

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 895 686**

51 Int. Cl.:

C08F 2/18 (2006.01)

C08F 2/22 (2006.01)

C08L 27/06 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **28.02.2020 E 20160163 (0)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **04.08.2021 EP 3702375**

54 Título: **Procedimiento para producir polímero de vinilo**

30 Prioridad:

01.03.2019 JP 2019037345

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

22.02.2022

73 Titular/es:

SHIN-ETSU CHEMICAL CO., LTD. (100.0%)

Towada 1, Kamisu-shi

Ibaraki 314-0102, JP

72 Inventor/es:

SAITO, HIROAKI y

KAWAKUBO, TOSHIHIKO

74 Agente/Representante:

ELZABURU, S.L.P

ES 2 895 686 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

Procedimiento para producir polímero de vinilo

Antecedentes de la invención

1. Campo de la invención

5 La presente invención se refiere a un procedimiento de producción de un polímero de vinilo.

2. Descripción de la técnica relacionada

10 Convencionalmente, un peróxido orgánico se ha conocido como un iniciador de polimerización de un monómero de vinilo (por ejemplo, un monómero de cloruro de vinilo) mediante reacción radical. El peróxido orgánico diluido con un disolvente orgánico o emulsionado con agua tiene un fácil manejo y una excelente seguridad y por lo tanto se pone en uso práctico.

15 En general, la polimerización del monómero de cloruro de vinilo o la polimerización del monómero de cloruro de vinilo y un monómero que se puede copolimerizar con el monómero de cloruro de vinilo se lleva a cabo mediante un procedimiento de polimerización en suspensión por lotes. Más específicamente, el procedimiento de polimerización en suspensión por lotes es un procedimiento para cargar un medio acuoso, el monómero y un agente de dispersión (agente de suspensión) en un reactor de polimerización, posteriormente cargar el iniciador de polimerización en la forma descrita anteriormente, y posteriormente elevar la temperatura dentro del reactor de polimerización a una temperatura de reacción de polimerización predeterminada mediante el flujo de agua caliente a través de una camisa para llevar a cabo la reacción de polimerización.

20 En los últimos años, en la producción de un polímero de cloruro de vinilo, se ha formado un reactor de polimerización más grande y se ha acortado el tiempo de reacción con el fin de aumentar la productividad. Como uno de los procedimientos para acortar el tiempo de reacción, se ejemplifica un procedimiento para aumentar una velocidad de polimerización mediante el aumento de la cantidad del iniciador de polimerización que se va a cargar. Sin embargo, a medida que la cantidad del iniciador de polimerización aumenta en el reactor de polimerización que tiene un tamaño más grande, toma tiempo para que el iniciador de polimerización se disperse uniformemente en el reactor de polimerización. En consecuencia, se genera la distribución de concentración no uniforme del iniciador de polimerización. Esto causa el problema de generar parcialmente partículas que tienen menos poros internos llamados partículas vítreas y aumentar el número de ojos de pez.

25 Como otro procedimiento para acortar el tiempo de polimerización, se ejemplifica un procedimiento para cargar previamente el monómero de cloruro de vinilo y posteriormente cargar continuamente agua tibia para acortar el tiempo de aumento de temperatura y aumentar la productividad. Este procedimiento permite que la temperatura interna en el momento de la finalización de la carga de agua tibia se ajuste en cierta medida por la temperatura del agua tibia a cargar. Tal como se describió anteriormente, el tiempo de aumento de temperatura se puede acortar sustancialmente ajustando la temperatura interna en el momento de la finalización de la carga a aproximadamente la temperatura de polimerización predeterminada (en la presente memoria descriptiva, este procedimiento también se denomina procedimiento de polimerización con carga de agua a alta temperatura). Sin embargo, este procedimiento tiene una temperatura más alta dentro del reactor de polimerización en el momento de cargar el iniciador de polimerización que la del procedimiento convencional y, por lo tanto, la reacción de polimerización se promueve rápidamente en las proximidades del lugar donde se carga el iniciador de polimerización. Como resultado, ha surgido el problema de generar más fácilmente la no uniformidad de la distribución de la concentración del iniciador de polimerización y, por lo tanto, aumentar el número de ojos de pez.

30 El polímero de cloruro de vinilo es una resina útil que es barata y tiene excelentes propiedades físicas y se utiliza para una amplia gama de aplicaciones, como un campo de productos blandos y un campo de productos duros. Ejemplos de las aplicaciones incluyen un alambre eléctrico recubierto, una película adhesiva y una lámina en el campo de productos blandos. La superficie de los productos, como la película adhesiva y la lámina, debe ser lisa y, en particular, debe evitarse la generación de ojos de pez. Con respecto a las partículas que forman los ojos de pez, algunas de las causas son las materias extrañas excepto la resina tal como la contaminación y una resina generada por calentamiento parcial a alta intensidad en el procedimiento de secado en el procedimiento de producción del polímero de cloruro de vinilo. Por otro lado, también se ha intentado no disolver dichos ojos de pez, sino hacer que las partículas de polímero de cloruro de vinilo generadas en el reactor de polimerización no puedan formar fácilmente ojos de pez.

35 40 45 50 55 Específicamente, se ha sabido que la producción del polímero de cloruro de vinilo que tiene una excelente propiedad de absorción del plastificante da como resultado una reducción en los ojos de pez. Se han informado muchos procedimientos para producir el polímero de cloruro de vinilo que tiene una excelente propiedad de absorción del plastificante. Por ejemplo, la solicitud de patente japonesa abierta a la inspección pública N° H8-3206 ha descrito el uso simultáneo de (1) alcohol polivinílico parcialmente saponificado que tiene un grado promedio de polimerización de 150 a 600 y un grado de saponificación de 20 % por mol a 55 % por mol y (2) hidroxipropilmetilcelulosa que tiene un contenido de grupo metoxi de 19 % en peso a 30 % en peso, un contenido de grupo hidroxipropoxi de 4 % en peso a 15 % en peso, y una viscosidad de una solución acuosa 2 % en peso de la hidroxipropilmetilcelulosa a 20 °C de 100

cps o más en una relación de peso específico. Específicamente, la solicitud de patente japonesa

abierta a inspección pública N° H8-3206 ha descrito que (1) y (2) se utilizan simultáneamente en una relación en peso de (1)/(2) de 2/1 a 5/1. Tal como se describió anteriormente, se ha desarrollado un procedimiento para producir el polímero de cloruro de vinilo poroso que tiene la excelente propiedad de absorción del plastificante mediante el procedimiento de polimerización en suspensión. Sin embargo, el uso de una gran cantidad de alcohol polivinílico que tiene el pequeño grado de saponificación en la etapa inicial de la polimerización provoca un riesgo en el que la capacidad de proteger la superficie de la gota de aceite del monómero de cloruro de vinilo inmediatamente después del inicio de la polimerización puede deteriorarse rápidamente y, por lo tanto, el polímero obtenido puede formar partículas gruesas. Un aumento en la cantidad del agente de dispersión que se utilizará para evitar la formación de partículas gruesas evita generar el problema de formar las partículas gruesas. Sin embargo, la superficie de la gota de aceite del monómero de cloruro de vinilo está cubierta con la película gruesa del agente de dispersión. Como resultado, el iniciador de polimerización tomado en la gota de aceite del monómero de cloruro de vinilo es difícil de agregar con otra gota de aceite del monómero de cloruro de vinilo y difícil de dispersar y, por lo tanto, se genera la no uniformidad de la distribución de concentración del iniciador de polimerización para aumentar los ojos de pez.

La patente japonesa N° 4688991 ha descrito el uso de 0,04 parte en masa a 0,08 parte en masa de alcohol polivinílico parcialmente saponificado (A) que tiene un grado promedio de polimerización de 2.000 a 3.000 y un grado de saponificación de 75 % por mol a 85 % por mol con respecto a 100 partes en masa del monómero de cloruro de vinilo y 0,01 parte en masa a 0,1 parte en masa de alcohol polivinílico parcialmente saponificado (B) que tiene un grado promedio de polimerización de 100 a 700 y un grado de saponificación de 20 % por mol a 55 % por mol con respecto a 100 partes en masa del monómero de cloruro de vinilo. La patente japonesa N° 4688991 también ha descrito que del 10 % al 80 % de la cantidad total que se utilizará del alcohol polivinílico parcialmente saponificado (A) se carga antes del inicio de la polimerización y el alcohol polivinílico parcialmente saponificado restante (A) se agrega al sistema de polimerización en el momento de alcanzar la relación de conversión de polimerización del 1 % al 10 %. Esto permite obtener el polímero de cloruro de vinilo poroso que tiene la excelente propiedad de absorción del plastificante. Sin embargo, puede surgir un riesgo de desestabilización del sistema de polimerización en función de la cantidad del agente de suspensión que se agregará durante la polimerización o el momento de la adición y, por lo tanto, la formación de partículas gruesas del polímero obtenido.

Se puede decir que las características de estas técnicas convencionales se basan en el diseño del agente de dispersión que se utilizará en la producción del polímero de cloruro de vinilo polimerizado por la polimerización en suspensión. Esto se debe a que el interior de la resina de cloruro de vinilo obtenida es, posiblemente, altamente poroso al determinar el grado de capacidad de activación superficial del agente de dispersión que se va a usar. No es difícil imaginar que la resina altamente porosa tiene una estructura de absorción fácil de un plastificante en el interior más profundo. La resina que tiene tal estructura para absorber fácilmente un plastificante en el interior más profundo puede ser fácil de plastificar por completo. En consecuencia, la resina es fácil de fundir en el momento del amasado y por lo tanto la generación de los ojos de pez se reduce.

Sin embargo, dichas técnicas convencionales no son necesariamente ventajosas desde el punto de vista de llevar a cabo la polimerización de forma estable. Esto se debe a que la acción de evitar la aglomeración de las gotas de aceite monomérico entre sí en la polimerización en suspensión del polímero de cloruro de vinilo es posiblemente insuficiente mediante el uso de un agente de dispersión que tiene una capacidad de activación superficial extremadamente alta o la disminución de la cantidad del agente de dispersión añadido en la etapa inicial de la polimerización. El diseño del agente de dispersión que se utilizará en la polimerización puede dar como resultado un producto especial en el que se cambian las propiedades básicas del polímero de cloruro de vinilo obtenido, tal como un diámetro de partícula promedio, una cantidad de un plastificante que se va a absorber y una densidad aparente. Por lo tanto, las técnicas convencionales no son de ninguna manera deseadas desde el punto de vista del control de la producción.

Tal como se describió anteriormente, los procedimientos de producción descritos en la solicitud de patente japonesa abierta a la inspección pública N° H8-3206 y la patente japonesa N° 4688991 tienen problemas de desestabilización de la polimerización y cambio en las propiedades básicas del polímero de cloruro de vinilo producido. Polímeros de vinilo distintos del polímero de cloruro de vinilo también tienen los mismos problemas.

Resumen de la invención

En vista de lo anterior, un objeto de la presente invención es proporcionar un procedimiento para producir un polímero de vinilo que no implique los problemas de desestabilización de la polimerización o el cambio en las propiedades básicas del polímero de vinilo producido y pueda reducir los ojos de pez en el polímero de vinilo producido.

Un procedimiento para producir un polímero de vinilo según un aspecto de la presente invención incluye una etapa de polimerización de usar una composición que incluye una microcápsula y polimerizar un monómero de vinilo mediante reacción radical para producir un polímero de vinilo, donde la microcápsula tiene una estructura núcleo/cubierta, y la cubierta incluye un polímero soluble en agua y el núcleo incluye un peróxido orgánico.

Es esencial para el presente procedimiento que el polímero soluble en agua sea al menos un polímero soluble en agua que se selecciona del grupo que consiste en alcohol polivinílico, derivados de celulosa, gelatina, derivados de ácido

poli(met)acrílico, polivinilpirrolidona y óxido de polietileno.

En función de aun otro aspecto de la presente invención, en el procedimiento para producir el polímero de vinilo, es preferible que el alcohol polivinílico sea alcohol polivinílico parcialmente saponificado que tenga un grado de

5 saponificación de 80 % por mol o más y 99.5 % por mol o menos y un grado medio de polimerización de 1.500 o más y 3.500 o menos.

En función de aun otro aspecto de la presente invención, en el procedimiento para producir el polímero de vinilo, es preferible que la microcápsula tenga un diámetro medio (D50) de 15 μm o menos.

10 En función de aun otro aspecto de la presente invención, en el procedimiento para producir el polímero de vinilo, es preferible que el peróxido orgánico tenga una temperatura de semivida de 10 horas en benceno a una concentración de 0,1 mol/L de 70 °C o menos.

En función de aun otro aspecto de la presente invención, en el procedimiento para producir el polímero de vinilo, es preferible que la etapa de polimerización sea una etapa de polimerización de cloruro de vinilo como el monómero de vinilo para producir un polímero de cloruro de vinilo como el polímero de vinilo.

15 Lo anterior y otros objetos, características, ventajas e importancia técnica e industrial de esta invención se entenderán mejor leyendo la siguiente descripción detallada de las realizaciones preferidas actualmente de la invención, cuando se consideren en relación con los dibujos adjuntos.

Descripción detallada de las realizaciones preferidas de la invención

A continuación, se describirá en detalle la realización. Cabe señalar que la presente invención no está limitada en absoluto por la siguiente realización.

20 El procedimiento para producir el polímero de vinilo según la realización incluye una etapa de polimerización de usar la composición que incluye la microcápsula y polimerizar el monómero de vinilo mediante la reacción radical para producir el polímero de vinilo, en la que la microcápsula tiene la estructura de núcleo/cubierta, y la cubierta incluye el polímero soluble en agua y el núcleo incluye el peróxido orgánico.

25 En el momento de la producción del polímero de vinilo, el uso de la microcápsula permite que la distribución de concentración del peróxido orgánico que tiene un papel como iniciador de polimerización sea uniforme en el reactor de polimerización. Esto permite reducir los ojos de pez en el polímero de vinilo producido.

30 Tal como se describió anteriormente, el uso del procedimiento para producir el polímero de vinilo según la realización permite que se logre la reducción en los ojos de pez en el polímero de vinilo sin determinar el agente de dispersión. En otras palabras, el uso del procedimiento para producir el polímero de vinilo según la realización permite que la reducción en los ojos de pez en el polímero de vinilo se logre sin preocupaciones sobre la formación de partículas gruesas asociadas con la reducción en la estabilidad de la polimerización y, además, sin preocupaciones sobre el cambio en las propiedades básicas en el polímero de vinilo.

35 Tal como se describió anteriormente, con respecto a las partículas que forman los ojos de pez, algunas de las causas son las materias extrañas excepto la resina tal como la contaminación y una resina generada por calentamiento parcial a alta intensidad en el procedimiento de secado en el procedimiento de producción del polímero de cloruro de vinilo. Sin embargo, la presente realización no pretende resolver dichos ojos de pez, sino que pretende hacer que las partículas de polímero de cloruro de vinilo generadas debido a la no uniformidad de la distribución de la concentración del iniciador de polimerización en el reactor de polimerización no puedan formar fácilmente ojos de pez. El uso de la microcápsula permite lograr este objeto. La realización también tiene una característica de eliminar fácilmente el monómero restante en el polímero de vinilo y proporcionar un efecto de prevención de incrustaciones.

45 En lo sucesivo, el procedimiento para producir el polímero de vinilo según la realización se describirá más específicamente. Ejemplos del monómero de vinilo utilizado en el procedimiento de producción incluyen monómeros tales como cloruro de vinilo, estireno, ésteres de ácido (met)acrílico, ácido (met)acrílico y acetato de vinilo. El cloruro de vinilo se utiliza adecuadamente. Como monómero de vinilo, se puede usar un monómero de vinilo que se puede copolimerizar con cloruro de vinilo junto con cloruro de vinilo. Ejemplos del monómero de vinilo que se pueden copolimerizar con cloruro de vinilo incluyen haluros de vinilo o haluros de vinilideno tales como bromuro de vinilo y cloruro de vinilideno; α -olefinas tales como etileno, propileno, 1-buteno, 1-penteno, 1-hexeno, 1-hepteno, 1-octeno, 1-noneno, 1- deceno, 1-undeceno, 1-dodeceno, 1-trideceno y 1- tetradeceno, ácido acrílico; ésteres de ácido acrílico tales como acrilato de metilo, acrilato de etilo y acrilato de butilo, ésteres de vinilo tales como acetato de vinilo y propionato de vinilo; éteres de vinilo tales como lauril vinil éter e isobutil vinil éter, y vinilo aromático tales como estireno. 50 Los monómeros de vinilo que se pueden copolimerizar con cloruro de vinilo se pueden usar solos o se pueden usar en combinación de dos o más de ellos.

Tal como se describió anteriormente, el polímero de vinilo que se va a producir es preferiblemente un homopolímero de cloruro de vinilo que utiliza cloruro de vinilo solo como el monómero de vinilo o un copolímero que utiliza cloruro de

vinilo y el monómero de vinilo que se puede copolimerizar con cloruro de vinilo como los monómeros de vinilo.

En el caso del copolímero, generalmente se utiliza cloruro de vinilo en una cantidad del 50 % en masa o más en los monómeros de vinilo. En otras palabras, en el procedimiento para producir el polímero de vinilo según la realización, la etapa de polimerización es preferiblemente una etapa de polimerización de cloruro de vinilo como el monómero de vinilo para producir el polímero de cloruro de vinilo (más específicamente, el homopolímero de cloruro de vinilo) como el polímero de vinilo. Alternativamente, la etapa de polimerización también es preferiblemente una etapa de polimerización de cloruro de vinilo y el monómero de vinilo que se puede copolimerizar con cloruro de vinilo para proporcionar el polímero de cloruro de vinilo como el polímero de vinilo.

La etapa de polimerización se lleva a cabo, por ejemplo, mediante la polimerización en suspensión. Las condiciones de polimerización no están particularmente limitadas. Por ejemplo, el monómero de vinilo, la composición que incluye la microcápsula, el agente de suspensión y el medio acuoso se cargan en el recipiente de polimerización y luego se eleva una temperatura del contenido en el recipiente de polimerización mientras el contenido se agita para llevar a cabo la reacción de polimerización. Específicamente, la reacción de polimerización se lleva a cabo de 20 °C a 80 °C durante 1 hora a 20 horas.

Composición que incluye microcápsula

En la presente, se describirá la composición que incluye la microcápsula utilizada para el procedimiento para producir el polímero de vinilo según la realización. Tal como se describió anteriormente, la microcápsula incluida en la composición tiene la estructura de núcleo/cubierta, en la que la cubierta incluye un polímero soluble en agua específicamente seleccionado y el núcleo incluye el peróxido orgánico. En la microcápsula, el peróxido orgánico está encapsulado. En otras palabras, la microcápsula es una sustancia tipo partícula recubierta que tiene una sustancia tipo partícula que incluye el peróxido orgánico y la capa recubierta que incluye el polímero soluble en agua unido a la superficie de la sustancia tipo partícula. La formación de la estructura de núcleo/cubierta se puede confirmar mediante la solubilidad de la microcápsula en dicloruro de etileno (EDC) descrito en los Ejemplos a continuación. La microcápsula se dispersa, por ejemplo, en un medio acuoso y forma una composición junto con el medio acuoso.

El polímero soluble en agua incluido en la cubierta es al menos un polímero soluble en agua que se selecciona del grupo que consiste en alcohol polivinílico, derivados de celulosa, gelatina, derivados de ácido poli(met)acrílico, polivinilpirrolidona y óxido de polietileno. Los polímeros solubles en agua se pueden usar solos o se pueden usar en combinación de dos o más de ellos.

El alcohol polivinílico se produce generalmente saponificando un polímero de éster de vinilo usando un procedimiento conocido.

Un monómero de éster de vinilo no está particularmente limitado y los ejemplos del monómero de éster de vinilo pueden incluir ésteres de vinilo de ácidos grasos tales como acetato de vinilo, formiato de vinilo, propionato de vinilo, caprilato de vinilo y versatato de vinilo. Estos monómeros pueden usarse solos o en combinación con dos o más de ellos.

En el momento de polimerizar el monómero de éster de vinilo, el monómero de éster de vinilo se puede copolimerizar con otros monómeros. Los otros monómeros que se pueden usar no son particularmente limitados. Ejemplos de los otros monómeros incluyen α -olefinas, ácido acrílico y sus sales, ésteres de ácido acrílico, ácido metacrílico y sus sales, ésteres de ácido metacrílico, acrilamida, derivados de acrilamida, metacrilamida, derivados de metacrilamida, éteres de vinilo, nitrilos, haluros de vinilo, haluros de vinilideno, compuestos de alilo, ácido dicarboxílico insaturado y sus sales o sus ésteres, ácidos olefínicos y sus sales, compuestos de vinilo y ésteres de alquilo de ácidos grasos. Estos otros monómeros pueden usarse solos o en combinación con dos o más de ellos.

En el momento de la polimerización del polímero de éster de vinilo, puede coexistir un agente de transferencia de cadena con el fin de, por ejemplo, ajustar el grado de polimerización del polímero de éster de vinilo que se va a obtener. El agente de transferencia de cadena no está particularmente limitado. Ejemplos del agente de transferencia de cadena incluyen aldehídos tales como acetaldehído, propionaldehído, butiraldehído y benzaldehído; cetonas tales como acetona, metil etil cetona, hexanona y ciclohexanona; mercaptanos tales como 2-hidroxi-etanol y dodecil mercaptano; y haluros orgánicos tales como tetracloruro de carbono, tetrabromuro de carbono, diclorometano, dibromometano, tricloroetileno y percloroetileno. Estos agentes de transferencia de cadena pueden usarse solos o en combinación con dos o más de ellos.

El alcohol polivinílico puede ser alcohol polivinílico proporcionado mediante modificación después de la producción de alcohol polivinílico mediante los procedimientos de esterificación acetoacética, acetalización, uretanoización, eterificación, injerto, esterificación con fosfato y oxalquilenación de alcohol polivinílico, es decir, alcohol polivinílico modificado.

Ejemplos de los derivados de celulosa incluyen metilcelulosa, etilcelulosa, hidroxietilcelulosa, hidroxipropilcelulosa, hidroximetilpropilcelulosa y carboximetilcelulosa.

5 Ejemplos de los derivados de ácido poli(met)acrílico incluyen sales de ácido poliacrílico, poliacrilamida y ésteres de ácido poliacrílico. Ejemplos de las sales de ácido poliacrílico incluyen sales formadas de un ácido poliacrílico y un catión monovalente. Ejemplos del catión monovalente incluyen Li^+ , Na^+ , K^+ y NH_4^+ . Ejemplos de ésteres de ácido poliacrílico incluyen ésteres alquilo de ácido poliacrílico. El grupo alquilo en los ésteres de alquilo de ácido poliacrílico es preferiblemente un grupo alquilo que tiene un número de átomos de carbono de 1 a 5 y más preferiblemente un grupo alquilo que tiene un número de átomos de carbono de 1 a 3.

De estos polímeros, el alcohol polivinílico parcialmente saponificado se utiliza adecuadamente como el polímero soluble en agua porque los ojos de pez en el polímero de vinilo producido pueden reducirse más.

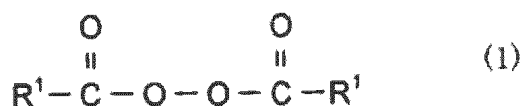
10 El alcohol polivinílico parcialmente saponificado tiene preferiblemente un grado de saponificación del 80 % por mol o más y 99,5 % por mol o menos. El grado de saponificación se puede determinar según el procedimiento de medición del grado de saponificación del alcohol polivinílico prescrito en JIS K 6726. Un grado de saponificación de menos del 80 % por mol puede causar la disolución de la cubierta con el medio acuoso antes de que el iniciador de polimerización se disperse uniformemente en el reactor de polimerización. Esto puede causar una distribución de concentración no uniforme del iniciador de polimerización y, por lo tanto, los ojos de pez pueden aumentar en el polímero de vinilo producido. Por otro lado, un grado de saponificación de más del 99,5 % por mol puede ser desfavorable desde el punto de vista económico debido a que requiere mucha energía para calentarse y disolverse.

15 El alcohol polivinílico parcialmente saponificado tiene preferiblemente un grado promedio de polimerización de 1.500 o más y 3.500 o menos. El grado promedio de polimerización se puede determinar según el grado promedio de procedimiento de medición de polimerización de alcohol polivinílico prescrito en JIS K 6726. Un grado de polimerización inferior a 1.500 puede provocar la disolución de la cubierta con el medio acuoso antes de que el iniciador de polimerización se disperse uniformemente en el reactor de polimerización. Esto puede causar una distribución de concentración no uniforme del iniciador de polimerización y, por lo tanto, los ojos de pez pueden aumentar en el polímero de vinilo producido. En particular, en el caso del procedimiento de polimerización de carga de agua a alta temperatura, esta tendencia se vuelve notable y puede ocurrir un aumento significativo en los ojos de pez. Por otro lado, un grado de polimerización de más de 3.500 puede resultar en que se requiera un tiempo excesivo para disolver la cubierta y, por lo tanto, también se requiera un tiempo excesivo para que el iniciador de polimerización penetre en la gota de aceite del monómero de vinilo. Por lo tanto, aunque los ojos de pez se pueden reducir, el tiempo de polimerización se vuelve más largo y, por lo tanto, la productividad puede deteriorarse, lo que es desfavorable.

20 El peróxido orgánico incluido en el núcleo tiene preferiblemente una temperatura de semivida de 10 horas en benceno a una concentración de 0,1 mol/L de 70 °C o menos y más preferiblemente 30 °C o más y 70 °C o menos. Una temperatura de vida media de 10 horas de más de 70 °C requiere una cantidad excesivamente grande del peróxido orgánico y, por lo tanto, puede provocar el deterioro de la colorabilidad inicial, la resistencia a la extracción y similares del polímero de vinilo producido. Por otro lado, una temperatura de semivida de 10 horas de menos de 30 °C puede hacer que la actividad del peróxido orgánico que sirve como iniciador de polimerización sea difícil de retener. En la presente memoria descriptiva, la temperatura de vida media de 10 horas también se denomina T10-HDT.

25 Ejemplos específicos del peróxido orgánico incluyen un compuesto de peróxido de diacil, un compuesto de peroxidicarbonato y un compuesto de peroxiester, que tienen la temperatura de semivida de 10 horas dentro del intervalo anterior. Los peróxidos orgánicos se pueden usar solos o se pueden usar en combinación con dos o más de ellos.

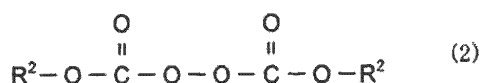
30 Ejemplos del compuesto de peróxido de diacil incluyen un compuesto representado por la siguiente fórmula general (1).



35 En la fórmula (1), dos R^1 pueden ser iguales o diferentes entre sí y son grupos alquilo sustituidos o no sustituidos que tienen un número de átomos de carbono de 1 a 12. Los grupos alquilo pueden ser lineales, ramificados o cíclicos. Ejemplos de los grupos alquilo incluyen grupos n-alquilo tales como un grupo metilo, un grupo etilo, un grupo n-propilo, un grupo n-butilo, un grupo n-pentilo, un grupo n-hexilo, un grupo n-heptilo, un grupo n-octilo, un grupo n-nonilo, un grupo n-decilo, un grupo n-undecilo y un grupo n-dodecilo; grupos sec-alquilo; grupos terc-alquilo tales como un grupo terc-butilo, un grupo terc-pentilo, un grupo terc-hexilo, un grupo terc-nonilo y un grupo terc-decilo; grupos isoalquilo tales como un grupo isopropilo, un grupo isobutilo, un grupo isopentilo, un grupo isoheptilo y un grupo isoctilo; grupos cicloalquilo tales como un grupo 1-ciclohexil-1-metilo; y un grupo 2,4,4-trimetilpentilo.

40 Como el compuesto de peróxido de diacil, más específicamente peróxido de dilauroilo (T10-HDT = 62 °C), peróxido de di (3,5,5-trimetilhexanoil) (T10-HDT = 59 °C), peróxido de diisobutilo (T10-HDT = 33 °C), peróxido de ácido disuccínico (T10-HDT = 65 °C) y similares se utilizan adecuadamente.

Ejemplos del compuesto de peroxidicarbonato incluyen un compuesto representado por la siguiente fórmula general (2).



5 En la fórmula (2), dos R² pueden ser iguales o diferentes entre sí y son grupos alquilo sustituidos o no sustituidos que tienen un número de átomos de carbono de 1 a 10. Los grupos alquilo pueden ser lineales, ramificados o cíclicos. Ejemplos de los grupos alquilo incluyen grupos n-alquilo tales como un grupo metilo, un grupo etilo, un grupo n-propilo, un grupo n-butilo, un grupo n-pentilo, un grupo n-hexilo, un grupo n-heptilo, un grupo n-octilo, un grupo n-nonilo y un grupo n-decilo; grupos secalquilo; grupos terc-alquilo tales como un grupo terc-butilo, un grupo terc-pentilo, un grupo terc-hexilo, un grupo terc-nonilo y un grupo terc-decilo; grupos isoalquilo tales como un grupo isopropilo, un grupo isobutilo, un grupo isopentilo, un grupo isoheptilo y un grupo isoctilo; grupos cicloalquilo tales como un grupo 1-ciclohexil-1-metiletilo; y un grupo 2,4,4-trimetilpentilo.

10 Como compuesto de peroxidicarbonato, más específicamente se utilizan di-(2-etilhexil)peroxidicarbonato (T10-HDT = 44 °C), peroxidicarbonato de di-n-propilo (T10-HDT = 40 °C), peroxidicarbonato de diisopropilo (T10-HDT = 41 °C), peroxidicarbonato de di-(4-t-butilciclohexilo) (T10-HDT = 41 °C), peroxidicarbonato de di-sec-butilo (T10-HDT = 41 °C) y similares.

15 Ejemplos del compuesto de peroxiester incluyen un compuesto representado por la siguiente fórmula general (3),



20 En la fórmula (3), dos R³ pueden ser iguales o diferentes entre sí y son grupos alquilo sustituidos o no sustituidos que tienen un número de átomos de carbono de 1 a 10 o grupos aralquilo que tienen un número de átomos de carbono de 7 a 10. Los grupos alquilo pueden ser lineales, ramificados o cíclicos. Ejemplos de los grupos alquilo incluyen grupos n-alquilo tales como un grupo metilo, un grupo etilo, un grupo n-propilo, un grupo n-butilo, un grupo n-pentilo, un grupo n-hexilo, un grupo n-heptilo, un grupo n-octilo, un grupo n-nonilo y un grupo n-decilo; grupos secalquilo; grupos terc-alquilo tales como un grupo terc-butilo, un grupo terc-pentilo, un grupo terc-hexilo, un grupo terc-nonilo y un grupo terc-decilo; grupos isoalquilo tales como un grupo isopropilo, un grupo isobutilo, un grupo isopentilo, un grupo isoheptilo y un grupo isoctilo; grupos cicloalquilo tales como un grupo 1-ciclohexil-1-metiletilo; un grupo 2,4,4-trimetilpentilo; y los ejemplos de los grupos aralquilo incluyen grupos tales como un grupo 2-propanil-2-il.

25 Como el compuesto de peroxiester, más específicamente peroxineodecanoato de t-butilo (T10-HDT = 46 °C), peroxineodecanoato de t-hexilo (T10-HDT = 45 °C), peroxipivalato de t-butilo (T10-HDT = 54,6 °C), peroxipivalato de t-hexilo (T10-HDT = 53 °C), peroxineodecanoato de α-cumilo (T10-HDT = 37 °C), peroxineoheptanoato de t-butilo (T10-HDT = 51 °C), peroxineodecanoato de t-amilo (T10-HDT = 43 °C), peroxineodecanoato de 1,1,3,3-tetrametilbutilo (T10-HDT = 41 °C), peroxipivalato de 1,1,3,3-tetrametilbutilo (T10-HDT = 48 °C), y similares se utilizan adecuadamente.

La temperatura de vida media de 10 horas (T10-HDT) se puede determinar de la siguiente manera. Se prepara una solución de benceno en la que la concentración de peróxido orgánico es de 0,1 mol/L.

35 La solución se sella en un tubo de vidrio purgado con nitrógeno y el tubo se sumergió en un baño de temperatura constante ajustado a la temperatura predeterminada para descomponer térmicamente el peróxido orgánico. Se mide el cambio en la concentración del peróxido orgánico en relación con el tiempo. En las condiciones de reacción, la reacción de descomposición del peróxido orgánico se puede tratar aproximadamente como una reacción de primer orden y, por lo tanto, las siguientes fórmulas (4) y (5) son verdaderas.

$$40 \quad dx/dt = k(a - x) \quad (4)$$

$$\ln [a/(a - x)] = kt \quad (5)$$

45 En las dos fórmulas (4) y (5), x representa la concentración del peróxido orgánico descompuesto, a representa la concentración inicial del peróxido orgánico, k representa una constante de velocidad de descomposición y t representa el tiempo. La semivida se refiere a un tiempo requerido para disminuir la concentración de peróxido orgánico a la mitad de la concentración inicial por descomposición. Por lo tanto, la semivida está representada por t_{1/2} y a/2 se sustituye por x en la fórmula (5) para obtener la siguiente fórmula de relación.

$$kt_{1/2} = \ln 2 \quad (6)$$

A partir del cambio de concentración del peróxido orgánico medido anteriormente, se grafica la relación entre el tiempo t y $\ln[a - (a-x)]$. Se determina que el gradiente de la línea recta obtenida es k y, por lo tanto, la semivida $t_{1/2}$ se determina a la temperatura de la fórmula (6). Por lo tanto, la temperatura de semivida de 10 horas se puede determinar como una temperatura a la que el $t_{1/2}$ de un determinado peróxido orgánico es de 10 horas.

- 5 El diámetro de partícula de la microcápsula no está particularmente restringido. El diámetro medio (D50) de la microcápsula es preferiblemente 15 μm o menos y más preferiblemente 0,5 μm o más y 15 μm o menos. El diámetro medio (D50) dentro del intervalo anterior permite que la estabilidad de almacenamiento de la microcápsula en la que se encapsula el peróxido orgánico en el medio acuoso esté más asegurada.

- 10 Tal como se describió anteriormente, la microcápsula descrita anteriormente se dispersa, por ejemplo, en el medio acuoso para formar la composición junto con el medio acuoso. El contenido del peróxido orgánico en la composición (líquido acuoso) es generalmente del 10 % en masa o más y del 70 % en masa o menos y preferiblemente del 15 % en masa o más y del 65 % en masa o menos, y más preferiblemente del 30 % en masa o más y del 60 % en masa o menos. Un contenido de peróxido orgánico inferior al 10 % en masa puede dar lugar a un alto coste de transporte y, por lo tanto, puede ser desfavorable desde el punto de vista económico.

- 15 Ejemplos del medio acuoso incluyen agua tal como agua limpia, agua con intercambio de iones, agua destilada y agua ultrapura y medios mezclados de agua con un solvente orgánico soluble en agua. Ejemplos del disolvente orgánico soluble en agua incluyen alcoholes tales como metanol, etanol, n-propanol, isopropanol (2-propanol), etilenglicol y dietilenglicol. En el caso donde el medio acuoso es el medio mixto, el contenido del solvente orgánico soluble en agua en el medio acuoso es preferiblemente mayor que 0 % en masa y 50 % en masa o menor.

- 20 La microcápsula descrita anteriormente se prepara preferiblemente mediante un procedimiento de emulsión. Específicamente, la microcápsula se puede preparar mezclando de forma giratoria el polímero soluble en agua (por ejemplo, el alcohol polivinílico parcialmente saponificado), el peróxido orgánico y el medio acuoso. En este caso, la mezcla de rotación se lleva a cabo preferiblemente a alta velocidad y puede llevarse a cabo mientras la cantidad de rotación se ajusta adecuadamente. El número de rotación es preferiblemente 1.000 rpm o más y 3.000 rpm o menos.
- 25 La mezcla se puede emulsionar adecuadamente en $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ o más y $50\text{ }^{\circ}\text{C}$ o menos y preferiblemente $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ o más y $30\text{ }^{\circ}\text{C}$ o menos durante 30 segundos o más y 120 minutos o menos. En consecuencia, se obtiene la composición (el líquido acuoso) en la que se dispersa la microcápsula en el medio acuoso.

- Un aparato ser usado puede ser un aparato bien conocido. Ejemplos del aparato utilizable incluyen un agitador de tipo de rotación mecánica, un agitador de tipo de cizallamiento de rotación de alta velocidad, un molino coloidal, un molino de perlas, un homogeneizador, un homogeneizador presurizado, un homogeneizador ultrasónico, un homomezclador y un microfluidizador.
- 30

En la mezcla, el medio acuoso se utiliza de manera deseable en una cantidad de 30 partes en masa o más y 180 partes en masa o menos y más preferiblemente en una cantidad de 20 partes en masa o más y 150 partes en masa o menos en relación con las 100 partes en masa del peróxido orgánico.

- 35 En la mezcla, el polímero soluble en agua (por ejemplo, el alcohol polivinílico parcialmente saponificado) se utiliza preferiblemente en una cantidad de 0,001 parte en masa o más y 30 partes en masa o menos y más preferiblemente se utiliza en una cantidad de 0,01 parte en masa o más y 25 partes en masa o menos en relación con 100 partes en masa del peróxido orgánico.

- 40 En la mezcla, el peróxido orgánico se puede usar emulsionando previamente con un solvente de isoparafina para diluir o disolver el peróxido orgánico. En la mezcla, se puede añadir un tensioactivo adicional, si es necesario.

La microcápsula descrita anteriormente se puede preparar mediante procedimientos de formación de microcápsulas conocidos que no sean el procedimiento de emulsión. Ejemplos de los procedimientos de formación de microcápsulas conocidos que no sean el procedimiento de emulsión incluyen un procedimiento de coacervación, un procedimiento de secado por pulverización, un procedimiento de secado en líquido y un procedimiento in situ.

- 45 En la etapa de polimerización, la composición que incluye la microcápsula que encapsula el peróxido orgánico se utiliza preferiblemente en una cantidad de la microcápsula incluida en la composición de 0,01 parte en masa a 0,5 parte en masa o menos con respecto a 100 partes en masa del monómero de vinilo.

- A medida que el agente de suspensión se carga en el recipiente de polimerización, específicamente, se utiliza el polímero soluble en agua. Ejemplos del polímero soluble en agua incluyen éteres de celulosa solubles en agua tales como metilcelulosa, hidroxietilcelulosa, hidroxipropilcelulosa e hidroxipropilmetilcelulosa; alcoholes polivinílicos parcialmente saponificados solubles en agua o solubles en aceite; polímeros de ácido (met)acrílico; y gelatina. Los agentes de suspensión se pueden usar solos o se pueden usar en combinación con dos o más de ellos. El agente de suspensión se utiliza generalmente en una cantidad de 0,02 parte en masa o más y 5,0 partes en masa o menos y preferiblemente en una cantidad de 0,04 parte en masa o más y 1,5 partes en masa o menos en relación con 100 partes en masa del monómero de vinilo.
- 50
- 55

5 Ejemplos del medio acuoso cargado en el recipiente de polimerización incluyen agua tal como agua limpia, agua con intercambio de iones, agua destilada y agua ultrapura y medios mezclados de agua con un solvente orgánico soluble en agua. Ejemplos del disolvente orgánico soluble en agua incluyen alcoholes tales como metanol, etanol, n-propanol, isopropanol (2-propanol), etilenglicol y dietilenglicol. En el caso donde el medio acuoso es el medio mixto, el contenido del solvente orgánico soluble en agua en el medio acuoso es preferiblemente mayor que 0 % en masa y 50 % en masa o menor. El medio acuoso se utiliza generalmente en una cantidad de 90 partes en masa o más y 250 partes en masa o menos y preferiblemente en una cantidad de 100 partes en masa o más y 200 partes en masa o menos en relación con 100 partes en masa del monómero de vinilo.

10 En el momento de la polimerización, se pueden añadir otros aditivos al recipiente de polimerización, si es necesario. Ejemplos de los aditivos incluyen iniciadores de polimerización solubles en aceite excepto los peróxidos orgánicos; agentes de ajuste para el grado de polimerización tal como acetaldehído, butiraldehído, tricloroetileno, perclorometileno y mercaptanos; e inhibidores de polimerización tales como compuestos de fenol, compuestos de azufre y compuestos de N-óxido. Además, por ejemplo, se pueden usar ajustadores de pH, agentes de prevención de incrustaciones o agente de reticulación como los aditivos. Los aditivos se pueden usar solos o se pueden usar en combinación con dos o más de ellos.

15 La composición que incluye la microcápsula se puede agregar colectivamente o se puede agregar de forma intermitente o continua al recipiente de polimerización dependiendo del propósito de uso. Cada uno del monómero de vinilo, el agente de suspensión y el medio acuoso puede cargarse en el camino durante la polimerización.

20 En el procedimiento para producir el polímero de vinilo descrito anteriormente, la etapa de polimerización puede llevarse a cabo mediante el uso de cloruro de vinilo en una cantidad de menos del 50 % en masa como el monómero de vinilo. La etapa de polimerización puede llevarse a cabo no utilizando cloruro de vinilo, sino utilizando el monómero de vinilo solo que puede copolimerizarse con cloruro de vinilo.

25 En el procedimiento para producir el polímero de vinilo, la etapa de polimerización puede llevarse a cabo por un tipo de polimerización, excepto la polimerización en suspensión. Específicamente, el tipo de polimerización no está particularmente limitado siempre que se pueda llevar a cabo la reacción de polimerización radical del monómero de vinilo. Ejemplos del tipo de polimerización pueden incluir polimerización en emulsión, polimerización a granel y polimerización en suspensión fina.

30 La presente invención no está limitada por la realización. Los productos constituidos por la combinación adecuada de los constituyentes descritos anteriormente se incluyen en la presente invención. Los expertos en la técnica pueden evolucionar fácilmente otros efectos y ejemplos de modificación. Por lo tanto, el aspecto de la presente invención más amplio no está limitado por la realización y son posibles varias modificaciones.

EJEMPLOS

35 En lo sucesivo, la realización se describirá en detalle con base en Ejemplos llevados a cabo con el fin de aclarar el efecto de la realización. La realización no está limitada en absoluto por los ejemplos y ejemplos comparativos descritos a continuación.

Ejemplo 1

(1) Producción de líquido acuoso, incluyendo microcápsula

40 En un matraz de cuatro cuellos de 500 ml equipado con un dispositivo de agitación común y un termómetro, se cargaron 15 partes en masa de agua, 10 partes en masa de la solución acuosa de alcohol polivinílico parcialmente saponificado (concentración 10 % en masa) con un grado de saponificación de 88 % en moles y un grado promedio de polimerización de 1.800, 17 partes en masa de etanol y 3 partes en masa de un tensioactivo (monooleato de sorbitán) y se disolvieron, y luego la temperatura dentro del matraz se ajustó a 5 °C a 10 °C. A esta solución, se agregaron por goteo 55 partes en masa de peroxidicarbonato de di-(2- etilhexilo) a medida que el peróxido orgánico y la mezcla resultante se agitaron vigorosamente. La mezcla se agitó adicionalmente durante 30 minutos para proporcionar un líquido acuoso (un líquido de composición de microcápsula) que incluye la microcápsula en la que se encapsuló di-(2- etilhexil)peroxidicarbonato. En la Tabla 1, se enumera el diámetro medio (D50) de la microcápsula obtenida medida con un aparato de medición de distribución de tamaño de partícula tipo difracción láser.

(2) Evaluación de la solubilidad en dicloruro de etileno (EDC)

La solubilidad de la microcápsula en dicloruro de etileno (EDC) se evaluó mediante el siguiente procedimiento.

50 En un vaso de precipitados de 500 ml, se cargaron 150 partes en masa de agua, 50 partes en masa del líquido acuoso que incluye la microcápsula y 100 partes en masa de EDC y la mezcla resultante se agitó usando un dispositivo de agitación común a una temperatura interna de 40 °C durante 5 minutos. Posteriormente, la mezcla agitada se dejó reposar. Se observó un estado cuando se separaron la fase EDC y la fase acuosa y se evaluó según los siguientes criterios.

Los resultados se muestran en la Tabla 1.

o: Un estado en el que casi ninguna microcápsula se disuelve en la fase EDC

Δ: Un estado en el que menos de la mitad de la cantidad total de la microcápsula se disuelve en la fase EDC

x: Un estado en el que la mitad o más de la cantidad total de la microcápsula se disuelve en la fase EDC

- 5 Para reducir los ojos de pez en el polímero de vinilo producido, se requiere la formación de la microcápsula que tiene la estructura de núcleo/cubierta. En otras palabras, se requiere que la microcápsula no se disuelva inmediatamente en el polímero de vinilo, sino que se disperse en el medio acuoso durante un período determinado después de que la microcápsula se cargue en el reactor de polimerización. Por lo tanto, utilizando el procedimiento de polimerización en suspensión de cloruro de vinilo como modelo y EDC como una pseudo sustancia de cloruro de vinilo, se evaluó la solubilidad de la microcápsula en EDC. Un excelente resultado de evaluación permite confirmar la formación de la microcápsula que tiene la estructura de núcleo/cubierta.
- 10

(3) Producción de polímero de cloruro de vinilo

- 15 En un reactor de polimerización de acero inoxidable que tiene un contenido interior de 2 m³, se cargaron 876 kg de agua desionizada, 182,5 g de hidroxipropilmetilcelulosa, 182,5 g de alcohol polivinílico parcialmente saponificado que tiene un grado de saponificación de 80,5 % por mol y un grado promedio de polimerización de 2.500, y 65 g de alcohol polivinílico parcialmente saponificado que tiene un grado de saponificación de 48 % por mol y un grado promedio de polimerización de 230. El interior del reactor de polimerización se desgasificó a una presión interna de 8 kPa (presión absoluta) y posteriormente se cargaron 730 kg del monómero de cloruro de vinilo. Con agitación, el líquido acuoso que incluye la microcápsula obtenida en (1) encapsulando el iniciador de polimerización se cargó en una masa de 400 g en términos del peróxido orgánico puro y el aumento de temperatura se inició simultáneamente mediante el flujo de agua tibia a través de la camisa. En la etapa en la que la temperatura en el reactor de polimerización alcanzó 57,0 °C, esta temperatura se mantuvo y se continuó la polimerización.
- 20

- 25 En el momento en que una relación de conversión de polimerización alcanzó 88 %, se agregaron 186 g de 35 % en masa de líquido de dispersión acuosa de trietilenglicol-bis [3-(3-t-butil-5-metil-4-hidroxifenil)propionato] en el reactor de polimerización y posteriormente se recuperó el monómero sin reaccionar. La suspensión polimérica se deshidrató y se secó para producir un polímero de cloruro de vinilo.

- La gravedad específica aparente, el diámetro de partícula promedio, la cantidad de absorción del plastificante y el número de ojos de pez del polímero obtenido se midieron según los siguientes procedimientos. Los resultados se listan en la Tabla 1.

- 30 - Densidad aparente -

La densidad aparente del polímero de muestra se midió de acuerdo con JIS K 7365.

- Diámetro medio de partícula -

- 35 Los tamices que tienen una dimensión nominal de 300 μm, 250 μm, 180 μm, 150 μm, 106 μm y 75 μm en los tamices de prueba prescritos en JIS Z 8801 se conectaron a un tamiz agitador de tipo de grifo bajo. En el tamiz superior, se vertieron suavemente 100 g del polímero de muestra. Después de 10 minutos de agitación, se midió la masa del polímero de muestra restante en cada uno de los tamices y se determinaron los porcentajes (A a F) a la masa total (100 g).

A: Relación restante (%) en el tamiz con una dimensión nominal de 250 μm

B: Relación restante (%) en el tamiz con una dimensión nominal de 180 μm

- 40 C: Relación restante (%) en el tamiz con una dimensión nominal de 150 μm

D: Relación restante (%) en el tamiz con una dimensión nominal de 106 μm

E: Relación restante (%) en el tamiz con una dimensión nominal de 75 μm

F: Relación de paso (%) a través del tamiz con una dimensión nominal de 75 μm

- 45 El diámetro de partícula promedio se determinó sustituyendo las relaciones restantes determinadas y la relación de paso de cada uno de los tamices en la siguiente fórmula.

$$\text{Diámetro medio de partícula } (\mu\text{m}) = \{(A \times 300) + (B \times 215) + (C \times 165) + (D \times 128) + (E \times 90) + (F \times 60)\} \times (1/100)$$

- Cantidad de absorción del plastificante -

La cantidad de absorción del plastificante (%) del polímero de muestra se midió de acuerdo con JIS K 7386.

- Número de ojos de pez -

5 Se mezclaron cien partes en masa del polímero de muestra, 50 partes en masa de ftalato de bis(2-etilhexilo) (DOP), 2,0 partes en masa de estabilizador Ba/Zn, 5,0 partes en masa de aceite de soja epoxidado, 0,1 parte en masa de negro de carbón y 0,5 parte en masa de dióxido de titanio para producir un compuesto. Con un molino de rodillos, se amasaron 50 g de este compuesto a 145 °C durante 5 minutos para ser tomados parcialmente como una lámina que tiene un espesor de 0,3 mm. El número de ojos de pez se determinó contando el número de partículas claras en 100 cm² de esta lámina.

Ejemplo 2

10 Se llevó a cabo el mismo procedimiento que en el Ejemplo 1, excepto que el alcohol polivinílico parcialmente saponificado utilizado en la producción del líquido acuoso que incluye la microcápsula se reemplazó con alcohol polivinílico parcialmente saponificado que tiene un grado de saponificación de 88 % por mol y un grado promedio de polimerización de 3.300. Los resultados se listan en la Tabla 1.

Ejemplo 3

15 Se llevó a cabo el mismo procedimiento que en el Ejemplo 1, excepto que el alcohol polivinílico parcialmente saponificado utilizado en la producción del líquido acuoso que incluye la microcápsula se reemplazó con alcohol polivinílico parcialmente saponificado que tiene un grado de saponificación de 82 % por mol y un grado promedio de polimerización de 2.400. Los resultados se listan en la Tabla 1.

Ejemplo 4

20 Se llevó a cabo el mismo procedimiento que el procedimiento en el Ejemplo 1, excepto que el alcohol polivinílico parcialmente saponificado utilizado en la producción del líquido acuoso que incluye la microcápsula se reemplazó con alcohol polivinílico parcialmente saponificado que tiene un grado de

saponificación del 98 % por mol y un grado medio de polimerización de 1.700. Los resultados se listan en la Tabla 1.

Ejemplo 5

25 Se llevó a cabo el mismo procedimiento que en el Ejemplo 1, excepto que en la producción del líquido de composición de microcápsulas, los materiales se reemplazaron con 40 partes en masa de agua, 5 partes en masa de una solución acuosa (concentración 10 % en masa) del alcohol polivinílico parcialmente saponificado y 35 partes en masa de di-(2-etilhexil)peroxidicarbonato. Los resultados se listan en la Tabla 1.

Ejemplo 6

30 Se llevó a cabo el mismo procedimiento que en el Ejemplo 1, excepto que el alcohol polivinílico parcialmente saponificado utilizado en la producción del líquido acuoso que incluye la microcápsula se reemplazó con gelatina. Los resultados se listan en la Tabla 1.

Ejemplo 7

35 Se llevó a cabo el mismo procedimiento que en el Ejemplo 1, excepto que el peróxido orgánico utilizado en la producción del líquido acuoso que incluye la microcápsula se reemplazó con peroxineodecanoato de t-butilo. Los resultados se listan en la Tabla 1.

Ejemplo comparativo 1

Se llevó a cabo el mismo procedimiento que en el Ejemplo 1, excepto que se utilizó una solución de isoparafina de di-(2-etilhexil)peroxidicarbonato con una concentración del 70 % en lugar del líquido de composición de la microcápsula.

40 Los resultados se listan en la Tabla 1. En este caso, los ojos de pez del polímero de cloruro de vinilo obtenido aumentaron y, por lo tanto, la calidad del producto formado del polímero de cloruro de vinilo se deterioró.

Ejemplo comparativo 2

45 Se llevó a cabo el mismo procedimiento que el procedimiento en el Ejemplo 1, excepto que el alcohol polivinílico parcialmente saponificado no se utilizó en la producción del líquido de composición de microcápsula. Los resultados se listan en la Tabla 1. En este caso, la microcápsula no se formó, pero se formó un aglomerado que tiene un diámetro medio de 200 µm.

5 A partir de los resultados enumerados en la Tabla 1, se ha encontrado que, con la microcápsula descrita anteriormente, el polímero de vinilo que tiene la cantidad extremadamente pequeña de ojos de pez se puede obtener en la producción del polímero particularmente usando el monómero de cloruro de vinilo o el monómero de cloruro de vinilo y el monómero que se puede copolimerizar con el monómero de cloruro de vinilo entre la producción de los polímeros de vinilo para los que se requiere una productividad mejorada. Además, se ha descubierto que la estabilidad de polimerización y las propiedades básicas del polímero de vinilo se pueden retener.

En función de la presente realización, puede proporcionarse un procedimiento para producir un polímero de vinilo que puede reducir los ojos de pez en el polímero de vinilo producido.

10 Aunque la invención se ha descrito con respecto a realizaciones específicas para una descripción completa y clara, las reivindicaciones adjuntas, por lo tanto, no deben limitarse, sino que deben interpretarse como que incorporan todas las modificaciones y construcciones alternativas que pueden ocurrir a un experto en la técnica que se encuentran bastante dentro de la enseñanza básica expuesta en esta invención.

REIVINDICACIONES

1. Un procedimiento para producir un polímero de vinilo, comprendiendo el procedimiento:
5 una etapa de polimerización de usar una composición que incluye una microcápsula y polimerizar un monómero de vinilo mediante reacción radical para producir un polímero de vinilo, donde la microcápsula tiene una estructura de núcleo/cubierta, y la cubierta incluye un polímero soluble en agua y el núcleo incluye un peróxido orgánico, donde el polímero soluble en agua es al menos un polímero soluble en agua que se selecciona del grupo que consiste en alcohol polivinílico, derivados de celulosa, gelatina, derivados de ácido poli(met)acrílico, polivinilpirrolidona y óxido de polietileno.
10
2. El procedimiento para producir el polímero de vinilo según la reivindicación 1, donde el alcohol polivinílico es alcohol polivinílico parcialmente saponificado que tiene un grado de saponificación de 80 % por mol o más y 99,5 % por mol o menos y un grado promedio de polimerización de 1.500 o más y 3.500 o menos.
3. El procedimiento para producir el polímero de vinilo según la reivindicación 1 o 2, donde la microcápsula tiene un diámetro medio (D50) de 15 µm o menos.
15
4. El procedimiento para producir el polímero de vinilo en según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, donde el peróxido orgánico tiene una temperatura de semivida de 10 horas en benceno a una concentración de 0,1 mol/L de 70 °C o menos.
5. El procedimiento para producir el polímero de vinilo según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, donde la etapa de polimerización es una etapa de polimerización de cloruro de vinilo como el monómero de vinilo para producir un polímero de cloruro de vinilo como el polímero de vinilo.
20
6. El procedimiento para producir el polímero de vinilo según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, donde el monómero de vinilo se selecciona del grupo que consiste en cloruro de vinilo, estireno, ésteres de ácido (met)acrílico, ácido (met)acrílico y acetato de vinilo.
25