



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 367 362**

51 Int. Cl.:

C08F 8/12 (2006.01)

C08F 216/06 (2006.01)

C08F 222/06 (2006.01)

C08F 222/14 (2006.01)

C08F 218/08 (2006.01)

C08F 2/50 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **05775140 .6**

96 Fecha de presentación : **29.08.2005**

97 Número de publicación de la solicitud: **1857473**

97 Fecha de publicación de la solicitud: **21.11.2007**

54

Título: **Alcohol polivinílico modificado y procedimiento para la producción del mismo.**

30

Prioridad: **08.03.2005 JP 2005-63395**

45

Fecha de publicación de la mención BOPI:
02.11.2011

45

Fecha de la publicación del folleto de la patente:
02.11.2011

73

Titular/es:
DENKI KAGAKU KOGYO KABUSHIKI KAISHA
1-1, Nihonbashi-Muromachi 2-chome
Chuo-ku, Tokyo 103-8338, JP

72

Inventor/es: **Watanabe, Satoshi y**
Otake, Hirohisa

74

Agente: **Ungría López, Javier**

ES 2 367 362 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

Alcohol polivinílico modificado y procedimiento para la producción del mismo

5 **Campo técnico**

La presente invención se refiere a un alcohol polivinílico modificado que tiene dobles enlaces derivados de un monómero específico en su cadena principal, y a un proceso para su producción.

10 **Antecedentes de la técnica**

El documento US-A 4388442 desvela un alcohol polivinílico aniónico, modificado y parcialmente hidrolizado. El documento JP-A 2002-275214 desvela un alcohol polivinílico que contiene un carboxilato metálico que muestra estabilidad de solubilidad en agua tras el tratamiento térmico. El documento JP-A 8-208724 desvela un proceso para producir un alcohol polivinílico modificado usando un agente de transferencia de cadena.

Como un alcohol polivinílico (referido en lo sucesivo en este documento como PVA) que tiene dobles enlaces reactivos insaturados introducidos dentro de su molécula, se ha conocido uno obtenido por la introducción de dobles enlaces insaturados en las cadenas laterales de PVA sometiendo el PVA o modificando el PVA a una modificación posterior con una molécula reactiva que contiene un doble enlace polimerizable (por ejemplo, Documento de Patente 1), uno obtenido por la preparación de un copolímero polivinil éster que tiene dobles enlaces insaturados etilénicos protegidos y eliminando después la protección (por ejemplo, Documento de Patente 2) o uno que tiene dobles enlaces insaturados introducidos en los extremos moleculares de PVA usando un aldehído como un agente de transferencia de cadena (por ejemplo, Documento de Patente 3), por ejemplo.

Documento de Patente 1: JP-A-04-283749,
Documento de Patente 2: JP-A-2001-072720
Documento de Patente 3: JP-A-2004-250695

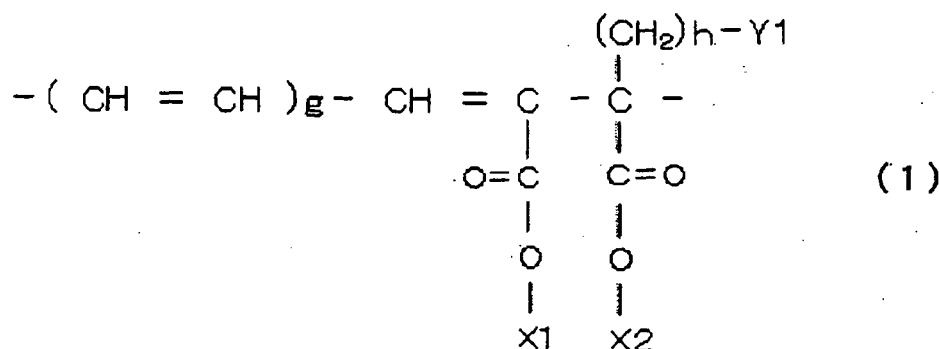
30 **Descripción de la invención****Objeto a realizar por la invención**

Es un objeto de la presente invención proporcionar un PVA modificado que tenga dobles enlaces insaturados derivados de un monómero específico en la cadena principal de su molécula, y un proceso para su producción.

Medios para realizar el objeto

La presente invención es para realizar el objeto anterior a través de una reacción de saponificación de un copolímero, que puede obtenerse por copolimerización de un monómero específico, de acuerdo con la reivindicación 1.

Concretamente, la presente invención proporciona un PVA modificado que contiene unidades de enlace de la siguiente fórmula (1) en su cadena molecular principal, de acuerdo con la reivindicación 3. Tal PVA modificado tiene un contenido de alcohol polivinílico no modificado de preferentemente, como máximo, el 25% en masa, particularmente preferentemente como máximo el 20% en masa.



en la que cada uno de X1 y X2 es un grupo alquilo inferior C₁₋₁₂, preferentemente C₁₋₃, un átomo de hidrógeno o un átomo metálico, tal como sodio, potasio, g es un número entero de 0 a 3, h es un número entero de 0 a 12, preferentemente de 0 a 3, Y1 es un átomo de hidrógeno o -COOM, y M es un átomo de hidrógeno, un grupo alquilo o un átomo metálico, tal como sodio o potasio

Efectos de la invención

- 5 De acuerdo con la presente invención, es posible obtener un nuevo PVA modificado que tenga dobles enlaces insaturados derivados de un monómero específico en la cadena principal de su molécula, representado por la fórmula anterior (1).

Breve descripción de los dibujos

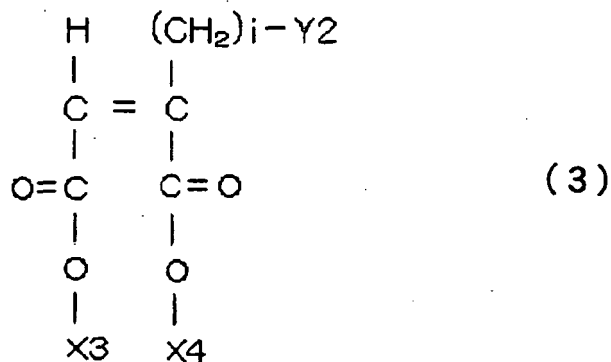
- 10 La Figura 1 es un gráfico en el que se compara el espectro de absorción ultravioleta de los Ejemplos 2 y 4 con el espectro de absorción ultravioleta de un aldehído convencional modificado PVA

Significado de los símbolos

- 15 1: El espectro de absorción ultravioleta del Ejemplo 2
 2: El espectro de absorción ultravioleta del Ejemplo 4
 3: El espectro de absorción ultravioleta de un PVA modificado con aldehído convencional (L-8, fabricado por Kuraray Co., Ltd.)
 20 4: El espectro de absorción ultravioleta de un PVA modificado con aldehído convencional (ALKOTEX 72,5, fabricado por Syntomer Ltd.)

Mejor modo de llevar a cabo la invención

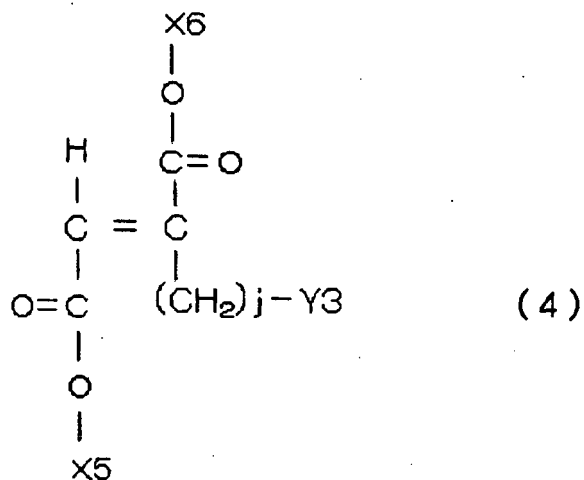
- 25 El PVA modificado representado por la fórmula anterior (1) de la presente invención es uno que se puede obtener por la copolimerización de un monómero que tiene un doble enlace etilénicamente insaturado y un monómero que tiene una unidad viniléster, después se saponifica el copolímero obtenido para obtener un alcohol polivinílico que contiene grupos carbonilo, seguido del lavado y secado, y es uno que tiene dobles enlaces insaturados introducidos aleatoriamente en la cadena principal, siendo los grupos carboxilo los puntos de partida.
- 30 Como el monómero anterior, que tiene un doble enlace etilénicamente insaturado, se puede usar apropiadamente uno representado por la fórmula (3):



- 35 en la que cada uno de X3 y X4 es un grupo alquilo inferior C₁₋₁₂, un átomo de hidrógeno o un átomo metálico, i es un número entero de 0 a 12, Y2 átomo de hidrógeno o -COOM, y M es un átomo de hidrógeno, un grupo alquilo o un átomo metálico.

Tal monómero puede ser, por ejemplo, maleato de dimetilo o maleato de dietilo.

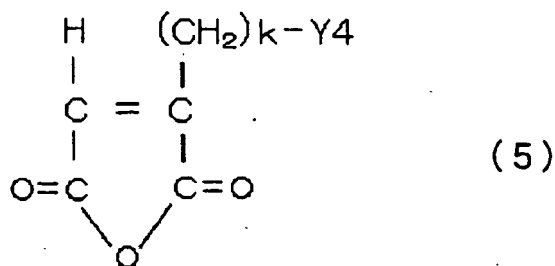
Además, también se puede usar apropiadamente un monómero representado por la siguiente fórmula (4):



en la que cada uno de X5 y X6 es un alquilo inferior C₁₋₁₂ o un átomo de hidrógeno, j es un número entero de 0 a 12, Y3 es un átomo de hidrógeno o un grupo -COOM, y M es un átomo de hidrógeno, un grupo alquilo o un átomo metálico.

Este monómero puede ser, por ejemplo, fumarato de dimetilo, fumarato de monoetilo, fumarato de dietilo o citraconato de dimetilo.

Además, se puede usar apropiadamente un monómero representado por la siguiente fórmula (5):



en la que k es un número entero de 0 a 12, Y4 es un átomo de hidrógeno o un grupo -COOM, y M es un átomo de hidrógeno, un grupo alquilo o un átomo metálico.

Este monómero puede ser, por ejemplo, anhídrido maleico o anhídrido citracónico.

El contenido del monómero (la cantidad copolimerizada) que tiene un doble enlace etilénico insaturado en el PVA modificado de la presente invención no está limitado particularmente, pero preferentemente es del 0.1 a 50% en moles, más preferentemente del 0.1 al 10% en moles, con vistas a asegurar la cantidad de dobles enlaces insaturados en la molécula y la solubilidad en agua.

Por otro lado, el monómero anterior que tiene una unidad viniléster no está limitado particularmente, sino que puede ser, por ejemplo, formiato de vinilo, acetato de vinilo, propionato de vinilo, caprilato de vinilo, laureato de vinilo, estearato de vinilo, benzoato de vinilo, pivalato de vinilo o versatato de vinilo. Se prefiere el acetato de vinilo desde un punto de vista tal que la polimerización pueda llevarse a cabo constantemente

Además, cuando el PVA modificado de la presente invención se va a obtener, además de los monómeros descritos anteriormente, se pueden copolimerizar otros monómeros copolimerizables con tales monómeros, según el caso. Estos otros monómeros copolimerizables no están limitados particularmente. Pueden ser, por ejemplo, una olefina tal como etileno, propileno, 1-buteno o isobuteno; un ácido insaturado tal como ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido crotónico, ácido ftálico, ácido maleico, o ácido itacónico, o sales de los mismos, o un éster de monoalquilo C₁₋₁₈ o éster de dialquilo de los mismos; una acrilamida, tal como acrilamida, una acrilamida de N-alquilo C₁₋₁₈, una acrilamida de N,N-dialquilo, diacetona acrilamida, ácido 2-acrilamidopropanosulfónico o sus sales, acrilamida propildimetilamina o sus sales, o su sal cuaternaria; una metacrilamida, tal como metacrilamida, una metacrilamida de N-alquilo C₁₋₁₈, una metacrilamida de N,N-dialquilo, diacetona metacrilamida, ácido 2-metacrilamida propanosulfónico o sus sales, metacrilamida propildimetilamina o sus sales o su sal cuaternaria; un éter de vinilo tal como alquil vinil éter que tiene una longitud de cadena de alquilo C₁₋₁₈, un hidroxialquil vinil éter o un alcoxialquil vinil éter; una N-vinil amida, tal como N-vinil-pirrolidona, N-vinil-formamida o N-vinil-acetamida; un cianato de vinilo, tal

como acrilonitrilo o metacrilonitrilo; un haluro de vinilo, tal como cloruro de vinilo, cloruro de vinilideno, fluoruro de vinilo, fluoruro de vinilideno, bromuro de vinilo o bromuro de vinilideno; un vinil silano, tal como trimetoxi vinil silano; un compuesto alílico, tal como acetato de alilo, cloruro de alilo, alcohol alílico o alcohol dimetilalílico; un compuesto de vinilsililo, tal como trimetoxi vinilsilano; y acetato de isopropenilo. La cantidad de tales monómeros copolimerizables a usar no está limitada particularmente, pero es preferentemente del 0,001 al 20% en moles en base a los monómeros totales a usar.

El peso molecular promedio en número del PVA modificado (abreviado en lo sucesivo en ese documento como Mn) está dentro de un intervalo de 1.900 a 28.500. Particularmente, con vistas a mejorar el equilibrio de la solubilidad en agua y la naturaleza coloidal de protección, está preferentemente en el intervalo de 3.800 a 28.500.

El procedimiento para la polimerización del monómero para obtener el PVA modificado de la presente invención no está limitado particularmente, y puede usarse un procedimiento de polimerización conocido. Normalmente, se lleva a cabo la polimerización en disolución, en la que un alcohol tal como metanol, etanol o alcohol isopropílico se usa como disolvente. También se pueden llevar a cabo la polimerización en masa, polimerización en emulsión o polimerización en suspensión. Tal polimerización en disolución es una polimerización continua, y el monómero está cargado en una forma dividida por la adición continua.

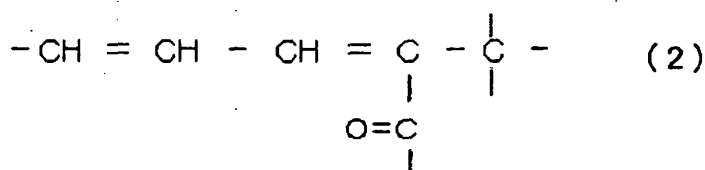
El iniciador de la polimerización a usar en la polimerización en disolución no está limitado particularmente, pero este puede ser, por ejemplo, un compuesto azoico, tal como azobisisobutironitrilo, azobis-2,4-dimetilvaleronitrilo o azobis(4-metoxi-2,4-dimetilvaleronitrilo); un peróxido, tal como peróxido de acetilo, peróxido de benzoílo, peróxido de lauroílo, peróxido de acetilciclohexilsulfonilo, acetato de 2,4,4-trimetilpentil-2-peroxifenoxi; un compuesto de percarbonato, tal como peroxidicarbonato de diisopropilo, peroxidicarbonato de di-2-etilhexilo o peroxidicarbonato de dietoxetilo; un compuesto peréster, tal como peroxineodecanato de t-butilo, peroxineodecanato de α -cumilo o peroxineodecanato de t-butilo; o un iniciador por radicales de la polimerización conocido, tal como azobisdimetilvaleronitrilo o azobismetoxivaleronitrilo. La temperatura de la reacción de polimerización normalmente se selecciona dentro de un intervalo de 30 °C a 90 °C.

La saponificación es una reacción en la que el copolímero obtenido mediante la copolimerización de los monómeros, se disuelve en un alcohol, y el éster en la molécula se hidroliza en presencia de un catalizador alcalino o un catalizador ácido. Como el alcohol, pueden usarse, por ejemplo, metanol, etanol o butanol. La concentración del copolímero en el alcohol no está limitada particularmente, pero normalmente se selecciona dentro de un intervalo del 10 al 80% en peso. Como el catalizador alcalino, un catalizador alcalino tal como hidróxido o alcoholato de metal alcalino pueden usarse, por ejemplo, hidróxido sódico, hidróxido potásico, metilato sódico, etilato sódico o metilato potásico. Como el catalizador ácido, puede usarse una solución acuosa de un ácido inorgánico, tal como ácido clorhídrico o ácido sulfúrico, o de un ácido orgánico, tal como ácido p-toluenosulfónico. La cantidad de tal catalizador es de 1 a 100 mmol equivalentes de copolímero. La temperatura de saponificación no está limitada particularmente, pero por lo general está en un intervalo de 10 a 70 °C, preferentemente 30 a 40°C. El tiempo de reacción no está limitado particularmente, pero por lo general es de 30 minutos a 3 horas.

La absorbancia del alcohol polivinílico modificado no está limitada particularmente, pero la absorbancia a 270 nm en el espectro de absorción ultravioleta de su solución acuosa al 0,2% en masa, solución en metanol o solución mixta en metanol/agua, es preferentemente de al menos 0,05, particularmente preferente de al menos 0,10. Esta absorbancia se puede ajustar a un valor opcional variando la cantidad de catalizador que se usa en la etapa de saponificación, el tiempo de saponificación o la temperatura de saponificación.

En este caso, con respecto a la atribución del espectro de absorción ultravioleta, el documento JP-A-2004-250695, etc. desvela que la absorción a 215 nm pertenece a la estructura de $-\text{CO}-\text{CH}=\text{CH}-$ en la resina de PVA, la absorción a 280 nm pertenece a la estructura de $-\text{CO}-(\text{CH}=\text{CH})_2-$ en la resina de PVA y la absorción a 320 nm pertenece a la estructura de $-\text{CO}-(\text{CH}=\text{CH})_3-$ en la resina de PVA.

El espectro de absorción ultravioleta que se atribuye a la estructura de doble cadena de un doble enlace insaturado ($-\text{CO}-(\text{CH}=\text{CH})_2-$) en el PVA común, en el que un aldehído se usa como un agente de transferencia de cadena, muestra un pico máximo en las proximidades de 280 nm. Mientras que, el PVA modificado de la presente invención es uno que tiene un pico que se atribuye a la estructura de la siguiente fórmula (2), y que está contenido dentro de un intervalo de 265 a 275 nm, con 270 nm en el centro. En la Figura 1 se muestra un cuadro comparativo.



El grado de saponificación del alcohol polivinílico modificado de la presente invención no está limitado particularmente, pero es preferentemente del 30 al 99,9%, en moles, particularmente preferentemente del 40,0 al 99,0% en moles, desde un punto de vista tal que se formen suficientes dobles enlace

Ejemplos

Ahora, la presente invención se describirá en mayor detalle con referencia a los Ejemplos. Aquí, al menos que se especifique lo contrario, "partes" y "%" significan "partes por masa" y "% en masa"

Ejemplo 1

Producción de PVA modificado

Se cargaron en un polimerizador 17 partes de acetato de vinilo, 14 partes de metanol, 0,023 partes de maleato de dimetilo y azobisisobutironitrilo en una cantidad del 0,10% respecto al acetato de vinilo. Después del lavado con nitrógeno, la mezcla se calentó hasta el punto de ebullición, y además se añadió continuamente una solución mixta que comprendía 6 partes de acetato de vinilo, 5 partes de metanol y 0,207 partes de maleato de dimetilo y se polimerizó hasta que la conversión alcanzó el 75%. Cuando la conversión alcanzó el 90%, terminó la polimerización. Después, el acetato de vinilo no polimerizado se eliminó por método habitual, y el polímero obtenido se saponificó con hidróxido sódico por un método habitual. Después, el producto se sometió a un secado por aire caliente a 90 °C durante 90 minutos, para obtener un alcohol polivinílico modificado que tenía un peso molecular (Mn) de 11.000, un grado de saponificación del 88,0% en moles, un contenido de maleato de dimetilo del 0,6% en moles, una absorbancia a una longitud de onda de 270 nm de su solución acuosa al 0,2% de 0,9 y un contenido de PVA no modificado del 13%.

Métodos analíticos

El grado de saponificación del PVA modificado se midió de acuerdo con el documento JIS K6276 "3.5 Grado de Saponificación". Con respecto al peso molecular del PVA modificado, se midió una solución acuosa, con una concentración de muestra del 0,25% en p/v, a 40 °C, por medio de GPC, y se calculó el Mn como el polietilenglicol convencional. Respecto al contenido de PVA no modificado, el PVA modificado se saponificó completamente mediante un catalizador alcalino en metanol y se sometió a una extracción soxhlet para obtener una muestra, que se ajustó a una solución acuosa con una concentración del 0,01% en p/v, con lo que utilizando HPLC de exclusión iónica, se calculó el contenido de PVA no modificado como la relación entre el área del detector de infrarrojo. Con respecto a la absorbancia a 270 nm, el PVA modificado se ajustó al 0,2% en masa de una solución acuosa, y se midió la absorbancia de rayos ultravioleta a 270 nm.

Propiedad de fotocurado

Se disolvieron 5 partes del PVA modificado en 45 partes de agua para preparar una solución acuosa de aproximadamente el 10%. A esta solución acuosa, se le añadieron 0,005 partes un iniciador de fotopolimerización (IRGACURE 2959, fabricado por NAGASE CO., LTD.), y se llevó a cabo la irradiación UV.

Polimerización en emulsión del monómero acrílico

Se añadieron 4.550 partes de agua desionizada en un polimerizador de vidrio, equipado con un condensador de reflujo, un embudo de goteo, un termómetro y una entrada de nitrógeno, y se añadieron 40 partes de PVA y se disolvieron con agitación y calentamiento. Después, la temperatura interior del polimerizador se ajustó a 70 °C y, como un iniciador de polimerización, se añadieron, 2 partes de persulfato amónico, 23 partes de metracrilato de metilo y 23 partes de acrilato de 2-etilhexilo, seguido de polimerización durante 30 minutos. Después, la temperatura interna del polimerizador se elevó a 80 °C, y se añadieron continuamente 207 partes de metracrilato de metilo y 207 partes acrilato de 2-etilhexilo durante un periodo de 3 horas. Después de completar la adición continua, se añadieron adicionalmente 0,05 g de persulfato amónico para llevar a cabo una reacción de envejecimiento durante 1 hora para completar la polimerización. Las propiedades físicas de la emulsión de resina acrílica obtenida se midieron de acuerdo con los siguientes métodos.

Tamaño medio de las partículas de la emulsión

Usando un medidor láser de difracción para determinar la distribución de tamaño de las partículas "SALD 3000" (fabricado por Shimadzu Corporation), se llevó a cabo la medición después de la irradiación con ondas de ultrasonido durante 5 minutos.

Viscosidad de la emulsión

La emulsión se ajustó a 30 °C, y después se midió la viscosidad a 4 rpm usando un viscosímetro del tipo BH (rotor

Nº 6 o 7).

Ejemplos 2 a 6 y Ejemplos Comparativos 1 a 3

- 5 Se preparó un PVA modificado de la misma manera que en el Ejemplo 1, excepto que se cambiaron el grado de saponificación, el peso molecular (M_n), el tipo de monómero que tiene un doble enlace etilénico insaturado, el grado de modificación, la cantidad de PVA añadido en el momento de la polimerización en emulsión del monómero acrílico, respectivamente, como se muestra en la Tabla 1, y se llevó a cabo la evaluación de la misma manera que en el Ejemplo 1.

10

TABLA 1

		Ejemplo						Ejemplo Comparativo		
		1	2	3	4	5	6	7	8	9
Producción de PVA	Tipo de monómero que tiene un doble enlace etilénico insaturado	Maleato de dimetilo	Maleato de dimetilo	Maleato de dimetilo	Anhídrido maleico	Maleato de dimetilo	Maleato de dimetilo	Nulo	Nulo	Nulo
	Cantidad de monómero cargado que tiene un doble enlace etilénico insaturado (mol)	0,6	1,0	5,0	1,0	1,0	0,2	0,0	0,0	0,0
	Grado de Saponificación (%) en moles)	88,0	74,0	71,0	72,0	88,0	88,0	72,0	88,0	88,0
	Absorbancia a 270 nm	0,9	1,1	4,4	0,4	1,0	0,2	0,0	0,0	0,0
	Peso molecular (Mn)	11.000	21.700	11.000	21.000	16.600	10.000	10.500	34.000	10.600
	Cantidad de PVA no modificado (%)	13	17	10	15	25	45	85	80	90
	Propiedades de solución acuosa	Viscosidad incrementada	Viscosidad incrementada	Gelificado	Viscosidad incrementada	Viscosidad incrementada	Viscosidad incrementada	Sin curar	Sin curar	Sin curar
	Polimerización en emulsión del monómero acrílico	40	40	20	40	40	40	40	40	40
Propiedades físicas del polímero	Tamaño medio de partículas de emulsión (µm)	2,0	4,0	3,0	1,6	5,0	1,4	1,1	1,0	1,1
	Viscosidad de la emulsión (mPa.s)	90.00	40.000	50.000	80.000	50.000	160.000	200.000	Gelificado	250.000

Aplicabilidad industrial

5 El PVA modificado de la presente invención se puede curar fácilmente por rayos de energía, tales como rayos ultravioleta o rayos de electrones, si fuera necesario, en combinación, por ejemplo, con un fotoiniciador o un monómero polimerizable. El PVA modificado de la presente invención es eficazmente útil para un material de recubrimiento, una tinta, un adhesivo, una plancha de impresión, un elemento resistente al ataque químico, un elemento resistente a la soldadura, un dispersante para la polimerización en suspensión, un agente de protección coloidal para la polimerización en emulsión del acetato de vinilo, un agente de protección coloidal para la polimerización de una emulsión acrílica o un agente de protección coloidal para la polimerización de una emulsión de estireno.

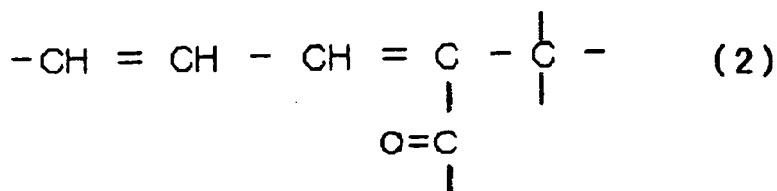
10

Se hace referencia a la Solicitud de Patente Japonesa N° 2005-063395, presentada el 8 de marzo de 2005, incluyendo memoria descriptiva, reivindicaciones, dibujos y sumario.

15

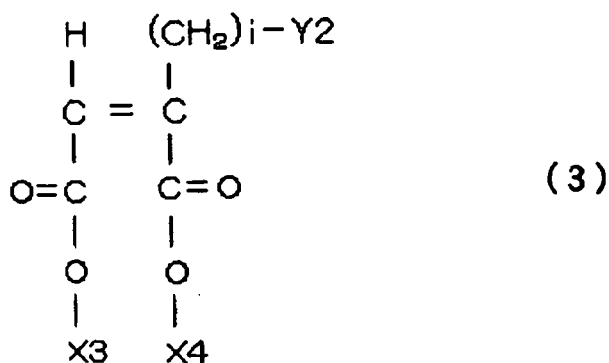
REIVINDICACIONES

1. Un proceso para producir un alcohol polivinílico modificado que tiene peso molecular promedio en número de 1.900 a 28.500, que muestra un pico máximo de 265 a 275 nm en el espectro de absorción ultravioleta, atribuible a un doble enlace insaturado de fórmula (2):

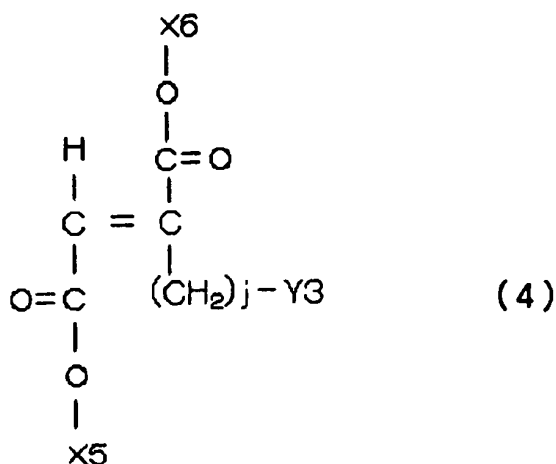


comprendiendo dicho procedimiento

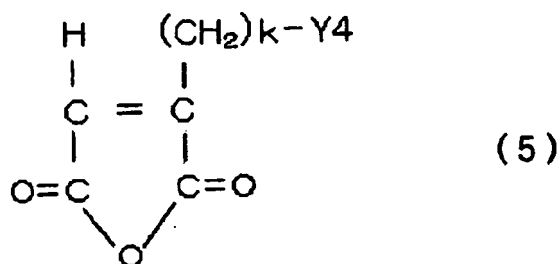
10 (i) adición continua y copolimerización de al menos un miembro seleccionado a partir de los monómeros de las fórmulas (3), (4) y (5), y un monómero que tiene un éster de vinilo, y después
(ii) saponificación del copolímero obtenido mediante la disolución del copolímero en un alcohol e hidrólisis del éster en la molécula, en presencia de un catalizador alcalino o un catalizador ácido, en el que la cantidad de catalizador está entre 1 y 100 mmol equivalentes de copolímero:



15 en la que cada uno de X3 y X4 es un grupo alquilo inferior C₁₋₁₂, un átomo de hidrógeno o un átomo metálico, i es un número entero de 0 a 12, Y2 es un átomo de hidrógeno o un grupo -COOM, y M es un átomo de hidrógeno, un grupo alquilo o un átomo metálico;

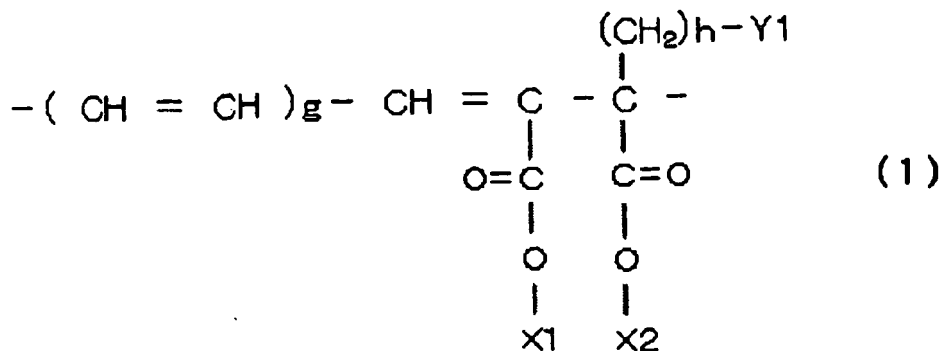


20 en la que cada uno de X5 y X6 es un grupo alquilo inferior C₁₋₁₂, un átomo de hidrógeno o un átomo metálico, j es un número entero de 0 a 12, Y3 es un átomo de hidrógeno o COOM, y M es un átomo de hidrógeno, un grupo alquilo o un átomo metálico; y



en la que k es un número entero de 0 a 12, Y₄ es un átomo de hidrógeno o -COOM, y M es un átomo de hidrógeno, un grupo alquilo o un átomo metálico.

- 5 2. El proceso para producir el alcohol polivinílico modificado de acuerdo con la reivindicación 1, que comprende la copolimerización, además de lo dicho, un elemento seleccionado a partir de los monómeros de las fórmulas (3), (4) y (5) y que dicho monómero tenga una unidad de viniléster, otros monómeros copolimerizables con estos monómeros, después la saponificación del copolímero obtenido.
- 10 3. Un alcohol polivinílico modificado que se obtiene según la reivindicaciones 1 o 2, que contiene unidades de enlace en su cadena principal molecular de fórmula (1):



- 15 en la que cada uno de X₁ y X₂ es un grupo alquilo inferior C₁₋₁₂, un átomo de hidrógeno o un átomo metálico, g es un número entero del 0 al 3, h es un número entero del 0 al 12, Y₁ es un átomo de hidrógeno o un grupo -COOM, y M es un átomo de hidrógeno, un grupo alquilo o un átomo metálico

4. El alcohol polivinílico modificado de acuerdo con la reivindicación 3, en el que el contenido de alcohol polivinílico modificado es de al menos el 25% en masa

- 20 5. El uso de un alcohol polivinílico modificado que tiene peso molecular promedio de 1.900 a 66.500 para un material de revestimiento, una tinta, un adhesivo, una plancha de impresión, un elemento resistente al ataque químico, un elemento resistente a la soldadura, un agente de protección coloidal para la polimerización en emulsión del acetato de vinilo, un agente de protección coloidal para la polimerización de una emulsión acrílica o un agente de protección coloidal para la polimerización de una emulsión de estireno, en el que el alcohol polivinílico modificado muestra un pico máximo de 265 a 275 nm en el espectro de absorción ultravioleta que se atribuye al doble enlace insaturado de fórmula (2) como se define en la reivindicación 1, y en el que el alcohol polivinílico modificado se obtiene mediante un procedimiento que comprende:

- 30 (i) adición continua y copolimerización de al menos un elemento seleccionado a partir de los monómeros de las fórmulas (3), (4) y (5) como se define en la reivindicación 1 y un monómero que tiene una unidad deviniléster, y después (ii) la saponificación del copolímero obtenido disolviendo el copolímero en un alcohol e hidrolizando el éster en la molécula en presencia de un catalizador alcalino o un catalizador ácido, en el que la cantidad de catalizador es de 1 a 100 mmol equivalentes de copolímero.

35

Fig. 1

