

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 898 349**

51 Int. Cl.:

A01N 25/28 (2006.01)

A61K 8/11 (2006.01)

A61K 9/50 (2006.01)

B01J 13/02 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **28.02.2020** **E 20160153 (1)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **01.09.2021** **EP 3701795**

54 Título: **Microcápsula y método para producir la misma**

30 Prioridad:

01.03.2019 JP 2019037343

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

07.03.2022

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 2 898 349 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

Microcápsula y método para producir la misma

Antecedentes de la invención

1. Campo de la invención

- 5 La presente invención se refiere a una microcápsula y a un método para producir la misma.

2. Descripción de la técnica relacionada

Convencionalmente, se conoce un peróxido orgánico como iniciador de polimerización de un monómero vinílico (por ejemplo, un monómero de cloruro vinílico) por reacción de radicales. El peróxido orgánico diluido con un disolvente orgánico o emulsionado con agua tiene un fácil manejo y excelente seguridad, por lo que se pone en práctica.

- 10 En general, la polimerización del monómero de cloruro vinílico o la polimerización del monómero de cloruro vinílico y un monómero que se puede copolimerizar con el monómero de cloruro vinílico se lleva a cabo mediante un método de polimerización discontinua en suspensión. Más específicamente, el método de polimerización discontinua en suspensión es un método para introducir un medio acuoso, el monómero y un agente de dispersión (agente de suspensión) en un reactor de polimerización, a continuación introducir el iniciador de polimerización en la forma descrita anteriormente, y posteriormente aumentar la temperatura dentro del reactor de polimerización a una temperatura predeterminada de reacción de polimerización haciendo fluir 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 vinílico, 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 métodos para acortar el tiempo de reacción, se ejemplifica un método para aumentar la velocidad de polimerización aumentando la cantidad de iniciador de polimerización a introducir. Sin embargo, a medida que aumenta la cantidad de iniciador de polimerización en el reactor de polimerización que tiene un tamaño mayor, se requiere tiempo para que el iniciador de polimerización se disperse de manera uniforme en el reactor de polimerización. Por consiguiente, se genera una distribución no uniforme de concentración de iniciador de polimerización. Esto supone el problema de generar parcialmente partículas que tienen menos poro interno denominadas partículas vítreas y el aumento del número de ojos de pez.

- 30 Como otro método para acortar el tiempo de polimerización, se ejemplifica un método para introducir previamente el monómero de cloruro vinílico y posteriormente introducir de forma continua agua caliente para acortar el tiempo de aumento de temperatura y aumentar la productividad. Este método permite que la temperatura interna en el momento de finalizar la introducción de agua caliente se ajuste en cierto modo por medio de la temperatura del agua caliente que se va a introducir. Como se ha descrito anteriormente, el tiempo de aumento de temperatura se puede acortar sustancialmente ajustando la temperatura interna en el momento de finalización de la carga a aproximadamente la temperatura de polimerización predeterminada (en la presente memoria descriptiva, el presente método también se denomina método de polimerización con introducción de agua a alta temperatura). Sin embargo, el presente método tiene una temperatura más alta dentro del reactor de polimerización en el momento de introducción del iniciador de polimerización que la del método convencional y, de este modo, la reacción de polimerización se ve favorecida de forma rápida en las proximidades del lugar donde se introduce el iniciador de polimerización. Como resultado de ello, surge el problema de generar más fácilmente la falta de uniformidad de la distribución de concentración del iniciador de polimerización y, de este modo, aumentar el número de ojos de pez.

- 40 El polímero de cloruro vinílico es una resina útil que no es costosa y tiene excelentes propiedades físicas y se utiliza para una amplia gama de aplicaciones, tales como el campo de productos blandos y el campo de productos duros. Los ejemplos de las aplicaciones incluyen un cable eléctrico revestido, una película de solapa y una lámina en el campo de productos blandos. La superficie de los productos, tal como la película de solapa y la lámina, debe ser lisa y, en particular, se debe evitar la generación de ojos de pez. Con respecto a las partículas que forman los ojos de pez, las materias extrañas exceptuando la resina, tales como la contaminación y la resina generada por calentamiento parcial en alta intensidad en el proceso de secado del proceso de producción del polímero de cloruro vinílico, son algunas de las causas. Por otro lado, también se ha intentado no disolver dichos ojos de pez sino hacer que las propias partículas poliméricas de cloruro vinílico generadas en el reactor de polimerización presenten dificultad de formación de ojos de pez.

- 50 Específicamente, es bien sabido que la producción del polímero de cloruro vinílico que tiene una excelente propiedad de absorción de plastificante tiene como resultado la reducción de los ojos de pez. Se han documentado muchos métodos para producir un polímero de cloruro vinílico que tiene una excelente propiedad de absorción de plastificante. Por ejemplo, la Solicitud de Patente Japonesa Abierta a Inspección Pública N.º H8-3206 ha descrito el uso simultáneo de (1) poli(alcohol vinílico) parcialmente saponificado que tiene un grado medio de polimerización de 150 a 600 y un grado de saponificación de un 20% en moles a un 55% en moles e (2) hidroxipropilmetilcelulosa con un contenido de grupos metoxilo de un 19% en peso a un 30% en peso, un contenido de grupos hidroxipropoxilo de un 4% en peso a un 15% en peso, y una viscosidad de disolución acuosa al 2% en peso de 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.º 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. Como se ha descrito anteriormente, se ha desarrollado un método para producir el polímero poroso de cloruro vinílico que tiene la excelente propiedad de absorción de plastificante mediante el método de polimerización en suspensión. Sin embargo, el uso de una gran cantidad de poli(alcohol vinílico) que tiene un 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 vinílico inmediatamente después del comienzo de la polimerización se puede ver deteriorada de forma rápida y, de este modo, el polímero obtenido puede formar partículas gruesas. Un aumento en la cantidad de agente de dispersión a utilizar para evitar la formación de partículas gruesas evita la generación del problema de formación de partículas gruesas. Sin embargo, la superficie de la gota de aceite del monómero de cloruro vinílico está cubierta con la película gruesa del agente de dispersión. Como resultado de ello, resulta difícil la agregación del iniciador de polimerización tomado en la gota de aceite del monómero de cloruro vinílico con otra gota de aceite del monómero de cloruro vinílico y resulta difícil la dispersión y, de este modo, se genera falta de uniformidad en la distribución de concentración de iniciador de polimerización para aumentar los ojos de pez.

La Patente Japonesa N.º 4688991 ha descrito el uso de 0,04 partes en masa a 0,08 partes en masa de poli(alcohol vinílico) parcialmente saponificado (A) que tiene un grado medio de polimerización de 2.000 a 3.000 y un grado de saponificación de un 75% en moles a un 85% en moles con respecto a 100 partes en masa del monómero de cloruro vinílico y de 0,01 partes en masa a 0,1 partes en masa de poli(alcohol vinílico) parcialmente saponificado (B) que tiene un grado medio de polimerización de 100 a 700 y un grado de saponificación de un 20% en moles a un 55% en moles con respecto a 100 partes en masa del monómero de cloruro vinílico. La Patente Japonesa N.º 4688991 también ha descrito que de un 10% a un 80% de la cantidad total a utilizar de poli(alcohol vinílico) parcialmente saponificado (A) se introduce antes del comienzo de la polimerización y el poli(alcohol vinílico) parcialmente saponificado restante (A) se añade al sistema de polimerización en el momento de alcanzar la relación de conversión de polimerización de un 1% a un 10%. Esto permite obtener un polímero de cloruro vinílico poroso que tiene una excelente propiedad de absorción de plastificante. Sin embargo, puede surgir riesgo de desestabilización del sistema de polimerización dependiendo de la cantidad de agente de suspensión a añadir durante la polimerización o del instante de adición y, de este modo, 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 a utilizar en la producción del polímero de cloruro vinílico polimerizado mediante polimerización en suspensión. Esto se debe a que el interior de la resina de cloruro vinílico obtenida es posiblemente muy poroso al determinar el grado de capacidad de activación superficial del agente de dispersión que se va a utilizar. No resulta difícil imaginar que la resina de alta porosidad tiene una estructura que absorbe fácilmente un plastificante en el interior más profundo. Puede resultar sencillo plastificar de forma completa la resina que tiene una estructura tal que absorbe fácilmente el plastificante en un interior más profundo. Por consiguiente, la resina resulta fácil de fundir en el momento del amasado y, de este modo, se reduce la generación de ojos de pez.

Sin embargo, dichas técnicas convencionales no resultan 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 vinílico resulta posiblemente insuficiente al usar un agente de dispersión que tiene una capacidad de activación superficial extremadamente alta o al disminuir la cantidad de agente de dispersión añadido en la etapa inicial de la polimerización. El diseño del agente de dispersión que se utiliza en la polimerización puede dar como resultado un producto especial en el que las propiedades básicas del polímero de cloruro vinílico obtenido, tales como el diámetro promedio de partícula, la cantidad de plastificante a absorber y la densidad aparente se ven modificados. Por tanto, las técnicas convencionales no resultan deseables en modo alguno desde el punto de vista de control de la producción.

Como se ha descrito anteriormente, los métodos de producción descritos en la Solicitud de Patente Japonesa Abierta a Inspección Pública N.º H8-3206 y la Patente Japonesa N.º 4688991 presentan problemas de desestabilización de la polimerización y cambio de las propiedades básicas del polímero producido de cloruro vinílico. Los polímeros vinílicos diferentes del polímero de cloruro vinílico también presentan los mismos problemas.

Sumario de la invención

A la vista de lo anterior, un objeto de la presente invención consiste en proporcionar una microcápsula que no implique los problemas de desestabilización de la polimerización y el cambio en las propiedades básicas del polímero producido de cloruro vinílico y que pueda reducir los ojos de pez en el polímero vinílico producido.

Una microcápsula según un aspecto de la presente invención incluye una estructura de núcleo/cubierta, en la que la cubierta incluye un polímero soluble en agua y el núcleo incluye un peróxido orgánico.

El polímero soluble en agua requerido es al menos un polímero soluble en agua seleccionado entre el grupo que consiste en poli(alcohol vinílico), gelatina, derivados de ácido poli(met)acrílico, polivinilpirrolidona y poli(óxido de etileno).

Según otro aspecto más de la presente invención, en la microcápsula, es preferible que el poli(alcohol vinílico) sea poli(alcohol vinílico) parcialmente saponificado que tenga un grado de saponificación de un 80% en moles o más y de un 99,5% en moles o menos y un grado promedio de polimerización de 1.500 o más y 3.500 o menos.

5 Según otro aspecto más de la presente invención, en la microcápsula, es preferible que la microcápsula tenga un diámetro mediano (D50) de 15 μm o menos.

Según otro aspecto más de la presente invención, en la microcápsula, 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.

10 Un método para producir una microcápsula según otro aspecto más de la presente invención incluye una etapa de mezclado para homogeneizar un polímero soluble en agua y un peróxido orgánico con el fin de proporcionar una microcápsula, en el que la microcápsula tiene una estructura de núcleo/cubierta, y la cubierta incluye el polímero soluble en agua y el núcleo incluye el peróxido orgánico.

El método reivindicado para producir una microcápsula incluye la etapa de mezclado, en el que un medio acuoso se mezcla adicionalmente con el polímero soluble en agua y el peróxido orgánico para proporcionar la microcápsula.

15 Según otro aspecto más de la presente invención, en el método para producir una microcápsula, es preferible que en la etapa de mezclado, el medio acuoso se use en una cantidad de 30 partes en masa o más y 150 partes en masa o menos, con respecto a 100 partes en masa de peróxido orgánico.

Según otro aspecto más de la presente invención, en el método para producir una microcápsula, es preferible que en la etapa de mezclado, el polímero soluble en agua se use en una cantidad de 0,01 partes en masa o más y 25 partes en masa o menos, con respecto a 100 partes en masa de peróxido orgánico.

20 Los anteriores y otros objetivos, características, ventajas e importancia técnica e industrial de la presente invención se comprenden mejor leyendo la siguiente descripción detallada de las realizaciones actualmente preferidas de la invención, cuando se consideran en relación con los dibujos adjuntos.

Descripción detallada de las realizaciones preferidas

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

Microcápsula

30 La microcápsula según la realización incluye la estructura de núcleo/cubierta, en la que la cubierta incluye un polímero soluble en agua y el núcleo incluye el peróxido orgánico. Como se ha descrito anteriormente, en la microcápsula según la realización, el peróxido orgánico está encapsulado. En otras palabras, la microcápsula es una sustancia revestida en forma de partículas que tiene una sustancia en forma de partículas que incluye el peróxido orgánico y la capa revestida que incluye el polímero soluble en agua unido a la superficie de la sustancia en forma de partículas. La formación de la estructura de núcleo/cubierta se puede confirmar mediante la solubilidad de la microcápsula en dicloruro de etileno (EDC) descrita en los ejemplos siguientes. La microcápsula según la realización se dispersa, por ejemplo, en un medio acuoso y forma una composición junto con el medio acuoso.

35 En el momento de la producción del polímero vinílico, el uso de la microcápsula según la realización permite que la distribución de la 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 vinílico producido.

40 Como se ha descrito anteriormente, el uso de la microcápsula según la realización permite que se logre la reducción de los ojos de pez en el polímero vinílico sin elaborar el agente de dispersión. En otras palabras, el uso de la microcápsula según la realización permite lograr la reducción de los ojos de pez en el polímero vinílico sin preocupaciones sobre la formación de partículas gruesas asociadas a la reducción de la estabilidad de polimerización y, además, sin preocupaciones sobre el cambio de las propiedades básicas del polímero vinílico.

45 Como se ha descrito anteriormente, con respecto a las partículas que forman los ojos de pez, las materias extrañas exceptuando la resina, tales como la contaminación y una resina generada por calentamiento parcial en alta intensidad en el proceso de secado del proceso de producción del polímero de cloruro vinílico, son algunas de las causas. Sin embargo, la presente realización no tiene como objetivo disolver dichos ojos de pez, sino que persigue que la formación de ojos de pez a partir de las propias partículas de polímero de cloruro vinílico generadas debido a la falta de uniformidad de la distribución de concentración del iniciador de polimerización en el reactor de polimerización resulte complicada. El uso de la microcápsula según la realización permite alcanzar este objetivo. La realización también tiene la característica de eliminar fácilmente el monómero restante en el polímero vinílico y proporcionar un efecto de prevención de incrustaciones.

50 A continuación, se describe de manera más específica la microcápsula según la realización. El polímero soluble en agua incluido en la cubierta es al menos un polímero soluble en agua seleccionado entre el grupo que consiste en

poli(alcohol vinílico), gelatina, derivados de ácido poli(met)acrílico, polivinilpirrolidona y poli(óxido de etileno). Los polímeros solubles en agua se pueden usar individualmente o en combinación de dos o más de ellos.

El poli(alcohol vinílico) se produce normalmente mediante saponificación de un polímero de éster vinílico usando un método conocido.

- 5 El monómero de éster vinílico no está particularmente limitado y los ejemplos de monómero de éster vinílico pueden incluir ésteres vinílicos de ácido graso tales como acetato de vinilo, formiato de vinilo, propionato de vinilo, caprilato de vinilo y versatato de vinilo. Estos monómeros se pueden usar de forma individual o en combinación de dos o más de ellos.

- 10 En el momento de polimerizar el monómero de éster vinílico, éste se puede copolimerizar con otros monómeros. Los otros monómeros que se pueden usar no están particularmente limitados. Los 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 vinílico, nitrilos, haluros de vinilo, haluros de vinilideno, compuestos alílicos, ácido dicarboxílico insaturado y sus sales o sus ésteres, ácidos olefinsulfónicos y sus sales, compuestos vinil silílicos y alquil ésteres de ácido graso. Estos otros monómeros se pueden usar de forma individual o en combinación de dos o más de ellos.

- 15 En el momento de la polimerización del polímero de éster vinílico, puede coexistir un agente de transferencia de cadena con el fin de, por ejemplo, ajustar el grado de polimerización del polímero de éster vinílico que se va a obtener. El agente de transferencia de cadena no está particularmente limitado. Los ejemplos de agente de transferencia de cadena incluyen aldehídos tales como acetaldehído, propionaldehído, butiraldehído y benzaldehído; cetonas tales como acetona, metiletilcetona, hexanona y ciclohexanona; mercaptanos tales como 2-hidroxi-etanol y dodecilmercaptano; y haluros orgánicos tales como tetracloruro de carbono, tetrabromuro de carbono, diclorometano, dibromometano, tricloroetileno y percloroetileno. Estos agentes de transferencia de cadena se pueden usar de forma individual o en combinación de dos o más de ellos.

- 20 El poli(alcohol vinílico) puede ser poli(alcohol vinílico) proporcionado por medio de modificación después de la producción de poli(alcohol vinílico) mediante los métodos de esterificación acetoacética, acetalización, uretanización, eterificación, injertado, esterificación de fosfato y oxialquilación de poli(alcohol vinílico), es decir, poli(alcohol vinílico) modificado.

- 25 Los ejemplos de derivados de ácido poli(met)acrílico incluyen sales de poli(ácido acrílico), poliacrilamida y ésteres de poli(ácido acrílico). Los ejemplos de sales de poli(ácido acrílico) incluyen sales formadas por un poli(ácido acrílico) y un catión monovalente. Los ejemplos de catión monovalente incluyen Li^+ , Na^+ , K^+ y NH_4^+ . Los ejemplos de ésteres de poli(ácido acrílico) incluyen ésteres alquílicos de poli(ácido acrílico). Preferentemente, el grupo alquilo de los ésteres alquílicos de poli(ácido acrílico) es un grupo alquilo que tiene un número de átomos de carbono de 1 a 5 y más preferentemente un grupo alquilo que tiene un número de átomos de carbono de 1 a 3.

- 30 De estos polímeros, el poli(alcohol vinílico) parcialmente saponificado se usa de manera apropiada como polímero soluble en agua porque es posible reducir más los ojos de pez del polímero vinílico producido.

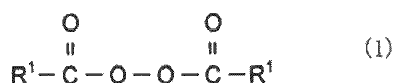
- 35 Preferentemente, el poli(alcohol vinílico) parcialmente saponificado tiene un grado de saponificación de un 80% en moles o más y de un 99,5% en moles o menos. El grado de saponificación se puede determinar según el método de medición de grado de saponificación del poli(alcohol vinílico) prescrito en el documento JIS K 6726. Un grado de saponificación de menos de un 80% en moles puede provocar la disolución de la cubierta con el medio acuoso antes de que el iniciador de polimerización se disperse de manera uniforme en el reactor de polimerización. Esto puede provocar una distribución de concentración no uniforme del iniciador de polimerización y, de este modo, los ojos de pez pueden aumentar en el polímero vinílico producido. Por otro lado, un grado de saponificación de más de un 99,5% por mol puede resultar desfavorable desde el punto de vista de rentabilidad, debido a que se requiere mucha energía para el calentamiento y la disolución.

- 40 Preferentemente, el poli(alcohol vinílico) parcialmente saponificado tiene 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 método de medición de grado promedio de polimerización del poli(alcohol vinílico) prescrito en el documento JIS K 6726. Un grado de polimerización de menos de 1.500 puede provocar la disolución de la cubierta con el medio acuoso antes de que el iniciador de polimerización se disperse de manera uniforme en el reactor de polimerización. Esto puede provocar una distribución de concentración no uniforme del iniciador de polimerización y, de este modo, los ojos de pez pueden aumentar en el polímero vinílico producido. En particular, en el caso del método de polimerización con introducción de agua a alta temperatura, esta tendencia se vuelve notable y se puede producir un aumento significativo de los ojos de pez. Por otro lado, un grado de polimerización de más de 3.500 se puede traducir en la necesidad de un tiempo excesivo para disolver la cubierta y, de este modo, también de un tiempo excesivo para que el iniciador de polimerización penetre en la gota de aceite del monómero vinílico. Por tanto, aunque se pueden reducir los ojos de pez, el tiempo de polimerización se hace más largo y, de este modo, la productividad se puede ver deteriorada, lo que resulta desfavorable.

Preferentemente, el peróxido orgánico incluido en el núcleo tiene una temperatura de semivida de 10 horas en benceno a una concentración de 0,1 mol/l de 70°C o menos y más preferentemente 30°C o más y 70°C o menos. Una temperatura de semivida de 10 horas de más de 70°C requiere una cantidad excesivamente grande de peróxido orgánico y, de este modo, se puede traducir en el deterioro de la coloración inicial, resistencia a la extracción y similares del polímero vinílico producido. Por otro lado, una temperatura de semivida de 10 horas de menos de 30°C puede hacer que resulte difícil retener la actividad del peróxido orgánico que sirve como iniciador de polimerización. En la presente memoria descriptiva, la temperatura de semivida de 10 horas también se denomina T10-HDT.

Los ejemplos específicos de peróxido orgánico incluyen un compuesto de peróxido de diacilo, un compuesto de peroxidicarbonato y un compuesto de peroxiéster, que tienen una temperatura de semivida de 10 horas dentro del intervalo anterior. Los peróxidos orgánicos se pueden usar de forma individual o en combinación de dos o más de ellos.

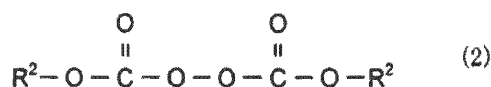
Los ejemplos de compuesto de peróxido de diacilo incluyen un compuesto representado por la siguiente fórmula general (1).



En la fórmula (1), dos R¹ 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. Los ejemplos de 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 iso-octilo; grupos cicloalquilo tales como un grupo 1-ciclohexil-1-metiletilo; y un grupo 2,4,4-trimetilpentilo.

Como compuesto de peróxido de diacilo, más específicamente se usan de manera apropiada peróxido de dilauroilo (T10-HDT = 62°C), peróxido de di(3,5,5-trimetilhexanoilo) (T10-HDT = 59°C), peróxido de diisobutilo (T10-HDT = 33°C), y peróxido de ácido disuccínico (T10-HDT = 65°C) y similares.

Los ejemplos de compuesto de peroxidicarbonato incluyen un compuesto representado por la siguiente fórmula general (2).



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. Los ejemplos de 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 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 iso-octilo; grupos cicloalquilo tales como un grupo 1-ciclohexil-1-metiletilo; y un grupo 2,4,4-trimetilpentilo.

Como compuesto de peroxidicarbonato, más específicamente se usan de manera apropiada peroxidicarbonato de di-(2-etilhexilo) (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.

Los ejemplos del compuesto de peroxiéster incluyen un compuesto representado por la siguiente fórmula general (3).



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. Los ejemplos de 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 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 isooctilo; grupos cicloalquilo tales como un grupo 1-ciclohexil-1-metiletilo; un grupo 2,4,4-trimetilpentilo; y los ejemplos de grupos aralquilo incluyen grupos tales como un grupo 2-fenilpropan-2-ilo.

Como compuesto de peroxiéster, de manera apropiada y más específica se usó 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), t-peroxipivalato de 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.

La temperatura de semivida de 10 horas (T10-HDT) se puede determinar de la siguiente manera. Se prepara una disolución de benceno en la que la concentración de peróxido orgánico es de 0,1 mol/l. La disolución se sella en un tubo de vidrio purgado con nitrógeno y el tubo se sumerge en un baño de temperatura constante ajustada a la temperatura predeterminada para descomponer térmicamente el peróxido orgánico. Se mide el cambio de concentración del peróxido orgánico con respecto al tiempo. En las condiciones de reacción, la reacción de descomposición del peróxido orgánico se puede tratar aproximadamente como una reacción de primer orden y, de este modo, las siguientes fórmulas (4) y (5) resultan ciertas.

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

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

En las dos fórmulas (4) y (5), x representa la concentración de peróxido orgánico descompuesto, a representa la concentración inicial de peróxido orgánico, k representa una constante de velocidad de descomposición y t representa el tiempo. La semivida se refiere al tiempo necesario para disminuir la concentración de peróxido orgánico a la mitad de la concentración inicial por medio de 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 relacional.

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

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

El diámetro de partícula de la microcápsula no está particularmente limitado. El diámetro mediano (D50) de la microcápsula es preferentemente de 15 μm o menos y más preferentemente de 0,5 μm o más y de 15 μm o menos. El diámetro mediano (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 resulte más segura.

Como se ha descrito anteriormente, la microcápsula según la realización se dispersa, por ejemplo, en el medio acuoso para formar la composición junto con el medio acuoso. El contenido de peróxido orgánico en la composición (líquido acuoso) es normalmente un 10% en masa o más y un 70% en masa o menos y preferentemente un 15% en masa o más y un 65% en masa o menos, y más preferentemente un 30% en masa o más y un 60% en masa o menos. Un contenido de peróxido orgánico de menos de un 10% en masa puede tener como resultado un elevado coste de transporte y, de este modo, puede resultar desfavorable desde un punto de vista económico.

Los ejemplos de medio acuoso incluyen agua tal como agua limpia, agua de intercambio iónico, agua destilada y agua ultrapura y medios mixtos de agua con un disolvente orgánico soluble en agua. Los ejemplos de disolvente orgánico soluble en agua incluyen alcoholes tales como metanol, etanol, n-propanol, isopropanol (2-propanol), etilenglicol y dietilenglicol. En el caso de que el medio acuoso sea el medio mixto, el contenido del disolvente orgánico soluble en agua en el medio acuoso es preferentemente más de un 0% en masa y un 50% en masa o menos.

La microcápsula según la realización se prepara preferentemente mediante un método de emulsión. Específicamente, la microcápsula se puede preparar mezclando rotacionalmente el polímero soluble en agua (por ejemplo, el poli(alcohol vinílico) parcialmente saponificado), el peróxido orgánico y el medio acuoso. En este caso, la mezcla de rotación se lleva a cabo preferentemente a una rotación de alta velocidad y se puede llevar a cabo mientras se ajusta de manera apropiada el número de rotaciones. El número de rotaciones es preferentemente de 1.000 rpm o más y de 3.000 rpm o menos. La mezcla se puede emulsionar de manera apropiada a -30°C o más y 50°C o menos y preferentemente -20°C o más y 30°C o menos durante 30 segundos o más y 120 minutos o menos. Por consiguiente, se obtiene la composición (el líquido acuoso) en la que se dispersa la microcápsula en el medio acuoso.

Un aparato a utilizar puede ser un aparato bien conocido. Los ejemplos de aparato utilizable incluyen un agitador de tipo de rotación mecánica, un agitador de tipo cizalladura 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.

En la mezcla, de manera deseable el medio acuoso se usa en una cantidad de 20 partes en masa o más y 180 partes en masa o menos y más preferentemente en una cantidad de 30 partes en masa o más y 150 partes en masa o menos con respecto a 100 partes en masa del peróxido orgánico.

- 5 En la mezcla, el polímero soluble en agua (por ejemplo, el poli(alcohol vinílico) parcialmente saponificado) se usa preferentemente en una cantidad de 0,001 partes en masa o más y 30 partes en masa o menos y más preferentemente se usa en una cantidad de 0,01 partes en masa o más y 25 partes en masa o menos con relación a 100 partes en masa del peróxido orgánico.

En la mezcla, el peróxido orgánico se puede utilizar emulsionando previamente con un disolvente de isoparafina para diluir o disolver el peróxido orgánico. En la mezcla, se puede añadir adicionalmente un tensioactivo, si fuese necesario.

- 10 La microcápsula según la realización se puede preparar mediante métodos conocidos de formación de microcápsulas distintos del método de emulsión. Los ejemplos de métodos conocidos de formación de microcápsulas distintos del método de emulsión incluyen un método de coacervación, un método de secado por pulverización, un método de secado en líquido y un método in situ.

Método para producir polímero vinílico

- 15 De manera apropiada, la microcápsula según la realización se usa para la producción del polímero vinílico. En otras palabras, el método para producir el polímero vinílico incluye una etapa de polimerización de uso de la composición que incluye la microcápsula y polimerización del monómero vinílico mediante la reacción de radicales para proporcionar el polímero vinílico. Como se ha descrito anteriormente, la microcápsula tiene la estructura de núcleo/cubierta, en la que la cubierta incluye el polímero soluble en agua y el núcleo incluye el peróxido orgánico.
- 20 Mediante el uso de la microcápsula según la realización, los ojos de pez se pueden reducir en el polímero vinílico producido.

- Los ejemplos de monómero vinílico incluyen monómeros tales como cloruro vinílico, estireno, ésteres (met)acrílicos, ácido (met)acrílico y acetato de vinilo. De manera apropiada, se usa cloruro de vinilo. Como monómero vinílico, se puede usar un monómero vinílico que se pueda copolimerizar con cloruro vinílico junto con cloruro vinílico. Los
- 25 ejemplos de monómero vinílico que se puede copolimerizar con cloruro vinílico 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 vinílicos tales como acetato de vinilo y propionato de vinilo; éteres vinílicos tales como éter de laurilo y vinilo y éter de isobutilo y vinilo; y vinilos aromáticos como estireno. Los monómeros vinílicos que se pueden copolimerizar con cloruro vinílico se pueden usar de forma individual o en combinación de dos o más de ellos.

- Como se ha descrito anteriormente, el polímero vinílico a producir es preferentemente un homopolímero de cloruro vinílico que usa cloruro vinílico de forma individual como monómero vinílico o un copolímero que usa cloruro vinílico y el monómero vinílico que se puede copolimerizar con cloruro vinílico como monómeros vinílicos. En el caso del
- 35 copolímero, normalmente se usa cloruro vinílico en una cantidad de un 50% en masa o más en los monómeros vinílicos. En otras palabras, en el método para producir el polímero vinílico, la etapa de polimerización es preferentemente una etapa de polimerización de un cloruro vinílico como monómero vinílico para proporcionar el polímero de cloruro vinílico (más específicamente, el homopolímero de cloruro vinílico) como polímero vinílico. Alternativamente, la etapa de polimerización también es preferentemente una etapa de polimerización de cloruro
- 40 vinílico y el monómero vinílico que se puede copolimerizar con cloruro vinílico para proporcionar el polímero de cloruro vinílico como polímero vinílico.

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

La microcápsula que encapsula el peróxido orgánico se usa preferentemente en una cantidad de 0,01 partes en masa o más y 0,5 partes en masa o menos con respecto a 100 partes en masa del monómero vinílico.

- 50 Como agente de suspensión introducido en el recipiente de polimerización, se usa específicamente el polímero soluble en agua. Los ejemplos del polímero soluble en agua incluyen éteres de celulosa solubles en agua tales como metilcelulosa, hidroxietilcelulosa, hidroxipropilcelulosa e hidroxipropilmetilcelulosa; poli(alcoholes vinílicos) parcialmente saponificados solubles en agua o solubles en aceite; polímeros de ácido (met)acrílico; y gelatina. Los agentes de suspensión se pueden usar de forma individual o en combinación de dos o más de ellos. El agente de
- 55 suspensión se usa generalmente en una cantidad de 0,02 partes en masa o más y 5,0 partes en masa o menos y preferentemente en una cantidad de 0,04 partes en masa o más y 1,5 partes en masa o menos con respecto a 100 partes en masa del monómero vinílico.

Los ejemplos de medio acuoso introducido en el recipiente de polimerización incluyen agua tal como agua limpia, agua de intercambio iónico, agua destilada y agua ultrapura y medios mixtos de agua con un disolvente orgánico soluble en agua. Los ejemplos de disolvente orgánico soluble en agua incluyen alcoholes tales como metanol, etanol, n-propanol, isopropanol (2-propanol), etilenglicol y dietilenglicol. En el caso de que el medio acuoso sea el medio mixto, el contenido de disolvente orgánico soluble en agua en el medio acuoso es preferentemente más de un 0% en masa y un 50% en masa o menos. El medio acuoso se usa generalmente en una cantidad de 90 partes en masa o más y 250 partes en masa o menos y preferentemente en una cantidad de 100 partes en masa o más y 200 partes en masa o menos con respecto a 100 partes en masa del monómero vinílico.

En el momento de la polimerización, se pueden añadir otros aditivos al recipiente de polimerización, si fuese necesario. Los ejemplos de aditivos incluyen iniciadores de polimerización solubles en aceite, exceptuando los peróxidos orgánicos; agentes de ajuste del grado de polimerización tales como acetaldehído, butiraldehído, tricloroetileno, percloroetileno y mercaptanos; e inhibidores de polimerización tales como compuestos fenólicos, compuestos de azufre y compuestos de N-óxido. Además, por ejemplo, se pueden usar como aditivos reguladores de pH, agentes de prevención de incrustaciones o agentes de reticulación. Los aditivos se pueden usar de forma individual o en combinación de dos o más de ellos.

La composición que incluye la microcápsula se puede añadir colectivamente o de manera intermitente o continua al recipiente de polimerización dependiendo de la finalidad de uso. Cada monómero vinílico, agente de suspensión y medio acuoso se puede introducir durante la polimerización.

En el método para producir el polímero vinílico descrito anteriormente, la etapa de polimerización se puede llevar a cabo usando cloruro vinílico en una cantidad inferior a un 50% en masa como monómero vinílico. La etapa de polimerización se puede llevar a cabo sin usar cloruro vinílico, sino usando el monómero vinílico de forma individual que se puede copolimerizar con cloruro vinílico.

En el método para producir el polímero vinílico, la etapa de polimerización se puede llevar a cabo mediante un tipo de polimerización exceptuando polimerización en suspensión. Específicamente, el tipo de polimerización no está particularmente limitado siempre que se pueda llevar a cabo la reacción de polimerización por radicales del monómero vinílico. Los ejemplos del tipo de polimerización pueden incluir polimerización en emulsión, polimerización en masa y polimerización en suspensión fina.

Ejemplos

A continuación, la realización se describe en detalle basándose en los 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 microcápsulas que incluyen líquido acuoso

En un matraz de cuatro bocas de 500 ml equipado con un dispositivo de agitación común y un termómetro, se introdujeron y disolvieron 15 partes en masa de agua, 10 partes en masa de la disolución acuosa de poli(alcohol vinílico) parcialmente saponificado (concentración 10% en masa) con un grado de saponificación de un 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 (monooléato de sorbitán), y a continuación se ajustó la temperatura dentro del matraz en un valor de 5°C a 10°C. A esta disolución, se añadieron gota a gota 55 partes en masa de peroxidicarbonato de di-(2-etilhexilo) como peróxido orgánico y la mezcla resultante se agitó de manera intensa. La mezcla se agitó adicionalmente durante 30 minutos para proporcionar un líquido acuoso (un líquido de composición de microcápsulas) que incluía la microcápsula en la que se encapsuló peroxidicarbonato de di-(2-etilhexilo). En la Tabla 1, se recogen el diámetro mediano (D50) de la microcápsula obtenida medida con un aparato de medición de distribución de tamaño de partícula de 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 método. En un vaso de precipitados de 500 ml, se introdujeron 150 partes en masa de agua, 50 partes en masa del líquido acuoso incluyendo la microcápsula y 100 partes en masa de EDC y se agitó la mezcla resultante usando un dispositivo común de agitación a una temperatura interna de 40°C durante 5 minutos. A continuación, se dejó reposar la mezcla agitada. Se observó un estado en el que se separaron la fase EDC y la fase acuosa y se evaluó según los siguientes criterios. El resultado se enumera en la Tabla 1.

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

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

×: estado en el que la mitad o más de la cantidad total de microcápsulas se disuelve en la fase de EDC.

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

(3) Producción de polímero de cloruro vinílico

En un reactor de polimerización de acero inoxidable con un contenido interior de 2 m³, se introdujeron 876 kg de agua desionizada, 182,5 g de hidroxipropilmetilcelulosa, 182,5 g de poli(alcohol vinílico) parcialmente saponificado con un grado de saponificación de un 80,5% en moles y un grado promedio de polimerización de 2.500 y 73 g de poli(alcohol vinílico) parcialmente saponificado con un grado de saponificación de un 48% en moles 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 después se introdujeron 730 kg del monómero de cloruro vinílico. Con agitación, el líquido acuoso que incluía la microcápsula obtenida en (1) encapsulando el iniciador de polimerización se introdujo en un peso de 400 g en términos de peróxido orgánico puro y se inició de forma simultánea el aumento de temperatura haciendo fluir agua caliente a través de la camisa. En la etapa en la que la temperatura del reactor de polimerización alcanzó 57,0°C, esta temperatura se mantuvo y se continuó la polimerización.

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

El peso específico aparente, el diámetro promedio de partícula, la cantidad de absorción de plastificante y el número de ojos de pez del polímero obtenido se midieron según los siguientes métodos. Los resultados se recogen en la Tabla 1.

- Densidad aparente -

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

- Diámetro promedio de partícula -

Se unieron tamices que tenían una dimensión nominal de 300 µm, 250 µm, 180 µm, 150 µm, 106 µm y 75 µm en los tamices de ensayo prescritos en JIS Z 8801 a un agitador de tamiz de tipo grifo bajo. Sobre el tamiz superior, se vertieron suavemente 100 g del polímero de muestra. Después de agitar durante 10 minutos, se midió la masa de polímero de muestra que quedaba en cada uno de los tamices y se determinaron los porcentajes (A a F) de la masa total (100 g).

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

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

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

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

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

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

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

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

- Cantidad de absorción de plastificante -

La cantidad de absorción de plastificante del polímero de muestra se midió según JIS K 7386.

- Número de ojos de pez -

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 de Ba/Zn, 5,0 partes en masa de aceite de soja epoxidado, 0,1 partes en masa de negro de humo y 0,5 partes en masa de dióxido de titanio para proporcionar un compuesto. Con un molino de rodillos, se amasaron 50 g de este compuesto a 145°C durante 5 minutos para tomarse parcialmente en forma de

lámina que tenía 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

- 5 Se llevó a cabo el mismo procedimiento que en el Ejemplo 1, exceptuando que el poli(alcohol vinílico) parcialmente saponificado utilizado en la producción del líquido acuoso que incluye la microcápsula se sustituyó por poli(alcohol vinílico) parcialmente saponificado con un grado de saponificación de un 88% en moles y un grado promedio de polimerización de 3.300. Los resultados se recogen en la Tabla 1.

Ejemplo 3

- 10 Se llevó a cabo el mismo procedimiento que en el Ejemplo 1, exceptuando que el poli(alcohol vinílico) parcialmente saponificado utilizado en la producción del líquido acuoso que incluye la microcápsula se sustituyó por poli(alcohol vinílico) parcialmente saponificado con un grado de saponificación de un 82% en moles y un grado promedio de polimerización de 2.400. Los resultados se recogen en la Tabla 1.

Ejemplo 4

- 15 Se llevó a cabo el mismo procedimiento que en el Ejemplo 1, exceptuando que el poli(alcohol vinílico) parcialmente saponificado utilizado en la producción del líquido acuoso que incluye la microcápsula se sustituyó por poli(alcohol vinílico) parcialmente saponificado con un grado de saponificación de un 98% en moles y un grado promedio de polimerización de 1.700. Los resultados se recogen en la Tabla 1.

Ejemplo 5

- 20 Se llevó a cabo el mismo procedimiento que en el Ejemplo 1, exceptuando que en la producción del líquido de composición de microcápsulas, los materiales se sustituyeron por 40 partes en masa de agua, 5 partes en masa de una disolución acuosa (concentración de un 10% en masa) del poli(alcohol vinílico) parcialmente saponificado y 35 partes en masa de peroxidicarbonato de di-(2-etilhexilo). Los resultados se recogen en la Tabla 1.

Ejemplo 6

- 25 Se llevó a cabo el mismo procedimiento que en el Ejemplo 1, exceptuando que el poli(alcohol vinílico) parcialmente saponificado usado en la producción del líquido acuoso que incluye la microcápsula se sustituyó por gelatina. Los resultados se recogen en la Tabla 1.

Ejemplo 7

- 30 Se llevó a cabo el mismo procedimiento que en el Ejemplo 1, exceptuando que el peróxido orgánico usado en la producción del líquido acuoso que incluía la microcápsula se sustituyó por peroxinodecanoato de t-butilo. Los resultados se recogen en la Tabla 1.

Ejemplo Comparativo 1

- 35 Se llevó a cabo el mismo procedimiento que en el Ejemplo 1, exceptuando que se usó una disolución de isoparafina de peroxidicarbonato de di-(2-etilhexilo) que tenía una concentración de un 70% en lugar del líquido de composición de microcápsulas. Los resultados se recogen en la Tabla 1. En este caso, los ojos de pez del polímero de cloruro vinílico obtenido aumentaron y, de este modo, la calidad del producto formado del polímero de cloruro vinílico se vio deteriorada.

Ejemplo Comparativo 2

- 40 Se llevó a cabo el mismo procedimiento que en el Ejemplo 1, exceptuando que no se utilizó poli(alcohol vinílico) parcialmente saponificado en la producción del líquido de composición de microcápsulas. Los resultados se recogen en la Tabla 1. En este caso, no se formó la microcápsula pero se formó un conglomerado que tenía un diámetro mediano de 200 µm.

Tabla 1

			Ejemplo 1	Ejemplo 2	Ejemplo 3	Ejemplo 4	Ejemplo 5	Ejemplo 6	Ejemplo 7	Ejemplo comparativo 1	Ejemplo comparativo 2
Líquido acuoso que incluye microcápsulas	Poli(alcohol vinílico) parcialmente saponificado	Grado de saponificación	88	88	82	96	88	Gelatina	88	-	-
		Grado promedio de polimerización	1.800	3.300	2.400	1.700	1.800		1.800	-	-
	Peróxido orgánico *1		A	A	A	A	A	A	B	A	A
	Diámetro mediano		4	6	2	8	3	12	3	-	> 200
Solubilidad frente a EDC			0	0	0	0	0	0	0	*	*
Polímero de donuro vinílico	Peso específico aparente		0,570	0,572	0,568	0,577	0,574	0,565	0,569	0,573	-
	Diámetro promedio de partícula		143	138	156	148	141	162	147	152	-
	Cantidad de absorción de plastificante		22,6	22,3	22,7	22,1	22,0	23,0	22,8	22,5	-
	Número de ojos de pez		1	3	0	3	5	2	0	82	-

*1 A = peroxidicarbonato de di- (2-etilhexilo), B = peroxidicarbonato de t-butilo

5 A partir de los resultados enumerados en la Tabla 1, se ha encontrado que, según la microcápsula de la realización, se puede obtener el polímero vinílico que tiene un número extremadamente pequeño de ojos de pez en la producción del polímero, particularmente usando el monómero de cloruro vinílico o el monómero de cloruro vinílico y el monómero que se puede copolimerizar con el monómero de cloruro vinílico entre la producción de los polímeros vinílicos para los que se requiere una productividad mejorada. Además, se ha descubierto que se pueden conservar la estabilidad de polimerización y las propiedades básicas del polímero vinílico.

Según la presente realización, se puede proporcionar una microcápsula que puede reducir los ojos de pez en el polímero vinílico producido.

10 Aunque la invención se ha descrito con respecto a realizaciones específicas para una divulgación completa y clara, no por ello se deben limitar las reivindicaciones adjuntas, sino que se deben interpretar como que engloban todas las modificaciones y construcciones alternativas que se le puedan ocurrir al experto en la técnica y que estén dentro de la enseñanza básica explicada en la presente memoria.

REIVINDICACIONES

- 1.- Una microcápsula que comprende:
una estructura de núcleo/cubierta, en la que
la cubierta incluye un polímero soluble en agua y el núcleo incluye un peróxido orgánico,
5 en la que el polímero soluble en agua es al menos un polímero soluble en agua seleccionado entre el grupo que consiste en poli(alcohol vinílico), gelatina, derivados de ácido poli(met)acrílico, polivinilpirrolidona y poli(óxido de etileno).
- 2.- La microcápsula según la reivindicación 1, en la que el poli(alcohol vinílico) es poli(alcohol vinílico) parcialmente saponificado que tiene un grado de saponificación del 80% en moles o más y el 99,5% en moles o menos y un grado
10 promedio de polimerización de 1.500 o más y 3.500 o menos.
- 3.- La microcápsula según la reivindicación 1 o 2, en la que la microcápsula tiene un diámetro mediano (D50) de 15 µm o menos.
- 4.- La microcápsula según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en la que 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.
- 15 5.- Un método para producir una microcápsula como se define en la reivindicación 1 que comprende:
una etapa de mezclado para homogeneizar un polímero soluble en agua y un peróxido orgánico para proporcionar una microcápsula, en el que
la microcápsula tiene una estructura de núcleo/cubierta, y
la cubierta incluye el polímero soluble en agua y el núcleo incluye el peróxido orgánico,
20 en el que en la etapa de mezclado, un medio acuoso se mezcla adicionalmente con el polímero soluble en agua y el peróxido orgánico para proporcionar la microcápsula.
- 6.- El método para producir una microcápsula según la reivindicación 5, en el que en la etapa de mezclado, el medio acuoso se usa en una cantidad de 30 partes en masa o más y 150 partes en masa o menos con respecto a 100 partes en masa de peróxido orgánico.
- 25 7.- El método para producir una microcápsula según la reivindicación 5 o 6, en el que en la etapa de mezclado, el polímero soluble en agua se usa en una cantidad de 0,01 partes en masa o más y 25 partes en masa o menos con respecto a 100 partes en masa de peróxido orgánico.