(19) OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

(11) Número de publicación: **2 926 291**

(51) Int. CI.:

C08F 16/06 (2006.01)
C08F 110/06 (2006.01)
C08F 116/06 (2006.01)

(12) TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA T3

(86) Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **30.03.2017 PCT/JP2017/013412**

(87) Fecha y número de publicación internacional: **05.10.2017 WO17170938**

(96) Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **30.03.2017 E 17775472 (8)**

(97) Fecha y número de publicación de la concesión europea: **10.08.2022 EP 3438138**

(54) Título: **Poli(alcohol vinílico)**

(30) Prioridad:

31.03.2016 JP 2016071872

(45) Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
25.10.2022

(73) Titular/es:

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

(72) Inventor/es:

AMANO, YUSUKE;
TAKAYAMA, TAKUMI y
MAEKAWA, KAZUHIKO

(74) Agente/Representante:

ELZABURU, S.L.P

Observaciones:

Véase nota informativa (Remarks, Remarques o Bemerkungen) en el folleto original publicado por la Oficina Europea de Patentes

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

Poli(alcohol vinílico)

La presente invención se refiere a un poli(alcohol vinílico) que tiene una distribución de pesos moleculares estrecha y un peso molecular medio numérico alto con tono bueno.

Las resinas de poli(alcohol vinílico) (en lo sucesivo, pueden abreviarse como PVA) son materiales poliméricos cristalinos solubles en agua y se aplican ampliamente a emulsionantes, suspensiones, tensioactivos, agentes de tratamiento de fibras, diversos aglutinantes, agentes de tratamiento de papel, adhesivos y películas que usan su excelente solubilidad en agua y las propiedades de película (fuerza, resistencia a la grasa, capacidad de formación de película, propiedades de barrera al oxígeno gaseoso). Convencionalmente, se emplean PVA que tienen diferentes grados de saponificación y polimerización dependiendo del uso. Se proponen varios PVA modificados con funciones especiales mediante la introducción de un grupo funcional en los PVA.

Los poli(alcoholes vinílicos) se producen industrialmente por saponificación del poli(acetato de vinilo) que se obtiene por polimerización por radicales del acetato de vinilo. En la reacción de polimerización por radicales del acetato de vinilo, se producen varios tipos de reacciones secundarias, tales como la reacción de transferencia de cadena y la reacción de terminación por recombinación, y por lo tanto, generalmente se considera difícil controlar con precisión la distribución de pesos moleculares y la estructura final del poli(acetato de vinilo) (y poli(alcoholes vinílicos)) así obtenidos. Para mejorar la estabilidad térmica y las propiedades mecánicas de los poli(alcoholes vinílicos), se consideran preferidos los polímeros que tienen un contenido menor de un polímero de peso molecular bajo, es decir, los polímeros que tienen un peso molecular alto y una distribución de pesos moleculares estrecha.

En los últimos años, con los avances en la denominada técnica de polimerización viva por radicales, se han propuesto algunos métodos para controlar la reacción de polimerización por radicales del acetato de vinilo. Por ejemplo, se propone un método que comprende la reacción de polimerización por radicales del acetato de vinilo en presencia de un iniciador de polimerización por radicales y un agente de control específico para obtener poli(acetato de vinilo) que tiene una distribución de pesos moleculares estrecha. En dicha reacción de polimerización, un extremo radical de propagación de la cadena molecular de poli(acetato de vinilo) se une covalentemente con el agente de control para formar especies latentes. La polimerización progresa a la vez que se establece un equilibrio entre las especies latentes y las especies radicales generadas por disociación de las especies latentes. Tal reacción de polimerización se denomina polimerización por radicales controlada.

Sin embargo, en el pasado solía ser difícil obtener poli(acetato de vinilo) con un alto peso molecular mediante polimerización por radicales controlada. Se considera que esto se debe a que se genera un radical que es extremadamente inestable térmicamente al final de un enlace cabeza-cabeza (un enlace que tiene grupos acetilo de acetato de vinilo adyacentes entre sí) generado con cierta probabilidad durante la polimerización y el equilibrio se desplaza por lo tanto en gran medida hacia el lado de la especie latente, lo que da como resultado que la reacción de polimerización no progrese más. Por el contrario, en un caso en el que se eleva la temperatura de polimerización para promover la disociación térmica de las especies latentes, la capacidad de control empeora a pesar del progreso de la reacción. Por consiguiente, ha sido extremadamente difícil obtener poli(acetato de vinilo) con un alto peso molecular manteniendo la capacidad de control.

Con respecto a dicho problema, el documento de patente 1 describe un ejemplo en el que la reacción de polimerización por radicales de acetato de vinilo se lleva a cabo en presencia de un agente de control que contiene un iniciador de polimerización por radicales y un compuesto de yodo, sintetizando así poli(acetato de vinilo) que tiene un peso molecular medio numérico (Mn) de 92 000 y una distribución de pesos moleculares (Mw/Mn) de 1.57 y saponificándolo para producir un poli(alcohol vinílico). Sin embargo, en el método de polimerización que usa un compuesto de yodo como agente de control, se sabe que se forma un grupo aldehído en un extremo de polimerización del poli(acetato de vinilo) (p. ej., consulte el documento no de patente 1). En el caso de saponificar dicho poli(acetato de vinilo) que tiene un grupo aldehído en un extremo, se sabe que se forma una estructura de polieno conjugado en la que se conjugan múltiples dobles enlaces carbono-carbono para obtener poli(alcoholes vinílicos) notablemente coloreados. El documento de patente 2 describe una composición de resina basada en poli(alcohol vinílico), que comprende una resina basada en poli(alcohol vinílico), un ácido carboxílico y al menos una sal de metal alcalino y una sal de metal alcalinotérreo.

Recientemente, se ha propuesto una técnica para sintetizar poli(acetato de vinilo) que tiene una distribución de pesos moleculares estrecha y un peso molecular alto mediante polimerización por radicales controlada utilizando un complejo orgánico de cobalto como agente de control. En la reacción de polimerización, el extremo radical que se propaga de la cadena molecular de poli(acetato de vinilo) se une covalentemente con un átomo de cobalto de un complejo de cobalto orgánico para formar especies latentes. La polimerización avanza a la vez que se establece el equilibrio entre las especies latentes y las especies radicales generadas por disociación de las especies latentes. Por ejemplo, el documento no de patente 2 describe un ejemplo en el que se polimeriza acetato de vinilo en presencia de acetilacetonato de cobalto (II), sintetizando así poli(acetato de vinilo) que tiene un peso molecular medio numérico (Mn) de 99 000 y una distribución de pesos moleculares (Mw /Mn) de 1.33.

El documento no de patente 3 describe que una cadena de poli(acetato de vinilo) obtenida por polimerización de acetato de vinilo en presencia de acetilacetonato de cobalto (II) se trata con 1-propanotiol. Mientras que la cadena de poli(acetato de vinilo) forma una especie latente unida con un complejo de cobalto (III) en un extremo, un radical final formado por escisión de la especie latente reacciona con 1-propanotiol, lo que permite la separación del complejo de cobalto de la cadena de poli(acetato de vinilo). Aunque el poli(acetato de vinilo) que forma la especie latente es verde, se describe que el complejo de cobalto separado se hace precipitar, seguido de filtración a través de celita para su separación para obtener poli(acetato de vinilo) menos coloreado. En lugar de 1-propanotiol, se puede usar TEMPO (2,2,6,6-tetrametilpiperidina-1-oxilo) como compuesto radical estable para la unión de TEMPO con el radical final para atrapar un radical. Se describe que, también en este caso, el complejo de cobalto se filtra con alúmina ácida para su separación para obtener poli(acetato de vinilo) incoloro.

Como se acaba de describir, según el método descrito en el documento no de patente 3, es posible obtener poli(acetato de vinilo) menos coloreado. Sin embargo, el documento no de patente 3 no describe que el poli(acetato de vinilo) así obtenido se someta a saponificación para producir poli(alcohol vinílico). Como resultado de experimentos realizados por los autores de la presente invención, se encontró que el poli(alcohol vinílico) obtenido saponificando el poli(acetato de vinilo) obtenido de acuerdo con el documento no de patente 3 estaba coloreado.

Documento de patente 1: JP 11-147914 A

Documento de patente 2: EP 2 426 172 A1

Documento no de patente 1: “Controlled/Living Radical Polymerization of Vinyl Acetate by Degenerative Transfer with Alkyl Iodides”, *Macromolecules*, 2003, vol.36, pág. 9346-9354

Documento no de patente 2: “Highly Efficient Cobalt-Mediated Radical Polymerization of Vinyl Acetate”, *Angewandte Chemie International Edition*, 2005, vol.44, pág 1101-1104

Documento no de patente 3: “Synthesis of End-Functional Poly(vinyl acetate) by Cobalt-Mediated Radical Polymerization”, *Macromolecules*, 2005, vol.38, pág. 5452-5458

La presente invención se ha hecho para resolver los problemas anteriores, y es un objeto de la misma proporcionar un poli(alcohol vinílico) que tenga una distribución de pesos moleculares estrecha y un peso molecular medio numérico alto con tono bueno.

Los problemas anteriores se resuelven proporcionando un poli(alcohol vinílico) que tiene un peso molecular medio numérico (Mn) de 4 400 a 440 000, una distribución de pesos moleculares (Mw/Mn) de 1.05 a 1.55, un grado de saponificación de 80 a 99.99% en moles, y un contenido de dobles enlaces carbono-carbono (X) de 0.1% en moles o menos basado en unidades monoméricas totales, y que satisface la fórmula (1) a continuación, en donde el índice de amarilleamiento (YI) medido de acuerdo con la norma ASTM D1925 es 50 o menos.

$$X \cdot Mn \leq 1000 \qquad (1)$$

En el poli(alcohol vinílico) anterior, se prefiere que el contenido de enlace 1,2-glicol sea de 0.7 a 1.5% en moles.

El poli(alcohol vinílico) de la presente invención tiene una distribución de pesos moleculares estrecha y un peso molecular medio numérico alto con tono bueno. Dado que el poli(alcohol vinílico) tiene una alta cristalinidad derivada de la distribución de pesos moleculares estrecha, los artículos conformados de poli(alcohol vinílico) tienen excelentes propiedades de barrera de gases. El poli(alcohol vinílico) que tiene el peso molecular medio numérico alto además de una distribución de pesos moleculares estrecha permite la producción de artículos conformados con alta elasticidad y alta resistencia. Dado que el poli(alcohol vinílico) de la presente invención tiene buena solubilidad en agua, es aplicable a varios tipos de uso que requieren solubilidad en agua. Dado que el poli(alcohol vinílico) tiene un índice de amarilleamiento bajo (YI), también es aplicable a varios tipos de uso en los que tiene importancia el aspecto.

La figura 1 es una gráfico de RMN ^{1}H de un poli(alcohol vinílico) obtenido en el ejemplo 1.

La figura 2 es una gráfico de RMN ^{1}H de un poli(alcohol vinílico) obtenido en el ejemplo comparativo 4.

Un poli(alcohol vinílico) de la presente invención tiene un peso molecular medio numérico (Mn) de 4 400 a 440 000, una distribución de pesos moleculares (Mw/Mn) de 1.05 a 1.55, un grado de saponificación de 80 a 99.99% en moles y un contenido de dobles enlaces carbono-carbono (X) de 0.1% en moles o menos basado en las unidades monoméricas totales, y que satisface la fórmula (1) a continuación, en donde el índice de amarilleamiento (YI) medido de acuerdo con la norma ASTM D1925 es 50 o menos.

$$X \cdot Mn \leq 1000 \qquad (1)$$

No se ha conocido previamente ningún poli(alcohol vinílico) que tenga una distribución de pesos moleculares estrecha y un peso molecular medio numérico alto con tono bueno. Los autores de la presente invención produjeron con éxito un poli(alcohol vinílico) de este tipo por primera vez. Se proporciona un poli(alcohol vinílico) con tono bueno que tiene

una cierta cantidad o menos de contenido de dobles enlaces carbono-carbono (X) y que tiene el contenido (X) y el peso molecular medio numérico (Mn) que satisfacen una relación predeterminada.

Un método preferido para producir el poli(alcohol vinílico) de la presente invención incluye: una etapa de polimerización que comprende polimerizar monómeros de éster de vinilo mediante polimerización por radicales controlada en presencia de un iniciador de radicales y un complejo orgánico de cobalto; una etapa de terminación que comprende terminar la polimerización añadiendo un terminador de la polimerización donador de protones después de la etapa de polimerización para obtener poli(éster de vinilo); y una etapa de saponificación que comprende saponificar el poli(éster de vinilo) obtenido en la etapa de terminación para obtener un poli(alcohol vinílico). El método de producción se describe a continuación en detalle.

En primer lugar, se describe la etapa de polimerización. En la etapa de polimerización, los monómeros de éster de vinilo se polimerizan por polimerización por radicales controlada en presencia de un iniciador de radicales y un complejo orgánico de cobalto. La polimerización por radicales controlada es una reacción de polimerización donde la reacción progresa en un estado de equilibrio entre un extremo radical en propagación (especies activas) y especies covalentes (especies latentes) formadas por el extremo radical en propagación unido a un agente de control. En la presente invención, se usa un complejo orgánico de cobalto como agente de control.

Los ejemplos de los monómeros de éster de vinilo utilizados en la presente invención pueden incluir formiato de vinilo, acetato de vinilo, trifluoroacetato de vinilo, propionato de vinilo, valerato de vinilo, butirato de vinilo, isobutirato de vinilo, pivalato de vinilo, caprato de vinilo, laurato de vinilo, estearato de vinilo, benzoato de vinilo y versatato de vinilo. Desde una perspectiva económica, se utiliza preferiblemente acetato de vinilo.

El poli(éster de vinilo) producido en la presente invención puede ser un producto de copolimerización con monómeros etilénicos insaturados copolimerizables sin perjudicar los efectos de la presente invención. Los ejemplos de monómeros etilénicos insaturados pueden incluir: olefinas, tales como etileno, propileno, 1-buteno e isobuteno; ácidos carboxílicos insaturados, tales como ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido crotónico, ácido ftálico (anhídrido), ácido maleico (anhídrido) y ácido itacónico (anhídrido), sus sales, ésteres de mono o dialquilo (número de carbonos de 1 a 18) de los mismos, o anhídridos de los mismos; acrilamidas, tales como acrilamida, N-alquil(número de carbonos de 1 a 18)-acrilamida, N,N-dimetilacrilamida, 2-acrilamida-propanosulfonato o sal del mismo, y acrilamida-propildimetilamina o sales ácidas de la misma o sal cuaternaria de la misma; metacrilamidas, tales como metacrilamida, N-alquil(número de carbonos de 1 a 18)-metacrilamida, N,N-dimetilmetacrilamida, 2-metacrilamida-propanosulfonato o sal del mismo, y metacrilamida-propildimetilamina o sales ácidas de la misma o sal cuaternaria de la misma; N-vinilamidas, tales como N-vinilpirrolidona, N-vinilformamida y N-vinilacetamida; cianuros de vinilo, tales como acrilonitrilo y metacrilonitrilo; éteres vinílicos, tales como éter de alquilo (número de carbonos de 1 a 18) y vinilo, éter de hidroxialquilo y vinilo, y éter de alcoxialquilo y vinilo; haluros de vinilo, tales como cloruro de vinilo, cloruro de vinilideno, fluoruro de vinilo, fluoruro de vinilideno y bromuro de vinilo; silanos de vinilo, tales como trimetoxivinilsilano; acetato de alilo; cloruro de alilo; alcohol alílico; alcohol dimetilalílico; cloruro de trimetil-(3-acrilamida-dimetilpropil)-amonio; y ácido acrilamida-2-metilpropanosulfónico.

Los ejemplos del método para polimerizar los monómeros de éster de vinilo pueden incluir métodos conocidos, tales como polimerización en masa, polimerización en solución, polimerización en suspensión y polimerización en emulsión. Entre ellos, normalmente se emplea la polimerización en masa en la que la polimerización se lleva a cabo en un sistema no disolvente o la polimerización en solución en la que la polimerización se lleva a cabo en varios disolventes orgánicos. Para obtener un polímero que tenga una distribución de pesos moleculares estrecha, se prefiere la polimerización en masa que no utiliza un disolvente y un medio de dispersión con posibilidad de reacciones secundarias, tales como la transferencia de cadena. Mientras que a veces se prefiere la polimerización en solución desde la perspectiva del control de la viscosidad del líquido de reacción y el control de la velocidad de polimerización. Los ejemplos del disolvente orgánico usado como disolvente en la polimerización en solución pueden incluir: ésteres, tales como acetato de metilo y acetato de etilo; hidrocarburos aromáticos, tales como benceno y tolueno; y alcoholes inferiores, tales como metanol y etanol. Entre ellos, para evitar la transferencia de cadena, se utilizan preferiblemente ésteres e hidrocarburos aromáticos. La cantidad de disolvente se puede determinar considerando la viscosidad de la solución de reacción de acuerdo con un peso molecular medio numérico objetivo del poli(alcohol vinílico). Por ejemplo, la cantidad se selecciona de una relación en masa (disolvente/monómero) en el intervalo de 0.01 a 10. La relación en masa (disolvente/monómero) es preferiblemente 0.1 o más y preferiblemente 5 o menos.

Como iniciador de radicales usado en la etapa de polimerización, se seleccionan apropiadamente iniciadores azo, iniciadores peróxido e iniciadores redox conocidos convencionalmente. Los ejemplos de dicho iniciador azo pueden incluir 2,2'-azobisisobutironitrilo, 2,2'-azobis(2,4-dimetilvaleronitrilo) y 2,2'-azobis(4-metoxi-2,4-dimetilvaleronitrilo) ("V-70"). Los ejemplos de dicho iniciador peróxido incluyen: compuestos de percarbonato, tales como peroxidicarbonato de diisopropilo, peroxidicarbonato de di-2-etilhexilo y peroxidicarbonato de dietoxietilo; compuestos de peréster, tales como peroxineodecanato de t-butilo, peroxineodecanato de α-cumilo y peroxidecanato de t-butilo; peróxido de acetilciclohexilsulfonilo; peróxido de diisobutirilo; y acetato de 2,4,4-trimetilpentil-2-peroxifenoxi. Además, el iniciador anterior se puede combinar con persulfato de potasio, persulfato de amonio o peróxido de hidrógeno para ser un iniciador. Los ejemplos de dicho iniciador redox pueden incluir combinaciones del peróxido anterior con un agente reductor, tal como hidrogenosulfito de sodio, hidrogenocarbonato de sodio, ácido tartárico, ácido L-ascórbico y rongalita. La cantidad de iniciador difiere según el catalizador de polimerización y, por lo tanto, no puede determinarse

incondicionalmente y se selecciona arbitrariamente dependiendo de la velocidad de polimerización.

El complejo orgánico de cobalto utilizado como agente de control en la etapa de polimerización puede contener un átomo de cobalto divalente y un ligando orgánico. Los ejemplos de un complejo orgánico de cobalto preferido pueden incluir acetilacetonato de cobalto (II) [$Co(acac)_2$], y un complejo de porfirina de cobalto (II). Entre ellos, se prefiere el acetilacetonato de cobalto (II) desde la perspectiva de los costes de producción.

En la polimerización por radicales controlada utilizada en la presente invención, en primer lugar, el iniciador de radicales se descompone para producir un radical y el radical se une con un pequeño número de monómeros de éster de vinilo para producir un polímero de cadena corta que tiene un radical en un extremo de propagación, y el radical se une con un complejo orgánico de cobalto (II), produciendo así una especie latente donde está unida covalentemente con un complejo orgánico de cobalto (III) en un extremo del polímero. En un cierto periodo después del inicio de la reacción, dicho polímero de cadena corta se produce solo para convertirse en especie latente y, por lo tanto, el grado de polimerización no aumenta sustancialmente. Dicho periodo se denomina periodo de inducción. Después del consumo del complejo orgánico de cobalto (II), comienza un periodo de crecimiento en el que aumenta el grado de polimerización y la mayoría de las cadenas moleculares en el sistema de reacción tienen un peso molecular que aumenta de manera similar en proporción al tiempo de polimerización. Esto permite la producción de poli(éster de vinilo) que tiene una distribución de pesos moleculares estrecha.

Como se ha descrito anteriormente, en la polimerización por radicales controlada de la presente invención, teóricamente se obtiene una cadena de poli(éster de vinilo) a partir de una molécula del complejo orgánico de cobalto que se va a añadir. En consecuencia, la cantidad de complejo orgánico de cobalto que se añade al líquido de reacción se determina considerando el peso molecular medio numérico objetivo y la velocidad de polimerización. Normalmente, basado en 100 moles de los monómeros de éster vinílico, se usa preferiblemente de 0.001 a 1 mol del complejo orgánico de cobalto.

Una cantidad molar del radical generado no mayor que la cantidad molar del complejo orgánico de cobalto hace que la reacción de polimerización progrese solo mediante un mecanismo en el que se disocia térmicamente un complejo de Co de las especies latentes, lo que da como resultado una velocidad de polimerización extremadamente baja dependiendo de la temperatura de reacción. En consecuencia, considerando que el iniciador de radicales produce dos radicales, la cantidad molar del iniciador de radicales que se va a utilizar tiene que ser más de la 1/2 de la cantidad molar del complejo orgánico de cobalto. La cantidad de radicales activos suministrados por el iniciador generalmente depende de la eficiencia del iniciador y, por lo tanto, en realidad hay iniciadores desactivados que no se usan para la formación de especies latentes. Por consiguiente, la cantidad molar del iniciador de radicales que se va a usar es preferiblemente no inferior a una vez, más preferiblemente no inferior a 1.5 veces, la cantidad molar del complejo orgánico de cobalto. Mientras que una cantidad molar del radical generado excesivamente mayor que la cantidad molar del complejo orgánico de cobalto provoca un aumento en la proporción de polimerización por radicales no controlada y, por lo tanto, el ensanchamiento de la distribución de pesos moleculares. La cantidad molar del iniciador de radicales para usar es preferiblemente no más de 10 veces, más preferiblemente no más de 6 veces, la cantidad molar del complejo orgánico de cobalto.

La temperatura de polimerización es preferiblemente, por ejemplo, de 0°C a 80°C. Una temperatura de polimerización de menos de 0°C produce una velocidad de polimerización insuficiente y, por lo tanto, resulta que la productividad se reduce. A este respecto, la temperatura de polimerización es más preferiblemente de 10°C o más e incluso más preferiblemente de 20°C o más. Mientras que una temperatura de polimerización de más de 80°C hace que se ensanche la distribución de pesos moleculares del poli(éster de vinilo) que se va a obtener. A este respecto, la temperatura de polimerización es más preferiblemente de 65°C o menos e incluso más preferiblemente de 50°C o menos.

En la etapa de polimerización, a la velocidad de polimerización objetivo, la reacción de polimerización se termina añadiendo un terminador de polimerización donador de protones. El poli(acetato de vinilo) así obtenido se saponifica para producir un poli(alcohol vinílico) con tono bueno. Aunque no está del todo claro, se considera que la razón es que el terminador de la polimerización donador de protones suministra un radical protón a un radical producido por la escisión de especies latentes, lo que permite la hidrogenación a la vez que suprime la reacción secundaria. Después de eso, se suprime la generación de un doble enlace conjugado durante la saponificación del poli(acetato de vinilo) para permitir la producción de un poli(alcohol vinílico) con un índice de amarilleamiento bajo (YI) y tono bueno. El tiempo que tarda la etapa de polimerización en total del periodo de inducción y el periodo de crecimiento es normalmente de 3 a 50 horas. En esta situación, el uso de un compuesto de tiol, tal como el 1-propanotiol usado en el documento no de patente 3, produce la producción de un radical tio cuando el compuesto de tiol reacciona con un radical en un extremo del polímero. Dado que un radical tio tiene capacidad de reiniciar la reacción de polimerización, vuelve a reaccionar con un monómero de éster de vinilo y un complejo de cobalto. En consecuencia, un compuesto de tiol no funciona como un terminador de la polimerización y un poli(alcohol vinílico) producido usando dicho compuesto de tiol es de color.

La cantidad molar del terminador de la polimerización donador de protones para añadir es preferiblemente de 1 a 100 veces la cantidad molar del complejo orgánico de cobalto añadido. Una cantidad molar excesivamente pequeña del terminador de la polimerización donador de protones produce el riesgo de no atrapar suficientes radicales en los extremos del polímero para deteriorar el tono de color del poli(alcohol vinílico) que se va a obtener. La cantidad molar

del terminador de la polimerización donador de protones es, por lo tanto, más preferiblemente 5 veces o más la cantidad molar del complejo orgánico de cobalto. Mientras que una cantidad molar excesivamente grande del terminador de la polimerización donador de protones produce el riesgo de aumentar los costes de producción. La cantidad molar del terminador de la polimerización donador de protones es más preferiblemente 50 veces o menos que la cantidad molar del complejo orgánico de cobalto.

El terminador de la polimerización donador de protones utilizado en la etapa de terminación es un terminador de la polimerización capaz de proporcionar un radical protón a un radical en un extremo de una cadena de poli(acetato de vinilo) y tiene una constante de transferencia de cadena a acetato de vinilo a 60°C de preferiblemente 0.1 o más. Los ejemplos pueden incluir ácido sórbico usado en los ejemplos descritos más adelante. Como otro ejemplo, puede usarse un compuesto de metal orgánico que tenga un enlace metal-hidrógeno.

Una temperatura del líquido de reacción en la etapa de terminación puede ser una temperatura que permita que el terminador de la polimerización donador de protones proporcione un radical protón a un radical en un extremo de una cadena de poli(acetato de vinilo) y es preferiblemente de 0°C a 80°C. Una temperatura del líquido de reacción inferior a 0°C hace que se tarde demasiado en la etapa de terminación y se reduzca la productividad. A este respecto, la temperatura es más preferiblemente de 10°C o más e incluso más preferiblemente de 20°C o más. Mientras que una temperatura del líquido de reacción de más de 80°C produce un riesgo de progresión innecesaria de la polimerización del acetato de vinilo y un aumento en la distribución de pesos moleculares (Mw/Mn). A este respecto, la temperatura es más preferiblemente de 70°C o menos e incluso más preferiblemente de 60°C o menos. El tiempo necesario para la etapa de terminación es de 10 minutos a 5 horas.

Después de la etapa de terminación, se lleva a cabo preferiblemente una etapa de extracción poniendo en contacto una solución acuosa que contiene un ligando soluble en agua con la solución de poli(éster de vinilo) así obtenida para extraer y eliminar el complejo de cobalto de la solución de poli(éster de vinilo). Como se acaba de describir, la etapa de saponificación llevada a cabo después de la eliminación previa de un complejo de cobalto contenido en la solución de poli(éster de vinilo) permite la producción de un poli(alcohol vinílico) con tono bueno y menos probabilidad de que gelifique. Específicamente, se puede realizar una operación en la que la solución acuosa y la solución de poli(éster de vinilo), que son mutuamente insolubles, se agitan vigorosamente para tener su interfase con una superficie mayor y luego se dejan reposar para separar la mezcla en una capa de aceite y una capa de agua, seguido de la eliminación de la capa de agua. Esta operación puede repetirse una pluralidad de veces.

El ligando soluble en agua que se usa en la etapa de extracción es preferiblemente un ácido que tiene un pKa a 25°C de 0 a 12. Dado que el uso de un ácido fuerte que tiene un pKa de menos de 0 dificulta la extracción eficiente de un complejo de cobalto, el pKa es preferiblemente 2 o más. Dado que el uso de un ácido débil que tiene un pKa de más de 12 también dificulta la extracción eficiente de un complejo de cobalto, el pKa es preferiblemente de 7 o menos. Si el ácido es poliácido, una primera constante de disociación (pKa1) debe estar en el intervalo anterior. El ácido que tiene un pKa de 0 a 12 es preferiblemente ácido carboxílico o ácido fosfórico (pKa1 de 2.1) y más preferiblemente ácido carboxílico. Entre todos, se prefiere particularmente el ácido acético (pKa de 4.76).

La solución acuosa que contiene el ligando soluble en agua tiene preferiblemente un pH de 0 a 5. El pH es más preferiblemente 1 o más e incluso más preferiblemente 1.5 o más. El pH es más preferiblemente 4 o menos e incluso más preferiblemente 3 o menos.

En la etapa de saponificación, el poli(éster de vinilo) obtenido en la etapa de terminación se saponifica para obtener un poli(alcohol vinílico). En esta situación, la etapa de saponificación se puede llevar a cabo después de la etapa de extracción después de la etapa de terminación.

En la etapa de saponificación, el poli(éster de vinilo) producido en el método mencionado anteriormente se saponifica en estado de disolución en alcohol o alcohol hidratado para obtener un poli(alcohol vinílico). Los ejemplos del alcohol usado para la reacción de saponificación pueden incluir alcoholes inferiores, tales como metanol y etanol, y se usa en particular preferiblemente metanol. El alcohol utilizado para la reacción de saponificación puede contener un disolvente, tal como acetona, ésteres como acetato de metilo y acetato de etilo, y tolueno. Los ejemplos del catalizador usado para la reacción de saponificación pueden incluir: hidróxidos de metales alcalinos, tales como hidróxido de potasio e hidróxido de sodio; catalizadores alcalinos, tales como metilato de sodio; y catalizadores ácidos, tales como ácido mineral. Una temperatura apropiada de la reacción de saponificación está en el intervalo, por ejemplo, de 20°C a 60°C. Cuando precipita un producto gelatinoso con el avance de la reacción de saponificación, el producto se muele en ese momento y se lava, seguido de secado para obtener un poli(alcohol vinílico).

El poli(alcohol vinílico) de la presente invención tiene un grado de saponificación de 80 a 99.99% en moles. Un grado de saponificación inferior al 80% en moles produce una fuerte disminución de la cristalinidad del poli(alcohol vinílico) y una disminución de las propiedades físicas, tales como la resistencia mecánica y las propiedades de barrera, del artículo conformado que se va a obtener. El grado de saponificación es preferiblemente de 85% en moles o más y más preferiblemente de 90% en moles o más. Mientras que un grado de saponificación de más de 99.99% en moles produce un riesgo de dificultad en la producción de un poli(alcohol vinílico) y un empeoramiento de la formabilidad. El grado de saponificación es preferiblemente del 99.95% en moles o menos.

El poli(alcohol vinílico) de la presente invención tiene un peso molecular medio numérico (Mn) de 4 400 a 440 000. El uso del complejo orgánico de cobalto como agente de control permite la producción de un poli(alcohol vinílico) que tiene una distribución de pesos moleculares estrecha y un peso molecular medio numérico alto (Mn). Desde la perspectiva de obtener artículos conformados de alta resistencia, el peso molecular medio numérico (Mn) es preferiblemente de 11 000 o más y más preferiblemente de 22 000 o más. Mientras que un peso molecular medio numérico (Mn) excesivamente alto a veces produce una viscosidad demasiado alta de la solución y, por lo tanto, dificulta el manejo o, a veces, produce una disminución en la velocidad de disolución. El peso molecular medio numérico (Mn) es, por lo tanto, preferiblemente de 220 000 o menos y más preferiblemente de 190 000 o menos. Un peso molecular medio numérico (Mn) y un peso molecular medio ponderado (Mw) en la presente invención son valores medidos en una columna de HFIP usando poli(metacrilato de metilo) como material de referencia por cromatografía de permeabilidad en geles (GPC). El método de medición se describe en los ejemplos.

El poli(alcohol vinílico) de la presente invención tiene una distribución de pesos moleculares (Mw/Mn) de 1.05 a 1.55. La polimerización por polimerización por radicales controlada permite la producción de un poli(alcohol vinílico) que tiene una distribución de pesos moleculares estrecha. La distribución de pesos moleculares es 1.55 o menos. Una distribución de pesos moleculares en el intervalo anterior aumenta la cristalinidad del poli(alcohol vinílico) producido, lo que conduce a excelentes propiedades de barrera de gases de los artículos conformados que utilizan el poli(alcohol vinílico). Una distribución de pesos moleculares en el intervalo anterior y un peso molecular medio numérico en el intervalo anterior permiten la producción de artículos conformados con alta elasticidad y resistencia.

El poli(alcohol vinílico) de la presente invención tiene un contenido de dobles enlaces carbono-carbono (X) de 0.1% en moles o menos basado en las unidades monoméricas totales. Como resultado de las investigaciones realizadas por los autores de la presente invención, se encontró que, dependiendo del tipo de compuesto para terminar la reacción de polimerización del éster de vinilo, se formaba un doble enlace carbono-carbono en un extremo durante la saponificación del poli(éster de vinilo) producido. También quedó claro que algunos de estos dobles enlaces carbono-carbono formaban una estructura de polieno mutuamente conjugada y absorbían luz visible, lo que daba como resultado un poli(alcohol vinílico) de color amarillo. Por ejemplo, en un caso como el descrito en el ejemplo comparativo 3 de uso de 1-propanotiol, que no funciona como terminador de la polimerización y reacciona con un monómero de éster de vinilo y un complejo de cobalto, y en un caso como el descrito en los ejemplos comparativos 2 y 4 de uso de TEMPO (2,2,6,6-tetrametilpiperidina-1-oxilo), que es un radical estable, la saponificación del poli(éster de vinilo) producido va seguida de la generación de una gran cantidad de dobles enlaces carbono-carbono y la coloración del poli(alcohol vinílico) resultante es inevitable. Por el contrario, cuando la reacción de polimerización del éster vinílico se termina por adición de un terminador de la polimerización donador de protones, el poli(alcohol vinílico) después de la saponificación tiene un contenido menor de dobles enlaces carbono-carbono (X) para permitir la producción de un poli(alcohol vinílico) con tono bueno. El contenido de dobles enlaces carbono-carbono (X) es más preferiblemente 0.03% en moles o menos e incluso más preferiblemente 0.01% en moles o menos.

Además, el poli(alcohol vinílico) de la presente invención satisface la fórmula (1) siguiente. El lado izquierdo (X•Mn) de la fórmula (1) es el producto del contenido de dobles enlaces carbono-carbono (X) (% en moles) del poli(alcohol vinílico) basado en las unidades monoméricas totales y el peso molecular medio numérico (Mn). En este contexto, el peso molecular medio numérico (Mn) es un valor inversamente proporcional al número de extremos de polímero por unidad de peso y, por lo tanto, un cierto valor o menos de X•Mn significa que la relación del contenido de dobles enlaces carbono-carbono (X) al número de extremos de molécula de polímero es un cierto valor o menos. Cuando la coloración proviene de la estructura final, un mayor peso molecular medio numérico (Mn) produce una menor proporción de extremos y, por lo tanto, es más fácil obtener un polímero con un alto grado de blancura y un peso molecular medio numérico más bajo (Mn) produce una mayor proporción de extremos y por lo tanto es difícil obtener un polímero con alto grado de blancura. La fórmula (1) muestra que, cuando se comparan poli(alcoholes vinílicos) que tienen pesos moleculares similares, se obtiene un poli(alcohol vinílico) con mayor grado de blancura que antes. X•Mn es más preferiblemente 700 o menos e incluso más preferiblemente 400 o menos.

$$X \cdot Mn \leq 1000 \qquad (1)$$

El poli(alcohol vinílico) después de la etapa de saponificación tiene preferiblemente un contenido del elemento cobalto de 0.01 a 50 ppm. Un contenido del elemento cobalto de más de 50 ppm produce un riesgo de peor tono y también un riesgo de peor estabilidad térmica. El contenido del elemento cobalto es más preferiblemente de 20 ppm o menos e incluso más preferiblemente de 10 ppm o menos. Mientras que tener un contenido del elemento cobalto de menos de 0.01 ppm cuesta demasiado para el trabajo de eliminación y no es industrialmente realista.

El poli(alcohol vinílico) de la presente invención tiene un índice de amarilleamiento (YI) de 50 o menos. El índice de amarilleamiento (YI) se mide de acuerdo con la norma ASTM D1925. Un poli(alcohol vinílico) que tiene un contenido de dobles enlaces carbono-carbono (X) menor, como se describe anteriormente, logra un poli(alcohol vinílico) que tiene un YI bajo con un tono excelente. El YI es más preferiblemente 40 o menos, incluso más preferiblemente 30 o menos, y en particular preferiblemente 20 o menos. En este contexto, el YI se obtiene midiendo una muestra de polvo de una resina de poli(alcohol vinílico) esparcida sobre una placa de laboratorio para no presionar el polvo usando un colorímetro espectrofotométrico (fuente de luz D65, placa de calibración blanca CM-A120, medición de reflexión especular SCE) . Específicamente, el YI es un valor medido de acuerdo con el método descrito en los ejemplos.

El poli(alcohol vinílico) de la presente invención tiene preferiblemente un contenido de enlaces 1,2-glicol de 0.7 a 1.5% en moles. Un contenido de enlaces 1,2-glicol de 1.5% en moles o menos permite que un poli(alcohol vinílico) tenga una alta cristalinidad. Además de una distribución de pesos moleculares baja (Mw/Mn), es posible tener una mayor cristalinidad. El contenido de enlaces 1,2-glicol es más preferiblemente de 1.4% en moles o menos e incluso más preferiblemente de 1.3% en moles o menos. Mientras que un contenido de enlaces 1,2-glicol de menos de 0.7% en moles produce una disminución en las propiedades de manejo, tales como una menor solubilidad en agua. El contenido de enlaces 1,2-glicol es más preferiblemente 0.9% en moles o más e incluso más preferiblemente 1.1% en moles o más.

Los ejemplos del método para moldear el poli(alcohol vinílico) de la presente invención pueden incluir un método que comprende conformado a partir de la forma de una solución, tal como agua y dimetilsulfóxido, y un método que comprende conformado por calentamiento para la plastificación de un poli(alcohol vinílico), por ejemplo, moldeo por extrusión, moldeo por inyección, moldeo por inflado, moldeo por presión y moldeo por soplado. Mediante estos métodos, se obtienen artículos conformados en una forma arbitraria, tal como fibra, una película, una lámina, un tubo y una botella.

En el poli(alcohol vinílico) de la presente invención, se pueden mezclar varios aditivos siempre que no se perjudiquen los efectos de la presente invención. Los ejemplos de los aditivos pueden incluir cargas, estabilizadores de proceso tales como un compuesto de cobre, agentes de intemperie, colorantes, absorbentes de ultravioleta, estabilizadores de luz, antioxidantes, agentes antiestáticos, retardantes de llama, plastificantes, otras resinas tales como almidón, lubricantes, perfumes, antiespumantes, desodorantes, diluyentes, extractores, agentes de desmoldeo, refuerzos, reticuladores, agentes antimoho, antisépticos y retardantes de cristalización.

El poli(alcohol vinílico) de la presente invención es aplicable a varios tipos de uso utilizando sus propiedades. Los ejemplos de dicho uso pueden incluir tensioactivos, agentes de recubrimiento de papel, agentes internos de papel, aglutinantes de pigmentos, adhesivos, aglutinantes de telas no tejidas, pinturas, agentes de tratamiento de fibras, agentes de encolado de fibras, estabilizantes de dispersión, películas, láminas, botellas, fibras, espesantes, floculantes y mejoradores de suciedad.

Ejemplos

La presente invención se describe a continuación con más detalle a modo de ejemplos. Obsérvese que la presente invención no está limitada en absoluto por los ejemplos siguientes. Los poli(alcoholes vinílicos) se midieron y evaluaron en los siguientes métodos.

Periodo de inducción y periodo de crecimiento

El "periodo de inducción" en el presente documento significa un periodo entre el inicio del calentamiento del líquido de reacción y el inicio del consumo del acetato de vinilo, y el "periodo de crecimiento" significa un periodo entre el inicio del consumo del acetato de vinilo y alcanzar un grado de conversión objetivo. Estos periodos se calculan, por ejemplo, tomando muestras durante un tiempo arbitrario después de comenzar el consumo del acetato de vinilo, calculando una tasa de consumo de acetato de vinilo a partir de la concentración del contenido de sólidos y la representación gráfica de la correlación tiempo - tasa de consumo de acetato de vinilo para definir un límite entre el “periodo de inducción” y el “periodo de crecimiento” como el tiempo para tener una tasa de consumo de acetato de vinilo de 0% en el caso de trazar rectas aproximadas en al menos 3 puntos.

Medición del peso molecular medio numérico (Mn) y distribución de pesos moleculares (Mw/Mn)

Usando un cromatógrafo de líquidos de alta velocidad de exclusión por tamaño "HLC-8320GPC" fabricado por Tosoh Corp., se midieron el peso molecular medio numérico (Mn) y la distribución de pesos moleculares (Mw/Mn). Las condiciones de medición fueron las siguientes.

Columna: dos columnas de HFIP "GMHHR-H(S)" fabricadas por Tosoh Corp., conexión en serie

Material de referencia: poli(metacrilato de metilo)

Disolvente y fase móvil: solución de trifluoroacetato de sodio-HFIP (concentración de 20 mM)

Caudal: 0.2 ml/min.

Temperatura: 40°C

Concentración de la solución de muestra: 0.1% en peso (filtrada a través de un filtro con un diámetro de aberturas de 0.45 µm)

Cantidad inyectada: 10 µl

Detector: IR

Medición del contenido de dobles enlaces carbono-carbono (X) (% en moles)

Usando un aparato de resonancia magnética nuclear "LAMBDA 500" fabricado por JEOL Ltd., el poli(alcohol vinílico) se midió por RMN ^{1}H a 40°C y 95°C. Como disolvente, se usó DMSO-d_6. El contenido de dobles enlaces carbono-carbono (X) (% en moles) del poli(alcohol vinílico) basado en las unidades monoméricas totales se calculó como sigue. Suponiendo que la integral total (3.3 ppm, 3.4 ppm, 3.5 ppm, 3.6 ppm, 3.9 ppm y 4.8 ppm; entre ellos, para los cuatro picos de 3.3 a 3.6 ppm, se calculó cada integral a partir de la comparación de mediciones a 40°C/95°C) de picos derivados de un protón metino (-CH_2C<u>H</u>(OH)- o -CH_2C<u>H</u>(OCOCH_3)-) de un poli(alcohol vinílico) conocido es 100, se calculó una integral de todos los picos detectados en un intervalo de 5.5 a 7.5 ppm para definir 1/2 del valor como X (% en moles). En el cálculo de la integral entre 5.5 y 7.5 ppm, cuando se inclinó la línea base, se calculó un área de cada pico considerando la inclinación.

Medición de la cantidad de enlaces 1,2-glicol (% en moles)

Un poli(alcohol vinílico) secado a presión reducida a 90°C durante 2 días se disolvió en DMSO-d_6 y se añadieron varias gotas de ácido trifluoroacético para preparar una muestra para la medición. Utilizando un aparato de resonancia magnética nuclear "LAMBDA 500" fabricado por JEOL Ltd. La medición por RMN ^{1}H se realizó a 80°C. En esta situación, para una muestra que tenía un grado de saponificación menor de 99.9% en moles, la muestra se saponificó al 99.9% en moles o más y luego sirvió para la medición. Los picos derivados de metino en las unidades de alcohol vinílico se atribuyeron de 3.2 a 4.0 ppm (integral A) y un pico derivado de un metino en el enlace 1,2-glicol se atribuyó a 3.25 ppm (integral B). Entonces era posible calcular el contenido de enlaces 1,2-glicol mediante la fórmula a continuación.

$$\text{Cantidad de enlaces 1,2-glicol (\% en moles)} = (B/A)\times 100$$

Medición del contenido del elemento cobalto

A un poli(alcohol vinílico) equivalente a 0.5 g de contenido sólido, se añadió ácido nítrico concentrado, y se calentó y disolvió y luego se diluyó con agua de intercambio iónico para obtener 20 ml de una solución en ácido nítrico del poli(alcohol vinílico). A partir de la concentración de cobalto de la solución medida con un espectrómetro de emisión ICP (IRIS-AP, fabricado por Nippon Jarrell-Ash Co. Ltd.), se obtuvo el contenido de cobalto (ppm) en el poli(alcohol vinílico).

Evaluación del tono (YI)

El YI (ASTM D1925) del polvo del poli(alcohol vinílico) producido se midió usando un colorímetro espectrofotométrico "CM-3500d" fabricado por Konica Minolta, Inc. (fuente de luz: D65, placa de calibración de blanco CM-A120, conjunto de placas de laboratorio CM-A126 usado, medición de reflexión especular SCE, diámetro medido de Φ 30 mm). Se añadieron a la placa de laboratorio 5 g de la muestra, se golpeó un lado para no presionar por sacudidas el polvo y el polvo se distribuyó de forma igual y uniforme. En estas condiciones, la medición se realizó 10 veces en total (cada vez, la placa de laboratorio se sacudió una vez antes de volver a medir) y se obtuvo un promedio de ellas como el YI de la resina.

Evaluación de la tasa de disolución en agua

El poli(alcohol vinílico) se añadió a agua de intercambio iónico para tener una concentración de 4% en masa y se calentó y agitó a 100ºC para disolverlo. El rendimiento de disolución se determinó mediante los siguientes criterios.

A: completamente disuelto en el espacio de 1 hora después de un aumento de temperatura.

B: completamente disuelto entre 1 y 3 horas después de un aumento de temperatura.

C: completamente disuelto entre 3 y 6 horas después de un aumento de temperatura.

D: completamente disuelto entre 6 y 12 horas después de un aumento de temperatura.

E: tiempo necesario de más de 12 horas después de un aumento de temperatura hasta la disolución completa o no se disuelve por completo, por ejemplo, desarrollando puntos turbios.

Evaluación del porcentaje del contenido de agua saturada

Se preparó una solución acuosa de poli(alcohol vinílico) con una concentración de 10% en masa y se moldeó en un molde hecho de PET para dejarlo reposar en una habitación controlada a 20°C, 21% de HR durante 1 semana para secado. Una película así obtenida se retiró del molde y se midió el espesor de película central con un medidor de espesor para determinar las películas con un espesor de película de 10 a 200 µm como objetos de evaluación. Dicha película así obtenida se acondicionó a 20°C, 80% de HR durante 1 semana y luego se cortó una parte de la película para medir el porcentaje [% en masa] del contenido de agua saturada de la película con un analizador de humedad de halógeno (ajuste temperatura de 150°C).

Evaluación de propiedades mecánicas

La película utilizada para la evaluación del porcentaje de contenido de agua saturada y dejada reposar en una habitación controlada a 20°C, 80% de HR durante 1 semana para el secado se cortó en 10 mm × 800 mm y se sometió a la medición de fuerza-alargamiento utilizando una máquina Autograph "AG-IS" fabricada por Shimadzu Corp. en las condiciones de una distancia entre mordazas de 50 mm y una velocidad de tracción de 500 mm/min para obtener un módulo de elasticidad [kgf/mm^2] y una tensión máxima [kgf/mm^2] en las condiciones de 20°C, 80% de HR. La medición se realizó 5 veces por cada muestra para calcular un promedio de las mismas.

Evaluación de la velocidad de transmisión de oxígeno

En una técnica similar a la de evaluación de las propiedades mecánicas mencionada previamente, se preparó una película. La película así obtenida se acondicionó a 20°C, 80% de HR durante 1 semana y la velocidad de transmisión de oxígeno (cc/[m^2•día•atm]) se midió de acuerdo con un método descrito en JIS K7126 (método de igual presión) en las condiciones de 20°C, 80% de HR utilizando el tipo MOCON OX-TRAN2/20 fabricado por Modern Controls Inc. para calcular la velocidad de transmisión de oxígeno (cc•20 μm/[m^2•día•atm]) convertida para que sea equivalente a un espesor de película de 20 μm.

Ejemplo 1

A un reactor provisto de un agitador, un tubo de refrigerante de reflujo y un puerto de adición de iniciador, se añadieron 0.24 partes en masa de acetilacetonato de cobalto (II) y 0.86 partes en masa de V-70 [2,2'-azobis(4-metoxi-2,4-dimetilvaleronitrilo)] como iniciador. Se llevó a cabo el purgado con gas inerte tres veces en las que se hizo el vacío en el interior del reactor y luego se introdujo nitrógeno. Posteriormente, se añadieron 640 partes en masa de acetato de vinilo purificado por destilación simple, seguido de inmersión del reactor en un baño de agua y calentamiento para tener una temperatura interna de 30°C y agitación. Se llevó a cabo de forma adecuada la toma de muestras y el progreso de la polimerización se confirmó a partir de la concentración del contenido de sólidos. Cuando la conversión de acetato de vinilo alcanzó 15%, el baño de agua se sustituyó por un baño de agua helada para enfriar rápidamente el reactor hasta alcanzar la temperatura interna de 10°C o menos. Aquí, se añadieron 20.8 partes en masa de una solución en metanol de ácido sórbico (concentración de 10% en masa, 2.08 partes en masa como ácido sórbico) (la constante de transferencia de cadena a 60°C a los monómeros de acetato de vinilo era superior a 0.1) como terminador de la polimerización. En la reacción de polimerización, el periodo de inducción fue de 11 horas y el periodo de crecimiento fue de 2.1 horas.

Después de añadir el terminador de la polimerización, el reactor se conectó a una línea de vacío para separar por destilación el acetato de vinilo residual a 15°C a presión reducida. Durante la confirmación visual del interior del reactor, se continuó con la destilación mientras se añadía apropiadamente metanol tras aumentar la viscosidad. La temperatura interna se elevó adicionalmente a 50°C y se calentó y agitó durante 1 hora. Después de eso, el reactor se enfrió a 30°C y el metanol se separó por destilación a 35°C a presión reducida mientras se añadía acetato de etilo para obtener una solución de poli(acetato de vinilo) en acetato de etilo. Aquí, se añadieron 600 partes en masa de una solución acuosa de ácido acético (pH de 2.0) en una concentración de 25% en masa y se agitó durante 5 minutos y luego se dejó reposar durante 30 minutos para separar en dos capas. Después de extraer una capa de agua con una jeringa, el reactor se conectó de nuevo a la línea de vacío para separar por destilación el acetato de etilo residual a 30°C a presión reducida. Cuando se eliminó por destilación el acetato de etilo, se añadió metanol para disolver el poli(acetato de vinilo) y la solución se añadió gota a gota a agua desionizada para la precipitación del poli(acetato de vinilo). El poli(acetato de vinilo) se recuperó mediante una operación de filtración y se secó en un secador de vacío a 40°C durante 24 horas para obtener el poli(acetato de vinilo). Los detalles de la etapa de polimerización descrita anteriormente se muestran en la Tabla 1.

Luego, en un reactor igual que el anterior, se añadieron y se disolvieron 100 partes en masa de poli(acetato de vinilo) así obtenido y 400 partes en masa de metanol (concentración de 20% en masa) y luego se calentó el baño de agua hasta que la temperatura interna alcanzó 40°C mientras se calentaba y agitaba. Aquí, se añadieron 66.4 partes en masa de una solución en metanol de hidróxido de sodio (concentración de 14% en masa) y se saponificó a 40°C (9.3 partes en masa como hidróxido de sodio). Un producto de gel así generado se trituró con una trituradora y se dejó adicionalmente a 40°C para el progreso de la saponificación durante 1 hora. A un producto saponificado así obtenido, se añadieron además 66.4 partes en masa de una solución en metanol (concentración de 14% en masa) de hidróxido de sodio para impulsar la reacción de saponificación durante 1 hora adicional calentando a reflujo a 65°C. Después de eso, se añadieron 200 partes en masa de acetato de metilo para neutralizar el álcali restante. La terminación de la neutralización se confirmó utilizando un indicador de fenolftaleína, seguido de filtración para obtener un sólido. Se añadieron al sólido 500 partes en masa de metanol para calentar a reflujo durante 1 hora. Después de eso, un sólido obtenido por deshidratación centrífuga se secó en un secador de vacío a 40°C durante 24 horas para dar el poli(alcohol vinílico) previsto. Los detalles de la etapa de saponificación descrita antes se muestran en la Tabla 2.

Se midieron varias propiedades del poli(alcohol vinílico) así producido para evaluar el rendimiento. El grado de saponificación era de 99.9% en moles, el peso molecular medio numérico (Mn) era de 57 620 y la distribución de pesos moleculares (Mw/Mn) era de 1.49. El contenido de dobles enlaces carbono-carbono (X) era el límite de medición de menos de 0.001% en moles, lo que significa que no se detecta. El contenido de enlaces 1,2-glicol era 1.16% en moles.

El contenido de cobalto era de 4.1 ppm. El tono (YI) era 12.6. La velocidad de disolución en agua se evaluó como A. El porcentaje de contenido de agua saturada era 13.8% en masa. El módulo de elasticidad era de 12.9 kgf/mm^2. El esfuerzo máximo era de 4.1 kgf/mm^2. La velocidad de transmisión de oxígeno era de 39.5 cc•20 µm/(m^2•día•atm). Los resultados anteriores se muestran colectivamente en la Tabla 3.

Ejemplo 2

La reacción de polimerización del acetato de vinilo se llevó a cabo en las mismas condiciones que en el Ejemplo 1, excepto por la adición de 0.12 partes en masa de acetilacetonato de cobalto (II) y 0.43 partes en masa de V-70 como iniciador. Cuando la conversión del acetato de vinilo alcanzó 20%, el baño de agua se sustituyó por un baño de agua helada para enfriar rápidamente el reactor hasta alcanzar la temperatura interna de 10°C o menos. Aquí, se añadieron 10.4 partes en masa de una solución en metanol de ácido sórbico (concentración de 10% en masa, 1.04 partes en masa como ácido sórbico) como terminador de la polimerización y se llevaron a cabo las mismas operaciones posteriores que las del método descrito en el Ejemplo 1 para obtener un poli(acetato de vinilo). En la reacción de polimerización, el periodo de inducción fue de 5.5 horas y el periodo de crecimiento fue de 2.5 horas. Los detalles de la etapa de polimerización descrita anteriormente se muestran en la Tabla 1.

Luego, en un reactor igual que el anterior, se añadieron y se disolvieron 45 partes en masa de poli(acetato de vinilo) así obtenido y 180 partes en masa de metanol (concentración de 20% en masa). La reacción de saponificación en dos etapas se llevó a cabo con el mismo método que el descrito en el Ejemplo 1, excepto que la cantidad de la solución en metanol de hidróxido de sodio (concentración de 14 % en masa) para añadir a esta solución en cada etapa se cambió a 15.0 partes en masa (2.1 partes en masa como hidróxido de sodio) para producir un poli(alcohol vinílico) previsto. Los detalles de la etapa de saponificación se muestran en la Tabla 2. Los resultados de la medición y evaluación del poli(alcohol vinílico) así producido se muestran colectivamente en la Tabla 3.

Ejemplo 3

La reacción de polimerización del acetato de vinilo se realizó en las mismas condiciones que en el Ejemplo 1, excepto por la adición de 0.17 partes en masa de acetilacetonato de cobalto (II) y 0.63 partes en masa de V-70 como iniciador. Cuando la conversión del acetato de vinilo alcanzó 21%, el baño de agua se sustituyó por un baño de agua helada para enfriar rápidamente el reactor hasta alcanzar una temperatura interna de 10°C o menos. Aquí, se añadieron 15.2 partes en masa de una solución en metanol de ácido sórbico (concentración de 10% en masa, 1.52 partes en masa como ácido sórbico) como terminador de la polimerización y se llevaron a cabo las mismas operaciones posteriores que las del método descrito en el Ejemplo 1 para obtener un poli(acetato de vinilo). En la reacción de polimerización, el periodo de inducción fue de 15 horas y el periodo de crecimiento fue de 3 horas. Los detalles de la etapa de polimerización descrita anteriormente se muestran en la Tabla 1.

Luego, en un reactor igual que el anterior, se añadieron y se disolvieron 50 partes en masa de poli(acetato de vinilo) así obtenido y 200 partes en masa de metanol (concentración de 20% en masa) y luego se calentó el baño de agua hasta que la temperatura interna alcanzó 40°C mientras se calentaba y agitaba. Aquí, se añadieron 5.0 partes en masa de una solución en metanol de hidróxido de sodio (concentración de 14% en masa) y se saponificó a 40°C (0.70 partes en masa como hidróxido de sodio). Un producto de gel así generado se trituró con una trituradora y se dejó a 40°C para que progresara la saponificación durante 1 hora, y luego se añadieron 200 partes en masa de acetato de metilo para neutralizar el álcali restante. La terminación de la neutralización se confirmó utilizando un indicador de fenolftaleína, seguido de filtración para obtener un sólido. Se añadieron al sólido 500 partes en masa de metanol para calentar a reflujo durante 1 hora. Después de eso, un sólido obtenido por deshidratación centrífuga se secó en un secador de vacío a 40°C durante 24 horas para producir el poli(alcohol vinílico) previsto. Los detalles de la etapa de saponificación se muestran en la Tabla 2. Los resultados de la medición y evaluación del poli(alcohol vinílico) así producido se muestran colectivamente en la Tabla 3.

Ejemplo 4

La reacción de polimerización del acetato de vinilo se llevó a cabo en las mismas condiciones que en el Ejemplo 1, excepto por la adición de 1.91 partes en masa de acetilacetonato de cobalto (II) y 6.88 partes en masa de V-70 como iniciador. Cuando la conversión de acetato de vinilo alcanzó 32%, el baño de agua se sustituyó por un baño de agua helada para enfriar rápidamente el reactor hasta alcanzar una temperatura interna de 10°C o menos. Aquí, se añadieron 166.7 partes en masa de una solución en metanol de ácido sórbico (concentración de 10% en masa, 16.7 partes en masa como ácido sórbico) como terminador de la polimerización y se llevaron a cabo las mismas operaciones posteriores que las del método descrito en el Ejemplo 1 para obtener un poli(acetato de vinilo). En la reacción de polimerización, el periodo de inducción fue de 16 horas y el periodo de crecimiento fue de 5.5 horas. Los detalles de la etapa de polimerización descrita anteriormente se muestran en la Tabla 1.

Luego, en un reactor igual al anterior, se añadieron y disolvieron 90 partes en masa de poli(acetato de vinilo) así obtenido y 135 partes en masa de metanol (concentración de 40% en masa). La reacción de saponificación en dos etapas se llevó a cabo con el mismo método que el descrito en el Ejemplo 1, excepto que la cantidad de la solución en metanol de hidróxido de sodio (concentración de 14% en masa) para añadir a esta solución en cada etapa se cambió a 29.9 partes en masa (4.2 partes en masa como hidróxido de sodio) para producir un poli(alcohol vinílico)

previsto. Los detalles de la etapa de saponificación se muestran en la Tabla 2. Los resultados de la medición y evaluación del poli(alcohol vinílico) así producido se muestran colectivamente en la Tabla 3.

Ejemplo 5 (no de acuerdo con la presente invención)

En un reactor igual que el del Ejemplo 1, se añadieron 0.08 partes en masa de acetilacetonato de cobalto (II) y 0.29 partes en masa de V-70 como iniciador. Se realizó un purgado con gas inerte tres veces en las que se hizo el vacío en el interior del reactor y luego se introdujo nitrógeno. Posteriormente, se añadieron 640 partes en masa de acetato de vinilo sometido a purificación por destilación simple y 427 partes en masa de acetato de metilo sometido de manera similar a purificación por destilación simple, seguido de inmersión del reactor en un baño de agua y calentamiento hasta alcanzar una temperatura interna de 30°C y agitación. La toma de muestras se realizó apropiadamente y el progreso de la polimerización se confirmó a partir de la concentración del contenido de sólidos. Cuando la conversión del acetato de vinilo alcanzó 19%, el baño de agua se sustituyó por un baño de agua helada para enfriar rápidamente el reactor hasta alcanzar la temperatura interna de 10°C o menos. Aquí, se añadieron 6.9 partes en masa de una solución en metanol de ácido sórbico (concentración de 10% en masa, 0.69 partes en masa como ácido sórbico) como terminador de la polimerización y se realizaron las mismas operaciones posteriores que las del método descrito en el Ejemplo 1 para obtener un poli(acetato de vinilo). En la reacción de polimerización, el periodo de inducción fue de 5 horas y el periodo de crecimiento fue de 3.8 horas. Los detalles de la etapa de polimerización descrita anteriormente se muestran en la Tabla 1.

Luego, en un reactor igual que el anterior, se añadieron y se disolvieron 85 9 partes en masa de poli(acetato de vinilo) así obtenido y 1615 partes en masa de metanol (concentración de 5% en masa). La reacción de saponificación se llevó a cabo con el mismo método que el descrito en el Ejemplo 3, excepto que la cantidad de la solución en metanol de hidróxido de sodio (concentración de 14% en masa) para añadir a esta solución se cambió a 3.9 partes en masa (0.55 partes en masa como hidróxido de sodio) para producir un poli(alcohol vinílico) previsto. Los detalles de la etapa de saponificación se muestran en la Tabla 2. Los resultados de la medición y evaluación del poli(alcohol vinílico) así producido se muestran colectivamente en la Tabla 3.

Ejemplo 6 (no de acuerdo con la presente invención)

En un reactor igual que el del Ejemplo 1, se añadieron 0.24 partes en masa de acetilacetonato de cobalto (II) y 0.86 partes en masa de V-70 como iniciador. Se realizó un purgado con gas inerte tres veces en las que se hizo el vacío en el interior del reactor y luego se introdujo nitrógeno. Posteriormente, se añadieron 640 partes en masa de acetato de vinilo sometido a purificación por destilación simple y 640 partes en masa de acetato de metilo sometido de manera similar a purificación por destilación simple, seguido de inmersión del reactor en un baño de agua y calentamiento hasta alcanzar una temperatura interna de 35°C y agitación. La toma de muestras se realizó apropiadamente y el progreso de la polimerización se confirmó a partir de la concentración del contenido de sólidos. Cuando la conversión del acetato de vinilo alcanzó 34%, el baño de agua se sustituyó por un baño de agua helada para enfriar rápidamente el reactor hasta alcanzar una temperatura interna de 10°C o menos. Aquí, se añadieron 20.8 partes en masa de una solución en metanol de ácido sórbico (concentración de 10% en masa, 2.08 partes en masa como ácido sórbico) como terminador de la polimerización y se realizaron las mismas operaciones posteriores que las del método descrito en el Ejemplo 1 para obtener un poli(acetato de vinilo). En la reacción de polimerización, el periodo de inducción fue de 3 horas y el periodo de crecimiento fue de 5.5 horas. Los detalles de la etapa de polimerización descrita anteriormente se muestran en la Tabla 1.

Luego, en un reactor igual que el anterior, se añadieron y disolvieron 90 partes en masa de poli(acetato de vinilo) así obtenido y 810 partes en masa de metanol (concentración de 10% en masa). La reacción de saponificación se llevó a cabo con el mismo método que el descrito en el Ejemplo 3, excepto que la cantidad de solución en metanol de hidróxido de sodio (concentración de 14% en masa) para añadir a esta solución se cambió a 4.5 partes en masa (0.63 partes en masa como hidróxido de sodio) para producir un poli(alcohol vinílico) previsto. Los detalles de la etapa de saponificación se muestran en la Tabla 2. Los resultados de la medición y evaluación del poli(alcohol vinílico) así producido se muestran colectivamente en la Tabla 3.

Ejemplo comparativo 1

En un reactor provisto de un agitador, un tubo de refrigerante de reflujo, un tubo de entrada de argón y un puerto de adición de iniciador, se cargaron 640 partes en masa de acetato de vinilo y 270 partes en masa de metanol. El interior del reactor se sometió a purgado con gas inerte durante 30 minutos mientras se burbujeaba nitrógeno. Se calentó un baño de agua para iniciar un aumento de temperatura del reactor, y cuando la temperatura interna alcanzó 60°C, se añadieron 0.17 partes en masa de azobisisobutironitrilo (AIBN) como iniciador para iniciar la polimerización. La toma de muestras se realizó apropiadamente y el progreso de la polimerización se confirmó a partir de la concentración del contenido de sólidos. Cuando la conversión de acetato de vinilo alcanzó 30%, el baño de agua se sustituyó por agua helada para enfriar la temperatura interna a 30°C para terminar la polimerización. El reactor se conectó a una línea de vacío para separar por destilación el acetato de vinilo residual junto con metanol a 30°C a presión reducida. Durante la confirmación visual del interior del reactor, se continuó la destilación mientras se añadía apropiadamente metanol tras un aumento de la viscosidad para obtener una solución de poli(acetato de vinilo) en metanol. En la reacción de polimerización, el periodo de inducción fue de 0.2 horas y el periodo de crecimiento fue de 2.7 horas. Los detalles de

la etapa de polimerización descrita anteriormente se muestran en la Tabla 1.

A la solución en metanol de poli(acetato de vinilo) (150 partes en masa como poli(acetato de vinilo)), se añadió más metanol para tener una concentración de poli(acetato de vinilo) de 20% en masa. En un reactor igual que el anterior, se añadió esta solución y el baño de agua se calentó hasta que la temperatura interna alcanzó 40°C mientras se calentaba y se agitaba. La reacción de saponificación se llevó a cabo con el mismo método que el descrito en el Ejemplo 3, excepto que la cantidad de solución en metanol de hidróxido de sodio (concentración de 14% en masa) para añadir a esta solución se cambió a 10.0 partes en masa (1.4 partes en masa como hidróxido de sodio) para producir un poli(alcohol vinílico) previsto. Los detalles de la etapa de saponificación se muestran en la Tabla 2. Los resultados de la medición y evaluación del poli(alcohol vinílico) así producido se muestran colectivamente en la Tabla 3.

Ejemplo comparativo 2

La reacción de polimerización del acetato de vinilo se llevó a cabo en las mismas condiciones que en el Ejemplo 1, excepto por la adición de 3.83 partes en masa de acetilacetonato de cobalto (II) y 13.75 partes en masa de V-70 como iniciador. Cuando la conversión del acetato de vinilo alcanzó 30%, se añadieron 46.4 partes en masa de TEMPO como terminador de la polimerización. Se elevó la temperatura interna a 40°C y se calentó y agitó durante 1 hora. Aquí, se añadieron 600 partes en masa de una solución acuosa de ácido acético en una concentración de 25% en masa y se agitó durante 5 minutos y luego se dejó reposar durante 30 minutos para separar en dos capas. Después de extraer una capa de agua con una jeringa, el reactor se conectó a una línea de vacío para separar por destilación el acetato de vinilo residual a 30°C a presión reducida. Cuando se separó por destilación el acetato de vinilo, se añadió metanol para disolver el poli(acetato de vinilo) y la solución se añadió gota a gota en agua desionizada para la precipitación del poli(acetato de vinilo). El poli(acetato de vinilo) se recuperó mediante una operación de filtración y se secó en un secador de vacío a 40°C durante 24 horas para obtener el poli(acetato de vinilo). En la reacción de polimerización, el periodo de inducción fue de 20 horas y el periodo de crecimiento fue de 5.5 horas. Los detalles de la etapa de polimerización descrita anteriormente se muestran en la Tabla 1.

Luego, en un reactor igual al anterior, se añadieron y disolvieron 150 partes en masa de poli(acetato de vinilo) así obtenido y 225 partes en masa de metanol (concentración de 40% en masa) y luego se calentó el baño de agua hasta que la temperatura interna alcanzó 40°C mientras se calentaba y agitaba. Aquí, se añadieron 49.8 partes en masa de una solución en metanol de hidróxido de sodio (concentración de 14% en masa) y, aunque se encontró una notable coloración (marrón oscuro) en el momento de la adición, se llevó a cabo la saponificación (7.0 partes en masa como hidróxido de sodio) a 40°C sin operación adicional. Un producto de gel así generado se trituró con una trituradora y se dejó adicionalmente a 40°C para el progreso de la saponificación durante 1 hora. A un producto saponificado así obtenido, se añadieron además 49.8 partes en masa de una solución en metanol de hidróxido de sodio (concentración de 14% en masa) para impulsar la reacción de saponificación durante 1 hora adicional calentando a reflujo a 65°C. Después de eso, se añadieron 200 partes en masa de acetato de metilo para neutralizar el álcali restante. La terminación de la neutralización se confirmó utilizando un indicador de fenolftaleína, seguido de filtración para obtener un sólido. Se añadieron al sólido 500 partes en masa de metanol para calentar a reflujo durante 1 hora. Después de eso, un sólido obtenido por deshidratación centrífuga se secó en un secador de vacío a 40°C durante 24 horas para producir el poli(alcohol vinílico) previsto. Los detalles de la etapa de saponificación se muestran en la Tabla 2. Los resultados de la medición y evaluación del poli(alcohol vinílico) así producido se muestran colectivamente en la Tabla 3.

Ejemplo comparativo 3

La reacción de polimerización del acetato de vinilo se llevó a cabo en las mismas condiciones que en el Ejemplo 1, excepto por la adición de 1.91 partes en masa de acetilacetonato de cobalto (II) y 6.88 partes en masa de V-70 como iniciador. Cuando la conversión del acetato de vinilo alcanzó 30%, se añadieron 11.3 partes en masa de 1-propanotiol como terminador de la polimerización. Se elevó la temperatura interna a 50°C y se calentó y agitó durante 2 horas y se encontró una notable coloración (negro). El reactor se abrió a la atmósfera y el líquido de reacción así obtenido se pasó a través de una columna de alúmina, seguido de extracción con acetato de metilo. El acetato de vinilo y el acetato de metilo que quedaban en un extracto así obtenido se separaron por destilación a 40°C a presión reducida. Cuando se separaron por destilación el acetato de vinilo y el acetato de metilo, se añadió metanol para disolver el poli(acetato de vinilo) y la solución se añadió gota a gota en agua desionizada para la precipitación del poli(acetato de vinilo), seguido de filtración para obtener un sólido. El sólido se secó en un secador de vacío a 40°C durante 24 horas para obtener el poli(acetato de vinilo). En la reacción de polimerización, el periodo de inducción fue de 18 horas y el periodo de crecimiento fue de 5.5 horas. Los detalles de la etapa de polimerización descrita anteriormente se muestran en la Tabla 1.

Luego, en un reactor igual que el anterior, se añadieron y disolvieron 150 partes en masa de poli(acetato de vinilo) así obtenido y 225 partes en masa de metanol (concentración de 40% en masa) y luego se calentó el baño de agua hasta que la temperatura interna alcanzó 40°C mientras se calentaba y agitaba. Aquí, se añadieron 49.8 partes en masa de una solución en metanol de hidróxido de sodio (concentración de 14% en masa), y aunque se encontró una notable coloración (marrón oscuro a negro) en el momento de la adición, se llevó a cabo la saponificación (7.0 partes en masa como hidróxido de sodio) a 40°C sin operación adicional. Un producto de gel así generado se trituró con una trituradora y se dejó adicionalmente a 40°C para el progreso de la saponificación durante 1 hora. Al producto saponificado así obtenido, se añadieron además 49.8 partes en masa de una solución en metanol de hidróxido de sodio (concentración de 14% en masa) para impulsar la reacción de saponificación durante 1 hora adicional calentando a reflujo a 65°C.

Después de eso, se añadieron 200 partes en masa de acetato de metilo para neutralizar el álcali restante. La terminación de la neutralización se confirmó utilizando un indicador de fenolftaleína, seguido de filtración para obtener un sólido. Se añadieron al sólido 500 partes en masa de metanol para calentar a reflujo durante 1 hora. Después de eso, un sólido obtenido por deshidratación centrífuga se secó en un secador de vacío a 40°C durante 24 horas para producir el poli(alcohol vinílico) previsto. Los detalles de la etapa de saponificación se muestran en la Tabla 2. Los resultados de la medición y evaluación del poli(alcohol vinílico) así producido se muestran colectivamente en la Tabla 3.

Ejemplo comparativo 4

La reacción de polimerización del acetato de vinilo se realizó en las mismas condiciones que en el Ejemplo 1, excepto por la adición de 3.83 partes en masa de acetilacetonato de cobalto (II) y 13.80 partes en masa de V-70 como iniciador. Cuando la conversión del acetato de vinilo alcanzó 18%, se añadieron 46.4 partes en masa de TEMPO. Se elevó la temperatura interna a 40°C y se calentó y agitó durante 1 hora y posteriormente se llevaron a cabo las mismas operaciones que las del método descrito en el Ejemplo comparativo 2 para obtener el poli(acetato de vinilo). En la reacción de polimerización, el periodo de inducción fue de 20 horas y el periodo de crecimiento fue de 3.6 horas. Los detalles de la etapa de polimerización descrita anteriormente se muestran en la Tabla 1.

Luego, en un reactor igual que el anterior, se añadieron y disolvieron 80 partes en masa de poli(acetato de vinilo) así obtenido y 98 partes en masa de metanol (concentración de 45% en masa). La reacción de saponificación se llevó a cabo con el mismo método que el descrito en el Ejemplo 3, excepto que la cantidad de solución en metanol de hidróxido de sodio (concentración de 14% en masa) para añadir a esta solución se cambió a 26.6 partes en masa (3.7 partes en masa como hidróxido de sodio) y la temperatura de reacción se cambió a 50°C para producir un poli(alcohol vinílico) previsto. Los detalles de la etapa de saponificación se muestran en la Tabla 2. Los resultados de la medición y evaluación del poli(alcohol vinílico) así producido se muestran colectivamente en la Tabla 3.

Ejemplo Comparativo 5

La reacción de polimerización del acetato de vinilo se llevó a cabo con la misma composición de materia prima y en las mismas condiciones que las del Ejemplo 1 para obtener poli(acetato de vinilo). Los detalles de la etapa de polimerización y la etapa de terminación se muestran en la Tabla 1. Luego, en un reactor igual que el anterior, se añadieron y se disolvieron 100 partes en masa de poli(acetato de vinilo) así obtenido y 400 partes en masa de metanol (concentración de 20% en masa) y luego se calentó el baño de agua hasta que se alcanzó la temperatura interna de 40°C mientras se calentaba y se agitaba. La reacción de saponificación se llevó a cabo con el mismo método que el descrito en el Ejemplo 3, excepto que la cantidad de solución en metanol de hidróxido de sodio (concentración de 14% en masa) para añadir a esta solución se cambió a 2.7 partes en masa (0.38 partes en masa como hidróxido de sodio). Los detalles de la etapa de saponificación se muestran en la Tabla 2. Los resultados de la medición y evaluación del poli(alcohol vinílico) así producido se muestran colectivamente en la Tabla 3.

Tabla 1

	VAc	Disolvente		Iniciador		Agente de control		Temperatura de polimerización	Terminador		Temperatura de terminación
	Cantidad añadida [partes en masa]	Tipo	Cantidad añadida [partes en masa]	Tipo	Cantidad añadida [partes en masa]	Tipo	Cantidad añadida [partes en masa]	[°C]	Tipo	Cantidad añadida [partes en masa]	[°C]
Ejemplo 1	640	-	-	V-70	0.86	$Co(acac)_2$	0.24	30	Ácido sórbico	2.08	50
Ejemplo 2	640	-	-	V-70	0.43	$Co(acac)_2$	0.12	30	Ácido sórbico	1.04	50
Ejemplo 3	640	-	-	V-70	0.63	$Co(acac)_2$	0.17	30	Ácido sórbico	1.52	50
Ejemplo 4	640	-	-	V-70	6.88	$Co(acac)_2$	1.91	30	Acido sórbico	16.7	50
Ejemplo 5*	640	Acetato de metilo	427	V-70	0.29	$Co(acac)_2$	0.08	30	Ácido sórbico	0.69	50
Ejemplo 6*	640	Acetato de metilo	640	V-70	0.86	$Co(acac)_2$	0.24	35	Ácido sórbico	2.08	50
Ejemplo comparativo 1	640	metanol	270	AIBN	0.17	-	-	60	-	-	30
Ejemplo Comparativo 2	640	-	-	V-70	13.75	$Co(acac)_2$	3.83	30	TEMPO	46.4	40
Ejemplo Comparativo 3	640	-	-	V-70	6.88	$Co(acac)_2$	1.91	30	Propanotiol	11.3	50
Ejemplo comparativo 4	640	-	-	V-70	13.80	$Co(acac)_2$	3.83	30	TEMPO	46.4	40
Ejemplo comparativo 5	640	-	-	V-70	0.86	$Co(acac)_2$	0.24	30	Ácido sórbico	2.08	50

*no de acuerdo con la presente invención

Tabla 2

	Etapa de saponificación					
	Cantidad añadida de PVAc	Concentración de PVAc	Cantidad total añadida de álcali	Temperatura de reacción	Tiempo de reacción	Grado de saponificación
	[partes en masa]	[% en masa]	[partes en masa]	[°C]	[h]	[% en moles]
Ejemplo 1	100	20	18.6	40-65	2	99.9
Ejemplo 2	45	20	4.2	40-65	2	99.6
Ejemplo 3	50	20	0.70	40	1	98.4
Ejemplo 4	90	40	8.4	40-65	2	99.9
Ejemplo 5*	85	5	0.55	40	1	88.0
Ejemplo 6*	90	10	0.63	40	1	90.2
Ejemplo comparativo 1	150	20	1.4	40	1	95.0
Ejemplo comparativo 2	150	40	14.0	40-65	2	99.9
Ejemplo comparativo 3	150	40	14.0	40-65	2	99.9
Ejemplo comparativo 4	80	45	3.7	50	1	99.9
Ejemplo comparativo 5	100	20	0.38	40	1	75.0

*no de acuerdo con la presente invención

Tabla 3

	Mn	Mw/Mn	Contenido de dobles enlaces carbono-carbono (X)	X•Mn	Contenido de enlaces 1,2-glicol	Contenido de cobalto	Tono	Velocidad de disolución en agua	Porcentaje de contenido de agua saturada	Módulo de elasticidad	Tensión máxima	Velocidad de transmisión de oxígeno
			[% en moles]		[% en moles]	[ppm]	YI		[% en masa]	[kgf/mm^2]	[kgf/mm^2]	[cc•20µm /(m^2•día•atm)]
Ejemplo 1	57 620	1.49	< 0.001	-	1.16	4.1	12.6	A	13.8	12.9	4.1	39.5
Ejemplo 2	154 760	1.52	0.003	464	1.17	2.2	30.8	B	13.2	17.5	4.5	39.9
Ejemplo 3	110 880	1.51	< 0.001	-	1.16	1.9	10.5	A	14.1	12.1	3.2	46.0
Ejemplo 4	13 780	1.38	0.04	551	1.15	10.1	45.6	A	13.8	10.5	2.1	38.0
Ejemplo 5*	236 030	1.56	< 0.001	-	1.17	0.9	9.8	B	17.8	2.9	4.2	121.1
Ejemplo 6*	128 950	1.65	< 0.001	-	1.31	3.7	8.6	A	15.6	6.1	4.1	96.5
Ejemplo comparativo 1	36 230	2.45	< 0.001	-	1.62	-	4.6	A	17.8	5.6	3.3	135.6
Ejemplo comparativo 2	6 640	1.57	0.27	1793	1.15	19.1	108.5	A	13.9	7.4	1.5	90.4
Ejemplo comparativo 3	13 260	1.65	0.15	1989	1.16	10.6	166.1	D	12.1	9.8	1.7	92.3
Ejemplo comparativo 4	3 720	1.39	0.54	2009	1.15	20.5	179.2	C	-	-	-	-
Ejemplo comparativo 5	56 940	1.42	< 0.001	-	1.17	3.9	16.7	A	19.6	0.9	1.9	412.8

*no de acuerdo con la presente invención

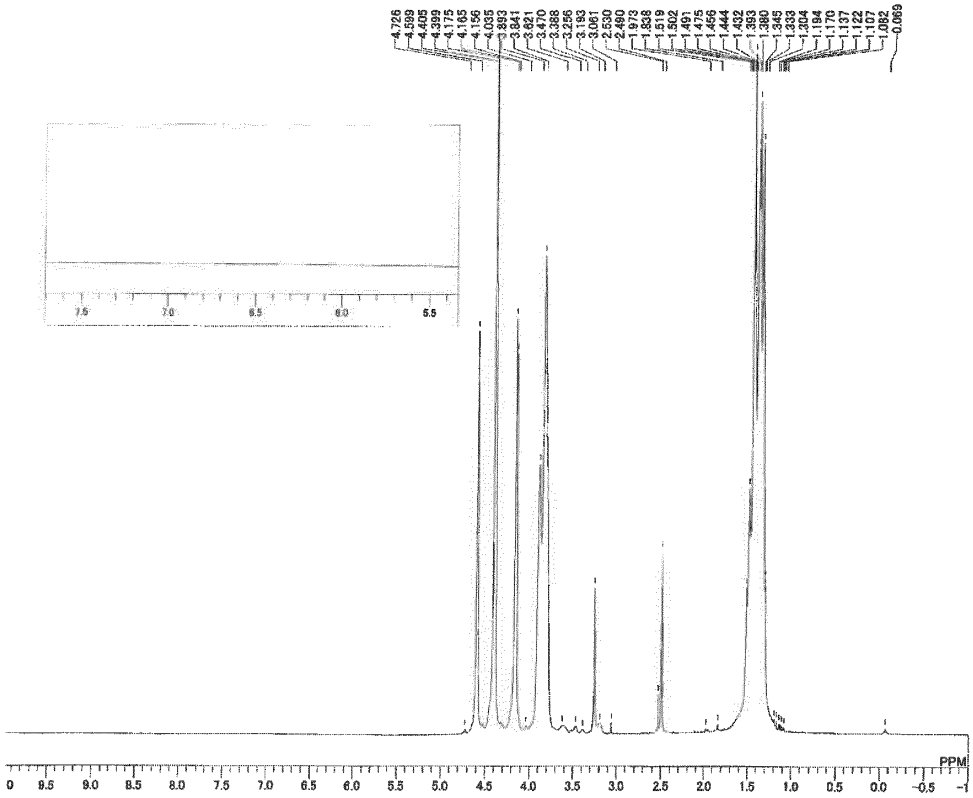
REIVINDICACIONES

1. Un poli(alcohol vinílico) que tiene un peso molecular medio numérico (Mn) de 4 400 a 440 000, una distribución de pesos moleculares (Mw/Mn) de 1.05 a 1.55, un grado de saponificación de 80 a 99.99% en moles y un contenido de dobles enlaces carbono-carbono (X), medido de acuerdo con el método descrito en la descripción, de 0.1% en moles o menos basado en las unidades monoméricas totales, y que satisface la fórmula (1) a continuación, en donde Mn y Mw/Mn se miden de acuerdo con el método descrito en la descripción, en donde un índice de amarilleamiento (YI) medido de acuerdo con la norma ASTM D1925 es 50 o menos.

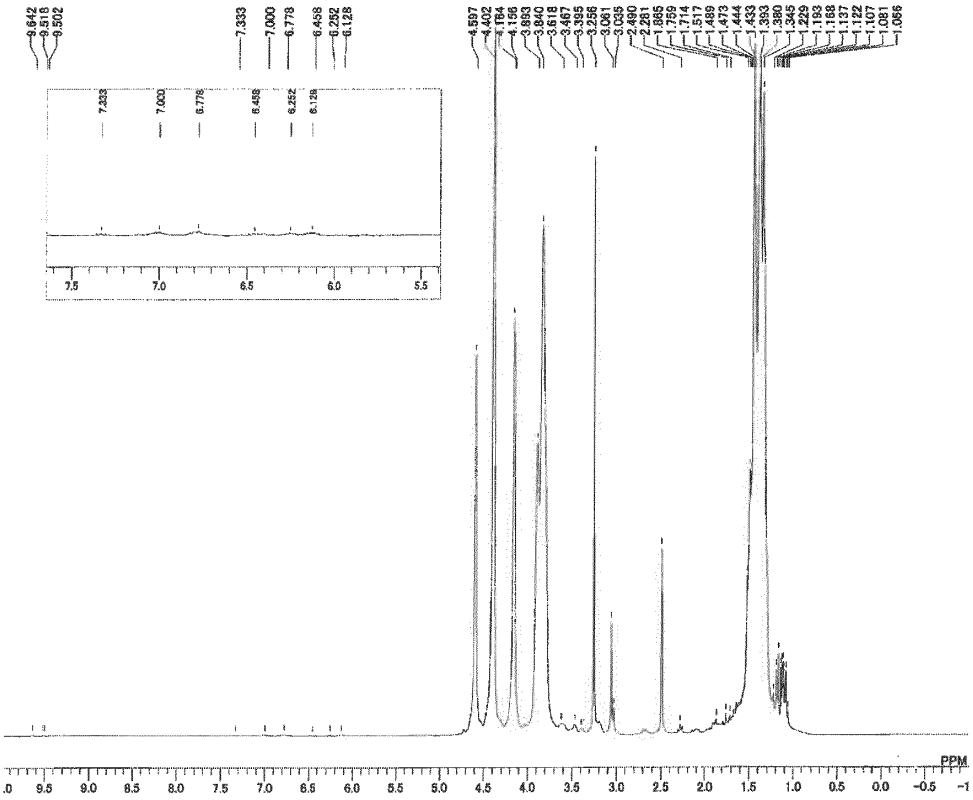
$$X \cdot Mn \leq 1000 \qquad (1)$$

2. El poli(alcohol vinílico) según la reivindicación 1, en donde el contenido de enlaces 1,2-glicol, medido según el método descrito en la descripción, es de 0.7 a 1.5% en moles.

[FIG. 1]


4.726
4.599
4.405
4.399
4.175
4.165
4.156
4.035
3.893
3.841
3.821
3.470
3.388
3.256
3.193
3.061
2.530
2.490
1.973
1.838
1.519
1.502
1.491
1.475
1.456
1.444
1.432
1.393
1.380
1.345
1.333
1.304
1.194
1.170
1.137
1.122
1.107
1.092
0.069
7.5
7.0
6.5
6.0
5.5
PPM
0
9.5
9.0
8.5
8.0
7.5
7.0
6.5
6.0
5.5
5.0
4.5
4.0
3.5
3.0
2.5
2.0
1.5
1.0
0.5
0.0
-0.5

[FIG. 2]


9.642
9.516
9.502
7.333
7.000
6.778
6.458
6.252
6.128
4.597
4.402
4.164
4.156
3.893
3.840
3.618
3.467
3.395
3.256
3.061
3.035
2.490
2.261
1.765
1.714
1.517
1.489
1.473
1.444
1.433
1.393
1.380
1.345
1.229
1.193
1.168
1.137
1.122
1.107
1.081
1.056
PPM