

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 846 349**

51 Int. Cl.:

C08F 8/14 (2006.01)
C08F 8/12 (2006.01)
C08F 216/06 (2006.01)
C08F 218/08 (2006.01)
B01J 31/12 (2006.01)
C08F 118/08 (2006.01)
C08F 16/06 (2006.01)
C07F 3/06 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **08.05.2017 PCT/JP2017/017409**
 87 Fecha y número de publicación internacional: **16.11.2017 WO17195735**
 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **08.05.2017 E 17796096 (0)**
 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **09.12.2020 EP 3456747**

54 Título: **Método para producir un copolímero de alcohol vinílico-acetato de vinilo**

30 Prioridad:

09.05.2016 JP 2016094067
23.08.2016 JP 2016163058

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
28.07.2021

73 Titular/es:

TOKUSHIMA UNIVERSITY (50.0%)
2-24, Shinkura-cho, Tokushima-shi
Tokushima 770-8501, JP y
SEKISUI CHEMICAL CO., LTD. (50.0%)

72 Inventor/es:

UTE, KOICHI;
HIRANO, TOMOHIRO;
OSHIMURA, MIYUKI y
KUSAKA, YASUNARI

74 Agente/Representante:

UNGRÍA LÓPEZ, Javier

ES 2 846 349 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

Método para producir un copolímero de alcohol vinílico-acetato de vinilo

5 **Campo técnico**

La presente invención se refiere a un método para producir un copolímero de alcohol vinílico-acetato de vinilo.

10 **Técnica anterior**

15 Los copolímeros de alcohol vinílico-acetato de vinilo se utilizan en muchos campos, tales como el procesamiento de fibras, procesamiento de papel, películas y adhesivos, así como dispersantes y aglutinantes. Los copolímeros de alcohol vinílico-acetato de vinilo se obtienen comúnmente por saponificación directa de un polímero de poli(éster vinílico) tal como poli(acetato de vinilo) con un álcali o un ácido. En la saponificación con un álcali, la reacción de saponificación se detiene con un ácido. En la saponificación con un ácido, la reacción de saponificación se detiene con un álcali. La Bibliografía de Patentes 1, por ejemplo, describe un método en el que se añade una solución coloidal de anhídrido silícico después de la saponificación utilizando un álcali o un ácido.

20 Sin embargo, los copolímeros de alcohol vinílico-acetato de vinilo obtenidos por un método convencional tienen poca solubilidad en un disolvente, y fallan de manera problemática para proporcionar el efecto deseado, en particular, cuando se utilizan junto con un disolvente acuoso. La bibliografía no relacionada con patentes 1 describe el efecto de estructura cadena sobre el comportamiento reológico y de relajación de copolímeros de acetato de vinilo-alcohol vinílico bien caracterizados. La bibliografía no relacionada con patentes 2 describe la estadística de cadenas en copolímeros multibloque de acetato de vinilo-alcohol vinílico. La bibliografía de patentes 2 describe una composición que comprende (A) un copolímero hidrófilo compuesto de 10 a 60% en moles de etileno, de 10 a 60% en moles de alcohol vinílico y de 1 a 80% en moles de unidades de acetato de vinilo donde la probabilidad de que una unidad de alcohol vinílico y una unidad de acetato de vinilo sean adyacentes entre sí está dentro de + o -10% del valor calculado en el copolímero completamente aleatorizado.

30 **Lista de referencias****- Bibliografía de patentes**

35 Bibliografía de patentes 1: documento JP H09-067441 A
 Bibliografía de patentes 2: documento JP-H06-234899
 Bibliografía no relacionada con Patentes 1: Ilyin et al., *Macromolecules*, 47 (2014), 4790-4804
 Bibliografía no relacionada con Patentes 2: Denisova, *Polymer Science*, 54: 7-8 (2012), 375-382

40 **Compendio de la invención****- Problema técnico**

45 La presente invención tiene como objetivo proporcionar un método para producir un copolímero de alcohol vinílico-acetato de vinilo.

- Solución al problema

50 La presente invención se refiere a un método para preparar un copolímero de alcohol vinílico-acetato de vinilo que incluye una unidad de alcohol vinílico y una unidad de acetato de vinilo, teniendo el copolímero de alcohol vinílico-acetato de vinilo un valor de aleatoriedad R de 0,5 o superior, obteniéndose el valor de aleatoriedad R utilizando la siguiente ecuación (1) donde L_0 representa una longitud media de cadena de la unidad de alcohol vinílico y L_A representa una longitud media de cadena de la unidad de acetato de vinilo.

$$R = \frac{1}{L_A} + \frac{1}{L_0} \quad (1)$$

55 Los autores de la presente invención descubrieron que la estructura de la cadena de monómeros en un copolímero de alcohol vinílico-acetato de vinilo está asociada con la mejora de las propiedades del copolímero.

60 Como resultado de estudios intensivos adicionales, los autores de la presente invención descubrieron que se puede obtener un copolímero de alcohol vinílico-acetato de vinilo que tiene una alta solubilidad estableciendo el valor de aleatoriedad obtenido a partir de la longitud media de la cadena de las unidades respectivas dentro de un intervalo predeterminado. Por tanto, se completó la presente invención.

ES 2 846 349 T3

En particular, en el caso del copolímero de alcohol vinílico-acetato de vinilo preparado por el método de la presente invención, dado que la temperatura de solución crítica más baja (LCST) se puede cambiar a una región de temperatura más alta, se puede permitir la disolución a una temperatura más alta o la supresión de la formación de gel, lo que permite que el copolímero de alcohol vinílico-acetato de vinilo preparado mediante el método de la presente invención se utilice para una variedad más amplia de aplicaciones.

Cuando la unidad de alcohol vinílico tiene propiedades de bloque más altas, se forma una estructura con enlaces de hidrógeno entre moléculas o en una molécula, lo que conduce de manera problemática a la reducción de la solubilidad o la formación de gel. Sin embargo, en el caso del copolímero de alcohol vinílico-acetato de vinilo preparado mediante el método de la presente invención, la cadena polimérica completa tiene una estructura aleatoria para lograr una alta solubilidad, así como una supresión eficaz de la formación de gel.

El copolímero de alcohol vinílico-acetato de vinilo preparado por el método de la presente invención tiene una unidad de alcohol vinílico y una unidad de acetato de vinilo.

Los términos "unidad de alcohol vinílico" y "unidad de acetato de vinilo" como se emplean en la presente memoria se refieren al "alcohol vinílico" y "acetato de vinilo" presentes en el copolímero de alcohol vinílico-acetato de vinilo, respectivamente.

El copolímero de alcohol vinílico-acetato de vinilo preparado mediante el método de la presente invención tiene un valor de aleatoriedad (relación de persistencia media) R de 0,5 o superior. El valor de aleatoriedad R se obtiene utilizando la siguiente ecuación (1) donde L_0 representa la longitud media de la cadena de la unidad de alcohol vinílico y L_A representa las longitudes medias de cadena de la unidad de acetato de vinilo.

El valor de aleatoriedad R es un criterio para determinar si toda la cadena de polímero tiene una estructura de bloques o una estructura aleatoria. Cuando el valor de aleatoriedad R es 0, toda la cadena de polímero tiene una estructura de bloque. Cuando el valor de aleatoriedad R es 1, toda la cadena de polímero tiene una estructura aleatoria.

Cuando el valor de aleatoriedad R es 2, la unidad de alcohol vinílico y la unidad de acetato de vinilo coexisten alternativamente en una molécula.

Dado que el valor de aleatoriedad R es 0,5 o superior, se considera que el copolímero de alcohol vinílico-acetato de vinilo preparado mediante el método de la presente invención es una resina que tiene una solubilidad excelente. El valor de aleatoriedad R es preferiblemente 0,6 o mayor, más preferiblemente 0,9 o mayor, aunque preferiblemente 2 o menor.

$$R = \frac{1}{L_A} + \frac{1}{L_0} \quad (1)$$

En el copolímero de alcohol vinílico-acetato de vinilo preparado por el método de la presente invención, la unidad de alcohol vinílico tiene una longitud media de cadena L_0 de preferiblemente 1 o más, más preferiblemente 1,5 o más, aún más preferiblemente 2,0 o más.

Un límite superior preferible de la misma depende de la cantidad de unidad de alcohol vinílico. En el caso de que la cantidad de unidad de alcohol vinílico sea menor que la cantidad de unidad de acetato de vinilo, la longitud media de la cadena L_0 es preferiblemente 6 o más.

La "longitud media de la cadena L_0 de la unidad de alcohol vinílico" como se emplea en la presente memoria se puede calcular utilizando la siguiente ecuación (3).

En la ecuación (3), "I" representa la fuerza obtenida por RMN H^1 . Los símbolos "AAA, AAO, OAO, AOA, AOO y OOO" representan tríadas clasificadas en "tríadas centradas en alcohol vinílico" que incluyen "AOA, AOO y OOO" y "tríadas centradas en acetato de vinilo" que incluyen "AAA, AAO y OAO" cuando el copolímero de alcohol vinílico-acetato de vinilo preparado mediante el método de la presente invención se divide en tríadas que incluyen la unidad de alcohol vinílico (en adelante, también denominada simplemente O) y/o la unidad de acetato de vinilo (en adelante, también denominada simplemente A). Cabe señalar que "AOO" y "OOA" se representan ambas como "AOO", y "AAO" y "OAA" se representan ambos como "AAO". Específicamente, "I_{ooo}" representa la "fuerza de OOO medida mediante RMN H^1 ".

$$L_0 = \frac{I_{ooo} + I_{AOO} + I_{AOA}}{I_{AOA} + I_{AOO} / 2} \quad (3)$$

En el copolímero de alcohol vinílico-acetato de vinilo preparado mediante el método de la presente invención, la longitud media de cadena L_A de la unidad de acetato de vinilo es preferiblemente 1 o más, más preferiblemente 1,2 o más, aún más preferiblemente 1,5 o más. Un límite superior preferible del mismo depende de la cantidad de unidad

ES 2 846 349 T3

de acetato de vinilo. En el caso de que la cantidad de unidad de acetato de vinilo sea menor que la cantidad de unidad de alcohol vinílico, la longitud media de la cadena L_A de la unidad de acetato de vinilo es preferiblemente 6 o menos.

- 5 La "longitud media de la cadena L_A de la unidad de acetato de vinilo "como se emplea en la presente memoria se puede calcular utilizando la siguiente ecuación (4).

$$L_A = \frac{I_{AAA} + I_{AAO} + I_{OAO}}{I_{OAO} + I_{AAO} / 2} \quad (4)$$

- 10 En el copolímero de alcohol vinílico-acetato de vinilo preparado por el método de la presente invención, la proporción de la cantidad de la tríada OOO en la cantidad total de las tríadas centradas en alcohol vinílico (AOA, AOO y OOO) es preferiblemente de 70% o menos. Con la proporción dentro del intervalo anterior, la unidad de alcohol vinílico que tiene una estructura de bloque se reduce, lo que da como resultado la supresión de la formación de gel, así como la mejora de la solubilidad a una temperatura más alta.

- 15 En el copolímero de alcohol vinílico-acetato de vinilo preparado mediante el método de la presente invención, la proporción de la cantidad de la tríada AAA en la cantidad total de las tríadas centradas en acetato de vinilo (AAA, AAO y OAO) es preferiblemente de 70% o menos. Con la proporción dentro del intervalo anterior, se reduce la unidad de acetato de vinilo que tiene una estructura de bloque, lo que da como resultado la supresión de la formación de gel, así como la mejora de la solubilidad a una temperatura más alta.

Además, la proporción más pequeña de la tríada OOO y la proporción de la tríada AAA es preferiblemente de 50% o menos.

- 25 El límite inferior de la cantidad de la unidad de alcohol vinílico en el copolímero de alcohol vinílico-acetato de vinilo preparado mediante el método de la presente invención es preferiblemente de 0,2% en moles y el límite superior del mismo es preferiblemente de 99,8% en moles. Con la cantidad de la unidad de alcohol vinílico dentro de tal intervalo, se puede conferir la función del grupo hidroxilo que posee el alcohol vinílico a una molécula de copolímero de alcohol vinílico-acetato de vinilo, permitiendo el control de la solubilidad en agua o un disolvente. El límite inferior de la cantidad de la unidad de alcohol vinílico es más preferiblemente de 50% en moles y el límite superior del mismo es más preferiblemente de 98% en moles.

- 35 El límite inferior de la cantidad de la unidad de acetato de vinilo en el copolímero de alcohol vinílico-acetato de vinilo preparado por el método de la presente invención es preferiblemente de 0,2% en moles y el límite superior del mismo es preferiblemente de 99,8% en moles. Con la cantidad de la unidad de acetato de vinilo dentro de dicho intervalo, se puede conferir la función del grupo hidroxilo en el alcohol vinílico a una molécula de copolímero de alcohol vinílico-acetato de vinilo, permitiendo el control de la solubilidad en agua o un disolvente. El límite inferior de la cantidad de la unidad de acetato de vinilo es más preferiblemente de 2% en moles y el límite superior del mismo es más preferiblemente de 50% en moles.

- 40 En el copolímero de alcohol vinílico-acetato de vinilo preparado por el método de la presente invención, el producto de la cantidad de la unidad de acetato de vinilo (contenido de Vac) y la longitud media de la cadena L_A (Contenido de Vac \times longitud media de la cadena $L_A \times 0,01$, en lo sucesivo, también denominada razón de cadena de acetilo) es preferiblemente 2,5 o menos, más preferiblemente 1,0 o menos, aún más preferiblemente 0,25 o menos. Con la razón de cadenas de acetilo dentro del intervalo anterior, se pueden lograr tanto una excelente solubilidad como la supresión de la formación de gel.

- 45 El peso molecular del copolímero de alcohol vinílico-acetato de vinilo preparado mediante el método de la presente invención no está particularmente limitado. Preferiblemente, el peso molecular promedio en número es de 1.000 a 1.000.000.

El copolímero de alcohol vinílico-acetato de vinilo preparado mediante el método de la presente invención puede tener una unidad de un monómero diferente.

- 55 El monómero diferente no está particularmente limitado. Preferiblemente, es un monómero que tiene al menos un grupo polar seleccionado del grupo que consiste en grupos carboxilo, hidroxilo, amida, amino, epoxi y éter y un doble enlace olefínico. Los ejemplos de tal monómero incluyen ácido crotonico, ácido maleico, ácido fumárico, ácido citracónico, ácido mesacónico, ácido itacónico, alcohol alílico, éter vinílico y alilamina.

- 60 La cantidad de la unidad de un monómero diferente en el copolímero de alcohol vinílico-acetato de vinilo preparado por el método de la presente invención se determina de acuerdo con el uso pretendido y por lo tanto no está particularmente limitada. La cantidad de la unidad de un monómero diferente es preferiblemente de 20% en peso o menos, más preferiblemente de 10% en peso o menos, aún más preferiblemente de 5% en peso o menos, con

ES 2 846 349 T3

respecto al copolímero de alcohol vinílico-acetato de vinilo completo.

El método para producir un copolímero de alcohol vinílico-acetato de vinilo de la presente invención es un método que incluye la etapa de transesterificación de poli(acetato de vinilo) o un copolímero de alcohol vinílico y acetato de vinilo materia prima utilizando un complejo de zincato dianiónico representado por la siguiente fórmula (2) (método de transesterificación).

El copolímero de alcohol vinílico-acetato de vinilo preparado mediante el método de la presente invención también se puede producir mediante la reacetilación de poli(alcohol vinílico) (método de reacetilación).

El método para producir el copolímero de alcohol vinílico-acetato de vinilo de la presente invención (método de transesterificación) incluye la etapa de transesterificación de poli(acetato de vinilo) o una materia prima del copolímero de alcohol vinílico-acetato de vinilo utilizando un complejo de zincato dianiónico representado por la siguiente fórmula (2).

El uso del complejo de zincato dianiónico permite la producción favorable de un copolímero de alcohol vinílico-acetato de vinilo que tiene un valor de aleatoriedad dentro de un intervalo predeterminado. Además, el uso del complejo de zincato dianiónico permite el progreso de la transesterificación en un tiempo de reacción muy corto. Específicamente, la reacción puede continuar en un tiempo de aproximadamente una décima parte del tiempo necesario para la transesterificación utilizando CH_3ONa .



En la fórmula (2), n representa un número entero de 1 a 4, m representa 1 o 2, los R pueden ser iguales o diferentes entre sí cuando n representa 1 o 2 y cada uno representa un grupo alquilo C1-C8, alquenilo, arilo o arilalquilo y M representa litio o magnesio.

Los ejemplos específicos de grupos alquilo, alquenilo, arilo o arilalquilo C1-C8 incluyen los grupos metilo, etilo, n-propilo, i-propilo, n-butilo, i-butilo, sec-butilo, t-butilo, n-pentilo, n-hexilo, vinilo, fenilo y bencilo.

M representa litio o magnesio. Cuando M representa litio, m representa 2. Cuando M representa magnesio, m representa 1.

El complejo de zincato dianiónico representado por la fórmula (2) se describe en el documento JP 2004-292328 A y se puede preparar mediante el método descrito en JP 2004-292328 A.

Específicamente, los ejemplos de sales de dilitio incluyen tetra-t-butilzincato de dilitio, tri-t-butil metilzincato de dilitio, tri-t-butil etilzincato de dilitio, tri-t-butil-n-propilzincato de dilitio, tri-t-butil-n-butilzincato de dilitio, tri-t-butil-i-butilzincato de dilitio, tri-t-butil-sec-butilzincato de dilitio, di-t-butil dimetilzincato de dilitio, di-t-butil dietilzincato de dilitio, di-t-butil di-n-propilzincato de dilitio, di-t-butil di-n-butilzincato de dilitio, di-t-butil di-i-butilzincato de dilitio, di-t-butil di-sec-butilzincato de dilitio, t-butil trimetilzincato de dilitio, t-butil trietilzincato de dilitio, t-butil tri-n-propilzincato de dilitio, t-butil tri-n-butilzincato de dilitio, t-butil tri-i-butilzincato de dilitio y t-butil tri-sec-butilzincato de dilitio.

Los ejemplos de sales de magnesio incluyen tetra-t-butilzincato de magnesio, tri-t-butilmetilzincato de magnesio, tri-t-butil etilzincato de magnesio, tri-t-butil-n-propilzincato de magnesio, tri-t-butil-n-butilzincato de magnesio, tri-t-butil-i-butilzincato de magnesio, tri-t-butil-sec-butilzincato de magnesio, di-t-butil dimetilzincato de magnesio, di-t-butil dietilzincato de magnesio, di-t-butil di-n-propilzincato de magnesio, di-t-butil di-n-butilzincato de magnesio, di-t-butil di-i-butilzincato de magnesio, di-t-butil di-sec-butilzincato de magnesio, t-butil trimetilzincato de magnesio, t-butil trietilzincato de magnesio, t-butil tri-n-propilzincato de magnesio, t-butil tri-n-butilzincato de magnesio, t-butil tri-i-butilzincato de magnesio y t-butil tri-sec-butilzincato de magnesio.

En particular, el complejo de zincato dianiónico representado por la fórmula (2) es preferiblemente una sal de dilitio y preferiblemente tiene un grupo alquilo C1-C4. Es particularmente preferido el tetra-t-butilzincato de dilitio (TBZL).

Los complejos de zincato dianiónico se pueden utilizar solos o combinando dos o más de los mismos.

El TBZL se puede preparar mediante el método descrito en el Ejemplo 1 en el documento JP 2004-292328 A.

La materia prima utilizada en el método de transesterificación puede ser poli(acetato de vinilo) o un copolímero de alcohol vinílico y acetato de vinilo materia prima.

En caso de utilizar poli(acetato de vinilo), el copolímero de alcohol vinílico-acetato de vinilo preparado mediante el método de la presente invención se puede preparar en un tiempo de reacción corto.

En caso de utilizar una materia prima de copolímero de alcohol vinílico-acetato de vinilo, se puede preparar el

copolímero de alcohol vinílico-acetato de vinilo preparado por el método de la presente invención que tiene un valor de aleatoriedad superior.

5 Por otra parte, en caso de emplear el método de transesterificación, después de la transesterificación de poli(acetato de vinilo) utilizando un complejo de zincato dianiónico representado por la fórmula (2), el copolímero de alcohol vinílico-acetato de vinilo resultante se puede transesterificar adicionalmente utilizando un complejo de zincato dianiónico representado por la fórmula (2).

10 El copolímero de alcohol vinílico-acetato de vinilo materia prima puede ser, así como un copolímero de alcohol vinílico-acetato de vinilo convencional disponible comercialmente, un copolímero de alcohol vinílico-acetato de vinilo obtenido por transesterificación de poli(acetato de vinilo) utilizando un complejo de zincato dianiónico.

15 La temperatura de reacción para la transesterificación no está particularmente limitada y se puede establecer según sea apropiado dentro de un intervalo de -80°C a 200°C . La temperatura de reacción está dentro de un intervalo de preferiblemente -80°C a 80°C , más preferiblemente de -50°C a 50°C . El complejo de zincato dianiónico es eficaz como catalizador de reacción a baja temperatura y es particularmente eficaz cuando se utiliza en un intervalo de temperatura no superior a 50°C .

20 La transesterificación se puede realizar a presión normal o a presión reducida.

El tiempo de reacción de la transesterificación se puede ajustar de manera que se complete la transesterificación.

25 Además, en el momento de la transesterificación, se puede eliminar un subproducto de alcohol mediante azeotropía con un disolvente orgánico.

30 En la transesterificación, el límite inferior de la cantidad de un catalizador de zincato dianiónico es preferiblemente de 0,001 mol y el límite superior del mismo es de 0,5 moles, por 1 mol del poli(acetato de vinilo). El límite inferior es más preferiblemente de 0,001 moles y el límite superior es más preferiblemente de 0,1 mol. El límite inferior es aún más preferiblemente de 0,005 moles y el límite superior es aún más preferiblemente de 0,05 moles.

35 En la transesterificación de poli(acetato de vinilo) utilizando el complejo de zincato dianiónico, un método preferido incluye, por ejemplo, disolver poli(acetato de vinilo) en un disolvente, añadir el complejo de zincato dianiónico a la solución para llevar a cabo la transesterificación y añadir adicionalmente un ácido para terminar la transesterificación.

40 El disolvente no está particularmente limitado y los ejemplos del mismo incluyen metanol, tolueno, dimetilsulfóxido, etanol, acetona, éter dietílico, tetrahidrofurano, agua y mezclas disolventes que los contienen.

La transesterificación se puede realizar en un sistema homogéneo o en un sistema heterogéneo.

45 El sistema homogéneo es un sistema en el que una sustancia está presente a una concentración homogénea, refiriéndose a un estado en el que los componentes están disueltos en un disolvente. El sistema heterogéneo es un sistema de reacción heterogéneo en el que una sustancia se localiza junto con el progreso de la reacción, refiriéndose a un estado en el que algunos componentes como la resina no se disuelven durante el progreso de la reacción.

50 La transesterificación realizada en un sistema homogéneo permite la producción de un copolímero de alcohol vinílico-acetato de vinilo en el que un grupo de tríadas centradas en alcohol vinílico tiene una estructura aleatoria y un grupo de tríadas centradas en acetato de vinilo tiene una estructura de bloques.

La transesterificación realizada en un sistema heterogéneo permite la producción de un copolímero de alcohol vinílico-acetato de vinilo en el que un grupo de tríadas centradas en alcohol vinílico tiene una estructura de bloque y un grupo de tríadas centradas en un acetato de vinilo tiene una estructura aleatoria.

55 Como método ilustrativo para reacetilar el poli(alcohol vinílico), se puede añadir el poli(alcohol vinílico) a un disolvente que contiene ácido acético para que reaccione.

60 El copolímero de alcohol vinílico-acetato de vinilo preparado por el método de la presente invención se puede utilizar para aplicaciones tales como materias primas de modificadores de viscosidad para soluciones acuosas, agentes de recubrimiento de barrera para gases, agentes de suspensión, emulsionantes, polarizadores, películas solubles en agua, dispersantes, y diversas resinas.

- Efectos ventajosos de la invención

65 La presente invención puede proporcionar un método para producir un copolímero de alcohol vinílico-acetato de vinilo.

Descripción de realizaciones

5 Las realizaciones de la presente invención se describen más específicamente con referencia a, pero sin limitación, los siguientes ejemplos. El ejemplo 3 es un ejemplo de referencia, no de acuerdo con la presente invención.

(Ejemplo 1)

10 Se disolvió una cantidad de 0,5 g (5,8 mmoles) de poli(acetato de vinilo) en 22,5 mL de dimetilsulfóxido (DMSO), y a la solución se le añadieron 2,5 mL de metanol y a continuación 0,15 mL (1,5% en moles) de tetra-t-butilzincato de dilio (TBZL) como catalizador.

15 La mezcla se agitó a 30°C durante cinco minutos y se le añadió ácido clorhídrico para terminar la reacción. A continuación, la mezcla resultante se sometió a diálisis utilizando acetona y concentración, obteniendo así un material producto (copolímero de alcohol vinílico-acetato de vinilo).

(Ejemplo 2)

20 Se disolvió una cantidad de 0,5 g (5,8 mmoles) de poli(acetato de vinilo) en 25 ml de metanol y se añadieron a la solución 0,38 ml (2,5% en moles) de tetra-t-butilzincato de dilio (TBZL) como catalizador.

25 La mezcla se agitó a 30°C durante 45 minutos y se le añadió ácido clorhídrico para terminar la reacción. A continuación, la mezcla resultante se sometió a diálisis utilizando acetona y concentración, obteniendo así un material producto (copolímero de alcohol vinílico-acetato de vinilo).

(Ejemplo 3)

30 Se disolvió una cantidad de 0,5026 g (11,4 mmoles) de poli(alcohol vinílico) [grado de saponificación: >99% en moles] en una mezcla disolvente de ácido acético y agua (ácido acético:agua = 5:5) para preparar 10,5 g de una solución al 5% en peso de poli(alcohol vinílico).

35 La solución de poli(alcohol vinílico) obtenida se agitó a 100°C durante 24 horas y se sometió a reprecipitación utilizando acetona, obteniendo así un material producto (reacetilación).

40 El material del producto obtenido se sometió a una operación similar (reacetilación) utilizando una mezcla disolvente de ácido acético y agua (ácido acético:agua = 7:3) y a continuación utilizando una mezcla disolvente de ácido acético y agua (ácido acético:agua = 9: 1), obteniendo así un material producto. Después de la reacetilación utilizando una mezcla disolvente de ácido acético y agua (ácido acético:agua = 9:1), se llevó a cabo la concentración para recuperar un material producto (copolímero de alcohol vinílico-acetato de vinilo).

(Ejemplo 4)

45 Se obtuvo un material producto (copolímero de alcohol vinílico-acetato de vinilo) como en el Ejemplo 1, excepto que el tiempo de agitación (tiempo de reacción) se cambió a 10 minutos.

(Ejemplo 5)

50 Se obtuvo un material producto (copolímero de alcohol vinílico-acetato de vinilo) como en el Ejemplo 2, excepto que el tiempo de agitación (tiempo de reacción) se cambió a 90 minutos.

(Ejemplo 6)

55 El copolímero de alcohol vinílico-acetato de vinilo obtenido en el Ejemplo 4 se disolvió en DMSO hasta una concentración del 2% en peso y se añadió a la solución 5% en moles de tetra-t-butilzincato de dilio (TBZL). La mezcla se agitó a 30°C durante 24 horas para que se llevara a cabo la transesterificación. La mezcla resultante se sometió a continuación a diálisis utilizando acetona y concentración, obteniendo así un material producto (copolímero de alcohol vinílico-acetato de vinilo).

(Ejemplo 7)

60 Se obtuvo un material producto (copolímero de alcohol vinílico-acetato de vinilo) como en el Ejemplo 6, excepto que la materia prima utilizada fue el copolímero de alcohol vinílico-acetato de vinilo obtenido en el Ejemplo 5.

(Ejemplo 8)

65 Se obtuvo un material producto (copolímero de alcohol vinílico-acetato de vinilo) como en el Ejemplo 4, excepto que

ES 2 846 349 T3

el tiempo de agitación (tiempo de reacción) se cambió a 15 minutos.

(Ejemplo 9)

- 5 Se obtuvo un material producto (copolímero de alcohol vinílico-acetato de vinilo) como en el Ejemplo 5, excepto que el tiempo de agitación (tiempo de reacción) se cambió a 180 minutos.

(Ejemplo 10)

- 10 Se disolvió una cantidad de 0,5 g (5,8 mmoles) de poli(acetato de vinilo) en una mezcla de 35,4 mL de dimetilsulfóxido (DMSO) y 8,9 mL de agua, y a la solución se le añadieron 0,21 g (5,1 mmoles) de NaOH. Después de agitar a 60°C durante 120 minutos, la mezcla se sometió a diálisis utilizando metanol y concentración, obteniendo así un material producto (copolímero de alcohol vinílico-acetato de vinilo).

- 15 El copolímero de alcohol vinílico-acetato de vinilo obtenido se disolvió en DMSO hasta una concentración de 2% en peso y se añadió a la solución 5% en moles de tetra-t-butilzincato de dilio (TBZL). La mezcla se agitó a 30°C durante 24 horas para que se llevara a cabo la transesterificación. A continuación, la mezcla resultante se sometió a diálisis utilizando acetona y concentración, obteniendo así un material producto (copolímero de alcohol vinílico-acetato de vinilo).

20

(Ejemplo 11)

Se obtuvo un material producto (copolímero de alcohol vinílico-acetato de vinilo) como en el Ejemplo 10, excepto que la cantidad de NaOH se cambió a 0,16 g (3,9 mmoles).

25

(Ejemplo comparativo 1)

Se disolvió una cantidad de 0,5 g (5,8 mmoles) de poli(acetato de vinilo) en una mezcla de 35,4 ml de acetona y 8,9 ml de agua, y a la solución se le añadieron 0,12 g (2,9 mmoles) de NaOH.

30

La mezcla se agitó a 60°C durante 120 minutos y a continuación se sometió a concentración utilizando un evaporador, obteniendo así un material producto (copolímero de alcohol vinílico-acetato de vinilo).

(Ejemplo comparativo 2)

35

Se disolvió una cantidad de 0,5 g (5,8 mmoles) de poli(acetato de vinilo) en 22,5 mL de DMSO (dimetilsulfóxido), y a la solución se le añadieron 2,5 mL de metanol y a continuación 4,8 mg (1,5% en moles) de CH₃ONa como catalizador.

- 40 La mezcla se agitó a 30°C durante 80 minutos y se le añadió una cantidad excesiva de ácido acético para terminar la reacción. La mezcla resultante se sometió a continuación a diálisis utilizando acetona y concentración, obteniendo así un material producto (copolímero de alcohol vinílico-acetato de vinilo).

(Ejemplo comparativo 3)

45

Se disolvió una cantidad de 0,5 g (5,8 mmoles) de poli(acetato de vinilo) en 25 ml de metanol y a la solución se le añadieron 8,6 mg (2,5% en moles) de CH₃ONa como catalizador.

- 50 La mezcla se agitó a 30°C durante 17 horas y se le añadió una cantidad excesiva de ácido acético para terminar la reacción. La mezcla resultante se sometió a continuación a diálisis utilizando acetona y concentración, obteniendo así un material producto (copolímero de alcohol vinílico-acetato de vinilo).

(Ejemplo comparativo 4)

- 55 Se disolvió una cantidad de 0,5 g (5,8 mmoles) de poli(acetato de vinilo) en una mezcla de 35,4 mL de DMSO (dimetilsulfóxido) y 8,9 mL de agua, y a la solución se le añadieron 0,12 g (2,9 mmoles) de NaOH.

La mezcla se agitó a 60°C durante 120 minutos y a continuación se sometió a diálisis utilizando metanol y concentración, obteniendo así un material producto (copolímero de alcohol vinílico-acetato de vinilo).

60

(Método de evaluación)

Los materiales del producto obtenidos anteriormente se evaluaron mediante los siguientes métodos. La tabla 1 muestra los resultados.

65

(Análisis de RMN H¹)

ES 2 846 349 T3

Cada material producto obtenido fue sometido a Análisis de RMN H^1 para la determinación de la razón composicional (VOH: alcohol vinílico, Vac: acetato de vinilo) del mismo.

- 5 Además, se midió la razón de contenido de tríadas entre las tríadas centradas en alcohol vinílico (AOA, AOO y OOO) y las tríadas centradas en acetato de vinilo (AAA, AAO, OAO). Cabe señalar que "AOO" y "OOA" se representan ambas como "AOO", y "AAO" y "OAA" se representan ambas como "AAO".

10 Por otra parte, se calcularon las longitudes medias de cadena y los valores de aleatoriedad de la unidad de alcohol vinílico y la unidad de acetato de vinilo.

(Evaluación de la temperatura de formación de gel)

15 Cada material producto obtenido se disolvió en una mezcla disolvente de agua y THF (agua/THF = 3/7) para preparar una solución al 0,1% en peso. La solución obtenida se colocó en una botella de muestra y se calentó en una placa calefactora desde temperatura ambiente hasta 60°C. A continuación, la temperatura se incrementó de nuevo gradualmente y la temperatura a la que se observó visualmente el enturbiamiento de la solución se determinó como temperatura de formación de gel.

20 Se llevó a cabo una saponificación directa como en el Ejemplo Comparativo 4 en la que se cambió la cantidad de NaOH. Basándose en el resultado, se construyó una curva de calibración (línea de temperatura de gelificación) que indica una relación entre la razón composicional de VOH y Vac y la temperatura de formación del gel. La línea de temperatura de gelificación obtenida se representó mediante la siguiente ecuación.

25
$$\text{Temperatura de formación de gel (}^\circ\text{C)} = 0,2759 \times \text{razón composicional VOH (\% en moles)} + 56,057$$

A continuación, se evaluó la diferencia entre la temperatura de formación de gel obtenida en cada uno de los ejemplos y ejemplos comparativos y la temperatura de formación de gel a la misma razón composicional que anteriormente determinada a partir de la línea de temperatura de gelificación construida (temperatura de formación de gel de control) basándose en los siguientes criterios. ○○ (Excelente): La temperatura de formación de gel obtenida es más alta que la temperatura de formación de gel de control en 3°C o más.

○ (Buena): La temperatura de formación de gel obtenida es más alta que la temperatura de formación de gel de control en 1°C o más, pero menor que 3°C.

35 × (Deficiente): la diferencia entre la temperatura de formación de gel obtenida y la temperatura de formación de gel de control es inferior a 1°C.

(Propiedad de temperatura de solución crítica más baja)

40 Cada material producto obtenido se disolvió en una mezcla disolvente de agua y THF (agua/THF = 3/7) para preparar una solución al 0,1% en peso. La solución obtenida se colocó en una celda de control de temperatura Peltier (longitud del camino óptico: 10 mm), y la temperatura se aumentó y disminuyó tres veces dentro de un intervalo de temperatura de 60°C a 100°C a 2°C/min, durante el cual la transmitancia de luz a una longitud de onda de 500 nm se midió continuamente utilizando un espectrofotómetro (tipo V550 disponible de Jasco Corp.).

45 Suponiendo que la transmitancia a 60°C es de 100%, el promedio de las temperaturas a las que la transmitancia a 60°C cayó a 50% o menos por segunda y tercera vez se tomó como la temperatura de solución crítica más baja.

50 Se llevó a cabo la saponificación directa como en el Ejemplo Comparativo 4, mientras se cambiaba la cantidad de NaOH. Basándose en el resultado, se construyó una curva de calibración (curva de temperatura de solución crítica más baja) que indica una relación entre la razón composicional de VOH y Vac y la temperatura de solución crítica más baja. La curva de temperatura de solución crítica más baja obtenida se indicó mediante la siguiente ecuación.

55
$$e^{\wedge} (0,0036 \times \text{razón composicional VOH (\% en moles)})$$

A continuación, se evaluó la diferencia entre la temperatura de solución crítica más baja obtenida en cada uno de los ejemplos y ejemplos comparativos y la temperatura de solución crítica más baja en el caso de la misma composición obtenida a partir de la curva de temperatura de solución crítica más baja construida (control de temperatura de solución crítica más baja) basándose en los siguientes criterios.

60 ○○ (Excelente): La temperatura de solución crítica más baja es más alta que la temperatura de solución crítica más baja del control en 3°C o más.

○ (Buena): La temperatura de solución crítica más baja es más alta que la temperatura de solución crítica más baja del control en 1°C o más, pero menor que 3°C.

65 × (Deficiente): La diferencia entre la temperatura de solución crítica más baja y la temperatura de solución crítica más baja del control es menor que 1°C.

[Tabla 1]

	Método de preparación			Razón composicional (% en moles)	Razón de contenido de triada (% en moles)						razón de contenido de COO *1	razón de contenido de AAA *2	longitud media de la cadena		Valor aleatorio R	Razón de cadena de acetilo	Evaluación	
	Materna prima	Sistema de reacción	Método de reacción		VOH	Vac	AOA	AOO	OOO	AAA			AAO	IAO			Lo	La
Ejemplo 1	Poli(acetato de vinilo)	Homogéneo	Trans-esterificación	51,0	49,0	6,6	14,7	16,3	45,7	17,3	4,7	2,7	5,1	0,57	2,48	0	0,0	
Ejemplo 2	Poli(acetato de vinilo)	Heterogéneo	Trans-esterificación	46,0	54,0	5,4	116	32,7	18,4	20,1	11,8	4,4	2,3	0,66	1,24	0	0,0	
Ejemplo 3	Poli(alcohol vinílico)	Homogéneo	Reacetilación	47,3	52,7	9,1	19,5	18,7	7,4	26,4	18,7	2,5	1,6	1,01	0,87	0	0,0	
Ejemplo 4	Poli(acetato de vinilo)	Homogéneo	Trans-esterificación	88,5	11,5	3,7	2,9	4,9	817	4,1	2,7	18,6	2,2	0,50	0,26	0	0	
Ejemplo 5	Poli(acetato de vinilo)	Heterogéneo	Trans-esterificación	87,0	13,0	4,5	3,2	5,3	81,5	3,5	2,0	23,2	2,1	0,51	0,28	0	0	
Ejemplo 6	Copolimero de VOH-Vac	Homogéneo	Trans-esterificación intramole cular	90,9	9,1	7,3	1,5	0,0	83,1	5,9	19	18,7	1,1	0,97	0,10	0,0	0,0	
Ejemplo 7	Copolimero de VOH-Vac	Homogéneo	Trans-esterificación intramole cular	91,6	8,4	6,8	1,3	0,3	86	4,5	12	26,6	11	0,92	0,09	0,0	0,0	
Ejemplo 8	Poli(acetato de vinilo)	Homogéneo	Trans-esterificación	90,5	9,5	2,4	3,8	3,4	81,1	4,3	5,1	12,5	2,2	0,53	0,21	0	0	

(continuación)

	Método de preparación				Razón composicional (% en moles)		Razón de contenido de triada (% en moles)					razón de contenido de AAA *2	longitud media de la cadena		Valor aleatorio R	Razón de cadena de acetilo	Evaluación			
	Materia prima	Aditivo	Sistema de reacción	Método de reacción	VOH	Vac	AOA	AOO	AAA	AAO	OAO		L ₀	L ₁			Temperatura de formación de gel	Propiedad de temperatura de solución crítica más baja		
Ejemplo 9	Poliacetato de vinilo)	TBZL	Heterogéneo	Trans-esterificación	93,9	6,1	2,7	1,5	19	88,2	3,4	2,4	31,1%	93,8%	22,9	1,8	0,61	0,11	00	0
Ejemplo 10	Copolímero de VCH-Vac	TBZL	Homogéneo	Trans-esterificación intramolecular	88,7	11,3	7,4	3,9	0,0	76,1	11	16	0,0%	85,8%	12,5	12	0,91	0,14	00	00
Ejemplo 11	Copolímero de VCH-Vac	TBZL	Homogéneo	Trans-esterificación intramolecular	66,4	33,6	19,0	12,7	19	50,5	13,7	2,2	5,7%	76,1%	7,3	1,3	0,89	0,45	00	00
Ejemplo comparativo 1	Poliacetato de vinilo)	NaOH	Heterogéneo	Saponificación directa	50,0	50,0	6,1	5,6	36,3	35,1	9	4,9	77,1%	71,6%	5,7	5,2	0,37	2,61	x	x
Ejemplo comparativo 2	Poliacetato de vinilo)	C ₂ H ₅ ONa	Homogéneo	Trans-esterificación	49,0	51,0	4,3	9,4	16	55,3	12,1	2,8	53,9%	78,8%	3,3	7,9	0,43	4,05	x	x
Ejemplo comparativo 3	Poliacetato de vinilo)	C ₂ H ₅ ONa	Heterogéneo	Trans-esterificación	46,0	54,0	4,3	7,6	45,4	29,8	9,9	2,9	79,2%	70,0%	7,1	5,4	0,33	2,93	x	x
Ejemplo comparativo 4	Poliacetato de vinilo)	NaOH	Homogéneo	Saponificación directa	50,0	50,0	3,1	8,2	40,6	34,3	10,3	3,5	78,2%	71,9%	7,2	5,6	0,32	2,78	x	x

* 1 Proporción de OOO en el total de AOA, AOO y OOO

* 2 Proporción de AAA en el total de AAA, AAO y OAO

Aplicabilidad industrial

La presente invención puede proporcionar un método para producir un copolímero de alcohol vinílico-acetato de vinilo.

5

REIVINDICACIONES

- 5 1. Un método para producir un copolímero de alcohol vinílico-acetato de vinilo que comprende una unidad de alcohol vinílico y una unidad de acetato de vinilo, teniendo el copolímero de alcohol vinílico-acetato de vinilo un valor de aleatoriedad R de 0,5 o superior, obteniéndose el valor de aleatoriedad R utilizando la siguiente ecuación (1):

$$R = \frac{1}{L_A} + \frac{1}{L_O} \quad (1)$$

- 10 donde L_O representa una longitud media de cadena de la unidad de alcohol vinílico y L_A representa una longitud media de cadena de la unidad de acetato de vinilo, comprendiendo el método comprende la etapa de: transesterificación de poli(acetato de vinilo) o un copolímero de alcohol vinílico-acetato de vinilo materia prima utilizando un complejo de zincato dianiónico representado por la siguiente fórmula (2):



- 20 donde n representa un número entero de 1 a 4, m representa 1 o 2, los R pueden ser iguales o diferentes entre sí cuando n representa 1 o 2 y cada uno representa un grupo alquilo, alquenilo, arilo o arilalquilo C1-C8, y cuando M representa litio, m representa 2 y cuando M representa magnesio, m representa 1.

- 25 2. El método para producir el copolímero de alcohol vinílico-acetato de vinilo según la reivindicación 1, en donde el complejo de zincato dianiónico es tetra-t-butilzincato de dilitio.
- 30 3. El método para producir el copolímero de alcohol vinílico-acetato de vinilo de acuerdo con la reivindicación 1 o 2, en donde la transesterificación se realiza en un sistema homogéneo.
- 35 4. El método para producir el copolímero de alcohol vinílico-acetato de vinilo de acuerdo con la reivindicación 1 o 2, en donde la transesterificación se realiza en un sistema heterogéneo.
- 40 5. El método para producir el copolímero de alcohol vinílico-acetato de vinilo de acuerdo con la reivindicación 1 o 2, en donde en el copolímero de alcohol vinílico-acetato de vinilo, la unidad de alcohol vinílico tiene una longitud media de cadena L_O de 1 o más.
6. El método para producir el copolímero de alcohol vinílico-acetato de vinilo de acuerdo con la reivindicación 1 o 2, en donde en el copolímero de alcohol vinílico-acetato de vinilo, la unidad de acetato de vinilo tiene una longitud media de cadena L_A de 1 o más.
7. El método para producir el copolímero de alcohol vinílico-acetato de vinilo de acuerdo con la reivindicación 1 o 2, en donde el copolímero de alcohol vinílico-acetato de vinilo comprende la unidad de alcohol vinílico en una cantidad de 0,2 a 99,8% en moles.