplicaciones (por ejemplo, tales como un material compuesto reforzado con fibras) usando una alta actividad del grupo amino. Por tanto, la concentración del grupo amino (concentración del grupo amino terminal, en mmol/kg) en la resina a base de poliamida puede seleccionarse entre un amplio intervalo, por ejemplo, aproximadamente de 1 a 160 (por ejemplo, de 2 a 155 y particularmente de 5 a 150), puede ser normalmente aproximadamente de 10 a 150 (por ejemplo, de 15 a 120), preferentemente de 20 a 100 (por ejemplo, de 25 a 80), más preferentemente de 30 a 60 (por ejemplo, de 35 a 55), o puede ser aproximadamente de 1 a 150 (por ejemplo, de 1 a 100), preferentemente de 2 a 75 (por ejemplo, de 5 a 70), y más preferentemente de 10 a 60 (por ejemplo, de 15 a 50). Además, la relación (relación molar) del grupo amino (grupo amino terminal) al grupo carboxilo (grupo carboxilo terminal) puede ser la primera/la segunda = aproximadamente de 20/80 a 95/5 (por ejemplo, de 25/75 a 80/20) y preferentemente de 30/70 a 70/30 (por ejemplo, de 35/65 a 60/40) o puede ser aproximadamente de 30/70 a 50/50 (por ejemplo, de 35/65 a 45/55).

Las concentraciones (contenidos) de estos grupos funcionales pueden medirse por medio del uso de un método comúnmente usado, por ejemplo, tal como un método de titulación, un método de análisis espectroscópico, o un método de RMN de acuerdo con el tipo de resina, y las concentraciones de los grupos funcionales de la resina a base de poliéster o la resina a base de poliamida pueden medirse por un método de titulación.

Un peso molecular promedio en número de la resina termoplástica (tal como la resina a base de poliamida) puede seleccionarse en un intervalo aproximado de 3000 a 500000 de acuerdo con el tipo de resina y puede ser, por ejemplo, aproximadamente de 5000 a 200.000, preferentemente de 7500 a 150.000, y más preferentemente de 10.000 a 100.000. El peso molecular promedio en número puede medirse por un método común, por ejemplo, tal como cromatografía de permeación en gel usando un poliestireno como material convencional, de acuerdo con el tipo de

resina. El peso molecular promedio de la viscosidad puede adoptarse para las resinas termoplásticas, tales como derivados de celulosa (tales como resinas a base de éster de celulosa), cuyo peso molecular es difícil de medir por cromatografía de permeación en gel.

- 5 La resina termoplástica puede ser amorfa o cristalina. Las resinas a base de olefina, resinas a base de poliéster, resinas a base de poliamida (tales como copoliamidas) y similares son a menudo cristalinas. La cristalinidad de la resina termoplástica cristalina es a menudo del 90 % o menos (por ejemplo, aproximadamente de 1 a 70 % y preferentemente de 5 a 50 %), y, por ejemplo, una cristalinidad de una resina semicristalina o cristalina a base de poliamida puede ser de 40 % o menos, por ejemplo, aproximadamente de 1 a 30 % (por ejemplo, de 2 a 25 %),
10 preferentemente de 3 a 20 % (por ejemplo, de 4 a 17 %), y más preferentemente de 5 a 20 % (por ejemplo, de 5 a 15 %). Además, puede seleccionarse un punto de fusión de la resina termoplástica cristalina, por ejemplo, en un intervalo aproximado de 50 a 350 °C (por ejemplo, de 70 a 300 °C), y puede ser aproximadamente de 80 a 280 °C (por ejemplo, de 90 a 250 °C) y preferentemente de 100 a 240 °C (por ejemplo, de 120 a 230 °C). Por ejemplo, un punto de fusión de una resina semicristalina o cristalina a base de poliamida (tal como una poliamida alifática y una poliamida alicíclica) puede seleccionarse en un intervalo de aproximadamente 80 a 350 °C (por ejemplo, de 100 a 320 °C), y puede ser normalmente de aproximadamente 120 a 300 °C (por ejemplo, de 150 a 280 °C) y preferentemente de 160 a 270 °C (por ejemplo, de 170 a 260 °C). Si la cristalinidad o el punto de fusión es demasiado alto, la amasabilidad por fusión y la dispersabilidad uniforme pueden disminuir, lo que podría limitar la aplicación de las partículas de resina. La cristalinidad y el punto de fusión pueden medirse por un método comúnmente usado, por
20 ejemplo, un método de rayos X y un método de calorimetría diferencial de barrido (CDB).

- La temperatura de transición vítrea de la resina termoplástica puede seleccionarse en un intervalo de 25 °C o superior (por ejemplo, aproximadamente de 25 a 280 °C) de acuerdo con el tipo de resina y, normalmente, puede ser aproximadamente de 30 a 270 °C (por ejemplo, de 50 a 250 °C), preferentemente de 70 a 230 °C (por ejemplo, de
25 100 a 220 °C), y más preferentemente de 120 a 210 °C. Puede seleccionarse una temperatura de transición vítrea de la resina a base de poliamida, por ejemplo, de un intervalo aproximadamente de 30 a 250 °C (por ejemplo, de 35 a 230 °C), y puede ser aproximadamente de 40 a 200 °C (por ejemplo, de 45 a 190 °C), preferentemente de 50 a 180 °C (por ejemplo, de 60 a 170 °C), y más preferentemente de 70 a 160 °C (por ejemplo, de 80 a 150 °C), o puede ser aproximadamente de 100 a 160 °C (por ejemplo, de 105 a 155 °C) y preferentemente de 120 a 150 °C (por ejemplo,
30 de 125 a 150 °C). Si la temperatura de transición vítrea es demasiado alta, la amasabilidad por fusión con la matriz soluble en agua y la dispersabilidad de la resina termoplástica pueden disminuir, y si la temperatura de transición vítrea es demasiado baja, la uniformidad de la forma de las partículas de resina puede disminuir.

- La matriz soluble en agua puede dispersar uniformemente la resina en forma de particulado incluso si el contenido de resina (o la relación de la resina a la matriz soluble en agua) es alto. Por tanto, una relación en peso de la resina (o partículas de resina), tal como resina termoplástica, a la matriz soluble en agua puede seleccionarse en un amplio intervalo de la primera/la segunda = aproximadamente de 1/99 a 70/30 (por ejemplo, de 10/90 a 60/40), y puede ser normalmente aproximadamente de 20/80 a 50/50 (por ejemplo, de 25/75 a 50/50), preferentemente de 30/70 a 50/50 (por ejemplo, de 35/65 a 45/55), y más preferentemente de 40/60 a 50/50 (por ejemplo, de 45/55 a 50/50), o puede
40 ser aproximadamente de 40/60 a 49/51. Si la relación de la matriz soluble en agua es demasiado grande, la productividad de las partículas de resina puede disminuir, y a la inversa, si la proporción es demasiado pequeña, la producción de partículas de resina con un diámetro de partícula pequeño puede ser difícil.

- Además, la matriz soluble en agua y/o la resina (tal como la resina termoplástica) pueden contener un aditivo de varios tipos, por ejemplo, tal como una carga, un estabilizador (tal como un estabilizador resistente al calor, un estabilizador resistente a la intemperie, un antioxidante y un absorbente ultravioleta), un colorante, un plastificante, un dispersante, un conservante, un agente antiespumante, un lubricante, un retardador de llama y un agente antiestático. Estos aditivos pueden usarse solos o en combinación de dos o más tipos. Una relación de cada aditivo o una relación total de aditivos puede ser, por ejemplo, 10 partes en peso o menos (por ejemplo, aproximadamente de 0,01 a 10 partes
50 en peso) en relación con 100 partes en peso de la matriz soluble en agua o la resina.

- En el amasado por fusión, la resina (una resina termofusible, particularmente una resina termoplástica) se emulsiona a la fuerza y puede dispersarse en forma de particulado en la matriz mediante el amasado o el amasado por fusión con la matriz soluble en agua.

- 55 El amasado o el amasado por fusión puede realizarse premezclando la matriz soluble en agua y la resina según sea necesario, y usando una amasadora de uso común (por ejemplo, tal como una extrusora de un solo husillo o de doble husillo, una amasadora, un rodillo de calandra y una mezcladora Banbury). Se puede seleccionar una temperatura de amasado (por ejemplo, una temperatura del cilindro de la extrusora), por ejemplo, de una temperatura igual o superior
60 al punto de fusión o a la temperatura de transición vítrea de la resina, por ejemplo, un intervalo de aproximadamente 90 a 350 °C (por ejemplo, de 100 a 330 °C), y puede ser normalmente de aproximadamente 120 a 320 °C, preferentemente de 150 a 310 °C (por ejemplo, de 170 a 300 °C), y más preferentemente de 180 a 280 °C. La temperatura de amasado por fusión de la resina a base de poliamida también puede seleccionarse en un intervalo aproximado de 200 a 350 °C (por ejemplo, de 230 a 350 °C) de acuerdo con el tipo de resina a base de poliamida y
65 puede ser, por ejemplo, aproximadamente de 240 a 350 °C, preferentemente de 250 a 320 °C, y más preferentemente de 260 a 300 °C. A diferencia de un medio acuoso que contiene un oligosacárido y un sacárido, probablemente debido

a que la resina a base de PVA modificada y el sacárido forman un sistema miscible en la matriz soluble en agua, se puede evitar el secado del sacárido durante el proceso de amasado. El tiempo de amasado puede ser, por ejemplo, aproximadamente de 10 segundos a 1 hora.

- 5 En una realización de la presente invención, un producto (una predispersión o un artículo premoldeado) amasado por fusión puede formarse eficazmente a través de una amasadora probablemente debido a que una gran cantidad del producto amasado por fusión se enreda con un husillo o una pala de la amasadora. Por ejemplo, una gran cantidad del producto amasado por fusión se enreda con un husillo de la extrusora, y por tanto la tasa de descarga de la extrusora puede ser aumentada. Adicionalmente, el producto amasado de la extrusora puede ser moldeado en forma de gránulos, lo que puede mejorar la manejabilidad del artículo moldeado (un artículo premoldeado en el que se dispersan partículas de resina). Por tanto, la matriz soluble en agua es adecuada para dispersar la resina en forma de particulado mediante amasado por fusión para producir un amplio intervalo de partículas de resina.

- 15 El producto amasado por fusión se enfría normalmente (enfriado gradualmente o enfriado rápidamente), y la matriz soluble en agua del artículo premoldeado formado (o dispersión) se eluye con un disolvente acuoso y se elimina con la eliminación de la matriz. La matriz soluble en agua solo necesita ser eluida o eliminada poniendo el artículo premoldeado (o dispersión) en contacto con un disolvente acuoso y puede ser normalmente eluida o eliminada mezclando y lavando el artículo premoldeado (o dispersión) con un disolvente acuoso mientras se aplica una fuerza de cizallamiento o fuerza de agitación. El disolvente acuoso puede contener un disolvente orgánico soluble en agua, tal como un alcohol (tal como etanol) o una cetona soluble en agua (tal como acetona), pero a menudo se usa agua. La matriz soluble en agua puede calentarse y eluirse según sea necesario.

- 25 En esta eliminación de la matriz, la resina a base de PVA modificada que contiene un sacárido puede mejorar en gran medida la tasa de elución de la matriz soluble en agua, como se ha descrito anteriormente. Por tanto, esto también puede mejorar la eficiencia de producción de las partículas de resina.

- Las partículas de resina pueden formarse eliminando la matriz del artículo premoldeado, y las partículas de resina formadas pueden recogerse por medio de un método de separación sólido-líquido comúnmente usado, tal como filtración y centrifugación.

- 30 Para las partículas de resina recogidas, el contenido de humedad de las partículas de resina puede ajustarse según sea necesario en el control de la humedad. Es decir, las partículas de resina pueden secarse, y el contenido de humedad puede ajustarse a, por ejemplo, aproximadamente de 0,1 a 5 % en peso (por ejemplo, de 0,5 a 3 % en peso) de acuerdo con la aplicación de las partículas de resina. Específicamente, el contenido de humedad de las partículas de resina de poliamida puede ajustarse a, por ejemplo, aproximadamente de 0,5 a 2,5 % en peso (por ejemplo, de 0,5 a 2 % en peso), preferentemente de 0,55 a 2 % en peso (por ejemplo, de 0,8 a 1,5 % en peso), más preferentemente de 0,6 a 1,5 % en peso (por ejemplo, de 0,65 a 1 % en peso), y particularmente de 0,7 a 0,8 % en peso. El contenido de humedad puede medirse por un método comúnmente usado, tal como método de Karl Fischer, un método de análisis térmico, o un dispositivo de medición de humedad para trazas equipado con un dispositivo de vaporización de humedad. Además, si la resina termoplástica cristalina se calienta excesivamente o se calienta durante mucho tiempo, puede producirse la cristalización. Por tanto, las partículas de resina termoplástica cristalina pueden someterse a condiciones controladas de calentamiento o secado (por ejemplo, secado a una temperatura inferior a la temperatura de transición vítrea T_g (por ejemplo, una temperatura igual o inferior a ($T_g - 30^\circ\text{C}$)) y una humedad aproximadamente de 40 a 90 % de RH) para evitar el aumento de la cristalinidad de las partículas de resina y ajustar la cristalinidad al intervalo anterior. Dichas partículas de resina (por ejemplo, tales como las partículas de resina a base de poliamida) cuyo contenido de humedad o cristalinidad se ajusta son útiles para mejorar la dureza de un producto curado de un material compuesto reforzado con fibras, por ejemplo, tal como una composición de resina epoxi que contiene fibras de refuerzo, tal como fibras de carbono.

- 50 La forma de las partículas de resina resultantes solo necesita ser particulada y puede ser, por ejemplo, esférica o de forma impar (tal como forma elipsoidal, poligonal, prismática, cilíndrica, similar a una varilla o indefinida). Las partículas de resina también pueden ser partículas porosas, partículas recubiertas, o similares. La forma preferida de las partículas de resina es la esférica. Las partículas esféricas incluyen no solo las ciertas partículas esféricas, sino también las que tienen una forma similar a la cierta forma esférica, por ejemplo, partículas que tienen una forma cuyo eje mayor y eje menor son casi los mismos, por ejemplo, el eje mayor/el eje menor = aproximadamente de 1,5/1 a 1/1, preferentemente de 1,3/1 a 1/1 (por ejemplo, de 1,2/1 a 1/1), y más preferentemente de 1,1/1 a 1/1. Además, una superficie de las partículas de resina puede tener irregularidades, pero preferentemente la superficie es lisa, y la suavidad de la superficie es alta.

- 60 Un tamaño promedio de partícula (tamaño de partícula promedio en volumen) de las partículas de resina no está particularmente limitado y puede seleccionarse de un intervalo aproximadamente de 0,1 a 1000 μm (por ejemplo, de 0,5 a 500 μm) de acuerdo con la aplicación y puede ser, por ejemplo, aproximadamente de 1 a 300 μm , preferentemente de 3 a 150 μm , y más preferentemente de 5 μm o más (por ejemplo, de 5 a 100 μm). Más específicamente, el diámetro promedio de partícula (tamaño promedio de partícula) de las partículas de resina a base de poliamida puede ser, por ejemplo, aproximadamente de 1 a 100 μm (por ejemplo, de 3 a 80 μm), preferentemente de 5 a 100 μm (por ejemplo, de 7 a 80 μm), y más preferentemente de 10 a 75 μm (por ejemplo, de 15 a 70 μm). El

tamaño promedio de partícula se expresa mediante el tamaño de partícula primaria promedio en volumen y puede medirse mediante el método de dispersión por difracción láser o similares. Una forma (tal como una forma de partícula y un tamaño promedio de partícula) de las partículas de resina obtenidas por elución de la matriz tiene normalmente la forma de las partículas de resina dispersas en la matriz.

5 Una superficie específica de las partículas de resina de acuerdo con el método BET no está particularmente limitada y puede ser, por ejemplo, aproximadamente de 0,08 a 12 m²/g (por ejemplo, de 0,15 a 6 m²/g) y preferentemente de 0,2 a 3 m²/g (por ejemplo, de 0,3 a 2 m²/g) de acuerdo con el tamaño promedio de partícula.

10 Adicionalmente, las partículas de resina a base de poliamida pueden tener un pico exotérmico en un intervalo de temperatura entre la temperatura de transición vítrea y el punto de fusión (por ejemplo, a una temperatura superior a la temperatura de transición vítrea en aproximadamente 1 a 70 °C, preferentemente de 1 a 60 °C, y más preferentemente de 1 a 50 °C (por ejemplo, de 1 a 40 °C)) cuando la temperatura se incrementa a una tasa de 10 °C/min mediante calorimetría diferencial de barrido (CDB). Las partículas de resina a base de poliamida que tienen
15 tales propiedades térmicas (una estructura cristalina) pueden mejorar la dureza de un producto curado de un material compuesto reforzado con fibras y un efecto de refuerzo de las fibras de refuerzo.

Ejemplos

20 En lo sucesivo en el presente documento, la presente invención se describirá con más detalle basándose en los ejemplos. Las abreviaturas de los materiales usados en los Ejemplos y en los Ejemplos comparativos, así como los elementos de evaluación y los métodos de evaluación de los mismos son los siguientes.

Materiales

25 (1) Matriz soluble en agua

Resina a base de PVA modificada: Se preparó una resina a base de PVA modificada como se indica a continuación.

30 Producción de resina a base de PVA modificada

En un reactor equipado con un condensador de reflujo, un dispositivo de goteo y un agitador, se cargaron 14 partes en peso de acetato de vinilo (se cargó inicialmente el 14 % en peso del total), 29 partes en peso de metanol y 1,68 partes en peso de 3,4-diacetiloxi-1-butenol (se cargó inicialmente el 14 % en peso del total), se aumentó la temperatura
35 bajo una corriente de nitrógeno mientras se agitaba, y después de alcanzar el punto de ebullición, se añadieron 0,093 partes en peso de peróxido de acetilo para iniciar la polimerización.

Adicionalmente, se añadieron 0,04 partes en peso de peróxido de acetilo durante 1,0 hora desde el inicio de la polimerización.

40 Por otra parte, 1,0 horas después del inicio de la polimerización, se añadieron 86 partes en peso de acetato de vinilo y 10,32 partes en peso de 3,4-diacetiloxi-1-butenol gota a gota a la misma velocidad durante 19,7 horas. Cuando la tasa de polimerización del acetato de vinilo alcanzó el 93 %, se añadió una cantidad predeterminada de m-dinitrobenzoceno para terminar la polimerización. Seguidamente, el monómero de acetato de vinilo que no había reaccionado se eliminó del sistema por destilación mientras se soplaba vapor de metanol, y se obtuvo una solución de un copolímero en metanol.

A continuación, la solución del copolímero anterior se diluyó con metanol y se ajustó a una concentración sólida del 50 % en peso. Esta solución de metanol se cargó en una amasadora, y se añadió una solución de metanol que contenía hidróxido de sodio en una cantidad de 2 % en peso en términos de sodio en la misma, en una relación de 8 mmol en relación con 1 mol de una cantidad total de la unidad estructural de acetato de vinilo y la unidad estructural de 3,4-diacetiloxi-1-butenol en el copolímero, mientras que la temperatura de la solución se mantuvo a 35 °C para saponificar el copolímero. A medida que avanzaba la saponificación, el producto saponificado se precipitó para formar partículas, la solución de metanol anterior que contenía un 2 % en peso de sodio se añadió además en una relación
55 de 5 mmol en relación con 1 mol de una cantidad total de la unidad estructural de acetato de vinilo y la unidad estructural de 3,4-diacetiloxi-1-butenol para saponificar el copolímero. Después de eso, se añadió ácido acético para la neutralización, 0,8 equivalentes a hidróxido de sodio, y la mezcla se filtró, se lavó adecuadamente con metanol, se secó en un secador de aire caliente, y se obtuvo una resina a base de PVA que incluía en una cadena lateral de la misma una estructura de 1,2-diol.

60 Un grado de saponificación de la resina a base de PVA resultante, que incluye en una cadena lateral de la misma una estructura de 1,2-diol, fue de 99 % en moles, según se analizó por el consumo de álcali necesario para la hidrólisis de las unidades estructurales de acetato de vinilo residual y 3,4-diacetiloxi-1-butenol en la resina. Además, un grado promedio de polimerización fue de 300, según se analizó de acuerdo con JIS K 6726.

65 Un contenido de la unidad estructural de 1,2-diol representada por la Fórmula (1-1) anterior era de 5,6 % en moles

según se calculó a partir de un valor integrado medido por $^1\text{H-NMR}$ (RMN de protones 300 MHz, disolvente DMSO- d_6 , material estándar interno: tetrametilsilano, 50 °C).

La resina a base de PVA anterior se granuló en las siguientes condiciones.

- 5 Extrusora: 15 mm ϕ L/D = 60, disponible en Technovel Corporation
 Temperatura de extrusión: C1/C2/C3/C4/C5/C6/C7/C8/D
 = 100/170/180/190/200/210/220/220/210 °C
 Número de rotaciones: 200 rpm
 10 Tasa de descarga: 1,5 kg/h
 Oligosacárido: Azúcar de almidón (producto de sacarificación de almidón reducido PO-10, disponible en Towa Chemical Industry Co, Ltd.)
 Alcohol de azúcar: D-Sorbitol LTS en polvo 20 M, disponible en Mitsubishi Shoji Foodtech Co, Ltd.
 Polietilenglicol (PEG): "Alkox R150" disponible en Meisei Chemical Works, Ltd.

15 (2) Resina termoplástica

- (A): Resina a base de poliamida alicíclica, "Trogamid PACM12" disponible en Daicel-Evonik Ltd., punto de fusión 247 °C, concentración del grupo carboxilo terminal (concentración del grupo COOH) 67 mmol/kg, y concentración del grupo amino terminal (concentración NFL) 41 mmol/kg
 20

- (B): Resina a base de poliamida 12 (PA12), "Vestamid L1901" disponible en Daicel-Evonik Ltd., punto de fusión 178 °C, concentración del grupo carboxilo terminal (concentración del grupo COOH) 75 mmol/kg, y concentración del grupo amino terminal (concentración NH_2) 3 mmol/kg
 25

- (C): Resina a base de poliamida 12 (PA12), "Daiamid L1640" disponible en Daicel-Evonik Ltd., punto de fusión 178 °C, concentración del grupo carboxilo terminal (concentración del grupo COOH) 130 mmol/kg, y concentración del grupo amino terminal (concentración NH_2) 4 mmol/kg.

30 Diámetro promedio de partícula D50

- Se añadió aproximadamente 1 g de las partículas de resina a 50 ml de agua pura, se añadió una gota de un agente limpiador que contenía un tensioactivo ("Mamalemon (nombre comercial)" disponible en Lion Corporation) y se dispersó durante 1 minuto con un dispersor ultrasónico ("US Cleaner" disponible en AS ONE Corporation). A continuación, las partículas de resina se dispersaron en agua, y se midió el diámetro promedio de partícula (en base al volumen) D50 usando un dispositivo de medición de la distribución del tamaño de partícula ("LA960" disponible en Horiba, Ltd.).
 35

- Temperatura de cristalización, punto de fusión y temperatura de transición vítrea. Se midieron la temperatura de cristalización T_c de la matriz soluble en agua, el punto de fusión T_m y la temperatura de transición vítrea T_g de la resina a base de poliamida usando un calorímetro diferencial de barrido ("X-DSC7000" disponible en Seiko Instruments Inc.) como se indica a continuación.
 40

- Temperatura de cristalización T_c : En atmósfera de nitrógeno, cuando se aumentó la temperatura de 20 °C a 230 °C a una tasa de aumento de la temperatura de 10 °C/min, luego se mantuvo a 230 °C durante 1 minuto, y se enfrió a una tasa de disminución de la temperatura de 10 °C/min, La temperatura máxima de cristalización observada se tomó como la temperatura de cristalización T_c .
 45

- Punto de fusión T_m de una resina: En atmósfera de nitrógeno, se aumentó la temperatura de 20 °C a 280 °C a una tasa de aumento de temperatura de 10 °C/min, luego se mantuvo a la misma temperatura durante 1 minuto, se enfrió a 20 °C a una tasa de disminución de la temperatura de 10 °C/min, se mantuvo a la misma temperatura durante 1 minuto, luego se aumentó a 10 °C/min, y una temperatura de fusión máxima del cristal observada se tomó como el punto de fusión T_m .
 50

- Temperatura de transición vítrea T_g de una resina: En atmósfera de nitrógeno, se aumentó la temperatura de 20 °C a 280 °C a una tasa de aumento de temperatura de 10 °C/min, luego se mantuvo a la misma temperatura durante 1 minuto, se enfrió a 20 °C a una tasa de disminución de la temperatura de 10 °C/min, se mantuvo a la misma temperatura durante 1 minuto, luego se aumentó a 10 °C/min, y se midió la temperatura de transición vítrea T_g durante este proceso de aumento de la temperatura.
 55

- 60 Concentración máxima de resina y tasa máxima de descarga

- La matriz soluble en agua y la resina en relaciones de peso variables se amasaron por fusión con una extrusora ("TEX30" disponible en The Japan Steel Works, Ltd.). El producto amasado por fusión se extruyó de un troquel y se enfrió, y luego cada producto amasado se lavó con agua, determinando de este modo una concentración máxima de resina a la que se obtuvo la resina en forma de partículas de resina (polvo).
 65

Si se supera la concentración máxima de resina, la solubilidad en el agua disminuye mucho, formando así partículas de resina con forma extraña, tales como partículas alargadas, y agregados de partículas de resina. Por tanto, la concentración máxima de resina (una concentración máxima a la que se generan ciertas partículas esféricas de resina) se determinó evaluando si se formaban o no partículas de resina con forma extraña o agregados de partículas de resina.

Una composición correspondiente a la concentración máxima de resina (la composición que contiene la matriz soluble en agua y la resina) se amasó por fusión con una extrusora. El producto amasado por fusión se extruyó de un troquel a tasas de descarga variables y se enfrió, y luego cada producto amasado se lavó con agua, determinando de este modo una tasa de descarga máxima a la que se obtiene la resina en forma de partículas de resina (polvo). Si se supera la tasa de descarga máxima, se forman partículas de resina con forma extraña, tales como partículas alargadas, y agregados de partículas de resina.

Concentración de grupo carboxilo y concentración de grupo amino

La concentración del grupo carboxilo terminal (concentración del grupo COOH) y la concentración del grupo amino terminal (concentración de NH₂) se midieron para la resina a base de poliamida como resina termoplástica y las partículas de resina a base de poliamida resultantes mediante el siguiente método de titulación.

Concentración del grupo carboxilo: Se disolvió una muestra de la resina de poliamida en alcohol bencílico para preparar una solución de alcohol bencílico al 1 % en peso, y se midió la concentración del grupo carboxilo mediante una titulación de neutralización con una solución acuosa de KOH al 1/100 N.

Concentración del grupo amino: Se disolvió una muestra de la resina de poliamida en un disolvente mixto de fenol y etanol en una relación de volumen de 10:1 para preparar una solución al 1 % en peso, y la concentración del grupo amino se midió por titulación de neutralización con una solución acuosa de HCl al 1/100 N.

Ejemplo 1

La resina a base de PVA modificada y el alcohol de azúcar se mezclaron por fusión en las relaciones indicadas en la Tabla 1 para examinar una propiedad de elución de la matriz soluble en agua. Es decir, se preparó una lámina de 1 mm de espesor a partir del producto mezclado por fusión anterior, se cortó una muestra de un tamaño predeterminado (1 cm x 1 cm) y se midió el peso de la muestra. En un tubo tipo tornillo (50 ml de volumen), se añadieron 20 ml de agua pura por medio del uso de una pipeta y se colocó una barra de agitación. A continuación, se aumentó la temperatura hasta una temperatura predeterminada mientras se agitaba el agua pura con la barra de agitación a 700 rpm. Inmediatamente después de alcanzar la temperatura predeterminada, se añadió la muestra (aproximadamente 0,12 a 0,13 g) en el tubo tipo tornillo, y se midió el tiempo (tiempo de disolución) desde la adición de la muestra hasta la desaparición de la muestra debido a la disolución. A continuación, se calculó el tiempo de disolución por 0,1 g de la muestra para representar en una gráfica una curva de disolución con "EXCEL" (Microsoft Corporation). Los resultados se ilustran en la FIG. 1.

Tal como se puede observar a partir de la FIG. 1, la adición de incluso solo una pequeña cantidad de sacárido mejora significativamente la propiedad de elución de la matriz soluble en agua. Además, cuando la temperatura del agua se aumentó a 80 °C, una temperatura igual o superior a la temperatura de transición vítrea de la resina a base de PVA modificada, el tiempo de disolución se redujo significativamente, pero el comportamiento de la solubilidad mostró la misma tendencia que la solubilidad a 40 °C.

Ejemplo 2

(1) Temperatura de cristalización de una matriz soluble en agua

En atmósfera de nitrógeno, 50 partes en peso de la resina a base de PVA modificada y 50 partes en peso del alcohol de azúcar se mezclaron por fusión a 230 °C para preparar una matriz soluble en agua. Se midió que la temperatura de cristalización T_c de la matriz soluble en agua resultante era de 118 °C, y solo se observó un pico endotérmico. Por tanto, se determinó que la matriz soluble en agua formara un sistema completamente miscible.

(2) Concentración máxima de resina

La matriz soluble en agua anterior (la resina a base de PVA modificada/el alcohol de azúcar = 50/50 (relación en peso)) y la resina de poliamida alicíclica (A) en relaciones de peso variables se amasaron por fusión (a una temperatura del cilindro de 270 °C) con una extrusora ("TEX30" disponible en The Japan Steel Works, Ltd.). Una concentración máxima de resina (contenido máximo de resina), determinada mediante la extrusión del producto amasado por fusión de un troquel, fue del 49 % en peso.

A continuación, en correspondencia con la concentración máxima de resina de 49 % en peso de la resina (A), 51

partes en peso del componente de la matriz soluble en agua (25,5 partes en peso de la resina a base de PVA modificada y 25,5 partes en peso del alcohol de azúcar) y 49 partes en peso de la resina (A) se amasaron por fusión (a una temperatura del cilindro de 270 °C) con la extrusora anterior. Cuando se extruyó desde un troquel, el producto amasado por fusión pudo descargarse a una tasa máxima de descarga de 25 kg/h. El producto amasado por fusión extruido se enfrió y se cortó, y se obtuvo un artículo premoldeado en forma de gránulos. Este artículo premoldeado se añadió al agua y se agitó para eluir la matriz soluble en agua. Las partículas de resina formadas se filtraron con un filtro de vidrio y se recogieron, luego se secaron de forma natural a una temperatura de 23 °C y un 50 % de HR, y se obtuvieron partículas de resina de poliamida (polvo). Las partículas de resina de poliamida resultantes eran verdaderamente esféricas, y el diámetro promedio de partícula era de 38 µm.

Ejemplo 3

Las partículas de resina de poliamida se produjeron de la misma manera que en el Ejemplo 2, con la excepción de que la matriz soluble en agua se preparó en una relación de la resina a base de PVA modificada/el alcohol de azúcar = 80/20 (relación en peso). La temperatura de cristalización T_c de la matriz soluble en agua fue de 143 °C, una concentración máxima de resina (A) era de 48 % en peso, y una tasa máxima de descarga era de 25 kg/h. Además, las partículas de resina de poliamida resultantes eran verdaderamente esféricas, y el diámetro promedio de partícula era de 23 µm.

Ejemplo 4

Las partículas de resina de poliamida se produjeron de la misma manera que en el Ejemplo 2, con la excepción de que la matriz soluble en agua se preparó en una relación de la resina a base de PVA modificada/el alcohol de azúcar = 95/5 (relación en peso). La temperatura de cristalización T_c de la matriz soluble en agua fue de 150 °C, una concentración máxima de resina (A) era de 49 % en peso, y una tasa máxima de descarga era de 25 kg/h. Además, las partículas de resina de poliamida resultantes eran verdaderamente esféricas, y el diámetro promedio de partícula era de 10 µm.

Ejemplo 5

Las partículas de resina de poliamida se produjeron de la misma manera que en el Ejemplo 2, con la excepción de que la matriz soluble en agua se preparó en una relación de la resina a base de PVA modificada/el alcohol de azúcar = 90/10 (relación en peso), la resina a base de poliamida 12 (B) se usó en lugar de la resina (A), y la temperatura de amasado por fusión (temperatura del cilindro) se fijó en 230 °C. La temperatura de cristalización T_c de la matriz soluble en agua fue de 147 °C, una concentración máxima de resina (B) era de 41 % en peso, y una tasa máxima de descarga era de 30 kg/h. Además, las partículas de resina de poliamida resultantes eran verdaderamente esféricas, y el diámetro promedio de partícula era de 12 µm.

Ejemplo comparativo 1

Las partículas de resina de poliamida se produjeron de la misma manera que en el Ejemplo 2, con la excepción de que se usó polietilenglicol (PEG) en lugar de la matriz soluble en agua del Ejemplo 2, y el polietilenglicol (PEG) y la resina de poliamida alicíclica (A) se usaron en una relación de 51 partes en peso del primero y 49 partes en peso de la segunda. La temperatura de cristalización T_c del polietilenglicol fue de 42 °C, y se descargó un producto amasado por fusión desde un troquel de la extrusora a una tasa de descarga de 25 kg/h, pero se convirtió en una masa parecida a una torta de arroz, que era difícil de recoger. Además, las partículas de resina de poliamida resultantes tenían una forma extraña (filamentosa), y por tanto no se pudo medir con precisión el diámetro promedio de partícula.

Ejemplo comparativo 2

La concentración máxima de la resina a base de poliamida alicíclica (A) fue del 42 % en peso, examinada de la misma manera que en el Ejemplo 2, con la excepción de que se usó polietilenglicol (PEG) en lugar de la matriz soluble en agua del Ejemplo 2. Por tanto, las partículas de resina de poliamida se produjeron de la misma manera que en el Ejemplo 2 con una relación de la resina (A) y el polietilenglicol (PEG) de la primera/la segunda = 42 partes en peso/58 partes en peso. Como resultado, se descargó un producto amasado por fusión en forma similar a una torta de arroz desde un troquel de la extrusora a una tasa de descarga máxima de 10 kg/h. Las partículas de resina de poliamida resultantes eran verdaderamente esféricas, y el diámetro promedio de partícula era de 3 µm.

Ejemplo comparativo 3

La matriz soluble en agua preparada por mezcla por fusión de 80 partes en peso del oligosacárido y 20 partes en peso del alcohol de azúcar en lugar de la matriz soluble en agua del Ejemplo 2 y la resina a base de poliamida 12 (C), que tiene una temperatura de transición vítrea inferior a la de la resina (A), se usó en lugar de la resina (A) del Ejemplo 2. La temperatura de cristalización T_c de la matriz soluble en agua anterior (una composición de oligosacáridos) no fue medible.

Se usó una concentración máxima de resina del 33 % en peso, examinada de la misma manera que en el Ejemplo 2, con la excepción de que se usó la matriz soluble en agua (la composición de oligosacáridos) y la resina a base de poliamida 12 (C), y la temperatura de amasado por fusión se fijó en 230 °C (una temperatura del cilindro de 230 °C).

- 5 A continuación, en correspondencia con la concentración máxima de resina de 33 % en peso, 67 partes en peso de la matriz soluble en agua (53,6 partes en peso del oligosacárido y 13,4 partes en peso del alcohol de azúcar) y 33 partes en peso de la resina (C) se amasaron por fusión (a una temperatura del cilindro de 230 °C) con la extrusora anterior. Cuando se extruyó desde un troquel al igual que en el Ejemplo 2, el producto amasado por fusión pudo descargarse en forma de copos a una tasa máxima de descarga de 15 kg/h. Las partículas de resina de poliamida resultantes eran
- 10 verdaderamente esféricas, y el diámetro promedio de partícula era de 3 µm.

Ejemplo comparativo 4

- 15 Cuando 75 partes en peso de la matriz soluble en agua (60 partes en peso del oligosacárido y 15 partes en peso del alcohol de azúcar) y 25 partes en peso de la resina a base de poliamida alicíclica (A) se amasaron por fusión (a una temperatura del cilindro de 270 °C) y se extruyeron de la misma manera que en el Ejemplo 2, la matriz soluble en agua se descompuso térmicamente, y el producto amasado por fusión no pudo ser extruido de un troquel. Es decir, la matriz soluble en agua que contiene el oligosacárido y el alcohol de azúcar no soportó la temperatura de amasado para la resina (A) (la temperatura del cilindro de 270 °C), y no se produjeron las partículas de resina de la resina (A).
- 20

Los resultados de los Ejemplos 2 a 5 y de los Ejemplos comparativos 1 a 3 se muestran en la Tabla 1, excepto el Ejemplo comparativo 4, en el que la matriz soluble en agua se descompuso.

[Tabla 1]

		Ejemplos				Ejemplos comparativos		
		2	3	4	5	1	2	3
Componente soluble en agua	Resina a base de PVA modificada	50	80	95	90			
	Alcohol de azúcar	50	20	5	10			20
	PEG					100	100	
	Oligosacáridos							80
	Temperatura de cristalización T _c (°C)	118	143	150	147	42		No medible
Resina	Tipo de resina	(A)	(A)	(A)	(B)	(A)	(A)	(C)
	Punto de fusión T _m (°C)	247	247	247	178	247	247	178
	Concentración del grupo COOH	67	67	67	75	89	67	130
	Concentración del grupo NH ₂	41	41	41	3	19	41	4
Concentración máxima de resina (% en peso)		49	48	49	41	49	42	33
Forma de pieza extruida		Gránulos	Gránulos	Gránulos	Gránulos	Masa similar a una torta de arroz	Similar a una torta de arroz	Copos
Tasa máxima de descarga (kg/h)		25	25	25	30	25	10	15
Partículas de resina	Forma	Esférica verdadera	Esférica verdadera	Esférica verdadera	Esférica verdadera	Filamentosa (con forma extraña)	Esférica verdadera	Esférica verdadera
	Tamaño promedio de partícula (µm)	38	23	10	12	No medible	3	3
	Concentración del grupo COOH	69	63	67	76	90	89	128
	Concentración del grupo NH ₂	39	44	42	3	17	19	3

En la tabla, las unidades de la concentración del grupo carboxilo terminal (concentración del grupo COOH) y la concentración del grupo amino terminal (concentración NH₂) se proporcionan en mmol/kg.

- 5 Tal como resulta evidente a partir de los resultados en la Tabla 1, en los ejemplos, resinas a base de poliamida, que son incluso resinas a base de poliamida que tienen una alta temperatura de transición vítrea, pueden ser amasadas por fusión a una alta concentración y pueden ser descargadas a una alta concentración de contenido de resina y a una gran tasa de descarga, logrando una alta productividad de las partículas esféricas de resina. Además, el artículo premoldeado puede obtenerse en forma de gránulos, y por tanto puede mejorarse la manejabilidad del mismo y la productividad de las partículas de resina. En particular, a diferencia de los Ejemplos comparativos 1 y 2, las partículas
- 10 de resina pueden producirse sin reducir la concentración de grupos funcionales (en particular el grupo amino) de la resina a base de poliamida.

Aplicabilidad industrial

- 15 Las partículas de resina de acuerdo con una realización de la presente invención pueden usarse ampliamente en los campos de, por ejemplo, cosméticos, agentes de recubrimiento, pinturas y materiales de moldeo. Por ejemplo, las partículas de resina pueden usarse como agentes de difusión de luz, agentes mateantes, lubricantes, agentes antibloqueo, cosméticos, agentes de bloqueo de luz, tóneres, cargas, materiales cerámicos de formación de huecos, agentes de refuerzo de materiales compuestos reforzados con fibras, y similares, de acuerdo con el tipo de resina, el tamaño promedio de partícula, y similares. Por ejemplo, las partículas de resina que tienen un tamaño promedio de partícula de 5 µm o menos (por ejemplo, aproximadamente de 0,1 a 3 µm) pueden usarse en el campo de la cosmética,
- 20 agentes de recubrimiento, pinturas, materiales de moldeo, y similares, las partículas de resina que tienen un tamaño promedio de partícula de aproximadamente 5 a 40 µm (por ejemplo, de 10 a 30 µm y preferentemente de 15 a 25 µm) pueden usarse en el campo de los materiales compuestos reforzados con fibras (particularmente materiales que contienen una resina epoxi), y las partículas de resina que tienen un tamaño promedio de partícula de aproximadamente 30 a 100 µm (por ejemplo, de 50 a 75 µm) pueden usarse en el campo del modelado con una impresora 3D o similares.
- 25

- Además, si se añade o se impregna una cantidad predeterminada (por ejemplo, aproximadamente de 0,1 a 15 % en volumen y, preferentemente, de 0,5 a 5 % en volumen) de las partículas de resina (por ejemplo, tales como partículas de resina cristalina a base de poliamida alifática o alicíclica que tienen el contenido de humedad y la cristalinidad descritos anteriormente) como agente de refuerzo a una composición (o un material preimpregnado) para un material compuesto reforzado con fibras que contiene una resina epoxi (tal como una resina epoxi de tipo bisfenol A), una resina termoendurecible, tal como una resina de éster de vinilo, y fibras de refuerzo, tales como fibras de carbono y fibras de vidrio (incluyendo fibras de refuerzo de tejido), y moldeadas por un método de moldeo, tal como un método de moldeo de laminación a mano, para formar un material compuesto reforzado con fibras PRF, se puede mejorar la dureza de un producto curado (incluyendo la dureza interlaminar del PRF), y se puede mejorar el efecto de refuerzo de las fibras de refuerzo (particularmente las fibras de carbono). El material preimpregnado puede contener un agente de curado, tal como un agente de curado a base de amina aromática, y un acelerador de curado, tal como una fosfina
- 30
- 35
- 40 y una amina terciaria.

- Los artículos moldeados formados del producto curado de la composición (o el material preimpregnado) pueden ejemplificarse por miembros estructurales (materiales estructurales) en diversos campos, por ejemplo, tales como vehículos (por ejemplo, tales como aviones, helicópteros, cohetes, automóviles, motocicletas, bicicletas, trenes, barcos y sillas de ruedas), satélites artificiales, molinos de viento, artículos deportivos (mangos de golf y raquetas de tenis), carcasas (tales como las carcasas de los ordenadores personales portátiles), productos moldeados en el ámbito médico (tales como huesos artificiales), placas de CI, cañas de pescar y pilares de puentes.
- 45

REIVINDICACIONES

1. Un método para producir partículas de resina poniendo en contacto un artículo premoldeado en el que las partículas de resina se dispersan en una matriz soluble en agua con un disolvente acuoso para eluir la matriz;

donde la matriz soluble en agua comprende una resina a base de alcohol polivinílico soluble en agua y un sacárido soluble en agua; y

la resina a base de alcohol polivinílico soluble en agua comprende una resina a base de alcohol polivinílico modificada que comprende una cadena lateral que comprende un grupo alquilo o una cadena alquilo, comprendiendo el grupo alquilo o la cadena alquilo al menos un grupo hidroxilo.

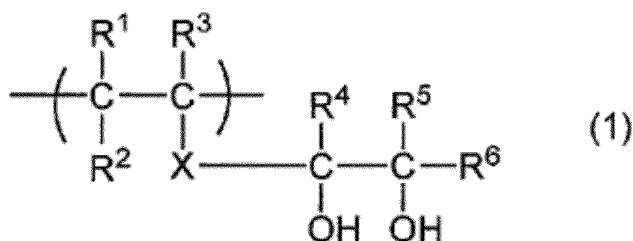
2. El método de acuerdo con la reivindicación 1, donde la resina a base de alcohol polivinílico modificada comprende en una cadena lateral de la misma un grupo alquilo o cadena alquilo que contiene un grupo hidroxilo de (a1) y/o (a2) siguientes:

(a1) un grupo alquilo que comprende un grupo hidroxilo primario;

(a2) un grupo alquilo que comprende un grupo hidroxilo primario y un grupo hidroxilo secundario.

3. El método de acuerdo con la reivindicación 1 o 2, donde la resina a base de alcohol polivinílico modificada comprende una unidad representada por la siguiente Fórmula (1):

[Quím. 1]

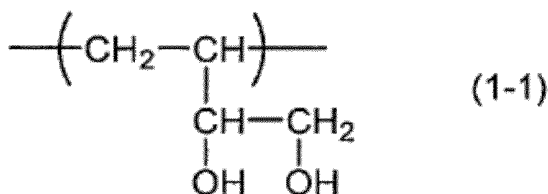


donde R¹, R², R³, R⁴, R⁵ y R⁶ son los mismos o diferentes y representan un átomo de hidrógeno o un grupo orgánico; y X representa un enlace simple o una cadena de unión.

4. El método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, donde la resina a base de alcohol polivinílico modificada comprende en una cadena lateral de la misma una estructura de 1,2-diol.

5. El método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, donde la resina a base de alcohol polivinílico modificada comprende una unidad representada por la siguiente Fórmula (1-1):

[Quím. 2]



6. El método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, donde una relación en peso de la resina a base de alcohol polivinílico modificada y el sacárido es la primera/la segunda = de 99/1 a 50/50.

7. El método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, donde las partículas de resina están formadas por una resina termoplástica que tiene una temperatura de transición vítrea de 30 a 250 °C, medida de acuerdo con el método de la descripción.

8. El método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, donde las partículas de resina comprenden al menos un grupo amino.

9. El método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, donde las partículas de resina son partículas de resina a base de poliamida que comprenden un grupo amino y un grupo carboxilo.

10. El método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, donde el tamaño de partícula promedio en

volumen de las partículas de resina es de 5 µm o superior, medido de acuerdo con el método de la descripción.

11. El método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10, donde una relación en peso de las partículas de resina y la matriz soluble en agua es la primera/la segunda = de 10/90 a 60/40.

5 12. Una matriz soluble en agua para dispersar partículas de resina, comprendiendo la matriz soluble en agua una resina a base de alcohol polivinílico soluble en agua, donde la matriz soluble en agua comprende la resina a base de alcohol polivinílico modificada descrita en cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5 y un sacárido soluble en agua.

10 13. Un artículo premoldeado que comprende: una matriz soluble en agua que comprende una resina a base de alcohol polivinílico soluble en agua; y partículas de resina dispersas en la matriz; donde la matriz soluble en agua comprende la resina a base de alcohol polivinílico modificada descrita en cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5 y un sacárido soluble en agua.

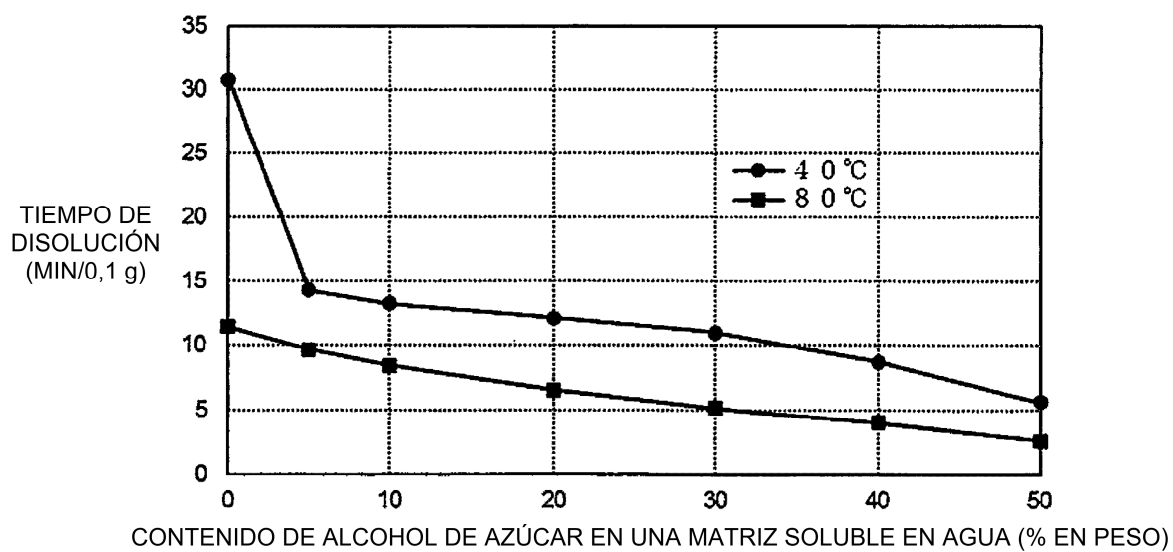


FIG. 1