

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 668 195**

51 Int. Cl.:

C08F 16/26 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **04.02.2013 PCT/JP2013/052473**

87 Fecha y número de publicación internacional: **22.08.2013 WO13121910**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **04.02.2013 E 13748652 (8)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **31.01.2018 EP 2816065**

54 Título: **Procedimiento para producir un hopolímero o un copolímero aleatorio de éter vinílico que contiene grupos hidroxilo**

30 Prioridad:

14.02.2012 JP 2012029821

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

17.05.2018

73 Titular/es:

**MARUZEN PETROCHEMICAL CO., LTD. (100.0%)
25-10, Hatchobori 2-chome
Chuo-ku Tokyo 104-8502, JP**

72 Inventor/es:

**SUGIHARA SHINJI y
MASUKAWA TOMOHIRO**

74 Agente/Representante:

SALVA FERRER, Joan

ES 2 668 195 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre Concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Procedimiento para producir un homopolímero o un copolímero aleatorio de éter vinílico que contiene grupos hidroxilo

5 CAMPO TÉCNICO

[0001] La presente invención se refiere a un procedimiento de producción de manera simple y práctica de un (co)polímero de éter vinílico que tiene un grupo hidroxilo. Más específicamente, la presente invención se refiere a un procedimiento de producción de manera simple y práctica de un (co)polímero de éter vinílico que contiene grupos hidroxilo mediante la realización de una polimerización radicalaria sin proteger los grupos hidroxilo del éter hidroxivinílico.

TÉCNICA ANTERIOR

[0002] Los (co)polímeros de éter vinílico que contienen grupos hidroxilo son excelentes en la adhesión con un sustrato y la procesabilidad a través de una reacción de reticulación con varias resinas, y son útiles como modificadores de resina, componentes de pinturas, componentes de tintas, componentes adhesivos, resinas de recuperación de metales, materiales higroscópicos, compatibilizadores, agentes tensioactivos, o similares. Por ejemplo, el documento de Patente 1 describe, como copolímero de éter vinílico adecuado para una composición de adhesivo, un copolímero aleatorio compuesto de una unidad de éter de propilvinílico y una unidad de éter de dietilenglicolvinílico.

[0003] Además, como se muestra en el documento no de patente 1, es conocido que los (co)polímeros de éter vinílico que contienen grupos hidroxilo muestran sensibilidad a la estimulación térmica. Los polímeros sensibles a la estimulación térmica tienen las características de alterar de forma reversible la solubilidad al agua, es decir, la hidrofiliidad y la hidrofobicidad, por debajo y por encima de una cierta temperatura; y por lo tanto, el uso de éstos en un elemento componente permite cambiar la hidrofiliidad y la hidrofobicidad del elemento componente por la temperatura. Además, al producir el copolímero como uno con éter vinílico que tiene varios grupos funcionales, se espera obtener materiales capaces de controlar varias funciones dependiendo de la temperatura. Los copolímeros con monómeros hidrófobos, en particular, afectan en gran medida la interacción con sustancias hidrófobas y son adecuados para ser utilizados en un sistema sensible a la estimulación por la temperatura.

[0004] Por cierto, es conocido que la polimerización catiónica progresa porque el monómero de éter vinílico es un monómero que tiene un sustituyente donador de electrones como su propiedad. Sin embargo, debido a que el grupo hidroxilo induce una reacción de terminación para un catalizador de polimerización catiónica, en los casos en que se obtiene un (co)polímero de éter vinílico que contiene el grupo hidroxilo mediante la polimerización catiónica, los monómeros con el grupo hidroxilo protegido se polimerizan y a continuación se lleva a cabo la desprotección (véase, por ejemplo, el Documento de patente 1 y el Documento no de patente 1). Además, la polimerización catiónica se lleva a cabo por lo general a bajas temperaturas igual o inferior a 0°C; y, debido al calor de la reacción, no es fácil de controlar la temperatura a una escala industrial. Además, se requiere que la reacción se lleve a cabo en una condición anhidra y gas inerte. Por lo tanto, ha sido difícil producir industrialmente el (co)polímero de éter vinílico que contiene grupos hidroxilo a través de la polimerización catiónica a bajo coste de una manera eficiente.

[0005] Mientras tanto, se sabe que el éter vinílico presenta capacidad de copolimerización alterna con un fuerte monómero aceptor de electrones; y se puede obtener fácilmente un copolímero alternante en el que el éter vinílico se introduce apropiadamente en 50% en moles, por ejemplo, sometiendo el éter vinílico y la fluoroolefina a polimerización radicalaria a una relación molar de 1:1. Es decir, según un procedimiento de copolimerización alternada con fluoroolefina, se puede obtener un copolímero que contiene un grupo hidroxilo mediante el uso de éter vinílico que contiene grupos hidroxilo como en la polimerización (véase, por ejemplo, los documentos de patente 2 y 3).

[0006] Sin embargo, dado que el éter vinílico muestra, cuando se usa solo, una baja reactividad de polimerización radicalaria, la polimerización radicalaria apenas progresa y no se puede obtener un oligómero incluso si la reacción tiene lugar (véase, por ejemplo, Documento no de patente 2). Debido a esto, ha sido difícil obtener un (co)polímero de éter vinílico que contiene un grupo hidroxilo mediante la polimerización radicalaria utilizando el éter vinílico solo como un monómero.

[0007] Por el contrario, el documento no de patente 3 describe que, en relación con el oligoetilenglicol metil vinil éter, la densidad de electrones del carbono de propagación de la cadena radicalaria se puede disminuir mediante la realización de la polimerización en agua, etanol o un disolvente mixto de agua/etanol en presencia de un iniciador de polimerización radicalaria soluble en agua que contiene un grupo amidino, permitiendo de este modo la progresión de la polimerización radicalaria. Sin embargo, se muestra que, en los casos en que se utiliza 2,2'-azobisisobutironitrilo (AIBN), que es apenas soluble en agua, como iniciador de polimerización, la reacción apenas progresa. Además, los monómeros usados en la reacción son todos hidrófilos, el iniciador de polimerización es soluble en agua, y el disolvente usado es también agua o

uno que contiene agua. Por lo tanto, dicha reacción no es ventajosa para la introducción de monómeros hidrófobos.

[0008] El documento WO 2007/014591 describe un procedimiento para producir un copolímero con éter butanodiolmono vinílico y diviniletenurea (Ejemplo 1).

[0009] El documento EP 2159261 describe un procedimiento para producir un copolímero con éter 4-hidroxibutilvinílico, acetato de n-butílico y tetrafluoroetileno (Ejemplo 1).

[0010] El documento EP 0603236 A1 da a conocer un procedimiento para producir un copolímero con éter 4-hidroxibutilvinílico, éter 4-hidroxibutilvinílico etoxilado y maleato de dietilo (Ejemplos 1-5).

[0011] El documento JP 2011-17074 da a conocer un polímero térmicamente sensible que incluye al menos N-isopropil acrilamidas como unidades estructurales, poli(metil vinil éter) o hidroxipropil celulosa, útiles para la producción de nanopartículas de oro.

REFERENCIAS DEL ESTADO DE LA TÉCNICA

DOCUMENTOS DE PATENTE

[0012]

[Documento de patente 1] Publicación de solicitud de patente japonesa abierta a inspección pública No. 2011-12147

[Documento de patente 2] Publicación de solicitud de patente japonesa abierta a inspección pública No. 58-136662

[Documento de Patente 3] Publicación de solicitud de patente japonesa abierta a inspección pública No. 2004-189986

DOCUMENTOS NO DE PATENTE

[0013]

[Documento no de Patente 1] J. Polym. Sci. PartA. Polym. Chem. 41, 3300, 2003.

[Documento no de patente 2] Macromolecules, 41, 7347, 2008.

[Documento no de patente 3] Macromol. Chem. Phys. 199, 119, 1998.

CARACTERÍSTICAS DE LA INVENCIÓN

PROBLEMAS A RESOLVER POR LA INVENCIÓN

[0014] Un objetivo de la presente invención es proporcionar un procedimiento para producir un co(polímero) de éter vinílico que contiene grupos hidroxilo, comprendiendo el procedimiento de producción (co)polimerizar únicamente éter vinílico como componente monomérico, siendo capaz de introducir un grupo hidroxilo incluso con etapas no necesarias, tales como la desprotección, y que es capaz de copolimerizar con un monómero hidrófilo, así como un monómero hidrófobo.

[0015] Además, según el examen de los presentes inventores, tal como se muestra en los ejemplos comparativos descritos más adelante, se comprobó que en los casos en los que la polimerización de éter vinílico que contiene grupos hidroxilo usando un iniciador de polimerización soluble en agua, se generó poliactal y no se pudo obtener cuantitativamente un (co)polímero de éter vinílico que contiene grupos hidroxilo. Por lo tanto, un objetivo de la presente invención es, además de lo anterior, proporcionar un procedimiento de producción que es capaz de inhibir la generación de poliactal y obtener el (co)polímero de éter vinílico que contiene grupos hidroxilo con alto rendimiento.

MEDIOS PARA RESOLVER LOS PROBLEMAS

[0016] Con el fin de lograr el objetivo anterior, los presentes inventores estudiaron intensamente para encontrar que la polimerización radicalaria de un componente monomérico que contiene un éter vinílico que contiene grupos hidroxilo usando un iniciador de polimerización particular, contrariamente al conocimiento convencional, hacía posible la obtención de un polímero de éter vinílico que contiene grupos hidroxilo con alto peso molecular con alto rendimiento e, incluso en los casos en los que la copolimerización se llevó a cabo con otro éter vinílico, se puede obtener de manera eficiente un copolímero aleatorio. Además, los inventores han encontrado que, mediante el uso de un disolvente orgánico que contiene un disolvente orgánico soluble en agua, tal como alcohol como disolvente de polimerización, se puede obtener de manera más eficiente un homopolímero o copolímero aleatorio de éter vinílico pretendido, completando así la presente invención.

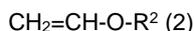
[0017] Es decir, según un modo de la presente invención, se proporciona un procedimiento de producción de un homopolímero o un copolímero aleatorio de un éter vinílico que contiene grupos hidroxilo, comprendiendo el procedimiento de producción la etapa de polimerización, utilizando un compuesto orgánico azoico como iniciador de la polimerización

radicalaria soluble en aceite en ausencia o presencia de un disolvente, un componente de monómero que consiste en al menos un éter vinílico que contiene grupos hidroxilo representado por la siguiente fórmula (1):

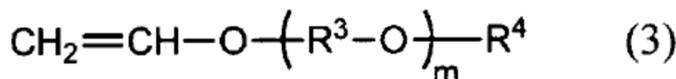


en la que R1 representa un grupo hidrocarburo alifático que tiene de 1 a 10 átomos de carbono o un grupo alcoxi que tiene de 3 a 7 átomos de carbono, está opcionalmente ramificado y opcionalmente comprende una estructura cíclica; y n es de 1 a 5.

[0018] Según el modo de la presente invención, el componente monomérico anterior consiste en al menos un éter vinílico que contiene grupos hidroxilo representado por la fórmula (1) como se define anteriormente y al menos un éter vinílico representado por la siguientes fórmulas (2) y/o (3):



en la que R2 representa un grupo hidrocarburo alifático que tiene de 2 a 20 átomos de carbono, está opcionalmente ramificado y opcionalmente comprende una estructura cíclica;



en la que R3 representa un grupo hidrocarburo lineal o ramificado que tiene de 1 a 4 átomos de carbono; R4 representa un grupo metilo o un grupo etilo; y m es de 1 a 5.

[0019] Según el modo de la presente invención, se prefiere que el iniciador de polimerización radicalaria soluble en aceite anterior sea un peróxido orgánico o un compuesto orgánico azoico.

[0020] Según el modo de la presente invención, se prefiere que el homopolímero o copolímero aleatorio anterior tenga un peso molecular promedio en peso (Mw) dentro del intervalo de 1.000 a 100.000.

[0021] Según el modo de la presente invención, se prefiere que el contenido de poliacetal en el homopolímero o copolímero aleatorio anterior no sea de más del 10% en peso.

[0022] Según el modo de la presente invención, se prefiere que el disolvente anterior sea un disolvente orgánico que comprende al menos un disolvente orgánico soluble en agua.

[0023] Según el modo de la presente invención, se prefiere que el disolvente orgánico soluble en agua anterior se seleccione del grupo que consiste en alcohol, alquil amida, sulfóxido de alquilo y cetona.

EFECTO DE LA INVENCION

[0024] El procedimiento de producción según la presente invención no requiere la protección de un grupo hidroxilo y la etapa de desprotección, es capaz de inhibir la generación de poliacetal llevando a cabo la polimerización utilizando un iniciador de polimerización particular, y es capaz de producir eficientemente un homopolímero o un copolímero aleatorio de éter vinílico que contiene grupos hidroxilo.

[0025] Además, el procedimiento de producción de la presente invención es capaz de copolimerizar de forma aleatoria un éter vinílico que contiene grupos hidroxilo con éter vinílico hidrófobo o éter vinílico hidrofílico a través de la polimerización radicalaria, y es capaz de producir eficientemente un copolímero aleatorio utilizable en diversas aplicaciones .

MODO DE LLEVAR A CABO LA INVENCION

[0026] El procedimiento de producción de un (co)polímero de éter vinílico según la presente invención se caracteriza mediante la polimerización de componentes monoméricos en presencia de un iniciador de polimerización en particular, cuyo componente monomérico comprende éter vinílico que contiene un número n de grupos hidroxilo representados por la anterior fórmula (1). La presente invención se describirá en detalle a continuación.

Componente monomérico

5 **[0027]** Un componente monomérico usado en el procedimiento de producción de un (co)polímero de éter vinílico según la presente invención comprende, como componente esencial, al menos un tipo de éter vinílico que tiene grupos hidroxilo representado por la siguiente fórmula (1):



10 en la que, R¹ representa un grupo hidrocarburo alifático que tiene de 1 a 10 átomos de carbono o un grupo alcoxi alquilo que tiene de 3 a 7 átomos de carbono; y puede ser ramificado o puede contener una estructura cíclica; y n es de 1 a 5. En la fórmula (1), el número de los grupos hidroxilo, n, está dentro del intervalo de 1 a 5, preferiblemente en un intervalo de 1 a 3, y en particular preferiblemente 1.

15 **[0028]** En la fórmula (1), los ejemplos del grupo hidrocarburo alifático que tiene 1 a 10 átomos de carbono representados por R¹ incluyen grupos alquilo n + 1 valentes que tienen de 1 a 10 átomos de carbono o grupos de hidrocarburos alicíclicos n + 1 valentes que tienen de 5 a 10 átomos de carbono.

20 **[0029]** Los ejemplos del grupo alquilo n + 1 valente que tiene de 1 a 10 átomos de carbono incluyen grupos obtenidos mediante la eliminación de un número n + 1 de átomos de hidrógeno de alcanos lineales o ramificados, tales como metano, etano, propano, n-butano, n-pentano, n-hexano, isobutano, isopentano, y neopentano.

25 **[0030]** Los ejemplos del grupo hidrocarburo alicíclico n + 1 valente que tiene 5 a 10 átomos de carbono incluyen grupos obtenidos mediante la eliminación de un número n + 1 de átomos de hidrógeno de cicloalcanos monocíclicos o policíclicos que tienen de 5 a 10 átomos de carbono o un producto de sustitución con alquilo del mismo. El átomo de hidrógeno que se elimina puede ser uno en cicloalcano o puede ser uno en el grupo alquilo añadido. Los ejemplos concretos del mismo incluyen grupos obtenidos mediante la eliminación de un número n + 1 de átomos de hidrógeno de monocicloalcano, tal como ciclopentano y ciclohexano, y un producto de sustitución con alquilo del mismo; y grupos obtenidos mediante la eliminación de un número n + 1 de átomos de hidrógeno de policicloalcano, tal como adamantano, norbornano, isobornano, triciclo [5.2.1.0^{2,6}] decano, y decahidronaftaleno, y un producto de sustitución con alquilo del mismo.

30 **[0031]** Los ejemplos del grupo alquilo añadido a cicloalcano incluyen grupos alquilo que tienen de 1 a 5 átomos de carbono; y ejemplos concretos del mismo incluyen un grupo metilo, un grupo etilo, un grupo n-propilo, un grupo isopropilo, un grupo n-butilo, un grupo sec-butilo, un grupo terc-butilo, un grupo n-pentilo, un grupo neopentilo, y un grupo isoamilo. El número de sustituyentes no se limita a 1; y en los casos en que varios sustituyentes están presentes, pueden ser iguales o pueden ser diferentes.

35 **[0032]** Además, en la fórmula (1), los ejemplos del grupo alcoxi alquilo que tienen de 3 a 7 átomos de carbono representados por R¹ incluyen un grupo obtenido mediante la eliminación de un número n + 1 de átomos de hidrógeno de un éter lineal, ramificado o cíclico que tiene de 3 a 7 átomos de carbono. Los ejemplos concretos del mismo incluyen grupos obtenidos mediante la eliminación de un número n + 1 de átomos de hidrógeno de éter lineal o ramificado, tal como metil etil éter, dietil éter, metil propil éter, metil isopropil éter, etil propil éter, etil isopropil éter, metil butil éter, etil butil éter, metil sec-butil éter, etil sec-butil éter, metil terc-butil éter y etil terc-butil éter; y grupos obtenidos mediante la eliminación de un número n + 1 de átomos de hidrógeno de éter cíclico, tal como tetrahidrofurano y tetrahidropirano.

45 **[0033]** De éstos, se prefiere un grupo alquilo n + 1 valente tiene de 1 a 10 átomos de carbono y es en particular preferido un grupo alquilo lineal divalente (n = 1) (grupo alquileo) que tiene de 1 a 6 átomos de carbono. Los ejemplos concretos de los mismos incluyen grupo metileno (-CH₂-), un grupo etileno (-CH₂CH₂-), grupo trimetileno (-CH₂CH₂CH₂-), grupo tetrametileno (-CH₂CH₂CH₂CH₂-), grupo pentametileno (-CH₂CH₂CH₂CH₂CH₂-) y un grupo hexametileno (-CH₂CH₂CH₂CH₂CH₂CH₂-).

50 **[0034]** De éteres de vinilo representados por la fórmula anterior (1), los ejemplos concretos del éter vinílico que tiene un grupo hidroxilo incluyen alquil vinil éter lineal, tal como hidroximetil vinil éter, 1-hidroxietil vinil éter, 3-hidroxipropil vinil éter, 4-hidroxibutil vinil éter y 5-hidroxipentil vinil éter; alquil vinil éter ramificado, tal como 1-hidroxietil vinil éter, 1-hidroxipropil vinil éter, 2-hidroxipropil vinil éter, 2-hidroxil-1-metiletil vinil éter, 1-hidroxil-1-metiletil vinil éter, 1-hidroxibutil vinil éter, 2-hidroxibutil vinil éter, 3-hidroxibutil vinil éter, 3-hidroxil-1-metil propil vinil éter, 3-hidroxil-2-metil propil vinil éter, 2-hidroxil-2-metil propil vinil éter, 2-hidroxil-1-metil propil vinil éter, 1-hidroximetil propil vinil éter, 2-hidroxil-1,1-dimetiletil vinil éter, 1-hidroxil-2-metil propil vinil éter, 4-hidroxibutil vinil éter, 3-hidroxibutil vinil éter, 2-hidroxibutil vinil éter, 4-hidroxil-3-metil butil vinil éter y 3-hidroxil-3-metil butil éter; cicloalquil vinil éter monocíclico, tal como 2-hidroxil ciclopentil vinil éter, 3-hidroxil-ciclopentil vinil éter, 2-hidroxil ciclohexil vinil éter, 3-hidroxil ciclohexil vinil éter, 4-hidroxil-ciclohexil vinil éter, 4-(hidroximetil) ciclohexil vinil éter, 4-(2-hidroxietil)ciclohexil vinil éter, 2-hidroxil-cicloheptil vinil éter, 2-hidroxil-ciclooctil vinil éter, 4-hidroxil ciclooctil vinil éter y 2-hidroxil-ciclodecanil vinil éter; cicloalquil vinil éter policíclico, tal como 3-hidroxil-1-vinil oxiadamantano,

biciclo [2.2.1]heptanodiol monovinil éter, triciclo [5.2.1.0^{2,6}] decanodiol monovinil éter y decalindiol monovinil éter; y alcoxi vinil éter, tal como 2-hidroxi-1-metoxietil vinil éter, 1-hidroxi-2-metoxietil vinil éter, 2-(hidroxi metoxi)etil vinil éter, 1-(hidroxi metoxi) etil vinil éter, dietilenglicol vinil éter, dipropilenglicol vinil éter, 3-hidroxi-1-metoxipropil vinil éter, 3-hidroxi-1-etoxipropil vinil éter, 4-hidroxi-1-etoxibutil vinil éter, 2-(2-hidroxi)etil-1-metiletil vinil éter, 4-hidroxi-3-vinilo oxitetrahidrofurano, 4-hidroxi-2-vinilo oxitetrahidrofurano y 4-hidroxi-2-vinilo oxitetrahidropirano.

[0035] Los ejemplos de éter vinílico que tiene dos grupos hidroxilo incluyen éter monovinílico de alcohol trivalente, tal como glicerina, 1,2,3-butanotriol, 1,2,4-butanotriol, 2-metil-1,2,3-propanotriol, 1,2,3-pentanotriol, 1,2,4-pentanotriol, 1,3,5-pentanotriol, 2,3,4-pentanotriol, 2-metil-2,3,4-butanotriol, trimetiloetano, 2,3,4-hexanotriol, 2-etil-1,2,3-butanotriol, trimetilolpropano, 4-propil-3,4,5-heptanotriol, y 2,4-dimetil-2,3,4-pentanotriol.

[0036] Los ejemplos de éter vinílico que tiene tres grupos hidroxilo incluyen éter monovinílico de alcohol tetravalente, tales como eritritol, pentaeritritol, 1,2,3,4-pentatetrol, 2,3,4,5-hexatetrol, 1,2,4,5-pentanotetrol, 1,3,4,5-hexanotetrol, diglicerina, y sorbitán.

[0037] Los ejemplos de éter vinílico que tiene cuatro grupos hidroxilo incluyen éter monovinílico de alcohol pentavalente, tales como adonitol, arabinitol, xilitol, y triglicerina.

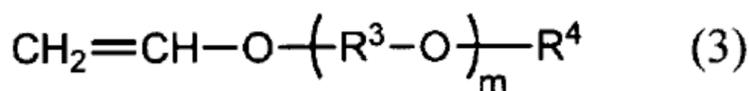
[0038] Los ejemplos de éter vinílico que tiene cinco grupos hidroxilo incluyen éter monovinílico de alcohol hexavalente, tal como dipentaeritritol, sorbitol, manitol, iditol, dulcitol e inositol.

[0039] De estos éteres vinílicos, el éter vinílico que tiene un grupo hidroxilo se prefiere porque se obtiene y se sintetiza en términos de una alta disponibilidad y facilidad de síntesis. De estos, se prefieren alquil vinil éter y alcoxi alquil vinil éter lineal o ramificado en términos de capacidad de polimerización radicalaria; hidroximetil vinil éter, 2-hidroxi)etil vinil éter, 3-hidroxi)propil vinil éter, 4-hidroxi)butil vinil éter, 5-pentil vinil éter, 3-hidroxi-2-metil-propil vinil éter, 3-hidroxi-3-metil propil vinil éter, dietilenglicol vinil éter, dipropilenglicol vinil éter y similares son más preferidos; y 2-hidroxi)etil vinil éter, 3-hidroxi)propil vinil éter, 4-hidroxi)butil vinil éter y dietilenglicol vinil éter son particularmente preferidos.

[0040] Un componente monomérico usado en el procedimiento de producción de un copolímero de éter vinílico según la presente invención puede comprender además al menos un tipo de éter vinílico representado por la siguiente fórmula (2):



(en la que R² representa un grupo hidrocarburo alifático que tiene de 2 a 20 átomos de carbono, y puede ser ramificado o puede comprender una estructura cíclica), o la siguiente fórmula (3):



(en la que R³ representa un radical hidrocarburo lineal o ramificado grupo que tiene de 1 a 4 átomos de carbono; R⁴ representa un grupo metilo o un grupo etilo; y m es 1 a 5).

[0041] Es decir, el copolímero de éter vinílico se puede obtener por polimerización de sólo el éter vinílico representado por la fórmula (1) y se puede obtener mediante la copolimerización en combinación con el éter vinílico representado por la fórmula (2) o de fórmula (3), o ambos.

[0042] En la fórmula anterior (2), los ejemplos del grupo hidrocarburo alifático que tiene de 2 a 20 átomos de carbono representado por R² incluyen un grupo alquilo que tiene de 2 a 20 átomos de carbono y un grupo hidrocarburo alicíclico que tiene de 3 a 20 átomos de carbono. Los ejemplos del grupo alquilo que tiene de 2 a 20 átomos de carbono incluyen grupos alquilo lineales, tales como un grupo etilo, un grupo 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, un grupo n-dodecilo, un grupo n-tridecilo, un grupo n-tetradecilo, un grupo n-pentadecilo, un grupo n-hexadecilo, un grupo n-heptadecilo, un grupo n-octadecilo y un grupo n-icosilo; y grupos alquilo ramificados, tales como un grupo isopropilo, un grupo sec-butilo, un grupo terc-butilo, un grupo isobutilo, un grupo isoamilo, un grupo isohexilo, un grupo isoheptilo, un grupo isooctilo, un grupo 1,2-dimetilpropilo, un grupo 1,3-dimetil butilo, un grupo 2-etilbutilo, un grupo 2-etilhexilo, un grupo 2-metiloctilo, un grupo 1-pentilhexilo, un grupo 1-metilheptilo y un grupo 4-etil-1-metiloctilo.

5 **[0043]** Los ejemplos del grupo hidrocarburo alicíclico que tiene de 3 a 20 átomos de carbono incluyen grupos alquilo alicíclicos monocíclicos, tales como un grupo ciclopentilo, un grupo ciclohexilo, un grupo ciclopentilo, un grupo ciclooctilo, un grupo ciclononilo y un grupo ciclodecanilo; grupos alquilo alicíclicos cuyo grupo alquilo está sustituido, tal como un grupo 2-metilciclopentilo, un grupo 3-metilciclopentilo, un grupo 2-etilciclopentilo, un grupo 3-etilciclopentilo, un grupo 2-metilciclohexilo, un grupo 3-metilciclohexilo, un grupo 4-metilciclohexilo, un grupo 2-etilciclohexilo, un grupo 3-etilciclohexilo y un grupo 4-etilciclohexilo; grupos cicloalquil alquilo, tales como un grupo ciclohexilmetilo y un grupo 2-ciclohexiletilo; y grupos alquilo alicíclicos policíclicos, tales como un grupo triciclodecanilo, un grupo 1-adamantilo, un grupo biciclo[2.2.1]heptilo, un grupo triciclo[5.2.1.0^{2,6}]decanilo y un grupo decahidronaftilo.

10 **[0044]** De estos grupos hidrocarburos alifáticos, en términos de compatibilidad con éter vinílico que tiene grupos hidroxilo y capacidad de copolimerización radicalaria, es más preferente un grupo alquilo lineal o ramificado que tiene de 2 a 10 átomos de carbono o grupos de anillo alicíclico monocíclico que tienen de 5 a 10 átomos de carbono.

15 **[0045]** Los ejemplos concretos de éter vinílico representado por la fórmula anterior (2) incluyen alquil vinil éteres lineales tales como etil vinil éter, propil vinil éter, n-butil vinil éter, n-pentil vinil éter, n-hexil vinil éter, n-heptil vinil éter, n-octil vinil éter, n-nonil vinil éter, n-decil vinil éter, n-undecil vinil éter, n-dodecil vinil éter, n-tridecil vinil éter, n-tetradecil vinil éter, n-pentadecil vinil éter, n-hexadecil vinil éter, n-heptadecil vinil éter, n-octadecil vinil éter y n-eicosil vinil éter; alquil vinil éteres ramificados, tales como isopropil vinil éter, sec-butil vinil éter, terc-butil vinil éter, isobutil vinil éter, isoamil vinil éter, isohexil vinil éter, isoheptil vinil éter, isoocil vinil éter, 1,2-dimetil propil vinil éter, 1,3-dimetil butil vinil éter, 2-etilbutil vinil éter, 2-etilhexil vinil éter, 1-metilheptil vinil éter, 2-metilocil vinil éter, 1-pentilhexil vinil éter y 4-etil-1-metilocil vinil éter; y cicloalquil vinil éteres monocíclicos o policíclicos, tales como ciclopentil vinil éter, ciclohexil vinil éter, cicloheptil vinil éter, ciclooctil vinil éter, 4-metil ciclohexil vinil éter, 4-etil ciclohexil vinil éter, 1-adamantil vinil éter, biciclo [2.2.1] heptil vinil éter y triciclo [5.2.1.0^{2,6}] decanil vinil éter.

20 **[0046]** De estos vinil éteres, se prefieren alquil vinil éteres lineales o ramificados que tienen 2 a 10 átomos de carbono, tales como etil vinil éter, propil vinil éter, n-butil vinil éter, n-pentil vinil éter, n-hexil vinil éter, n-heptil vinil éter, n-octil vinil éter, isopropil vinil éter, sec-butil vinil éter, terc-butil vinil éter, isobutil vinil éter, isoamil vinil éter, isohexil vinil éter, isoheptil vinil éter, isoocil vinil éter, 1,3-dimetil-butil vinil éter, 2-etilbutil vinil éter, 2-etilhexil vinil éter y 1-metilheptil vinil éter; y cicloalquil vinil éteres monocíclicos que tienen de 5 a 10 átomos de carbono, tales como ciclopentil vinil éter, ciclohexil vinil éter, cicloheptil vinil éter y ciclooctil vinil éter.

25 **[0047]** Además, en la fórmula anterior (3), los ejemplos de un grupo hidrocarburo que tiene una cadena lineal o ramificada con 1 a 4 átomos de carbono representado por R³ incluyen un grupo alquilenos lineal, tal como metileno (-CH₂-), etileno (-CH₂CH₂-), trimetileno (-CH₂CH₂CH₂-) y tetrametileno (-CH₂CH₂CH₂CH₂-); y un grupo alquilenos ramificado, tal como etilideno [CH(CH₃)], propileno [-CH(CH₃)CH₂-], propilideno [-CH(CH₃)CH₂-], e isopropilideno [-C(CH₃)₂-].

30 **[0048]** De éstos, el grupo alquilenos lineal, tal como metileno, etileno, trimetileno, y tetrametileno; y el grupo alquilenos ramificado, tal como propileno y propilideno, son preferidos; y etileno, trimetileno, tetrametileno, propileno y propilideno son en particular preferidos. Además, R³ puede ser un tipo o pueden ser dos o más tipos.

35 **[0049]** El número molar promedio de grupos añadidos, m, en el que el grupo está representado por (R³O) en la fórmula anterior (3), está dentro del intervalo de 1 a 5, más preferiblemente dentro del intervalo de 1 a 4, y aún más preferiblemente dentro del intervalo de 1 a 3.

40 **[0050]** Los ejemplos concretos de éter vinílico representados por la fórmula anterior (3) incluyen 2-metoxietil vinil éter, 2-etoxietil vinil éter, 3-metoxipropil vinil éter, 3-etoxipropil vinil éter, 3-etoxibutil vinil éter, metildietilenglicol vinil éter, etildietilenglicol vinil éter, metiltrietilenglicol vinil éter, metiltetraetilenglicol vinil éter y metilpentaetilenglicol vinil éter. Estos éteres vinílicos son todos hidrófilos y todos presentan una reactividad adecuada en una reacción de polimerización radicalaria con un éter vinílico que contiene grupos hidroxilo; pero el 2-metoxietil vinil éter, 2-etoxietil vinil éter, metildietilenglicol vinil éter, etildietilenglicol vinil éter, metiltrietilenglicol vinil éter y similares pueden emplearse adecuadamente en términos de facilidad de obtener el monómero.

45 **[0051]** En los casos en un éter vinílico que contiene grupos hidroxilo representado por la fórmula (1) se copolimeriza con un vinil éter representado por la fórmula (2) o (3), el tipo y la relación de composición de los monómeros usados se pueden seleccionar apropiadamente en función de diversas características requeridas por un copolímero de vinil éter a obtener. Según el procedimiento de producción según la presente invención, la relación de composición del éter vinílico que contiene grupos hidroxilo (en el caso de utilizar éteres vinílicos que contienen dos o más grupos hidroxilo, la cantidad total de la misma) puede seleccionarse de un amplio intervalo del 10 al 99% en moles basado en todos los monómeros. Cabe indicar que desde el punto de vista de una reactividad radicalaria, la proporción del éter vinílico que contiene grupos hidroxilo (en el caso de usar éteres vinílicos que contienen dos o más grupos hidroxilo, la cantidad total

de la misma) está preferiblemente en un intervalo de 10 a 99% en moles basado en todos los monómeros, más preferiblemente en un intervalo de 15 a 99% en moles, y, en particular, preferiblemente en un intervalo de 20 a 99% en moles. Si la proporción del éter vinílico que contiene grupos hidroxilo no es menor que 10% en moles, se puede conseguir una capacidad de polimerización radicalaria suficiente para hacer que el peso molecular sea elevado.

5

(Co)polímero de éter vinílico

[0052] Según el procedimiento de producción según la presente invención, contrariamente al conocimiento convencional, es posible obtener (co)polímeros de éter vinílico con alto peso molecular mediante polimerización radicalaria. El (co)polímero de éter vinílico obtenido tiene preferiblemente un peso molecular promedio en peso (Mw) dentro del intervalo de 1.000 a 100.000, más preferiblemente dentro del intervalo entre 3.000 y 50.000, y aún más preferiblemente dentro del intervalo de 5.000 a 30.000, en el que el peso molecular promedio en peso se mide en términos de poliestireno mediante un procedimiento de cromatografía de permeación en gel (GPC). Además, el (co)polímero de éter vinílico obtenido tiene preferentemente una distribución del peso molecular (Mw/Mn) en el intervalo de 1,0 a 5,0, más preferiblemente en el intervalo de 1,0 a 4,0, y aún más preferiblemente en el intervalo entre 1,2 y 3,0 .

10
15

[0053] En el procedimiento de producción según la presente invención, la velocidad de polimerización (es decir, la conversión del monómero) en una reacción de polimerización es preferentemente no inferior a 10%, más preferiblemente no inferior a 20%, y aún más preferiblemente no inferior a 30%. En los casos en que el componente monomérico incluye monómeros plurales, se prefiere que la conversión de cada uno de los monómeros esté todo dentro del intervalo anterior.

20

[0054] Según el procedimiento de producción según la presente invención, la generación de poliactal puede ser inhibida. Por ejemplo, el contenido de poliactal generado en un (co)polímero es preferentemente no superior a 10% en peso, más preferiblemente no superior a 5% en peso, y aún más preferiblemente no superior a 1% en peso. Además, se prefiere que el (co)polímero no contenga sustancialmente poliactal.

25

Iniciador de polimerización radicalaria soluble en aceite

[0055] Un iniciador de polimerización radicalaria soluble en aceite no está particularmente restringido con tal de que sea soluble en aceite y sea un iniciador de polimerización radicalaria para iniciar la polimerización radicalaria; y se puede utilizar uno que sea conocido convencionalmente. Se prefiere que el iniciador de polimerización radicalaria soluble en aceite anterior sea insoluble o escasamente soluble en agua (la solubilidad en agua a 23°C es preferiblemente no superior a 10% en peso y más preferiblemente no superior a 5% en peso). Como iniciador de polimerización radicalaria soluble en aceite, se usa un compuesto orgánico azoico.

30

35

[0056] Los ejemplos del compuesto orgánico azoicos incluyen compuestos de azonitrilo, tales como 2,2'-azobisisobutironitrilo, 2,2'-azobis(2-metilbutironitrilo), 2,2'-azobis(2,4-dimetilvaleronitrilo), 2,2'-azobis(4-metoxi-2,4-dimetilvaleronitrilo), 1,1'-azobis(ciclohexano-1-carbonitrilo); compuestos azoéster, tales como dimetil-2,2'-azobis isobutirato; compuestos azo amida, tales como clorhidrato de 2,2'-azobis[2-(3,4,5,6-tetrahidropirimidina-2-il)propano], 2,2'-azobis(2-metil-N-[1,1-bis(hidroximetil)-2-hidroxiethyl]propionamida, 2,2'-azobis[2-metil-N-(2-hidroxiethyl)-propionamida] y 2,2'-azobis[N-(2-propenil)-2-metilpropionamida]; y 2,2'-azobis(2,4,4-trimetilpentano).

40

[0057] El compuesto orgánico azoico se utiliza porque aporta ventajas en términos de reproducibilidad del peso molecular; son preferidos un compuesto de azonitrilo y un compuesto de azoéster en términos de inhibición de una reacción secundaria; y el compuesto de azoéster se prefiere en particular porque el ciano tóxico no se introduce en un polímero.

45

[0058] La temperatura de vida media de diez horas de un iniciador de polimerización radicalaria soluble en aceite es preferiblemente no superior a 100°C. Si la temperatura de vida media de diez horas no es superior a 100°C, es fácil evitar que el iniciador de la polimerización radicalaria se mantenga en el momento de la finalización de la reacción. El iniciador de polimerización puede ser utilizado solo; o dos o más iniciadores de la polimerización se pueden mezclar para su uso.

50

[0059] Debido a que la cantidad de iniciador de polimerización radicalaria soluble en aceite usado varía dependiendo de la temperatura de reacción o de la relación de composición de cada monómero, no se puede limitar incondicionalmente; y la cantidad es preferentemente de 0,1 a 10 partes en peso basado en un total de 100 partes en peso de monómeros polimerizables por radicales y, en particular preferiblemente de 1,0 a 5 partes en peso. Si la cantidad de iniciador de polimerización radicalaria soluble en aceite añadido no es inferior a 0,1 partes en peso, se deja proceder suficientemente la reacción de polimerización; y si la cantidad no es superior a 10 partes en peso, se puede prevenir una disminución en el peso molecular del polímero generado y también se puede reducir el coste.

55

60

Disolvente de polimerización

5 [0060] Según el procedimiento de producción según la presente invención, la reacción de polimerización puede llevarse a cabo en ausencia de un disolvente; o un disolvente que no reacciona con un sustrato, forma un enlace de hidrógeno con un monómero, y tiene una pequeña constante de transferencia de cadena. Como dicho disolvente, se puede utilizar agua o un disolvente orgánico soluble en agua; y, en particular en los casos en los que se lleva a cabo la copolimerización con un monómero hidrófobo, se prefiere utilizar el disolvente orgánico soluble en agua. Como disolvente orgánico soluble en agua pueden usarse adecuadamente alcohol, alquil amida, sulfóxido de alquilo, cetona, y similares.

10 [0061] Los ejemplos del alcohol incluyen monoalcoholes tales como metanol, etanol, isopropanol, alcohol n-butílico, alcohol isobutílico, alcohol terc-butílico, alcohol sec-butílico y alcohol tetrahidrofurfurílico; polialcoholes, tales como etilenglicol, glicerina y dietilenglicol; alcoholes de éter, tales como metil cellosolve, cellosolve, isopropil cellosolve, butil cellosolve, etilenglicol monometil éter, etilenglicol monoetil éter, dietilenglicol monometil éter y dietilenglicol monoetil éter.

15 [0062] Los ejemplos de alquil amida incluyen dimetilformamida, dimetilacetamida y N-metilpirrolidona. Ejemplos de sulfóxido de alquilo incluyen sulfóxido de dimetilo. Los ejemplos de la cetona incluyen acetona y metil etil cetona. Estos disolventes se pueden utilizar únicamente o dos o más disolventes se pueden mezclar para el uso.

20 [0063] De éstos, desde el punto de vista de facilidad de manipulación en el momento de la producción y la capacidad de polimerización radicalaria, se prefieren monoalcoholes; metanol, etanol e isopropanol son más preferidos; y metanol es en particular preferido.

25 [0064] En los casos en que se utiliza un disolvente de polimerización, la cantidad de disolvente utilizado está preferiblemente en un intervalo de 10 a 80% en peso y en particular preferiblemente en un intervalo de 10 a 50% en peso. Si la proporción del disolvente de polimerización es no más del 80% en peso, se puede alcanzar una capacidad de polimerización radicalaria suficiente; se puede prevenir una disminución de la velocidad de polimerización; y se puede prevenir una disminución en el peso molecular del polímero generado.

Etapa de polimerización

30 [0065] Según el procedimiento de producción según la presente invención, la temperatura de reacción en la etapa de polimerización (temperatura de polimerización) se puede seleccionar sólo apropiadamente dependiendo del tipo de iniciador de la polimerización; y la reacción (polimerización) puede llevarse a cabo cambiando las etapas de la temperatura. En general, es preferiblemente en un intervalo de 50 a 180°C y en particular preferiblemente de 60 a 170°C. Si la temperatura de reacción es de 50°C o superior, se evita el deterioro de la reacción y si la temperatura de reacción es de 35 180°C o inferior, se pueden prevenir la degradación de un iniciador de polimerización radicalaria soluble en aceite y se puede prevenir una disminución en el peso molecular del polímero generado atribuido al aumento de la transferencia de cadena.

40 [0066] Un procedimiento de polimerización no está particularmente restringido; y la polimerización puede ser, por ejemplo iniciada mediante la preparación de antemano de un monómero, un iniciador de polimerización, y si es necesario un disolvente de polimerización en un reactor y el aumento de la temperatura. Además, la polimerización puede ser iniciada mediante la adición de un iniciador de polimerización a un monómero o solución de monómero que se ha calentado. El iniciador de polimerización se puede añadir de forma secuencial o se puede añadir todo de una vez. Además, mediante la combinación de éstos, una parte de iniciador de la polimerización puede ser preparada de antemano en un reactor y, a 45 continuación, el resto se puede añadir secuencialmente al sistema de reacción. En el caso de la adición secuencial, las operaciones se complican pero la reacción de polimerización es fácil de controlar.

50 [0067] Además, en los casos en que existe una preocupación sobre el aumento de temperatura debido a la generación de calor, o en los casos en que las velocidades de reacción de monómeros plurales varían mucho, se pueden añadir monómero o solución de monómero de forma dividida o de forma continua. En esta ocasión, la temperatura puede aumentarse a la temperatura de reacción en el momento cuando se añade una parte de monómero o solución de monómero a un reactor y el resto se puede añadir a continuación de forma dividida o de forma continua; o un disolvente puede ser preparado de antemano en un reactor y el monómero o solución de monómero se puede dividir o añadir 55 continuamente al disolvente que se ha calentado. Además, un iniciador de polimerización puede prepararse de antemano en un reactor, se puede añadir en el sistema en conjunto con un monómero o por separado; o una parte del iniciador de la polimerización puede prepararse de antemano en un reactor y, a continuación, el resto se puede añadir secuencialmente en el sistema de reacción. Dicho procedimiento es capaz de inhibir un aumento de temperatura atribuido a la generación de calor y por lo tanto la polimerización (de reacción) es fácil de controlar.

60 [0068] Un estado de progreso de la reacción de polimerización puede seguirse mediante un estado de generación de calor, la medición de la cantidad de monómero restante, o similares. En los casos en que permanece una gran cantidad del

monómero, después de que madure la reacción, el iniciador de polimerización se puede añadir adicionalmente para disminuir la cantidad residual.

5 **[0069]** Después de la terminación de la reacción, el homopolímero o copolímero de éter vinílico que contiene grupos hidroxilo generado se somete a tratamiento posterior mediante una operación conocida, el procedimiento de tratamiento (por ejemplo, neutralización, extracción con disolvente, lavado con agua, extracción del disolvente, destilación del disolvente, reprecipitación, y similares) para aislar.

10 EJEMPLOS

[0070] Por medio de los ejemplos y ejemplos comparativos, la presente invención se describirá en más detalle a continuación; sin embargo la presente invención no se interpreta limitada al contenido de los siguientes ejemplos.

15 **[0071]** La evaluación de la propiedad física de homopolímeros y copolímeros que se obtuvo en los ejemplos se llevó a cabo mediante los siguientes procedimientos.

1) El análisis de la estructura de homopolímero, velocidad de polimerización, y análisis de la composición de copolímero se llevaron a cabo usando ^1H RMN o ^{13}C RMN.

(1) ^1H RMN: Las muestras se disolvieron en óxido de deuterio o cloroformo deuterado para la medición utilizando JMN AL-300 (fabricado por JEOL Ltd.).

20 (2) ^{13}C RMN: Las muestras se disolvieron en metanol deuterado para la medición utilizando JMN LA-500 (fabricado por JEOL Ltd.).

2) El análisis del peso molecular promedio en peso (M_w) y la distribución del peso molecular (M_w/M_n) del homopolímero y copolímero se llevó a cabo utilizando cromatografía de permeación en gel (GPC).

25 Condición 1 (homopolímero y copolímero de HBVE/HEVE)

[0072]

Columna: columna de gel TSK G-MHHR-M x 2 (fabricada por Tosoh Corporation) o Shodex GPC KD804 X3 (fabricada por Showa Denko KK)

30 Disolvente: dimetilformamida (que contiene 10 mmol/l de bromuro de litio)

Temperatura de medición: 40°C.

Velocidad de flujo: 1,0 ml/min

Curva estándar: patrón de poliestireno estándar

35 Condición 2 (otros copolímeros)

[0073]

Columna: Shodex GPC LF804 X3 (fabricada por Showa Denko K.K.)

Disolvente: tetrahidrofurano

40 Temperatura de medida: 40°C

Velocidad de flujo: 1,0 ml/min

Curva estándar: patrón de poliestireno estándar

45 Ejemplo 1: Producción de polihidroxietil vinil éter (polimerización en masa, iniciador de polimerización radicalaria soluble en aceite AIBN)

50 **[0074]** A un tubo de ensayo, una barra de agitación, se añadieron 5,40 g (61,4 mmol) de hidroxietil vinil éter (fabricado por Maruzen Petrochemical Co., Ltd., en adelante denominado como "HEVE"), y 0,020 g (0,12 mmol, 0,2% en moles para un monómero) de 2,2'-azobisisobutironitrilo (fabricado por Wako Pure Chemical Industries, Ltd. "V-60", en adelante, referido como "AIBN"), y se tapó con un tapón de septum de goma. Mientras se agita, se ajustaron dos agujas de inyección desde la parte superior del tapón de septum y se bombeó nitrógeno seco a través de una de ellas para burbujear mientras se agitaba durante 20 minutos. A continuación, se sacaron las agujas de inyección. El tubo de ensayo se puso en un baño termostático de aceite que se había calentado a 70°C, y se calentó mientras se agitaba durante 16 horas para polimerizar. Después de la terminación de la polimerización, se extrajo el tapón de septum; y se enfrió el recipiente de polimerización con agua con hielo para terminar la polimerización, obteniendo de esta manera el poli hidroxietil vinil éter (en adelante, referido como "PHEVE"). El PHEVE obtenido se dializó por una membrana de diálisis con un corte molecular de 1.000 Daltons utilizando agua pura para obtener un polímero licuado transparente e incoloro. La velocidad de polimerización de HEVE (es decir, la conversión del monómero) fue del 37% con $M_w = 31.600$ y $M_w/M_n = 2,82$.

60 <Comparación con PHEVE mediante procedimiento de polimerización catiónica viva>

5 **[0075]** Según el Documento no de patente 1, se desililó el poli (2-(terc-butildimetilsililoxi)etil vinil éter para sintetizar PHEVE mediante un procedimiento de polimerización catiónica viva. Cuando la estructura de este PHEVE obtenido por el procedimiento de polimerización catiónica viva y PHEVE sintetizado en el Ejemplo 1 se compararon usando el resultado del análisis de ¹H RMN, se observaron picos en el mismo sitio. A partir de esto, se confirmó que PHEVE fue generado también en el Ejemplo 1.

10 **[0076]** Además, la estructura fina (estereorregularidad) de PHEVE obtenido mediante el procedimiento de polimerización catiónica viva y el PHEVE obtenido en el Ejemplo 1 se midió mediante la medición de ¹³C RMN. En PHEVE sintetizado por el procedimiento de polimerización catiónica viva del Documento no de patente 1, una proporción entre meso y racemo que se obtuvo de una señal derivada de grupos metileno en la cadena principal mostró meso:racemo = 67:33, mientras que PHEVE obtenido en el Ejemplo 1 mostró meso:racemo = 51:49; y se confirmó así que la estructura fina de PHEVE obtenido por la presente invención es diferente de la del PHEVE obtenido por el procedimiento catiónico vivo (es decir, el modo de polimerización era diferente).

15 **Ejemplo 2:** Producción de polihidroxibutil vinil éter (1) (polimerización en masa, iniciador de polimerización radicalaria soluble en aceite AIBN)

20 **[0077]** A un tubo de ensayo, una barra de agitación, se añadieron 7,10 g (61,2 mmol) de hidroxibutil vinil éter (fabricado por Maruzen Petrochemical Co., Ltd., en adelante denominado como "HBVE"), y 0,020 g (0,12 mmol, 0,2% en moles para un monómero) de "AIBN", y se tapó con un tapón de septum de goma. Mientras se agita, se ajustaron dos agujas de inyección desde la parte superior del tapón de septum y se bombeó nitrógeno seco a través de una de ellas para burbujear mientras se agitaba durante 20 minutos. A continuación, se sacaron las agujas de inyección, el tubo de ensayo se puso en un baño termostático de aceite que se había calentado a 70°C, y se calentó mientras se agitaba durante 48 horas para polimerizar. Después de la terminación de la polimerización, se extrajo el tapón de septum; y se enfrió el recipiente de polimerización con agua con hielo para terminar la polimerización, obteniendo de esta manera el poli hidroxibutil vinil éter (en adelante, referido como "PHBVE"). El PHBVE obtenido se dializó por una membrana de diálisis con un corte molecular de 1.000 Daltons utilizando agua pura para obtener un polímero licuado transparente e incoloro. La velocidad de polimerización de HBVE (es decir, la conversión del monómero) fue del 33% con Mw = 23.200 y Mw/Mn = 1,66.

30 <Comparación con PHBVE mediante procedimiento de polimerización catiónica viva>

35 **[0078]** Según el Documento no de patente 1, se desililó el poli (4-(terc-butildimetilsililoxi)butil vinil éter para sintetizar PHBVE por un procedimiento de polimerización catiónica viva. Cuando la estructura de este PHBVE obtenido por el procedimiento de polimerización catiónica viva y el PHBVE sintetizado en el Ejemplo 1 se compararon usando el resultado del análisis de ¹H RMN, se observaron picos en el mismo sitio. De esto, se confirmó que el PHBVE fue generado también en el Ejemplo 2.

Ejemplo 3: Producción de polihidroxibutil vinil éter (2) (polimerización en masa, cambio en la cantidad de AIBN)

40 **[0079]** El PHBVE se sintetizó de la misma manera que la descrita en el Ejemplo 2 excepto que la cantidad de AIBN fue de 0,20 g (1,2 mmol, 2% en moles de un monómero). La velocidad de polimerización de HBVE fue del 65% con Mw = 5.400 y Mw/Mn = 1,81.

45 **Ejemplo 4:** Producción de polihidroxibutil vinil éter (3) (disolvente agua, iniciador de polimerización radicalaria soluble en aceite AIBN)

50 **[0080]** El PHBVE se sintetizó de la misma manera que la descrita en el Ejemplo 2, excepto que se añadió la misma cantidad (proporción en masa) de agua que de HBVE. La velocidad de polimerización de HBVE fue del 37% con Mw = 29.400 y Mw/Mn = 1,73.

Ejemplo 5: Producción de copolímero de HEVE/HBVE

55 **[0081]** Ambos monómeros de HEVE y HBVE se ajustaron a una proporción molar de 0:100, 10:90, 15:85, 20:80, 25:75, 30:70, y 40:60 y se llevó a cabo la polimerización en masa por radicales por AIBN (0,2% en moles de la cantidad total de monómeros) por el mismo procedimiento que el descrito en el Ejemplo 1. Cuando la composición del polímero se determinó mediante la medición con ¹H RMN, HBVE y HEVE fueron, en todos los casos, introducidos en una proporción que es casi la misma que la relación de preparación y por lo tanto se confirma que la reactividad de HBVE y HEVE era casi la misma y se obtuvo el copolímero aleatorio.

60 <Medición del punto de enturbiamiento del copolímero aleatorio de HEVE/HBVE>

[0082] El polímero obtenido se disolvió en agua para ser del 1,0% en peso; y la temperatura de la solución acuosa se cambió de 10°C a 90°C (aumento de la temperatura) o la temperatura de la solución acuosa se cambió de 90°C a 10°C (disminución de la temperatura) para medir el punto de enturbiamiento de los mismos. Los resultados se muestran en la Tabla 1.

5

[Tabla 1]

HEVE/HBVE (proporción molar)	Punto de enturbiamiento (°C)	
	En el punto de aumento de la temperatura	En el punto de disminución de la temperatura
0/100	44,4	44,5
10/90	52,2	53,1
15/85	57,0	56,7
20/80	61,1	59,9
25/75	66,4	65,6
30/70	70,9	71,2
40/60	74,6	78,3

10 **[0083]** Tal como se muestra en la Tabla 1, resulta que el homopolímero de HBVE y el copolímero aleatorio de HEVE/HBVE son ambos polímeros sensibles a la estimulación térmica, cuya hidrofiliidad e hidrofobicidad cambian de forma reversible a una temperatura específica. Además, la temperatura de respuesta se puede controlar opcionalmente cambiando la proporción de composición del copolímero.

15 Ejemplo 6: Producción de dietilenglicol poli glicol éter de monovinilo

[0084] Se obtuvo polidietilenglicol monovinil éter según el mismo procedimiento que el descrito en el Ejemplo 2, excepto que 8,10 g de dietilenglicol monovinil éter (fabricado por Maruzen Petrochemical Co., Ltd., en adelante, referido como "DEGVE") se utilizaron como monómero. La velocidad de polimerización de DEGVE fue del 39% con Mw = 85.000 y Mw/Mn = 3,13.

20 Ejemplo comparativo 1: producción de PHBVE por azoiniciador soluble en agua (1) (polimerización en masa, iniciador de polimerización radicalaria soluble en agua V-501)

25 **[0085]** La polimerización se llevó a cabo por el mismo procedimiento que el descrito en el Ejemplo 2, excepto que 0,034 g (0,12 mmol, 0,2% en moles para un monómero) de 4,4'-azobis(ácido 4-cianoaléxico) (fabricado por Wako Pure Chemical Industries, Ltd. "V-501") se utilizaron como un iniciador de polimerización. El polímero obtenido era PHBVE que contiene aproximadamente 40% en peso de poliacetal; y la velocidad de polimerización de una mezcla de PHBVE y poliacetal fue del 48% con Mw = 29.500 y Mw/Mn = 1,64.

30 Ejemplo comparativo 2: Producción de PHBVE por azoiniciador soluble en agua (2) (polimerización en masa, iniciador de polimerización radicalaria soluble en agua VA-044)

35 **[0086]** La polimerización se llevó a cabo por el mismo procedimiento que el descrito en el Ejemplo 2, excepto que 0,040 g (0,12 mmol, 0,2% en moles para un monómero) de 2,2'-azobis[2-(2-imidazolina-2-il)propano]diclorhidrato (fabricado por Wako Pure Chemical Industries, Ltd. "VA-044") se utilizaron como un iniciador de polimerización; pero PHBVE no se obtuvo y se obtuvo selectivamente poliacetal. La velocidad de polimerización del mismo fue del 100% con Mw = 3.500 y Mw/Mn = 1,66.

40 Ejemplo 7: Producción de polihidroxibutil vinilo éter (4) (polimerización en masa, iniciador de polimerización radicalaria soluble en aceite V-601)

45 **[0087]** Se proporcionó un recipiente de vidrio con una llave de paso de tres vías unida; y se añadieron 91,42 g (787,0 mmol) de HBVE y, como iniciador de polimerización, 1,8034 g (7,84 mmol, 1% en moles para un monómero) de dimetil-2,2'-azobis isobutirato (fabricado por Wako Pure Chemical Industries, Ltd. "V-601") en el recipiente para llevar a cabo la polimerización a 70°C durante 8 horas. El monómero restante se eliminó por secado bajo presión reducida para obtener PHBVE (relación de conversión de HBVE 77,5%, Mw = 78.000, Mw/Mn = 1,59).

50 Ejemplo 8: Producción de polihidroxibutil vinil éter (5) (polimerización en masa, iniciador de polimerización radicalaria V-59 soluble en aceite)

[0088] Se obtuvo PHBVE por el mismo procedimiento que el descrito en el Ejemplo 7, excepto que el iniciador de polimerización se cambió a 2,2'-azobis(2-metil isobutironitrilo) (fabricado por Wako Pure Chemical Industries, Ltd. "V-59") (relación de conversión de HBVE 35,0%, Mw = 75.000, Mw/Mn = 1,52).

5 Ejemplo 9: Producción de poli hidroxibutil vinil éter (5) (disolvente metanol, iniciador de polimerización radicalaria soluble en aceite 1% en moles)

[0089] Se proporcionó un recipiente de vidrio con una llave de paso de tres vías unida; y se añadieron 68,25 g (587,6 mmol) de HBVE y 17,82 g de metanol en el recipiente y se calentaron. Después de que la temperatura en el interior alcanzara 70°C, se goteó a la misma una solución obtenida mediante la disolución de 1,3393 g (5,82 mmol, 1% en moles para un monómero) de "V-601" en 11,91 g de metanol durante 1 hora y se agitaron a 70°C durante 8 horas. Se añadieron 70,58 g de metanol y el contenido se enfrió a temperatura ambiente. La extracción se llevó a cabo tres veces con 168,8 g de hexano para eliminar los monómeros restantes y residuos de iniciador de polimerización. A continuación, se eliminó el disolvente a presión reducida para obtener PHBVE (relación de conversión de HBVE 56,7%, Mw = 43.000, Mw/Mn = 1,35).

15 Ejemplo 10: Producción de polihidroxibutil de vinil éter (6) (disolvente metanol, iniciador de polimerización radicalaria soluble en aceite 5% en moles)

[0090] Se obtuvo PHBVE por el mismo procedimiento que el descrito en el Ejemplo 9, excepto que la relación de "V-601" se cambió a 5% en moles para un monómero (relación de conversión de HBVE 91,6%, Mw = 42.000, Mw/Mn = 1,24).

Ejemplo 11: Producción de copolímero de hidroxibutil vinil éter/isobutil vinil éter (1) (HBVE/IBVE = 5/5) (disolvente metanol, iniciador de polimerización radicalaria soluble en aceite 1% en moles)

25 **[0091]** Se proporcionó un recipiente de vidrio con una llave de paso de tres vías unida; y se añadieron 35,53 g (305,9 mmol) de HBVE, 29,42 g (293,6 mmol) de isobutil vinil éter (fabricado por Tokyo Chemical Industry Co., Ltd., en adelante, referido como "IBVE"), 26,16 g de metanol, y 1,3801 g (6,00 mmol, 1% en moles para un monómero) de "V-601" al recipiente y se agitó a reflujo durante 8 horas. Se añadieron 69,89 g de metanol y el contenido se enfrió a temperatura ambiente. La extracción se llevó a cabo tres veces con 65 g de hexano para eliminar los monómeros restantes y los residuos de iniciador de polimerización. A continuación, el disolvente se eliminó a presión reducida para obtener un polímero licuado transparente e incoloro. El polímero obtenido mostró Mw = 7.500, Mw/Mn = 1,56, y la relación de composición HBVE/IBVE = 48,5/51,5 (relación de conversión de HBVE 37,8%, relación de conversión de IBVE 40,1%).

35 Ejemplo 12: Producción de copolímero de hidroxibutil vinil éter/isobutil vinil éter (2) (IBVE/IBVE = 7/3) (disolvente metanol, iniciador de polimerización radicalaria soluble en aceite 1% en moles)

[0092] Se obtuvo un polímero licuado transparente e incoloro por el mismo procedimiento que el descrito en el Ejemplo 11, excepto que la relación entre HBVE y IBVE se cambió a 7/3 (relación molar). El polímero obtenido mostró Mw = 8.900, Mw/Mn = 1,59, y la relación de composición HBVE/IBVE = 64,1/35,9 (relación de conversión de HBVE 50,4%, relación de conversión de IBVE 65,9%).

Ejemplo 13: Producción de copolímero de hidroxibutil vinil éter/isobutil vinil éter (3) (HBVE/IBVE = 3/7) (disolvente metanol, iniciador de polimerización radicalaria soluble en aceite 5% en moles)

45 **[0093]** Se proporcionó un recipiente de vidrio con una llave de paso de tres vías unida; y se añadieron 21,79 g (187,6 mmol) de HBVE, 43,11 g (430,2 mmol) de IBVE, 21,16 g de metanol, y 7,0961 g (30,84 mmol, 5% en moles para un monómero) de "V-601" al recipiente y se agitó a reflujo durante 8 horas. El resto de monómeros y residuos de iniciador de polimerización se eliminaron por secado bajo presión reducida para obtener un polímero licuado amarillo pálido y transparente. El polímero obtenido mostró Mw = 5.200, Mw/Mn = 1,64, y la relación de composición HBVE/IBVE = 27,7/72,3 (relación de conversión de HBVE 53,0%, relación de conversión de IBVE 59,2%).

Ejemplo 14: Producción de copolímero de hidroxibutil vinil éter/isobutil vinil éter (4) (HBVE/IBVE = 5/5) (disolvente metanol, iniciador de polimerización radicalaria soluble en aceite 5% en moles)

55 **[0094]** Se proporcionó un recipiente de vidrio con una llave de paso de tres vías unida; y se añadieron 35,16 g (302,7 mmol) de HBVE, 30,36 g (303,0 mmol) de IBVE, 21,40 g de metanol, y 7,0162 g (30,49 mmol, 5% en moles para un monómero) de "V-601" al recipiente y se agitó a 70°C durante 8 horas. Se añadieron 69,33 g de metanol y el contenido se enfrió a temperatura ambiente. El líquido de polimerización se goteó en 130 g de hexano y se agitó durante 30 minutos. Se detuvo la agitación y el sobrenadante se destiló para eliminarse. A continuación, se añadieron 130 g de hexano y se agitó durante 30 minutos. La operación se repitió dos veces y el disolvente se eliminó a presión reducida para obtener un polímero licuado amarillo pálido y transparente. El polímero obtenido mostró Mw = 5600, Mw/Mn = 1,62, y la relación de

composición HBVE/IBVE = 45,4/54,6 (relación de conversión de HBVE 66,3%, relación de conversión de IBVE 79,6%).

Ejemplo 15: Producción de copolímero de hidroxibutil vinil éter/isobutil vinil éter (5) (HBVE/IBVE = 5/5) (disolvente isopropanol, iniciador de polimerización radicalaria soluble en aceite 1% en moles)

5

[0095] Se proporcionó un recipiente de vidrio con una llave de paso de tres vías unida; y se añadieron 35,27 g (303,6 mmol) de HBVE, 29,64 g (295,8 mmol) de IBVE, 26,50 g de isopropanol, y 1,3868 g (6,03 mmol, 1% en moles para un monómero) de "V-601" al recipiente y se agitó a 70°C durante 8 horas. El disolvente, los monómeros restantes, los residuos de iniciador de la polimerización se eliminaron a continuación a presión reducida para obtener un polímero licuado transparente e incoloro. El polímero obtenido mostró $M_w = 5700$, $M_w/M_n = 1,67$, y la relación de composición HBVE/IBVE = 51,8/48,2 (relación de conversión de HBVE 66,9%, relación de conversión de IBVE 62,3%).

10

Ejemplo 16: Producción de copolímero de hidroxibutil vinil éter/isobutil vinil éter (6) (HBVE/IBVE = 5/5) (disolvente de DMF, iniciador de polimerización radicalaria soluble en aceite 1% en moles)

15

[0096] Se proporcionó un recipiente de vidrio con una llave de paso de tres vías unida; y se añadieron 36,25 g (312,1 mmol) de HBVE, 30,60 g (305,4 mmol) de IBVE, 28,13 g de dimetilformamida, y 1,4356 g (6,24 mmol, 1% en moles para un monómero) de "V-601" al recipiente y se agitó a 70°C durante 8 horas. El polímero obtenido mostró $M_w = 5800$, $M_w/M_n = 1,59$, y la relación de composición HBVE/IBVE = 51,1/48,9 (relación de conversión de HBVE 52,6%, relación de conversión de IBVE 50,4%).

20

Ejemplo 17: Producción de copolímero de hidroxietil vinil éter/isobutil vinil éter (1) (HEVE/IBVE = 5/5) (disolvente metanol, iniciador de polimerización radicalaria soluble en aceite 1% en moles)

25

[0097] Se proporcionó un recipiente de vidrio con una llave de paso de tres vías unida; y se añadieron 30,13 g (342,0 mmol) de hidroxietil vinil éter (fabricado por Maruzen Petrochemical Co., Ltd., en adelante referido como "HBVE"), 34,23 g (342,0 mmol) de IBVE, 26,15 g de metanol, y 1,6073 g (6,98 mmol, 1% en moles para un monómero) de "V-601" al recipiente y se agitó a reflujo durante 8 horas. El contenido se enfrió a temperatura ambiente. La extracción se llevó a cabo con 64 g de hexano para eliminar los monómeros restantes y los residuos de iniciador de polimerización. A continuación, el disolvente se eliminó a presión reducida para obtener un polímero licuado transparente e incoloro. El polímero obtenido mostró $M_w = 8.700$, $M_w/M_n = 1,68$, y la relación de composición HEVE/IBVE = 47,5/52,5 (relación de conversión de HEVE 59,7%, relación de conversión de IBVE 66,0%).

30

Ejemplo 18: Producción de copolímero de hidroxietil vinil éter/isobutil vinil éter (2) (HEVE/IBVE = 5/5) (disolvente metanol, iniciador de polimerización radicalaria soluble en aceite 5% en moles)

35

[0098] Se proporcionó un recipiente de vidrio con una llave de paso de tres vías unida; y se añadieron 30,71 g (348,5 mmol) de HEVE, 34,82 g (347,5 mmol) de IBVE, 20,85 g de metanol, y 8,0746 g (35,09 mmol, 5% en moles para un monómero) de "V-601" al recipiente y se agitó a 70°C durante 8 horas. Se añadieron 70,14 g de metanol y el contenido se enfrió a temperatura ambiente. El líquido de polimerización se goteó en 130 g de hexano y se agitó durante 30 minutos. Se detuvo la agitación y el sobrenadante se destiló para eliminarse. A continuación, se añadieron 130 g de hexano y se agitó durante 30 minutos. El disolvente se eliminó a presión reducida para obtener un polímero licuado amarillo pálido y transparente. El polímero obtenido mostró $M_w = 5.900$, $M_w/M_n = 1,66$, y la relación de composición HEVE/IBVE = 49,8/50,2 (relación de conversión de HEVE 82,2%, relación de conversión de IBVE 83,0%).

40

45

Ejemplo 19: Producción de copolímero de hidroxibutil vinil éter/2-etil hexil vinil éter (HBVE/EHVE = 5/5) (disolvente metanol, iniciador de polimerización radicalaria soluble en aceite 5% en moles)

50

[0099] Se proporcionó un recipiente de vidrio con una llave de paso de tres vías unida; y se añadieron 28,00 g (241,0 mmol) de HBVE, 37,57 g (240,0 mmol) de 2-etil hexil vinil éter (fabricado por Maruzen Petrochemical Co., Ltd., en adelante, referido como "EHVE"), 22,88 g de metanol, y 5,5780 g (24,24 mmol, 5% en moles para un monómero) de "V-601" al recipiente y se agitó a 70°C durante 8 horas. Se añadieron 69,86 g de metanol y el contenido se enfrió a temperatura ambiente. El líquido de polimerización se goteó en 130 g de hexano y se agitó durante 30 minutos. Se detuvo la agitación y el sobrenadante se destiló para eliminarse. A continuación, el disolvente se eliminó a presión reducida para obtener un polímero licuado amarillo pálido y transparente. El polímero obtenido mostró $M_w = 4.800$, $M_w/M_n = 1,53$, y la relación de composición HBVE/EHVE = 54,1/45,9 (relación de conversión de HBVE 78,8%, relación de conversión de EHVE 66,8%).

55

Ejemplo 20: Producción de copolímero de hidroxibutil vinil éter/ciclohexil vinil éter (HBVE/CHVE = 5/5) (disolvente metanol, iniciador de polimerización radicalaria soluble en aceite 1% en moles)

60

[0100] Se proporcionó un recipiente de vidrio con una llave de paso de tres vías unida; y se añadieron 31,75 g (273,3

mmol) de HBVE, 34,50 g (273,4 mmol) de ciclohexil vinil éter (fabricado por Maruzen Petrochemical Co., Ltd., en adelante, referido como "CHVE"), 27,45 g de metanol, y 1,2716 g (5,53 mmol, 1% en moles para un monómero) de "V-601" al recipiente y se agitó a 70°C durante 8 horas. Se añadieron 70,65 g de metanol y el contenido se enfrió a temperatura ambiente. La extracción se llevó a cabo tres veces con 65 g de hexano para eliminar los monómeros restantes y los residuos de iniciador de polimerización. A continuación, el disolvente se eliminó a presión reducida para obtener un polímero licuado amarillo pálido y transparente. El polímero obtenido mostró $M_w = 3.700$, $M_w/M_n = 1,55$, y la relación de composición HBVE/CHVE = 44,0/56,0 (relación de conversión de HBVE 35,4%, relación de conversión de CHVE 45,0%).

5

10

Ejemplo 21: Producción de copolímero de hidroxibutil vinil éter/2-(2-(2-etoxi)etoxi)etil vinil éter (HBVE/EOEOVE = 5/5) (disolvente metanol, iniciador de polimerización radicalaria soluble en aceite 1% en moles)

15

20

[0101] Se proporcionó un recipiente de vidrio con una llave de paso de tres vías unida; y se añadieron 28,92 g (249,0 mmol) de HBVE, 38,8 g (241,0 mmol) de 2-(2-(2-etoxi)etoxi)etil vinil éter (fabricado por Maruzen Petrochemical Co., Ltd., en adelante, referido como "EOEOVE"), 27,63 g de metanol y 1,1340 g (4,93 mmol, 1% en moles para un monómero) de "V-601" al recipiente y se agitó a 70°C durante 8 horas. Se añadieron 73,35 g de metanol y el contenido se enfrió a temperatura ambiente. La extracción se llevó a cabo tres veces con 93 g de hexano para eliminar los monómeros restantes y los residuos de iniciador de polimerización. A continuación, el disolvente se eliminó a presión reducida para obtener un polímero licuado transparente e incoloro. El polímero obtenido mostró $M_w = 8.300$, $M_w/M_n = 1,78$, y la relación de composición HBVE/EOEOVE = 47,5/52,4 (relación de conversión de HBVE 49,2%, relación de conversión de EOEOVE 54,3%).

25

30

Ejemplo 22: Producción de copolímero de hidroxibutil vinil éter/metiltrietilenglicol vinil éter (1) (HBVE/TEGMeVE = 5/5) (disolvente metanol, iniciador de polimerización radicalaria soluble en aceite 1% en moles)

35

40

45

[0102] Se proporcionó un recipiente de vidrio con una llave de paso de tres vías unida; y se añadieron 26,13 g (224,9 mmol) de HBVE, 41,30 g (217,4 mmol) de metiltrietilenglicol vinil éter (fabricado por Maruzen Petrochemical Co., Ltd., en adelante, referido como "TEGMeVE"), 28,25 g de metanol, y 1,0360 g (4,50 mmol, 1% en moles para un monómero) de "V-601" al recipiente y se agitó a 70°C durante 8 horas. Se añadieron 74,81 g de metanol y el contenido se enfrió a temperatura ambiente. La extracción se llevó a cabo tres veces con 67 g de hexano para eliminar los monómeros restantes y los residuos de iniciador de polimerización. A continuación, el disolvente se eliminó a presión reducida para obtener un polímero licuado transparente e incoloro. El polímero obtenido mostró $M_w = 8.600$, $M_w/M_n = 1,66$, y la relación de composición HBVE/TEGMeVE = 52,0/48,0 (relación de conversión de HBVE 59,1%, relación de conversión de TEGMeVE 54,6%).

Ejemplo 23: Producción de copolímero de hidroxibutil vinil éter/metiltrietilenglicol vinil éter (2) (HBVE/TEGMeVE = 5/5) (disolvente metanol, iniciador de polimerización radicalaria soluble en aceite 5% en moles)

[0103] Se proporcionó un recipiente de vidrio con una llave de paso de tres vías unida; y se añadieron 26,26 g (226,1 mmol) de HBVE, 42,80 g (225,3 mmol) de TEGMeVE, 24,29 g de metanol, y 5,2189 g (22,68 mmol, 5% en moles para un monómero) de "V-601" al recipiente y se agitó a 70°C durante 8 horas. Se añadieron 73,90 g de metanol y el contenido se enfrió a temperatura ambiente. El líquido de polimerización se goteó en 138 g de hexano y se agitó durante 30 minutos. Se detuvo la agitación y el sobrenadante se destiló para eliminarse. A continuación, se añadieron 138 g de hexano y se agitó durante 30 minutos. La misma operación se repitió dos veces y a continuación el disolvente se eliminó a presión reducida para obtener un polímero licuado amarillo pálido y transparente. El polímero obtenido mostró $M_w = 5.700$, $M_w/M_n = 1,77$, y la relación de composición HBVE/TEGMeVE = 50,8/49,2 (relación de conversión de HBVE 81,3%, relación de conversión de TEGMeVE 78,8%).

50

55

Ejemplo comparativo 3: Producción de poliisobutil vinil éter (disolvente metanol, iniciador de polimerización radicalaria soluble en aceite 5% en moles)

[0104] Se proporcionó un recipiente de vidrio con una llave de paso de tres vías unida; y se añadieron 62,06 g (619,4 mmol) de IBVE, 26,03 g de metanol, y 1,4436 g (6,27 mmol, 1% en moles para un monómero) de "V-601" al recipiente y se polimerizó a reflujo durante 8 horas. A continuación, se destiló el disolvente para eliminarse a presión reducida para obtener un polímero licuado amarilla pálido y transparente. El polímero obtenido mostró la relación de conversión de IBVE 7,0%, $M_w = 7490$, y $M_w/M_n = 1,56$.

60

[0105] Como se muestra en los ejemplos comparativos 1 y 2, cuando el iniciador de polimerización radicalaria soluble en agua se utiliza como iniciador de polimerización, se genera poliactal y el éter de polivinílico no se puede obtener de manera eficiente.

[0106] Además, tal como se muestra en el ejemplo comparativo 3, cuando la polimerización radicalaria de éter vinílico se

lleva a cabo sin usar éter vinílico que contiene un grupo hidroxilo, tal como hidroxibutil vinil éter e hidroxietil vinil éter, la velocidad de polimerización (la conversión de monómero) es muy baja y la productividad industrial es baja.

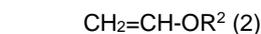
- 5 [0107] Por el contrario, el procedimiento de producción según la presente invención puede producir eficientemente un homopolímero o copolímero aleatorio de vinil éter con un grupo hidroxilo introducido en una relación de conversión alta mediante el uso de un éter vinílico que contiene grupos hidroxilo como un componente monomérico esencial, y llevando a cabo la polimerización radicalaria utilizando un iniciador de polimerización radicalaria soluble en aceite para inhibir de este modo la generación de poliacetal.

REIVINDICACIONES

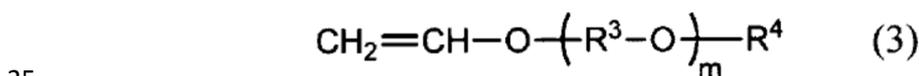
5 1. Procedimiento para producir un homopolímero o un copolímero aleatorio de un éter vinílico que contiene grupos hidroxilo, comprendiendo dicho procedimiento la etapa de polimerizar componentes monoméricos de éter vinílico únicamente, utilizando un compuesto orgánico azoico como iniciador de polimerización radicalaria soluble en aceite en ausencia o presencia de un disolvente, consistiendo dicho componente monomérico en al menos un éter vinílico que contiene grupos hidroxilo representado por la siguiente fórmula (1):



en la que R¹ representa un grupo hidrocarburo alifático que tiene de 1 a 10 átomos de carbono o un grupo alcoxi alquilo que tiene de 3 a 7 átomos de carbono, que está opcionalmente ramificado y opcionalmente comprende una estructura cíclica; y n es de 1 a 5, o
15 consistiendo dicho componente monomérico en al menos éter vinílico que contiene grupos hidroxilo representado por la fórmula anterior (1) y al menos un éter vinílico representado por la siguiente fórmula (2) y/o fórmula (3):



en la que R² representa un grupo hidrocarburo alifático que tiene de 2 a 20 átomos de carbono, que está opcionalmente ramificado y opcionalmente comprende una estructura cíclica;



en la que R³ representa un grupo hidrocarburo lineal o ramificado que tiene de 1 a 4 átomos de carbono; R⁴ representa un grupo metilo o un grupo etilo; y m es de 1 a 5.

30 2. Procedimiento de producción, según la reivindicación 1, en el que dicho compuesto orgánico azoico es un compuesto azonitrilo o un compuesto azoéster.

35 3. Procedimiento de producción, según la reivindicación 1 o la reivindicación 2, en el que dicho homopolímero o dicho copolímero aleatorio tiene un peso molecular promedio en peso (Mw) dentro del intervalo de 1.000 a 100.000.

4. Procedimiento de producción, según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en el que el contenido de poliacetal en dicho homopolímero o dicho copolímero aleatorio no es superior al 10% en peso.

40 5. Procedimiento de producción según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en el que dicho disolvente es agua o un disolvente orgánico que comprende al menos un disolvente orgánico soluble en agua que se selecciona del grupo que consiste en alcohol, alquil amida, sulfóxido de alquilo y cetona.

45 6. Procedimiento de producción, según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en el que dicho disolvente es agua o un monoalcohol que se selecciona del grupo que consiste en metanol, etanol, isopropanol, alcohol n-butílico, alcohol isobutílico, alcohol terc-butílico y alcohol sec-butílico.

7. Procedimiento de producción, según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en el que dicho disolvente es agua o un monoalcohol que se selecciona del grupo que consiste en metanol, etanol e isopropanol.