

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 687 431**

51 Int. Cl.:

C08F 8/28 (2006.01)
C08F 8/48 (2006.01)
C08F 16/06 (2006.01)
C08F 16/38 (2006.01)
B01J 3/04 (2006.01)
C08F 216/38 (2006.01)
C08F 216/06 (2006.01)
B01J 31/10 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **04.08.2004 PCT/JP2004/011176**
 87 Fecha y número de publicación internacional: **09.02.2006 WO06013627**
 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **04.08.2004 E 04771213 (8)**
 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **05.09.2018 EP 1775311**

54 Título: **Proceso para producir resina acetal polivinilo**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
25.10.2018

73 Titular/es:

SEKISUI CHEMICAL CO., LTD. (100.0%)
4-4, Nishitemma 2-chome, Kita-ku, Osaka-shi
Osaka 530-8565, JP

72 Inventor/es:

TADA, TOSHIO,;
NISHIMURA, YOHEI y
TOYOSHIMA, KATSUNORI

74 Agente/Representante:

UNGRÍA LÓPEZ, Javier

Observaciones:

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

ES 2 687 431 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

Proceso para producir resina acetal polivinilo

5 Campo técnico

La presente invención se refiere a un método para producir una resina de acetal polivinilo mediante el cual se puede producir una resina de acetal polivinilo que tiene un alto grado de acetalización incluso en un sistema catalizador sólido.

10

Técnica antecedente

Una resina de acetal polivinilo se utiliza ampliamente para muchos fines, por ejemplo, una película de capa intermedia para un vidrio laminado, un imprimador de lavado de tratamiento con metales, diversos materiales de recubrimiento, un adhesivo, un agente de procesamiento de resina y un aglutinante de cerámica, y, en los últimos años, la gama de sus aplicaciones se ha extendido a los materiales electrónicos. Entre otros, una resina de butiral polivinilo se usa de manera particularmente adecuada para una película de capa intermedia para un vidrio laminado porque es superior en una propiedad de formación de película, transparencia, absorberencia de energía de impacto y adhesión al vidrio.

20

La resina de acetal polivinilo generalmente se produce deshidratando y condensando una resina de alcohol polivinílico y un compuesto de aldehído en presencia de un catalizador ácido, tal como ácido clorhídrico, como se muestra en el documento de patente 1. Y, en el documento de patente 2, se desvela un método de producción de una resina de butiral polivinilo en el que se mezclan una resina de alcohol polivinílico y un compuesto de butiraldehído con una potencia de mezclado dada en presencia de un catalizador ácido en una solución acuosa. Además, el documento de patente 3 describe la reacción de poli (alcohol vinílico) con mezclas de aldehídos, incluyendo (hetero)aril-aldehídos cromofóricos, en presencia de catalizadores ácidos. El documento de patente 4 describe un proceso para preparar poli(vinilacetales) o poli(vinilcetales) haciendo reaccionar alcohol polivinílico con un aldehído o cetona en presencia de un catalizador que contiene grupos ácidos que están unidos químicamente a un soporte similar a una lámina que es insoluble en el medio de reacción. El documento de patente 5 describe una reacción de alcohol polivinílico con butiraldehído en presencia de una resina de intercambio iónico (tipo H).

25

30

Sin embargo, en el método convencional para producir una resina de acetal polivinilo, es esencial usar un catalizador ácido. Cuando la resina de acetal polivinilo producida mediante el método de producción convencional de una resina de acetal polivinilo se usa para aplicaciones de materiales electrónicos en los que la presencia de impurezas puede causar problemas graves, se necesita una etapa del proceso de neutralización de un catalizador ácido y, además, una etapa del proceso extremadamente pesada de limpieza de los iones restantes de halógeno que quedan en la resina que se han originado a partir del catalizador ácido y los iones alcalinos utilizados en la neutralización para eliminar las impurezas en la resina.

35

40

Por otro lado, incluso si se intenta hacer reaccionar alcohol polivinílico con aldehído sin usar un catalizador ácido, tal como ácido clorhídrico, solamente se puede obtener una resina de acetal polivinilo que tenga un grado de acetalización del orden de, como máximo, de 40 % molar. E, incluso si se intenta calentar un sistema a temperaturas elevadas para acelerar una reacción de acetalización, se produce la degradación de una resina, tal como la rotura de una cadena primaria, y algunas resinas obtenidas toman color. El documento de patente 6 describe procesos para modificar polímeros en fluidos de alta presión supercríticos o de alta temperatura, incluyendo reacciones de alcohol polivinílico con aldehídos, sin un catalizador ácido.

45

Y así, se ha solicitado un método para producir una resina de acetal polivinilo que tiene un grado de acetalización de 70 % molar o más sin usar un catalizador ácido, que pueda ponerse en práctica.

50

Una resina de alcohol polivinílico esterificado también tiene una amplia gama de usos. Sin embargo, existían los mismos problemas que en el método de producción de una resina de acetal polivinilo, dado que es esencial usar un catalizador ácido para esterificar una resina de alcohol polivinílico con alta eficacia usando el método convencional de producción de una resina de alcohol polivinílico esterificado.

55

Documento de Patente 1: publicación japonesa Kokai Hei-6-1853
 Documento de Patente 2: publicación japonesa Kokai Hei-11-349629
 Documento de Patente 3: Documento WO 00/03303
 Documento de Patente 4: US 5 866 654
 Documento de Patente 5: JP-B-39-017064
 Documento de Patente 6: CA 2 462 949

60

Descripción de la invención**Problemas que la invención debe solucionar**

- 5 En vista del estado de la técnica mencionado anteriormente, es un objeto de la presente invención proporcionar un método para producir una resina de acetal polivinilo mediante el cual se puede producir una resina de acetal polivinilo que tiene un alto grado de acetalización, incluso en un sistema catalítico sólido.

Medios para resolver el objeto

- 10 La presente invención es un método para producir una resina de acetal polivinilo, en el que una solución o una suspensión que contiene una resina de alcohol polivinílico y un compuesto de carbonilo se presuriza en presencia de un catalizador sólido, en las condiciones definidas en la reivindicación 1 adjunta.

15 A partir de ahora en el presente documento, se describirá detalladamente la presente invención.

En el método para producir una resina de acetal polivinilo de la presente invención, una solución o una suspensión que contiene una resina de alcohol polivinílico y un compuesto de carbonilo se presuriza en presencia de un catalizador sólido.

- 20 La resina de alcohol polivinílico mencionada anteriormente no está particularmente limitada y se pueden usar las resinas de alcohol polivinílico conocidas públicamente, tales como los compuestos producidos por saponificación de acetato de polivinilo con, por ejemplo, álcali, ácido o agua de amoníaco.

25 La resina de alcohol polivinílico mencionada anteriormente puede ser una resina de alcohol completamente saponificada, pero si hay al menos una unidad que tiene grupos hidroxilo dúplex con respecto a una posición meso o una posición de racimo en al menos una posición en una cadena primaria, la resina de alcohol no tiene que estar completamente saponificada y puede ser una resina de alcohol polivinílico parcialmente saponificada.

30 E, como la resina de alcohol polivinílico mencionada anteriormente, puede usarse un copolímero de alcohol vinílico y un monómero que es copolimerizable con alcohol vinílico, tal como una resina de copolímero de etileno-alcohol vinílico o una resina de copolímero de etileno-alcohol vinílico parcialmente saponificado. Además, también se puede usar una resina de alcohol polivinílico desnaturalizada, en la que, por ejemplo, el ácido carboxílico se introduce parcialmente.

35 Como el compuesto de carbonilo mencionado anteriormente, por ejemplo, se prefieren un compuesto aldehído y/o un compuesto cetona.

40 El compuesto aldehído mencionado anteriormente no está particularmente limitado y los ejemplos del compuesto incluyen compuestos aldehído de cadena lineal, ramificada o cíclicos saturados, insaturados o aromáticos que tienen de 1 a 19 átomos de carbono. Tal compuesto aldehído no está particularmente limitado e incluye, por ejemplo, formaldehído, acetaldehído, propionilaldehído, n-butiraldehído, isobutilaldehído, t-butiraldehído, benzaldehído y ciclohexilaldehído. Estos compuestos aldehído se pueden usar solos o en combinación de dos o más especies. E, cada uno de estos compuestos aldehído puede ser uno, de los cuales uno o más átomos de hidrógeno están reemplazados, por ejemplo, por halógeno.

45 El compuesto cetona mencionado anteriormente no está particularmente limitado y los ejemplos del compuesto incluyen compuestos cetona de cadena lineal, ramificada o cíclicos saturados, insaturados o aromáticos que tienen de 1 a 19 átomos de carbono. Estos compuestos cetona se pueden usar solos o en combinación de dos o más especies. E, cada uno de estos compuestos cetona puede ser uno, de los cuales uno o más átomos de hidrógeno están reemplazados, por ejemplo, por halógeno. El compuesto aldehído mencionado anteriormente puede usarse en combinación con el compuesto cetona mencionado anteriormente.

50 La resina de alcohol polivinílico mencionada anteriormente y un compuesto carbonilo se someten a una reacción en un estado que se disuelve o suspende en un medio.

55 El medio mencionado anteriormente no está particularmente limitado pero se usan adecuadamente agua, alcoholes, tales como metanol, etanol e isopropanol, o mezclas de los mismos.

60 En la solución o la suspensión que contiene la resina de alcohol polivinílico mencionada anteriormente y un compuesto carbonilo, la cantidad del compuesto carbonilo que se debe mezclar con la resina de alcohol polivinílico mencionada anteriormente no está particularmente limitada, sino que un límite inferior preferido de la cantidad que se va a mezclar es la misma cantidad que la cantidad de reacción teórica y un límite superior preferido es 30 veces la cantidad de reacción teórica. Cuando es inferior a la misma cantidad que la cantidad de reacción teórica, la reacción no progresa, el grado de acetalización de la resina de acetal polivinilo obtenida puede ser insuficiente y cuando el compuesto carbonilo se mezcla en una cantidad de más de 30 veces la cantidad de reacción teórica, no contribuye a una mayor mejora del grado de acetalización y puede dar lugar a un aumento de los costes. El límite

superior más preferido es 12 veces y el límite superior más preferido es 3 veces. Cuando la cantidad del compuesto carbonilo que se va a mezclar es demasiado grande, puede quedar un olor a aldehído. Una de las características del método para producir una resina de acetal polivinilo de la presente invención es que, dependiendo de la aplicación de una resina y del grado de acetalización requerido, incluso cuando el compuesto carbonilo se mezcla en la misma cantidad que la cantidad de reacción teórica, sustancialmente todo el compuesto de carbonilo puede reaccionar.

En la solución o la suspensión que contiene la resina de alcohol polivinílico mencionada anteriormente y un compuesto carbonilo, el límite inferior de la concentración de iones de hidrógeno es 10^{-6} M y el límite superior es 10^{-3} M. Cuando la concentración de iones de hidrógeno es menor que 10^{-6} M, la reacción apenas progresa y puede haber casos en los que no se puede obtener una resina de acetal polivinilo que tenga un alto grado de acetalización, y cuando supera 10^{-3} M, la reacción se vuelve no uniforme y se puede producir una resina de acetal polivinilo intermolecularmente reticulada.

En el método para producir una resina de acetal polivinilo de la presente invención, la solución o la suspensión que contiene una resina de alcohol polivinílico y un compuesto carbonilo se presuriza.

El método de presurizar la solución o la suspensión que contiene la resina de alcohol polivinílico mencionada anteriormente y un compuesto carbonilo no está particularmente limitado, pero, por ejemplo, un método de presurización usando la solución o la suspensión misma que contiene una resina de alcohol polivinílico y un compuesto carbonilo o un componente de la solución o la suspensión es adecuado. Específicamente, existe, por ejemplo, un método para enviar la solución o la propia suspensión que contiene una resina de alcohol polivinílico y un compuesto carbonilo o un componente de la solución o la suspensión a la solución o la suspensión que contiene la resina de alcohol polivinílico mencionada anteriormente y un compuesto carbonilo en un recipiente resistente a la presión, tal como un autoclave, hasta que alcanza una presión prescrita usando, por ejemplo, una bomba. Ejemplos de la solución o la propia suspensión que contiene la resina de alcohol polivinílico mencionada anteriormente y un compuesto carbonilo o un componente de la solución o la suspensión incluyen la solución o la propia suspensión, así como su disolvente, medio y un compuesto carbonilo para ser una materia prima.

E, también se prefiere presurizar la solución o la suspensión que contiene una resina de alcohol polivinílico y un compuesto carbonilo usando al menos una especie seleccionada del grupo que consiste en nitrógeno, oxígeno, óxido de nitrógeno, dióxido de carbono, helio, argón, neón, agua y aire distinto del disolvente mencionado anteriormente.

E, en este caso, después de enviar la solución o la suspensión que contiene una resina de alcohol polivinílico y un compuesto carbonilo hasta que la solución o la suspensión alcance una presión adecuada, la presión del sistema puede elevarse a una presión prescrita calentando el recipiente resistente a la presión.

La presión en el caso de presurizar la solución o la suspensión que contiene la resina de alcohol polivinílico mencionada anteriormente y un compuesto carbonilo es de 0,5 MPa o más. Cuando esta presión es inferior a 0,5 MPa, la reacción apenas progresa y puede haber casos en los que no se puede obtener una resina de acetal polivinilo que tenga un grado de acetalización adecuado. Esta presión es, más preferentemente, 4 MPa o más.

En el método para producir una resina de acetal polivinilo de la presente invención, la solución o la suspensión que contiene la resina de alcohol polivinílico mencionada anteriormente y un compuesto carbonilo se presuriza, preferentemente, a una temperatura de 0 a 250 °C. Cuando esta temperatura es inferior a 0 °C, la reacción no progresa lo suficiente y puede haber casos en los que no se puede obtener una resina de acetal polivinilo con un grado de acetalización adecuado y cuando la temperatura es superior a 250 °C, se produce la degradación de una resina, tal como la rotura de una cadena primaria y algunas resinas toman color. El límite superior de temperatura más preferido es 150 °C y el límite superior de temperatura todavía más preferido es 120 °C.

En el método para producir una resina de acetal polivinilo de la presente invención, la solución o la suspensión que contiene una resina de alcohol polivinílico y un compuesto carbonilo se presuriza en presencia de un catalizador sólido.

Cuando se usa dicho catalizador sólido, la resina de acetal polivinilo obtenida puede separarse extremadamente fácilmente del catalizador y no son necesarias operaciones pesadas, tales como la neutralización de un ácido o la limpieza de la resina obtenida.

En el método convencional para producir una resina de acetal polivinilo, no se podía obtener una resina de acetal polivinilo que tenga un grado de acetalización adecuado, incluso si se usa un catalizador sólido en lugar del catalizador ácido habitual. Los presentes inventores realizaron investigaciones serias y, en consecuencia, encontraron que presurizando la solución o la suspensión que contiene una resina de alcohol polivinílico y un compuesto carbonilo en presencia de un catalizador sólido, se puede obtener una resina de acetal polivinilo con un grado de acetalización adecuado incluso si se usa un catalizador sólido en lugar del catalizador ácido habitual.

Cuando una resina de alcohol polivinílico se acetaliza con un compuesto carbonilo, la resina se vuelve insoluble y

- heterogénea y se deposita a medida que progresa la reacción de acetalización. En la resina depositada de este modo, dado que un grupo hidroxilo para acetalizar está confinado dentro de la resina, el grupo hidroxilo no puede reaccionar más con un compuesto carbonilo y en una reacción de presión normal, solo puede alcanzarse un grado de acetalización del orden, como máximo, de 40 % molar. Pero, se cree que al presurizar, el compuesto carbonilo
- 5 llega a poder penetrar en el interior de la resina depositada y, por tanto, se puede lograr el grado de acetalización alto que no se puede lograr a presión normal. Además, dado que la resina se ablanda calentando, si la resina se calienta cuando se está presurizando, la infiltración del compuesto carbonilo en la resina se acelera por presión y se puede obtener una resina de acetal polivinilo que tiene un mayor grado de acetalización.
- 10 El catalizador sólido mencionado anteriormente es sílice ácida, alúmina ácida, circonia ácida, ceolita; una resina de intercambio iónico ácida en la que se introduce un grupo carboxilo o un grupo de ácido sulfónico; una resina ácida en la que se introduce un grupo carboxilo.
- 15 La resina de intercambio iónico ácida mencionada anteriormente no está particularmente limitada, pero, por ejemplo, se usa adecuadamente una resina de tipo estireno, una resina de tipo (met)acrílico o un copolímero de estireno-ácido (met)acrílico. Dicha resina de intercambio iónico se usa adecuadamente debido a la facilidad de regeneración.
- El método de presurizar la solución o la suspensión que contiene una resina de alcohol polivinílico y un compuesto carbonilo en presencia del catalizador sólido mencionado anteriormente no está particularmente limitado e incluye,
- 20 por ejemplo, un método para presurizar una mezcla de reacción que contiene una resina de alcohol polivinílico, un compuesto carbonilo y un catalizador sólido en un recipiente resistente a la presión en el caso de un tipo discontinuo en el que la resina de alcohol polivinílico mencionada anteriormente se hace reaccionar con un compuesto de carbonilo en un recipiente resistente a la presión. E, en el caso de un tipo de flujo en el que la resina de alcohol polivinílico presurizado y un compuesto carbonilo se mezclan continuamente en un equipo de reacción, el método de
- 25 presurización incluye un método para pasar una mezcla presurizada de una resina de alcohol polivinílico y un compuesto carbonilo o un compuesto carbonilo presurizado a través de una columna empaquetada con un catalizador sólido.
- Además, cuando la resina de acetal polivinilo se produce por el tipo de flujo, como la ubicación de una columna empaquetada con el catalizador sólido que se va a instalar, se puede concebir un paso del compuesto carbonilo
- 30 antes de mezclarlo con la resina de alcohol polivinílico o un paso de una mezcla de la resina de alcohol polivinílico y el compuesto carbonilo, pero se prefiere una ubicación antes de calentar la mezcla. Cuando la reacción progresa de inmediato al calentar para producir una resina de acetal polivinilo, la resina de acetal polivinilo producida puede depositarse sobre el catalizador sólido en la columna y puede ser difícil recuperar la resina de acetal polivinilo.
- 35 En el método para producir una resina de acetal polivinilo de la presente invención, incluso cuando se realiza una reacción usando un catalizador sólido, se puede obtener una resina de acetal polivinilo que tiene un grado de acetalización de 70 % molar o más. De acuerdo con el método para producir una resina de acetal polivinilo de la presente invención, dado que es posible permitir que la reacción progrese de manera eficiente a una temperatura
- 40 relativamente baja, la degradación de una resina, tal como la rotura de una cadena primaria casi no se produce y se puede producir una resina de acetal polivinilo que tenga un grado de polimerización próximo al de una resina de alcohol polivinílico usada como materia prima.
- Una resina de butiral polivinilo, que se produce mediante el método de producción de la resina de acetal polivinilo de la presente invención, que tiene un grado de butiralización de 70 % molar o más, también constituye la presente divulgación. Cuando el grado de butiralización es inferior al 70 % molar, la solubilidad en un disolvente orgánico se deteriora y, por tanto, una propiedad de manipulación puede deteriorarse en las aplicaciones de materiales electrónicos. El grado de butiralización es, preferentemente, del 75 % molar o más y, más preferentemente 80 %
- 45 molar o más.
- 50 Por casualidad, dado que se forma un grupo acetal de la resina de acetal polivinilo por acetalización de dos grupos hidroxilo de una resina de polialcohol para ser una materia prima, en esta descripción, el grado de acetalización (% molar) se determinó mediante un método de recuento de los dos grupos hidroxilo acetilizados.
- 55 En un método para producir una resina de alcohol polivinílico esterificado de la presente divulgación, no de acuerdo con la presente invención, una solución o una suspensión que contiene una resina de alcohol polivinílico y un compuesto de ácido carboxílico se presuriza en presencia de un catalizador sólido.
- En este método para producir una resina de alcohol polivinílico esterificado de la presente divulgación, como para la resina de alcohol polivinílico y el catalizador sólido, se pueden usar las mismas sustancias que en el método para
- 60 producir una resina de acetal polivinilo de la presente invención. En cuanto a un método para presurizar la solución o la suspensión que contiene una resina de alcohol polivinílico y un compuesto de ácido carboxílico, se puede usar el mismo método que el método para producir una resina de acetal polivinilo de la presente invención.
- 65 El compuesto de ácido carboxílico mencionado anteriormente no está particularmente limitado y los ejemplos del compuesto incluyen compuestos de ácido carboxílico de cadena lineal, ramificada o cíclicos saturados, insaturados o

aromáticos que tienen de 1 a 19 átomos de carbono. Tal compuesto de ácido carboxílico no está particularmente limitado, e incluye, por ejemplo, ácido fórmico, ácido acético, ácido propiónico, ácido n-butírico, ácido isobutírico, ácido trimetilacético, ácido valérico, ácido isovalérico, ácido benzoico, ácido ciclohexanocarboxílico y anhídridos de los mismos y haluros de ácido. Estos compuestos de ácido carboxílico pueden usarse solos o en combinación de dos o más especies. E, cada uno de estos compuestos de ácido carboxílico puede ser uno, de los cuales uno o más átomos de hidrógeno están reemplazados, por ejemplo, por halógeno.

En el método para producir una resina de alcohol polivinílico esterificado de la presente divulgación, incluso cuando se realiza una reacción usando un catalizador sólido, se puede obtener una resina de alcohol polivinílico esterificado con alta eficacia. E, de acuerdo con el método de producción de una resina de alcohol polivinílico esterificado de la presente divulgación, dado que es posible permitir que la reacción progrese de manera eficiente a una temperatura relativamente baja, la degradación de una resina, tal como la rotura de una cadena primaria casi no se produce y se puede producir una resina de alcohol polivinílico que tenga un grado de polimerización próximo al de una resina de alcohol polivinílico usada como materia prima.

Efecto de la invención

De acuerdo con la presente invención, es posible proporcionar un método para producir una resina de acetal polivinilo mediante el cual se puede producir una resina de acetal polivinilo que tiene un alto grado de acetilización, incluso en un sistema catalizador sólido.

Mejor modo de llevar a cabo la invención

A partir de ahora en el presente documento, la presente invención se describirá con más detalle mediante el ejemplo 1, pero la presente invención no se limita a este ejemplo. El ejemplo 2 no es un ejemplo de acuerdo con la invención.

(Ejemplo 1)

A 44 g de una solución acuosa al 10 % en peso de una resina de alcohol polivinílico que tiene un grado de saponificación del 99 % y un grado de polimerización de 500, se añadieron 11 g de n-butiraldehído del 99 % de pureza y 5,5 g de un catalizador sólido de tipo de ácido poliestirenosulfónico (producido por ORGANO CORPORATION, AMBERLYST 15JWET) y la mezcla resultante se agitó durante 5 minutos con un agitador para obtener una solución mixta. Además, la concentración de iones de hidrógeno de la solución mixta obtenida se midió en 10^{-4} M.

La solución mixta obtenida se colocó en un aparato de autoclave (fabricado por TAIATSU TECHNO CORPORATION) y el aparato autoclave se calentó a 100 °C con un calentador mientras se enviaba un gas nitrógeno hasta que la presión interna del aparato de autoclave era de 8 MPa usando una bomba de presión. Después de calentar durante 30 minutos, el aparato autoclave se enfrió a 80 °C y se abrió para liberar la presión y luego se recuperó una resina de butiral de polivinilo con una espátula.

La resina de butiral de polivinilo obtenida se disolvió en dimetilsulfóxido y esta solución se precipitó en agua tres veces, y el precipitado se secó bien y luego se disolvió de nuevo en dimetilsulfóxido deuterado y se midió el grado de butiralización mediante medición de RMN de ^1H en 88 % molar.

E, la resina de butiral de polivinilo obtenida se disolvió en tetrahidrofurano para preparar una solución al 0,2% en peso. Usando cromatografía de permeación en gel (fabricada por SHIMADZU CORPORATION, LC-10AT), la medición se llevó a cabo a un caudal de 1 ml/min para determinar un peso molecular promedio en número y un peso molecular promedio en peso. El grado de polimerización se calculó a partir del peso molecular promedio en número y el peso molecular medio en peso obtenidos y el grado de butiralización medido mediante medición de RMN de ^1H y, en consecuencia, el grado de polimerización de la resina de butiral de polivinilo obtenida fue de 500.

(Ejemplo comparativo 1)

A 44 g de una solución acuosa al 10 % en peso de una resina de alcohol polivinílico que tiene un grado de saponificación del 99 % y un grado de polimerización de 500, se añadieron 11 g de n-butiraldehído del 99 % de pureza y 5,5 g de un catalizador sólido de tipo de ácido poliestirenosulfónico (producido por ORGANO CORPORATION, AMBERLYST 15JWET) y la mezcla resultante se agitó durante 5 minutos con un agitador para obtener una solución mixta. Además, la concentración de iones de hidrógeno de la solución mixta obtenida se midió en 10^{-4} M.

La solución mixta obtenida se colocó en un matraz de tres bocas y la reacción de la solución mixta se llevó a cabo a 100 °C durante 180 minutos mientras se calentaba a reflujo y la resina de butiral polivinilo resultante se recuperó con una espátula.

La resina de butiral polivinilo obtenida se disolvió en dimetilsulfóxido y esta solución se precipitó en agua tres veces,

y el precipitado se secó bien y luego se disolvió de nuevo en dimetilsulfóxido deuterado y se midió un grado de butiralización mediante medición de RMN de ^1H en 50 % molar.

(Ejemplo 2)

5 A 44 g de una solución acuosa al 10 % en peso de una resina de alcohol polivinílico que tiene un grado de saponificación del 99 % y un grado de polimerización de 500, se añadieron 11 g de ácido n-butanoico del 99 % de pureza y 5,5 g de un catalizador sólido de tipo de ácido poliestirenosulfónico (producido por ORGANO CORPORATION, AMBERLYST 15JWET) y la mezcla resultante se agitó durante 5 minutos con un agitador para
10 obtener una solución mixta.

La solución mixta obtenida se colocó en un aparato de autoclave (fabricado por TAIATSU TECHNO CORPORATION) y el aparato autoclave se calentó a 100 °C con un calentador mientras se enviaba un gas nitrógeno hasta que la presión interna del aparato de autoclave era de 8 MPa usando una bomba de presión.
15 Después de calentar durante 30 minutos, el aparato autoclave se enfrió a 80 °C y se abrió para liberar la presión y luego se recuperó una resina de alcohol polivinílico esterificado con una espátula.

La resina de alcohol polivinílico esterificado obtenida se disolvió en dimetilsulfóxido y esta solución se precipitó en agua tres veces, y el precipitado se secó bien y luego se disolvió de nuevo en dimetilsulfóxido deuterado y se midió el grado de esterificación mediante medición de RMN de ^1H en 10 % molar.
20

E, la resina de alcohol polivinílico esterificado obtenida se disolvió en tetrahidrofurano para preparar una solución al 0,2 % en peso. Usando cromatografía de permeación en gel (fabricada por SHIMADZU CORPORATION, LC-10AT), la medición se llevó a cabo a un caudal de 1 ml/min para determinar un peso molecular promedio en número y un peso molecular promedio en peso. El grado de polimerización se calculó a partir del peso molecular promedio en número y el peso molecular medio en peso obtenidos y el grado de esterificación medido mediante medición de RMN de ^1H y, en consecuencia, el grado de polimerización de la resina de alcohol polivinílico obtenida fue de 500.
25

(Ejemplo comparativo 2)

30 A 44 g de una solución acuosa al 10 % en peso de una resina de alcohol polivinílico que tiene un grado de saponificación del 99 % y un grado de polimerización de 500, se añadieron 11 g de ácido n-butanoico del 99 % de pureza y 5,5 g de un catalizador sólido de tipo de ácido poliestirenosulfónico (producido por ORGANO CORPORATION, AMBERLYST 15JWET) y la mezcla resultante se agitó durante 5 minutos con un agitador para
35 obtener una solución mixta.

La solución mixta obtenida se colocó en un matraz de tres bocas y la reacción de la solución mixta se llevó a cabo a 100 °C durante 180 minutos mientras se calentaba a reflujo y la resina de alcohol polivinílico esterificado resultante se recuperó con una espátula.
40

La resina de alcohol polivinílico esterificado obtenida se disolvió en dimetilsulfóxido y esta solución se precipitó en agua tres veces, y el precipitado se secó bien y luego se disolvió de nuevo en dimetilsulfóxido deuterado y se midió el grado de esterificación mediante medición de RMN de ^1H en 0,2 % molar.
45

Aplicabilidad industrial de la invención

De acuerdo con la presente invención, es posible proporcionar un método para producir una resina de acetal polivinilo mediante el cual se puede producir una resina de acetal polivinilo que tiene un alto grado de acetalización, incluso en un sistema catalizador sólido.
50

REIVINDICACIONES

1. Un método para producir una resina de acetal polivinilo, en el que una solución o una suspensión que contiene una resina de alcohol polivinílico y un compuesto de carbonilo se presuriza a 0,5 MPa o más en presencia de un catalizador sólido;
5 donde el catalizador sólido es sílice ácida, alúmina ácida, circonia ácida, ceolita, una resina de intercambio de iones ácidos en la que se introduce un grupo carboxilo o un grupo de ácido sulfónico o una resina ácida en la que se introduce un grupo carboxilo;
10 donde la concentración de iones de hidrógeno de la solución o la suspensión que contiene una resina de alcohol polivinílico y un compuesto de carbonilo es 10^{-6} a 10^{-3} M.
2. El método para producir una resina de acetal polivinilo de acuerdo con la reivindicación 1, donde la solución o la suspensión que contiene una resina de alcohol polivinílico y un compuesto carbonilo se presuriza usando al menos una especie seleccionada del grupo que consiste en nitrógeno, oxígeno, óxido de nitrógeno, dióxido de carbono, helio, argón, neón, agua y aire.
15
3. El método para producir una resina de acetal polivinilo de acuerdo con la reivindicación 1 o 2, donde el compuesto carbonilo es un compuesto aldehído y/o un compuesto cetona.
- 20 4. El método para producir una resina de acetal polivinilo de acuerdo con la reivindicación 1, 2 o 3, donde la solución o la suspensión que contiene una resina de alcohol polivinílico y un compuesto carbonilo se presuriza a una temperatura de 0 a 250 °C.