

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 620 638**

51 Int. Cl.:

C08F 216/06 (2006.01)

C09D 141/00 (2006.01)

D21H 19/20 (2006.01)

C08F 220/54 (2006.01)

C08F 8/12 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **25.12.2012 PCT/JP2012/008236**

87 Fecha y número de publicación internacional: **18.07.2013 WO13105188**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **25.12.2012 E 12864713 (8)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **01.03.2017 EP 2803681**

54 Título: **Polímero de alcohol vinílico y método para producir el mismo, y composición y agente de revestimiento que contiene polímero de alcohol vinílico**

30 Prioridad:

12.01.2012 JP 2012004475

12.01.2012 JP 2012004476

23.07.2012 JP 2012163122

23.07.2012 JP 2012163123

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
29.06.2017

73 Titular/es:

KURARAY CO., LTD. (100.0%)

1621 Sakazu

Kurashiki-shi, Okayama 710-0801, JP

72 Inventor/es:

KANESHIMA, TAKUMA;

AMANO, YUSUKE;

MORIKAWA, KEISUKE;

FUJIWARA, NAOKI;

NAGASHIMA, KENSUKE y

UJITA, KATSUJI

74 Agente/Representante:

UNGRÍA LÓPEZ, Javier

ES 2 620 638 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

Polímero de alcohol vinílico y método para producir el mismo, y composición y agente de revestimiento que contiene polímero de alcohol vinílico

5

Campo técnico

La presente invención se refiere a un polímero de alcohol vinílico que tiene un grupo mercapto en su cadena secundaria y a un método para producir el polímero de alcohol vinílico. La presente invención también se refiere a una composición que contiene un polímero de alcohol vinílico que tiene un grupo mercapto en su cadena secundaria. La presente invención se refiere además a un agente de revestimiento que contiene un polímero de alcohol vinílico que tiene un grupo mercapto en su cadena secundaria.

10

Técnica antecedente

15

Los polímeros de alcohol vinílico (el polímero de alcohol vinílico se puede abreviar a partir de ahora en el presente documento como PVA) son uno de los pocos polímeros cristalinos solubles en agua, y tienen excelentes propiedades de interfase y propiedades de resistencia. Por este motivo, los polímeros de alcohol vinílico se utilizan en el procesamiento de papel, procesamiento de fibra, y estabilizantes de emulsiones, y también tienen un papel relevante como películas de PVA, fibras de PVA, etc. Además, se han buscado mejoras funcionales donde se potencian comportamientos específicos mediante el control de la cristalinidad o la introducción de un grupo funcional, y se han desarrollado varios tipos de lo que se denominan PVA modificados.

20

Los grupos mercapto son grupos funcionales muy reactivos, y la introducción de grupos mercapto en los PVA es beneficiosa por que la introducción permite, por ejemplo, la producción de polímeros funcionales tales como polímeros de injerto y polímeros de bloques, la modificación de polímeros mediante diferentes reacciones poliméricas, y la transmisión de resistencia al agua por reacción con un agente de reticulación.

25

Se han propuesto hasta la fecha algunos PVA modificados que tienen grupos mercapto (Bibliografía de patente 1 a 3). Sin embargo, los grupos mercapto en los PVA modificados se introducen solamente en los extremos de la cadena molecular, lo que supone un problema porque el número de puntos de reacción es pequeño y no se muestra una resistencia al agua suficiente por reacción con un agente de reticulación.

30

Los PVA modificados con carboxilo y los PVA que contienen un grupo de éster acetoacético se conocen como PVA cuya reactividad con agentes de reticulación se ha utilizado, y se utiliza, por ejemplo, en agentes de revestimiento para conformar papel de impresión o capas de revestimiento (Bibliografía de patente 4 y 5). Sin embargo, los PVA modificados con carboxilo no tienen suficiente reactividad y, por tanto, se requiere una etapa de curado incluido un almacenamiento a de 30 a 40 °C durante aproximadamente de 1 día a 1 semana para conseguir un nivel deseado de resistencia al agua. Los PVA que contienen un grupo de éster acetoacético tienen excelente reactividad, y, por tanto, permiten la transmisión de resistencia al agua. Sin embargo, existe un problema porque dicha reacción entre los grupos de éster acetoacético introducidos en las cadenas secundarias y un agente de reticulación se produce rápidamente, llevando a una baja estabilidad y a una vida corta útil de la solución resultante.

35

40

Lista de referencia

45

Bibliografía de patente

Bibliografía de patente 1: documento EP 0124 782 A2

Bibliografía de patente 2: documento JP 3256544 B2

50

Bibliografía de patente 3: documento JP 2007-246639 A

Bibliografía de patente 4: documento JP 9-164763 A

Bibliografía de patente 5: documento JP 2007-84802 A

Sumario de la invención

55

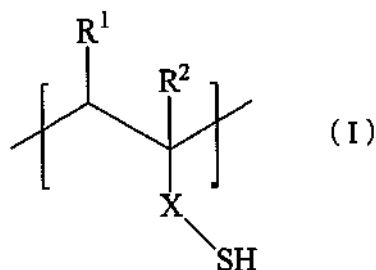
Problema técnico

La presente invención tiene como objetivo proporcionar un polímero de alcohol vinílico que tiene grupos mercapto y que tiene excelente reactividad, y un método para producir el polímero de alcohol vinílico. La presente invención tiene también como objetivo proporcionar una composición de polímero de alcohol vinílico que dé como resultado un producto que tenga una excelente resistencia al agua. La presente invención tiene como objetivo adicional proporcionar un agente de revestimiento que presente una excelente resistencia al agua, que tenga una excelente estabilidad de la viscosidad, y que tenga excelente estabilidad durante el almacenamiento.

60

Solución al problema

La presente invención que ha resuelto los problemas anteriores es un polímero de alcohol vinílico que contiene un grupo mercapto en su cadena secundaria que incluye unidades de alcohol vinílico y unidades estructurales representadas mediante la siguiente fórmula (I).



En la fórmula, R¹ es un átomo de hidrógeno o un grupo carboxilo, R² es un átomo de hidrógeno, un grupo metilo, un grupo carboxilo, o un grupo carboximetilo, y X es un grupo bivalente que contiene un átomo de carbono y un átomo de hidrógeno y que puede contener un átomo de nitrógeno y/o un átomo de oxígeno, conteniendo el grupo bivalente de 1 a 22 átomos de carbono. Cuando R¹ es un grupo carboxilo, el grupo carboxilo puede formar un anillo con un grupo hidroxilo de una unidad de alcohol vinílico adyacente. Cuando R² es un grupo carboxilo o un grupo carboximetilo, el grupo carboxilo o el grupo carboximetilo pueden formar un anillo con un grupo hidroxilo de una unidad de alcohol vinílico adyacente.

La presente invención es también una composición de polímero de alcohol vinílico que incluye el polímero de alcohol vinílico que contiene un grupo mercapto en la cadena secundaria anterior y un agente que transmite resistencia al agua.

La presente invención es también un método para producir el polímero de alcohol vinílico que contiene un grupo mercapto en la cadena secundaria anterior, incluyendo el método la etapa de copolimerizar un éster de vinilo y un monómero insaturado convertible en la unidad estructural representada mediante la fórmula (I).

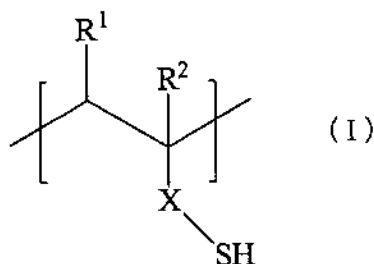
La presente invención es también un agente de revestimiento que incluye el polímero de alcohol vinílico que contiene un grupo mercapto en la cadena secundaria anterior.

Efectos ventajosos de la invención

De acuerdo con la presente invención, se proporciona un polímero de alcohol vinílico que tiene un grupo mercapto en su cadena secundaria y que tiene excelente reactividad, y un método para producir el polímero de alcohol vinílico. Además, de acuerdo con la presente invención, se proporciona una composición de polímero de alcohol vinílico que da como resultado un producto que tiene una excelente resistencia al agua. Asimismo, de acuerdo con la presente invención, se proporciona un agente de revestimiento que puede mostrar una excelente resistencia al agua, una excelente estabilidad de la viscosidad, y que tiene buena estabilidad durante el almacenamiento.

Descripción de las realizaciones

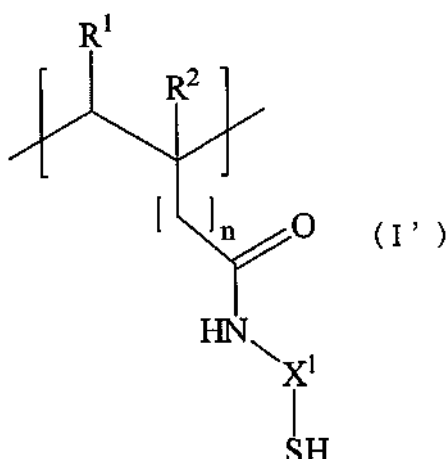
Un polímero de alcohol vinílico que tiene un grupo mercapto en su cadena secundaria de la presente invención tiene las unidades estructurales mostradas en la fórmula (I) proporcionada a continuación. Puesto que el número de puntos de reacción se puede aumentar mediante la presencia de grupos mercapto en las unidades de repetición del polímero, el polímero de alcohol vinílico que tiene un grupo mercapto en su cadena secundaria de la presente invención tiene elevada reactividad. En la fórmula (1), R¹ es un átomo de hidrógeno o un grupo carboxilo, R² es un átomo de hidrógeno, un grupo metilo, un grupo carboxilo, o un grupo carboximetilo, y X es un grupo bivalente que contiene un átomo de carbono y un átomo de hidrógeno y que puede contener un átomo de nitrógeno y/o un átomo de oxígeno, conteniendo el grupo bivalente de 1 a 22 átomos de carbono. Cuando R¹ es un grupo carboxilo, el grupo carboxilo puede formar un anillo con un grupo hidroxilo de una unidad de alcohol vinílico adyacente. Cuando R² es un grupo carboxilo o un grupo carboximetilo, el grupo carboxilo o el grupo carboximetilo pueden formar un anillo con un grupo hidroxilo de una unidad de alcohol vinílico adyacente.



X en la unidad representada por la fórmula (I) es un sitio que sirve como separador entre la cadena principal del polímero y el grupo mercapto y que aumenta estéricamente la reactividad del grupo mercapto. X no está especialmente limitado siempre que sea un grupo bivalente que contenga un átomo de carbono y un átomo de hidrógeno y que pueda contener un átomo de nitrógeno y/o un átomo de oxígeno, conteniendo el grupo bivalente de 1 a 22 átomos de carbono. El número de átomos de carbono en X es preferiblemente de 1 a 20. El número de átomos de hidrógeno, átomos de nitrógeno, y átomos de oxígeno contenidos en X no están especialmente limitados. Los ejemplos de casos donde X contiene un átomo de nitrógeno y/o un átomo de oxígeno incluyen: los casos donde X contiene un enlace carbonilo (-CO-), un enlace éster (-COO-), un enlace éter (-O-), un enlace amino (-NR-, donde R es un átomo de hidrógeno o un grupo que contiene un átomo de carbono unido a N), un enlace amida (-CONH-) o similar introducido entre átomos de carbono de un grupo hidrocarburo alifático; y casos donde X contiene un grupo carboxilo (-COOH), un grupo hidroxilo (-OH) o similar sustituidos por un átomo de hidrógeno de un grupo hidrocarburo alifático. Los ejemplos de X incluyen: un grupo hidrocarburo alifático lineal, ramificado o cíclico (particularmente, un grupo alquileo) que contiene de 1 a 22 átomos de carbono; un grupo hidrocarburo alifático lineal, ramificado o cíclico (particularmente, un grupo alquileo) que contiene al menos un enlace seleccionado entre el grupo que consiste en un enlace carbonilo, un enlace éster, un enlace éter, un enlace amina, y un enlace amida y que contiene de 1 a 22 átomos de carbono en total; un grupo hidrocarburo alifático lineal, ramificado o cíclico (particularmente, un grupo alquileo) que tiene al menos un grupo sustituyente seleccionado entre el grupo que consiste en un grupo alcoxi, un grupo carboxilo, y un grupo hidroxilo y que contiene de 1 a 22 átomos de carbono en total; y un grupo hidrocarburo alifático lineal, ramificado o cíclico (particularmente, un grupo alquileo) que tiene al menos un grupo sustituyente seleccionado entre el grupo que consiste en un grupo alcoxi, un grupo carboxilo, y un grupo hidroxilo, que contiene al menos un enlace seleccionado entre el grupo que consiste en un enlace carbonilo, un enlace éster, un enlace éter, y un enlace amida, y que contiene de 1 a 20 átomos de carbono en total.

En una realización preferida, en la fórmula (1), R¹ es un átomo de hidrógeno, R² es un átomo de hidrógeno o un grupo metilo, y X es un grupo bivalente que contiene un átomo de carbono y un átomo de hidrógeno y que puede contener un átomo de nitrógeno y/o un átomo de oxígeno, conteniendo el grupo bivalente de 1 a 20 átomos de carbono. En esta realización, en términos de disponibilidad material y facilidad de síntesis, X es preferiblemente un grupo alquileo lineal o ramificado que puede contener un grupo carboxilo o un grupo hidroxilo como sustituyente y que contiene de 1 a 20 átomos de carbono en total, más preferiblemente un grupo alquileo lineal o ramificado que contiene de 1 a 20 átomos de carbono en total, incluso más preferiblemente un grupo alquileo lineal o ramificado que contiene de 2 a 14 átomos de carbono en total, e incluso más preferiblemente un grupo alquileo lineal o ramificado que contiene de 2 a 8 átomos de carbono en total. Desde el punto de vista de la reactividad, X es lo más preferiblemente un grupo alquileo lineal que contiene seis átomos de carbono.

En otra realización preferida, en la fórmula (1), X contiene un enlace amida, y el enlace amida está unido a la cadena principal del polímero de alcohol vinílico que tiene un grupo mercapto en su cadena secundaria directamente o mediante un único grupo metileno. En esta realización, la unidad estructural representada mediante la fórmula (I) es, por ejemplo, una unidad estructural representada mediante la siguiente fórmula (I').

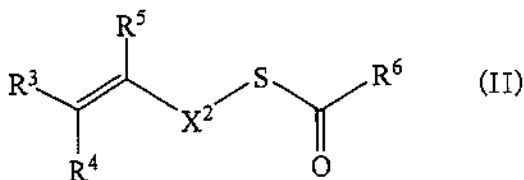


En la fórmula, R^1 y R^2 son análogos a como se ha definido anteriormente, n es 0 o 1, X^1 es un grupo hidrocarburo alifático bivalente que contiene de 1 a 20 átomos de carbono y que puede contener un átomo de nitrógeno y/o un átomo de oxígeno.

Preferentemente, n es 0. En este caso, X es $^*CO-NH-X^1$ -, donde $*$ representa un enlace con la cadena principal del polímero, y X^1 es análogo a como se ha definido anteriormente. Cuando n es 0, es menos probable que el monómero permanezca sin reaccionar durante la producción del polímero de alcohol vinílico que tiene un grupo mercapto en su cadena secundaria, y se puede reducir la influencia del monómero sin reaccionar.

El grupo hidrocarburo alifático representado mediante X^1 puede ser lineal, ramificado, o cíclico, y es preferiblemente lineal o ramificado. Cuando el grupo hidrocarburo alifático es ramificado, el número de átomos de carbono en un sitio que se ramifica a partir de la cadena principal (cadena de átomos alineados entre el átomo de azufre y el átomo de nitrógeno) del grupo hidrocarburo alifático es preferiblemente de 1 a 5. Los ejemplos de casos donde X^1 contiene un átomo de nitrógeno y/o un átomo de oxígeno incluyen: casos donde X^1 contiene un átomo de nitrógeno y/o un átomo de oxígeno como componente de un enlace carbonilo, un enlace éter, un enlace amina, un enlace amida o similar insertado en el grupo hidrocarburo alifático; y casos donde X^1 contiene un átomo de nitrógeno y/o un átomo de oxígeno como constituyente de un grupo carboxilo, un grupo hidroxilo o similar que es un sustituyente en el grupo hidrocarburo alifático. En términos de disponibilidad material y facilidad de síntesis, X^1 es preferiblemente un grupo alquileo lineal o ramificado que contiene de 1 a 20 átomos de carbono en total y que puede tener un grupo carboxilo, más preferiblemente un grupo alquileo lineal o ramificado que contiene de 2 a 15 átomos de carbono en total y que puede tener un grupo carboxilo, e incluso más preferiblemente un grupo alquileo lineal o ramificado que contiene de 2 a 10 átomos de carbono en total y que puede tener un grupo carboxilo.

Dicha unidad estructural se puede copolimerizar con un éster de vinilo descrito más adelante, se puede derivar de un monómero insaturado convertible en la unidad estructural representada mediante la fórmula (I), y se deriva preferiblemente de un monómero de tioéster que tiene dobles enlaces insaturados y está representado mediante la fórmula (II).



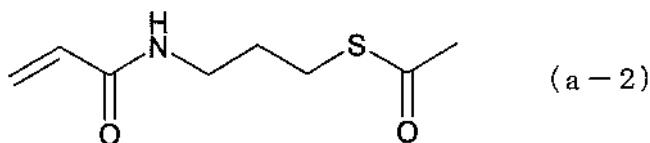
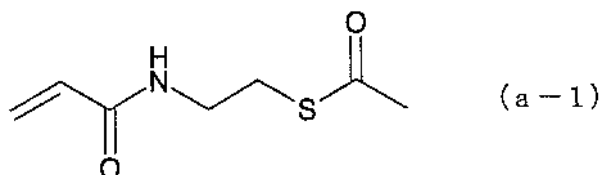
En la fórmula, ambos R^3 y R^4 son un átomo de hidrógeno, o uno de ellos es un átomo de hidrógeno y el otro es un grupo carboxilo. R^5 es un átomo de hidrógeno, un grupo metilo, un grupo carboxilo, o un grupo carboximetilo. X^2 es un grupo que contiene un átomo de carbono y un átomo de hidrógeno y que puede contener un átomo de nitrógeno y/o un átomo de oxígeno, conteniendo el grupo de 1 a 22 átomos de carbono. R^6 es un grupo metilo o forma una estructura cíclica mediante la unión covalente a un átomo de carbono específico contenido en X^2 .

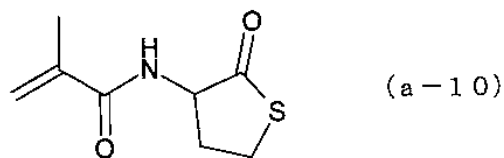
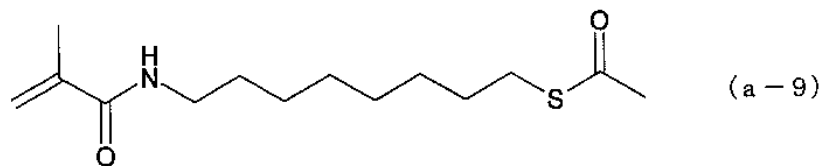
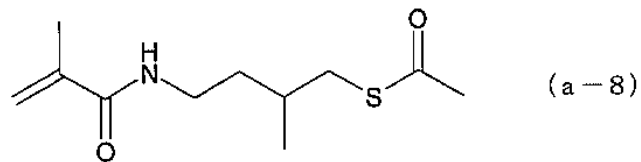
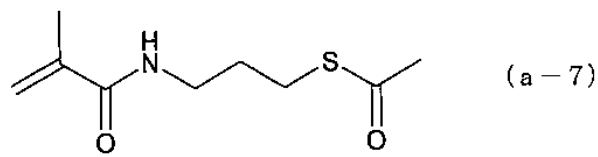
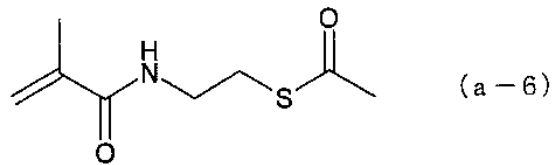
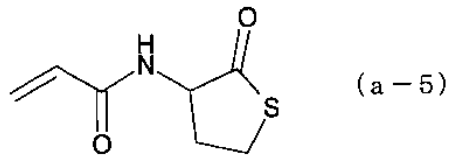
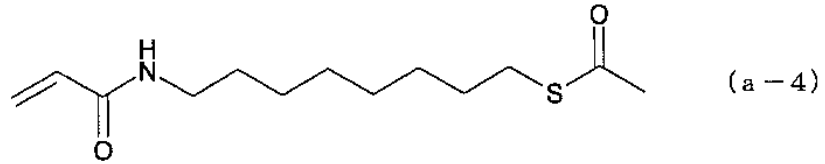
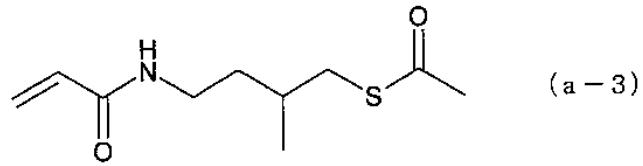
Cuando X^2 contiene un enlace amida cuyo carbono carbonilo está unido a un carbono vinílico, el monómero de tioéster que tiene dobles enlaces saturados y que está representado mediante la fórmula (II) tiene buena capacidad de copolimerización con el éster de vinilo descrito más adelante, y es fácil aumentar la cantidad de modificación y el grado de polimerización del polímero de alcohol vinílico que tiene un grupo mercapto en su cadena secundaria de la presente invención. En general, el uso de un monómero de tioéster supone un problema debido al olor resultante del monómero que queda sin reaccionar al finalizar la polimerización. Sin embargo, cuando X^2 en el monómero de tioéster que tiene

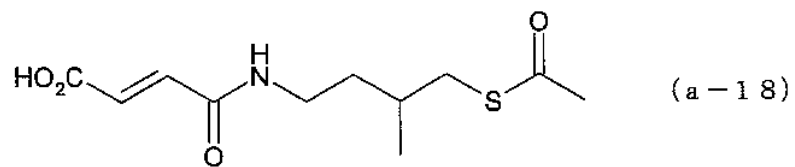
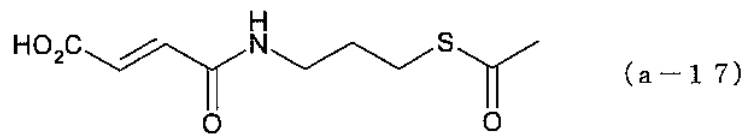
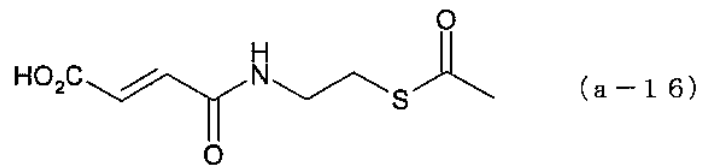
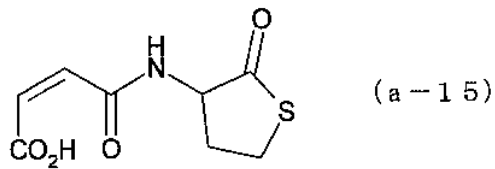
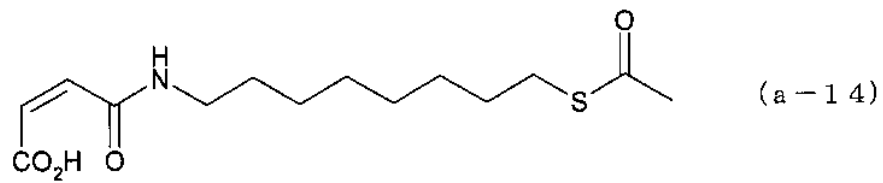
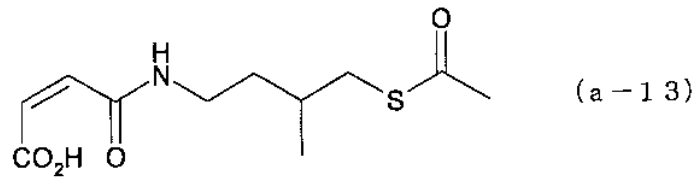
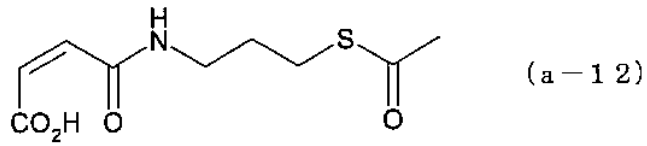
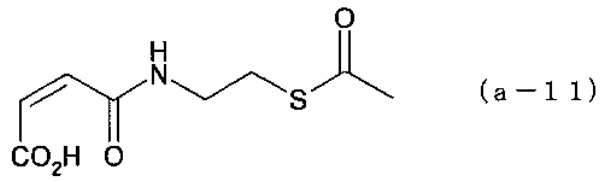
dobles enlaces insaturados y que está representado mediante la fórmula (II) contiene un enlace amida cuyo carbono carbonilo está unido a un carbono vinílico, la cantidad del monómero que queda sin reaccionar al finalizar la polimerización es muy pequeña. Por lo tanto, el olor del polímero de alcohol vinílico que tiene un grupo mercapto en su cadena secundaria de la presente invención se puede reducir considerablemente.

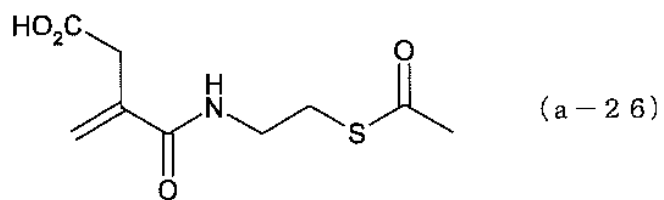
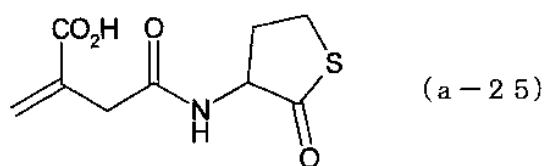
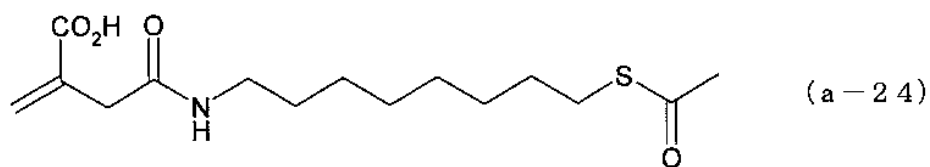
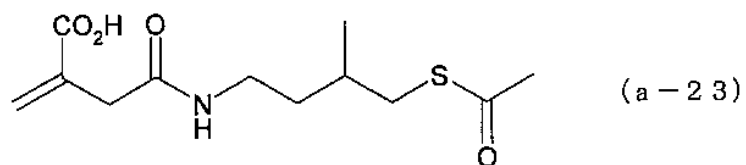
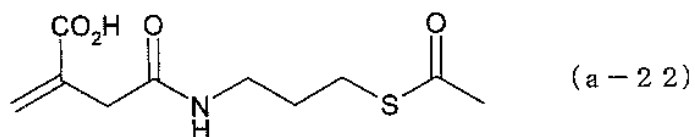
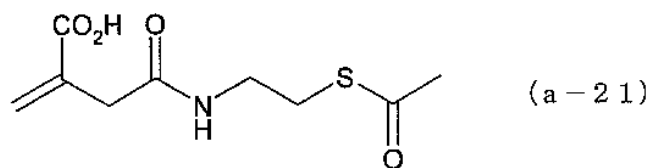
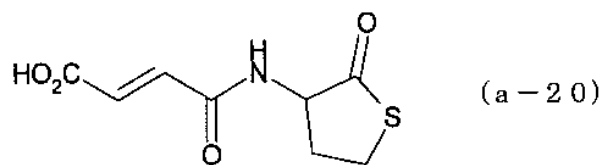
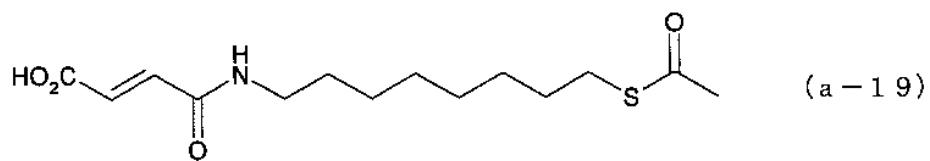
5 El monómero de tioéster que tiene dobles enlaces insaturados y que está representado mediante la fórmula (II) se puede producir de acuerdo con un método habitualmente conocido.

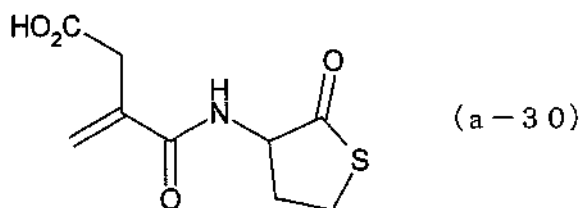
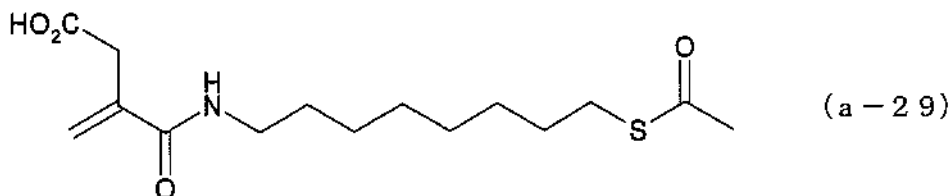
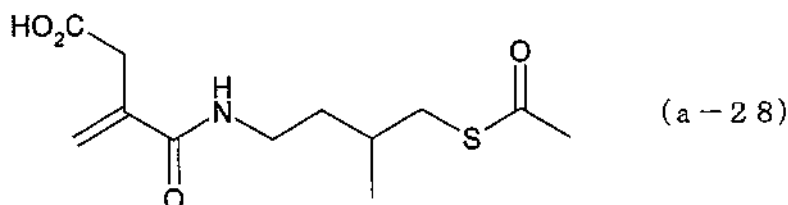
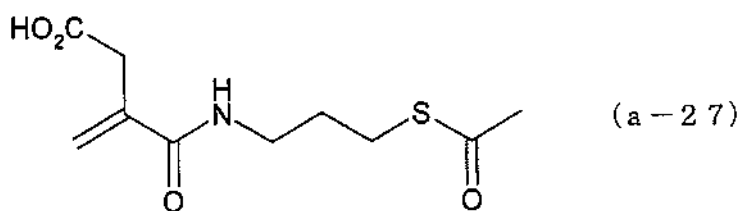
10 Los ejemplos del monómero de tioéster que tiene dobles enlaces insaturados y que está representado mediante la fórmula (II) incluyen: S-(3-metil-3-buten-1-il) éster del ácido tioacético, S-17-octadecen-1-il éster del ácido tioacético, S-15-hexadecen-1-il éster del ácido tioacético, S-14-pentadecen-1-il éster del ácido tioacético, S-13-tetradecen-1-il éster del ácido tioacético, S-12-tridecen-1-il éster del ácido tioacético, S-11-dodecen-1-il éster del ácido tioacético, S-10-undecen-1-il éster del ácido tioacético, S-9-decen-1-il éster del ácido tioacético, S-8-nonen-1-il éster del ácido tioacético, S-7-octen-1-il éster del ácido tioacético, S-6-hepten-1-il éster del ácido tioacético, S-5-hexen-1-il éster del ácido tioacético, S-4-penten-1-il éster del ácido tioacético, S-3-buten-1-il éster del ácido tioacético, S-2-propen-1-il éster del ácido tioacético, S-[1-(2-propen-1-il)hexil] éster del ácido tioacético, S-(2,3-dimetil-3-buten-1-il) éster del ácido tioacético, S-(1-etenilbutil) éster del ácido tioacético, S-(2-hidroxi-5-hexen-1-il) éster del ácido tioacético, S-(2-hidroxi-3-buten-1-il) éster del ácido tioacético, S-(1,1-dimetil-2-propen-1-il) éster del ácido tioacético, ácido 2-[(acetiltio)metil]-4-pentenoico, S-(2-metil-2-propen-1-il) éster del ácido tioacético, y los compuestos representados
20 mediante las siguientes fórmulas de (a-1) a (a-30).











Desde el punto de vista de la capacidad de polimerización del monómero insaturado, los compuestos representados mediante las fórmulas de (a-1) a (a-30) son preferibles, y los compuestos representados mediante las fórmulas de (a-1) a (a-20) y de (a-26) a (a-30) son más preferibles.

El contenido de las unidades estructurales representadas mediante la fórmula (I) en el polímero de alcohol vinílico que tiene un grupo mercapto en su cadena secundaria de la presente invención no está especialmente limitado. El contenido es preferiblemente 0,05 al 10 % en moles, más preferiblemente 0,1 al 7 % en moles, y particularmente preferiblemente 0,3 al 6 % en moles, con respecto al 100 % en moles de todas las unidades estructurales del polímero. Cuando el contenido está incluido en estos intervalos preferidos, es más probable que el revestimiento reticulado presente resistencia al agua. Cuando el contenido es menor al 0,05 % en moles, el efecto de la modificación del polímero de alcohol vinílico mediante las unidades estructurales representadas mediante la fórmula (I) puede ser insuficiente. Cuando el contenido es mayor del 10 % en moles, la cristalinidad del polímero de alcohol vinílico tiende a disminuir, y el grado de aumento en la resistencia al agua del revestimiento de reticulación se puede reducir. El polímero de alcohol vinílico que tiene un grupo mercapto en su cadena secundaria de la presente invención puede tener uno o más tipos de unidades estructurales representadas mediante la fórmula (I). Cuando el polímero tiene dos o más tipos de las unidades estructurales, es preferible que el contenido total de los dos o más tipos de unidades estructurales esté comprendido en el intervalo anteriormente especificado. En la presente invención, las unidades estructurales de las unidades de repetición principales del polímero constituyen el polímero. Por ejemplo, las unidades de alcohol vinílico descritas a continuación, y las unidades de éster vinílico descritas a continuación también son unidades estructurales.

El contenido de las unidades de alcohol vinílico en el polímero de alcohol vinílico que tiene un grupo mercapto en su cadena secundaria de la presente invención (es decir, el grado de saponificación del polímero de alcohol vinílico que tiene un grupo mercapto en su cadena secundaria de la presente invención) no está especialmente limitado. Desde el punto de vista de la solubilidad en agua, el límite inferior del contenido es preferiblemente al menos un 50 % en moles, más preferiblemente al menos un 70 % en moles, incluso más preferiblemente al menos un 75 % en moles, y particularmente preferiblemente al menos un 80 % en moles, con respecto al 100 % en moles de todas las unidades estructurales del polímero. El límite superior del contenido es preferiblemente como máximo un 99,94 % en moles, más preferiblemente como máximo un 99,9 % en moles, e incluso más preferiblemente como máximo un 99,5 % en

moles, con respecto al 100 % en moles de todas las unidades estructurales del polímero. En general, es difícil producir un polímero de alcohol vinílico cuyo sea mayor del 99,94 % en moles.

- 5 Las unidades de alcohol vinílico se pueden derivar de las unidades de éster de vinilo por hidrólisis, alcoholisis, o similares. Dependiendo de, por ejemplo, las condiciones de conversión desde las unidades de éster de vinilo a las unidades de alcohol vinílico, las unidades de éster de vinilo permanecen en el polímero de alcohol vinílico en algunos casos. Por lo tanto, el polímero de alcohol vinílico que tiene un grupo mercapto en su cadena secundaria de la presente invención puede contener unidades de éster de vinilo.
- 10 Los ejemplos de ésteres de vinilo como las unidades de éster de vinilo incluyen formiato de vinilo, acetato de vinilo, propionato de vinilo, butirato de vinilo, isobutirato de vinilo, pivalato de vinilo, versatato de vinilo, caproato de vinilo, caprilato de vinilo, laurato de vinilo, palmitato de vinilo, estearato de vinilo, oleato de vinilo, y benzoato de vinilo. Entre estos, desde el punto de vista industrial es preferible el acetato de vinilo.
- 15 El polímero de alcohol vinílico que tiene un grupo mercapto en su cadena secundaria de la presente invención puede tener adicionalmente otras unidades estructurales que no sean las unidades estructurales representadas mediante la fórmula (I), las unidades de alcohol vinílico, y las unidades de éster de vinilo, siempre que se consiga el efecto de la presente invención. Los ejemplos de otras unidades estructurales son: una unidad estructural derivada de un monómero insaturado copolimerizable con un éster de vinilo y convertible en la unidad estructural representada
- 20 mediante la fórmula (I); y una unidad estructural derivada de un monómero etilénicamente insaturado copolimerizable con un éster de vinilo. Los ejemplos del monómero etilénicamente insaturado son: α -olefina tales como etileno, propileno, n-buteno, isobutileno, y 1-hexeno; ácido acrílico y sales del mismo; ésteres de ácido acrílico tales como acrilato de metilo, acrilato de etilo, acrilato de n-propilo, acrilato de i-propilo, acrilato de n-butilo, acrilato de i-butilo, acrilato de t-butilo, acrilato de 2-etilhexilo, acrilato de dodecilo, y acrilato de octadecilo; ácido metacrílico y sales del
- 25 mismo; ésteres de ácido metacrílico tales como metacrilato de metilo, metacrilato de etilo, metacrilato de n-propilo, metacrilato de i-propilo, metacrilato de n-butilo, metacrilato de i-butilo, metacrilato de t-butilo, metacrilato de 2-etilhexilo, metacrilato de dodecilo, y metacrilato de octadecilo; acrilamida, N-metilacrilamida, N-etilacrilamida, N,N-dimetilacrilamida, diacetonaacrilamida, ácido acrilamidopropanosulfónico y sales del mismo, acrilamidopropil dimetilamina y sales (por ejemplo, sales cuaternarias) del mismo; metacrilamida, N-metilmetacrilamida,
- 30 N-etil-metacrilamida, ácido metacrilamidopropanosulfónico y sales del mismo, metacrilamidopropil dimetilamina y sales (por ejemplo, sales cuaternarias) del mismo; ésteres de vinilo tales como metil vinil éter, etil vinil éter, n-propil vinil éter, i-propil vinil éter, n-butil vinil éter, i-butil vinil éter, t-butil vinil éter, dodecil vinil éter, estearil vinil éter, y 2,3-diacetoxi-1-viniloxipropano; cianuros de vinilo tales como acrilonitrilo y metacrilonitrilo; haluros de vinilo tales como cloruro de vinilo y fluoruro de vinilo; haluros de vinilideno tales como cloruro de vinilideno y fluoruro de vinilideno;
- 35 compuestos de alilo tales como acetato de alilo, 2,3-diacetoxi-1-aliloxipropano, y cloruro de alilo; ácidos dicarboxílicos insaturados tales como ácido maleico, ácido itacónico, y ácido fumárico, y sales y ésteres de los mismos; compuestos de vinilsililo tales como viniltrimetoxisilano; y acetato de isopropenilo.
- 40 En el polímero de alcohol vinílico que tiene un grupo mercapto en su cadena secundaria de la presente invención, la secuencia de las unidades estructurales representadas mediante la fórmula (I), las unidades de alcohol vinílico, y el resto de unidades estructurales opcionales no está especialmente limitado, y puede ser del tipo de copolímero aleatorio, tipo de copolímero de bloques, tipo de polímero alternante, o similares.
- 45 El grado de polimerización promedio en viscosidad del polímero de alcohol vinílico que tiene un grupo mercapto en su cadena secundaria de la presente invención medido de acuerdo con JIS K 6726 no está especialmente limitado, y es preferiblemente 100 a 5.000, y más preferiblemente 200 a 4.000. Cuando grado de polimerización promedio en viscosidad es menor de 100, la resistencia mecánica de una película fabricada a partir del polímero se puede reducir. El polímero de alcohol vinílico que tiene un grupo mercapto en su cadena secundaria de la presente invención que
- 50 tiene un grado de polimerización promedio en viscosidad mayor de 5.000 es difícil de producir de forma industrial.
- 55 El método para producir el polímero de alcohol vinílico que tiene un grupo mercapto en su cadena secundaria de la presente invención no está especialmente limitado. Un método de producción simple es un método que incluye la etapa de copolimerizar un éster de vinilo y un monómero insaturado convertible en la unidad estructural representada mediante la fórmula (I). Los ejemplos más específicos de dicho método incluyen un método donde un éster de vinilo y un monómero insaturado convertible en la unidad estructural representada mediante la fórmula (I) se copolimerizan, y las unidades de éster de vinilo del copolímero obtenido se convierten en unidades de alcohol vinílico, mientras que las unidades derivadas del monómero insaturado convertible en la unidad estructural representada mediante la fórmula (I) se convierten en las unidades estructurales representadas mediante la fórmula (I). En particular, un método simple usado preferiblemente es un método donde un éster de vinilo y un monómero de tioéster (denominado como
- 60 monómero de tioéster (II) a partir de ahora en el presente documento) que tiene dobles enlaces insaturados y que está representado mediante la fórmula (II) se copolimerizan, y los enlaces éster de las unidades de éster de vinilo del copolímero obtenido y los enlaces tioéster de las unidades estructurales derivadas del monómero de tioéster (II) se someten a hidrólisis o alcoholisis. Este método se describirá a partir de ahora en el presente documento.
- 65 La copolimerización del éster de vinilo y el monómero de tioéster (II) se puede llevar a cabo utilizando un método normalmente conocido y condiciones de homopolimerización de un éster de vinilo.

Se puede permitir la participación de otro monómero copolimerizable con el éster de vinilo y el monómero de tioéster (II) en la copolimerización. Los ejemplos del otro monómero copolimerizable son los mismos que se han mencionado anteriormente para el monómero etilénicamente insaturado.

5 Los enlaces éster de las unidades de éster de vinilo del copolímero obtenido y los enlaces tioéster de las unidades estructurales derivadas del monómero de tioéster (II) se pueden someter a hidrólisis o alcoholisis en aproximadamente las mismas condiciones. Por lo tanto, la hidrólisis o alcoholisis de los enlaces éster de las unidades de éster de vinilo del copolímero obtenido y los enlaces tioéster de las unidades estructurales derivadas del monómero de tioéster (II) se pueden llevar a cabo usando un método normalmente conocido y condiciones de saponificación de un homopolímero
10 de un éster de vinilo.

Con el uso de sus características, el polímero de alcohol vinílico que tiene un grupo mercapto en su cadena secundaria de la presente invención se puede usar en varias aplicaciones que requieren el uso de polímeros de alcohol vinílico, solo o en forma de una composición que tiene otros componentes añadidos a la misma, mediante el procesamiento del
15 polímero de acuerdo con un método normalmente conocido tal como moldeo, hilado, o emulsionado. Por ejemplo, el polímero se puede usar en lo siguiente: tensioactivos para varios usos; agentes de revestimiento para papel; modificadores de papel, tales como agente de apresto interno y aglutinantes pigmentados para papel; agentes adhesivos para madera, papel, láminas de aluminio, materiales inorgánicos, etc.; aglutinantes de tela no tejida; pinturas; agente de apresto para tramas; agentes de procesamiento de fibras; agentes de apresto para fibras
20 hidrófobas tales como poliéster; y diferentes películas, láminas, frascos, fibras, espesantes, floculantes, modificadores de la suciedad, resinas de intercambio iónico, y membranas de intercambio iónico.

El método para moldear el polímero de alcohol vinílico que tiene un grupo mercapto en su cadena secundaria de la presente invención no está limitado. Los ejemplos del método de moldeo son: un método en que una solución preparada disolviendo el polímero en un disolvente tal como agua o dimetilsulfóxido se somete a moldeo (por ejemplo, moldeo por colada); y un método donde el polímero se plastifica mediante calentamiento y se somete a moldeo (por ejemplo, moldeo por extrusión, moldeo por inyección, moldeo por inflado, moldeo por presión, y moldeo por soplado). Con estos métodos de moldeo, se obtiene un artículo moldeado que tiene cualquier forma, tal como una película, una
25 lámina, un tubo, o un frasco.

El polímero de alcohol vinílico que tiene un grupo mercapto en su cadena secundaria de la presente invención tiene un mayor contenido en grupos mercapto y, de esta forma, un mayor número de puntos de reacción que los polímeros de alcohol vinílico modificados en su extremo por grupos mercapto, y por tanto tiene elevada reactividad, especialmente en lo que respecta a su reactividad con un agente que transmite resistencia al agua tal como un agente de reticulación.
30 Por consiguiente, se puede obtener una composición de polímero de alcohol vinílico que da como resultado un producto que tiene excelente resistencia al agua mezclando un agente que transmite resistencia al agua con el polímero de alcohol vinílico que tiene un grupo mercapto en su cadena secundaria de la presente invención.

La presente invención es, por tanto, también una composición de polímero de alcohol vinílico que incluye el polímero de alcohol vinílico que contiene un grupo mercapto en la cadena secundaria anterior y un agente que transmite
40 resistencia al agua.

Los ejemplos del agente que transmite resistencia al agua contenido en la composición de polímero de alcohol vinílico de la presente invención incluyen: nitrato de circonilo, carbonato de amonio circonio, cloruro de circonilo, acetato de circonilo, sulfato de circonilo, sulfato de aluminio, nitrato de aluminio, lactato de titanio, diisopropoxibis(trietanolaminato) de titanio, anhídridos ácidos tales como dianhídrido pirometílico, compuestos de divinilsulfona, resinas de melamina, melamina metilol, bisfenol S metilolado, compuestos de vinilo polifuncionales, compuestos de (met)acrilato polifuncionales, compuestos de epoxi polifuncionales, compuestos de aldehído, compuestos de isocianato polifuncionales, oxidantes solubles en agua, y resinas de poliamida poliamina epiclohidrina.
45

Los ejemplos de los compuestos de (met)acrilato polifuncionales anteriormente mencionados incluyen, pero sin limitación, "NK Ester" fabricado por Shin-Nakamura Chemical Co., Ltd. (701A, A-200, A-400, A-600, A-1000, A-B1206PE, ABE-300, A-BPE-10, A-BPE-20, A-BPE-30, A-BPE-4, A-BPEF, A-BPP-3, A-DCP, A-DOD-N, A-HD-N, A-NOD-N, APG-100, APG-200, APG-400, APG-700, A-PTMG-65, A-9300, A-9300-1CL, A-GLY-9E, A-GLY-20E,
50 A-TMM-3, A-TMM-3L, A-TMM-3LM-N, A-TMPT, AD-TMP, ATM-35E, A-TMMT, A-9550, A-DPH, 1G, 2G, 3G, 4G, A-PG5054E, etc.).

Los ejemplos de los compuestos de epoxi polifuncionales anteriormente mencionados incluyen, pero sin limitación: los compuestos epoxi de tipo éter de glicidilo tales como "Denacol" fabricado por Nagase ChemteX Corporation (EX-611, EX-612, EX-614, EX-614B, EX-622, EX-512, EX-521, EX-411, EX-421, EX-313, EX-314, EX-321, EX-201, EX-211, EX-212, EX-252, EX-810, EX-811, EX-850, EX-851, EX-821, EX-830, EX-832, EX-841, EX-861, EX-911, EX-941, EX-920, EX-931, EX-721, EX-203, EX-711, EX-221, etc.), bisfenol A diglicidil éter, bisfenol A di-β-metilglicidil éter, bisfenol F diglicidil éter, tetrahidroxifenilmetano tetraglicidil éter, resorcinol diglicidil éter, bisfenol A diglicidil éter bromado, bisfenol A diglicidil éter clorado, bisfenol A diglicidil éter hidrogenado, aducto de diglicidil éter con bisfenol A y óxido de alquileo, novolac glicidil éter, polialquilenglicol diglicidil éter, glicerina triglicidil éter, pentaeritrol diglicidil éter, y resinas epoxi-uretano; compuestos de epoxi de tipo éter-éster de glicidilo tales como glicidil éter-éster del ácido
60 65

- p-oxibenzoico; compuestos de tipo éster de glicidilo tales como diglicidil éster del ácido ftálico, diglicidil éster del ácido tetrahidroftálico, diglicidil éster del ácido hexahidroftálico, diglicidil éster del ácido acrílico, y diglicidil éster del ácido dimérico; compuestos de epoxi de tipo glicidil amina tales como glicidil anilina, tetraglicidil diaminodifenilmetano, isocianurato de triglicidilo, y triglicidil aminofenol; resinas epoxi alifáticas lineales tales como polibutadieno epoxidado y
- 5 aceite de soja epoxidado; y resinas epoxi alicíclicas tales como 3,4-epoxi-6-metilciclohexilmetil-3,4-epoxi-6-metilciclohexano-carboxilato, 3,4-epoxiciclohexilmetil 3,4-epoxiciclohexanocarboxilato, bis(3,4-epoxi-6-metilciclohexilmetil)adipato, vinilciclohexeno diepóxido, óxido de dicitropentadieno, bis(2,3-epoxiciclopentil) éter, y dióxido de limoneno.
- 10 Los ejemplos de los compuestos de aldehído anteriormente mencionados incluyen, pero sin limitación: monoaldehídos tales como formaldehído, acetaldehído, propionaldehído, crotonaldehído, y benzaldehído; y dialdehídos tales como glioxal, malonaldehído, glutaraldehído, dialdehído pimérico, dialdehído subérico, y almidón de dialdehído.
- 15 Los ejemplos de los compuestos de isocianato polifuncionales anteriormente mencionados incluyen, pero sin limitación: "DURANATE" fabricado por Asahi Kasei Chemicals Corporation (WB40-100, WB40-80D, WE50-100, WT30-100, WT20-100, etc.); diisocianato de tolieno (TDI); TDI hidrogenado; aducto de trimetilolpropano-TDI (por ejemplo, "Desmodur L" fabricado por Bayer MaterialScience AG); triisocianato de trifenilmetano; metileno(bisfenilo isocianato) (MDI); MDI hidrogenado; MDI polimérico; diisocianato de hexametileno; diisocianato de xilileno; diisocianato de 4,4'-dicitlohexilmetano; y diisocianato de isoforona. También se puede usar un isocianato disperso en
- 20 agua mediante el uso de un emulsionante.
- 25 Los ejemplos de oxidantes solubles en agua anteriormente mencionados incluyen, pero sin limitación: sales de ácido persulfúrico tales como persulfato de amonio, persulfato de potasio, y persulfato de sodio; peróxido de hidrógeno; peróxido de benzoilo; peróxido de dicumilo; hidroperóxido de cumeno; hidroperóxido de t-butilo; bromato de potasio; peroxiacetato de t-butilo; y peroxibenzoato de t-butilo.
- 30 Un único agente que transmite resistencia al agua se puede usar en solitario, o dos o más agentes que transmiten resistencia al agua se pueden usar en combinación. El contenido del agente que transmite resistencia al agua no está especialmente limitado, y se puede determinar dependiendo del tipo del polímero de alcohol vinílico que contiene un grupo mercapto en la cadena secundaria. Por ejemplo, desde el punto de vista de la resistencia al agua del revestimiento resultante de la reacción con el agente que transmite resistencia al agua, el contenido del agente que transmite resistencia al agua es preferiblemente de 0,1 partes en peso a 200 partes en peso, más preferiblemente de 0,5 partes en peso a 100 partes en peso, y particularmente preferiblemente 1 parte en peso a 80 partes en peso, con
- 35 respecto a 100 partes en peso del polímero de alcohol vinílico que contiene un grupo mercapto en la cadena secundaria.
- 40 La composición de polímero de alcohol vinílico de la presente invención se puede mezclar adicionalmente, según sea necesario, con aditivos tales como una carga, un estabilizante del procesamiento tal como un compuesto de cobre, un estabilizante del envejecimiento, un colorante, un absorbente del ultravioleta, un estabilizante de la luz, un antioxidante, un agente antiestático, un agente ignífugo, un plastificante, otra resina termoplástica, un lubricante, un aroma, un agente antiespumante, un desodorante, un extensor, un agente de liberación, un agente de liberación del molde, un agente de refuerzo, un fungicida, un agente antiséptico, y un retardante de la cristalización.
- 45 La composición de polímero de alcohol vinílico de la presente invención se puede usar en las mismas aplicaciones y de la misma manera que las composiciones que incluyen un polímero de alcohol vinílico y un agente que transmite resistencia al agua normalmente conocidos. Por ejemplo, la composición de polímero de alcohol vinílico se puede usar eficazmente como material de recubrimiento para materiales inorgánicos, papel, o materiales orgánicos tales como diferentes materiales basados en resina, y particularmente como material de revestimiento de superficies para papel y un material de revestimiento de superficies para varias películas de resina. Los ejemplos de películas de resina
- 50 incluyen películas de poliéster, poliestireno, poliamida, poli(cloruro de vinilo), poli(metacrilato de metilo), acetato de celulosa, policarbonato, y poliimida. Además, la composición de polímero de alcohol vinílico de la presente invención se puede usar muy eficazmente en una capa de revestimiento, particularmente una capa de protección, de un material de registro, especialmente un material de registro térmico que no se puede tratar térmicamente a temperaturas elevadas. La composición de polímero de alcohol vinílico de la presente invención también se puede usar en lo
- 55 siguiente: un agente adhesivo o un aglutinante para sustancias inorgánicas o sustancias orgánicas; un vehículo para pinturas; un dispersante para dispersar pigmentos o similares; un estabilizante de la polimerización o un aditivo de post-polimerización para emulsiones reticulables; un material para obtención de imágenes tal como una mezcla de gelatina o una resina fotosensible; y un material de base para hidrogeles tales como geles para inmovilización de bacterias y geles para inmovilización de enzimas. Asimismo, la composición de polímero de alcohol vinílico se puede
- 60 utilizar ampliamente en las aplicaciones donde se utilizan habitualmente resinas solubles en agua. Asimismo, la composición de polímero de alcohol vinílico se puede usar en artículos moldeados tales como películas, láminas, y fibras.
- 65 Cuando el polímero de alcohol vinílico que tiene un grupo mercapto en su cadena secundaria de la presente invención se usa en un agente de revestimiento, el agente de revestimiento puede mostrar una excelente resistencia al agua, tiene una excelente estabilidad de la viscosidad, y tiene excelente estabilidad durante el almacenamiento. La presente

invención es también, por tanto, un agente de revestimiento que incluye el polímero de alcohol vinílico que tiene un grupo mercapto en su cadena secundaria.

5 El agente de revestimiento de la presente invención puede incluir el agente que transmite resistencia al agua anteriormente descrito además del polímero de alcohol vinílico que contiene un grupo mercapto en la cadena secundaria. Uno de los agentes que transmiten resistencia al agua anteriormente mencionados se puede usar solo, o dos o más de los mismos se pueden usar en combinación. Desde el punto de vista de la mayor estabilidad de la viscosidad del agente de revestimiento, es preferible una resina de poliamida poliamina epiclohidrina.

10 La relación en peso entre el polímero de alcohol vinílico que tiene un grupo mercapto en su cadena secundaria y el agente que transmite resistencia al agua no está especialmente limitada. La cantidad del agente que transmite resistencia al agua es preferiblemente de 0,5 a 100 partes en peso, y más preferiblemente de 1 a 80 partes en peso, con respecto a 100 partes en peso del polímero de alcohol vinílico. Cuando la cantidad del agente que transmite resistencia al agua es menor de 0,5 partes en peso, existe la posibilidad de que la reticulación o la velocidad de reticulación sea insuficiente. Cuando la cantidad del agente que transmite resistencia al agua es mayor de 100 partes en peso, la resistencia al agua se puede reducir, o la estabilidad de la viscosidad del agente de revestimiento se puede deteriorar.

20 Es preferible que el agente de revestimiento de la presente invención contenga agua y se utilice en forma de una solución de revestimiento acuosa. Cuando el agente de revestimiento de la presente invención se usa en forma de solución de revestimiento acuosa, la concentración del contenido de sólidos se puede seleccionar opcionalmente teniendo en cuenta, por ejemplo, el comportamiento de revestimiento del agente de revestimiento y el tiempo necesario para secar después del proceso de revestimiento. La concentración del contenido de sólidos está comprendida preferiblemente en el intervalo de 1 al 40 % en peso y más preferiblemente en el intervalo de 3 al 30 % en peso.

30 El agente de revestimiento de la presente invención puede contener varios aditivos, según sea necesario. Los ejemplos de los aditivos incluyen: plastificantes tales como glicoles y glicerina; reguladores del pH tales como amoníaco, sosa cáustica, carbonato de sosa, y ácido fosfórico; absorbentes del ultravioleta basados en benzofenona y basados en benzotriazol; lubricantes; espesantes; modificadores del flujo; pigmentos colorantes; abrillantadores fluorescentes; antioxidantes; agentes antisépticos; fungicidas; agentes antiespumantes; agentes de liberación de moldes; tensioactivos; y cargas.

35 En la medida en que el efecto de la presente invención no se vea afectado negativamente, el agente de revestimiento de la presente invención puede contener cualquiera de los siguientes materiales como aditivo: PVA sin modificar; diferentes PVA modificados tales como PVA modificado con ácido sulfónico, PVA modificado con acrilamida, PVA modificado con cationes, y polímeros solubles en agua de PVA modificado con alquilo de cadena larga tal como almidón, almidón modificado, caseína, y carboximetil celulosa; y emulsiones de resina sintética tales como látex de estireno-butadieno, emulsión de éster de poli(ácido acrílico), emulsión de copolímero de acetato de vinilo-etileno, y emulsión de copolímero de acetato de vinilo-ácido acrílico.

45 El agente de revestimiento de la presente invención se utiliza, por ejemplo, en un material de revestimiento para materiales inorgánicos, papel, o materiales orgánicos tales como diferentes materiales basados en resina. En particular, el agente de revestimiento es adecuado como agente de revestimiento para papel, y se puede usar como agente de revestimiento transparente o como agente de revestimiento pigmentado. Cuando el agente de revestimiento de la presente invención se usa como agente de revestimiento transparente, la capa de revestimiento se puede formar como capa superpuesta (por ejemplo, una capa de protección o una capa de revestimiento de soporte) sobre una superficie de papel. Cuando el agente de revestimiento se usa como agente de revestimiento pigmentado, la capa de revestimiento se puede formar como una capa de desarrollo de color sobre una superficie de papel. La cantidad del agente de revestimiento de la presente invención a aplicar no está especialmente limitada, y suele estar comprendida de aproximadamente 0,1 a 30 g/m² en términos de contenido de sólidos.

50 Cuando el agente de revestimiento de la presente invención se usa como agente de revestimiento transparente, el tipo de papel a revestir no está especialmente limitado. Los ejemplos de papel incluyen: cartón tal como cartón manila, aglomerados blancos, y cartulinas; papel de impresión tal como el papel común de alta calidad, papel de calidad media, y papel para fotograbado; y papel térmico.

60 Cuando el agente de revestimiento de la presente invención se usa como agente de revestimiento transparente, el agente de revestimiento se puede aplicar directamente a una superficie del papel a revestir.

Análogamente, cuando el agente de revestimiento de la presente invención se usa como agente de revestimiento pigmentado, el tipo de papel a revestir no está especialmente limitado. Los ejemplos del papel incluyen papel térmico, papel para impresión por chorro de tinta, papel sensible a la presión, papel estucado para artes gráficas, y papel estucado ligero.

65 Cuando el agente de revestimiento de la presente invención se usa como agente de revestimiento pigmentado, por

ejemplo, se puede aplicar una solución de revestimiento mezclado el agente de revestimiento y un pigmento a la superficie del papel a revestir. La relación de mezcla entre el agente de revestimiento y el pigmento no está especialmente limitada. El agente de revestimiento se mezcla en una cantidad de preferiblemente 0,5 a 15 partes en peso, más preferiblemente 1 a 10 partes en peso, con 100 partes en peso del pigmento. La concentración del contenido de sólidos de la solución de revestimiento se puede ajustar según necesidad en el intervalo de 30 al 65 % en peso.

Cuando el agente de revestimiento de la presente invención se usa como agente de revestimiento pigmentado, el pigmento usado no está especialmente limitado, y se puede usar un compuesto normalmente conocido. Por ejemplo, se puede usar caolín, arcilla, talco, carbonato de calcio, arcilla cocida, óxido de titanio, diatomita, sílice precipitada, gel de sílice, sílice coloidal, óxido de aluminio, hidróxido de aluminio, silicato de aluminio sintético, silicato de magnesio sintético, partículas finas de poliestireno, partículas finas de poli(acetato de vinilo), partículas finas de resina de urea-formalina, o similares.

El método para aplicar el agente de revestimiento de la presente invención a una superficie de papel no está especialmente limitado. Por ejemplo, se puede usar un revestidor normalmente conocido (un revestidor de prensa para estucado, un revestidor de cuchilla de aire, un revestidor de cuchilla, un revestidor de rodillo o similares).

Después de revestir la superficie del papel, es suficiente con realizar una etapa de secado. Se puede formar una capa de revestimiento con excelente resistencia al agua durante la etapa de secado y, por tanto, no es necesario realizar por separado una etapa de curado que requiera un tiempo prolongado. Después de la etapa de secado, puede realizarse, según necesidad, cualquier etapa tal como una etapa de calandrado. La etapa de secado se puede llevar a cabo tanto a bajas temperaturas como a altas temperaturas. Se puede transmitir una resistencia al agua suficiente incluso aunque la etapa de secado se realice a baja temperatura, por ejemplo, a 50 °C o menor, particularmente a 40 °C o menor, o incluso a temperatura ambiente o menor.

De la forma anteriormente descrita, se puede obtener un papel que tenga una capa de revestimiento obtenida a partir del agente de revestimiento de la presente invención.

30 Ejemplos

En lo sucesivo, la presente invención se describirá detalladamente con referencia a los Ejemplos de síntesis, Ejemplos, y Ejemplos comparativos.

35 [Evaluación de la resistencia al agua de una película]

Cada una de las soluciones acuosas que contienen las composiciones obtenidas en los Ejemplos o Ejemplos comparativos proporcionados a continuación se colaron en un molde de 15 cm x 15 cm fabricado plegando los bordes de una película de poli(tereftalato de etileno), y el disolvente se volatilizó suficientemente a temperatura ambiente y presión atmosférica. Por lo tanto, se fabricaron películas de PVA para evaluación con un espesor de aproximadamente 40 µm.

Cada una de las películas de evaluación obtenida se sumergió en agua hirviendo durante 1 hora, después se extrajo del agua, y se secó al vacío a 40 °C durante 12 horas, seguido de la medición del peso (W1) de la película. Se calculó una relación de elución en condiciones de ebullición a partir del peso determinado (W1) y el peso antes de la inmersión (W2) de acuerdo con la fórmula matemática indicada a continuación. Esta relación de elución se usó como el índice de resistencia al agua después de la reticulación. Para el caso donde la película de evaluación se disolvió en el agua durante la inmersión, la relación de elución se evaluó como "No mensurable".

50
$$\text{Relación de elución (\% en peso)} = 100 \times ([W2] - [W1]) / [W2]$$

[Evaluación de la estabilidad de la viscosidad de la solución de revestimiento]

Los agentes de revestimiento obtenidos en los Ejemplos y Ejemplos comparativos descritos a continuación se dejaron a temperatura de 20 °C durante 1 semana, después de lo cual, se realizó la evaluación basándose en la fluidez de las soluciones en una escala de dos puntos, como se muestra a continuación.

Buena: Se observó fluidez.

Mala: Se produjo la gelificación, y no se observó fluidez de la solución.

60 [Evaluación de la resistencia al agua de la capa de revestimiento]

Cada uno de los agentes de revestimiento obtenido en los Ejemplos y Ejemplos comparativos descritos a continuación se aplicó manualmente a una superficie de papel térmico comercialmente disponible (papel térmico de tipo A4 normalizado para procesadores de texto, fabricado por KOKUYO Co., Ltd.) usando un revestidor de barra n.º 22 (fabricado por Eto Kikai), y después se secó usando una secadora a 50 °C durante 10 minutos para fabricar una capa de revestimiento. El papel con la capa de revestimiento se sumergió en agua a 20 °C durante 16 horas, y, a

continuación, la superficie revestida se frotó 100 veces con un dedo. Se examinó el grado de despegado producido sobre la superficie. Cuando prácticamente no se observó despegado, la resistencia al agua era considerablemente elevada. La evaluación de la resistencia al agua de las capas de revestimiento formadas mediante los agentes de revestimiento se realizó mediante una escala de tres puntos, como se muestra a continuación. "Buena" y "Promedio" corresponden a niveles suficientes para uso práctico.

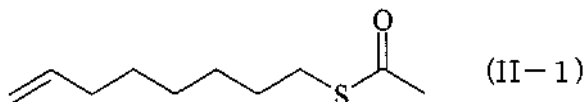
Buena: Prácticamente no se observó despegado incluso después de frotar 100 veces.

Promedio: Se observó un leve despegado después de frotar 50 veces.

Mala: Se produjo despegado tras frotar una vez.

10 <Ejemplo 1>

(1) Una cantidad de 630 partes en peso de acetato de vinilo, 13,8 partes en peso de S-7-octen-1-il éster del ácido tioacético representado mediante la fórmula (II-1) proporcionada a continuación, y 170 partes en peso de metanol, se introdujeron en un reactor equipado con un agitador, un tubo de enfriamiento por reflujo, un tubo de alimentación de argón, y un puerto para añadir un iniciador. El sistema de reacción se sometió a sustitución de argón mediante burbujeo de argón durante 30 minutos. Se inició el aumento de temperatura del reactor y, cuando la temperatura interna alcanzó los 60°C, se añadieron 0,5 partes en peso de 2,2'-azobisisobutironitrilo para iniciar la polimerización. Se dejó continuar la polimerización a 60 °C durante 4 horas, seguido de enfriamiento para finalizar la polimerización. El índice de polimerización al finalizar la polimerización fue del 38 %. Posteriormente, el monómero sin reaccionar se retiró mediante la adición ocasional de metanol a 30 °C y a presión reducida. Por lo tanto, se obtuvo una solución en metanol de un poli(acetato de vinilo) que contenía un grupo tioéster (concentración: 35,6 %).



25 Una parte del poli(acetato de vinilo) que contenía un grupo tioéster se secó y se solidificó, y se analizó con RMN ¹H (270 MHz, DMSO-d₆, 60 °C). Se descubrió que el poli(acetato de vinilo) era un poli(acetato de vinilo) que contenía un grupo tioéster donde las unidades de S-7-octen-1-il éster del ácido tioacético copolimerizadas representaban un 0,5 % en moles del número total de moles de todas las unidades estructurales. El resultado del análisis mediante RMN ¹H se muestra a continuación.

30 RMN ¹H (270 MHz, DMSO-d₆, 60 °C) δ (ppm): 1,1-1,9 (-CH₂CH(OCOCH₃)- y -CH₂CH(CH₂CH₂CH₂CH₂CH₂CH₂SCOCH₃)-), 1,9-2,1 (-CH₂CH(OCOCH₃)-), 2,29-2,31 (-CH₂CH(CH₂CH₂CH₂CH₂CH₂CH₂SCOCH₃)-), 2,75-2,86 (-CH₂CH(CH₂CH₂CH₂CH₂CH₂SCOCH₃)-), 4,6-4,9 (-CH₂CH(OCOCH₃)-)

35 (2) A 280,9 partes en peso de la solución en metanol del poli(acetato de vinilo) que contenía un grupo tioéster obtenida en (1) se añadieron 39,7 partes en peso de metanol (la cantidad del poli(acetato de vinilo) que contenía un grupo tioéster en la solución resultante era 100 partes en peso). Se añadieron además a la solución 12,7 partes en peso de una solución metanólica de hidróxido sódico (concentración: 12,8 %) para permitir que la saponificación se produjera a 40 °C (en la solución de saponificación, la concentración del poli(acetato de vinilo) que contenía un grupo tioéster era del 30 %, y la relación molar de hidróxido sódico con respecto a las unidades de acetato de vinilo del poli(acetato de vinilo) que contenía un grupo tioéster era 0,035). Se produjo un producto gelificado aproximadamente 8 minutos después de la adición de la solución metanólica de hidróxido sódico. Este producto se trituró con una trituradora, y se dejó a 40 °C durante 52 minutos para dejar que la saponificación tuviera lugar. Al producto saponificado se añadió acetato de metilo para neutralizar el álcali remanente. A continuación, el producto resultante se lavó abundantemente con metanol y se secó en una secadora al vacío a 40 °C durante 12 horas para obtener un copolímero (PVA-1). El copolímero obtenido producía olor, que se pensaba era causado por el monómero sin reaccionar.

50 El copolímero obtenido se analizó mediante RMN ¹H (270 MHz, D₂O (que contenía la sal sódica del ácido 3-(trimetilsilil)-1-propanosulfónico (DSS), 60 °C). Se descubrió que el copolímero era un poli(alcohol vinílico) que contenía un grupo mercapto donde las unidades 8-mercapto-1-octeno copolimerizadas representan un 0,5 % en moles del número total de moles de todas las unidades estructurales. El grado de saponificación del poli(alcohol vinílico) que contiene un grupo mercapto era un 98,4 % en moles. Además, el grado de polimerización promedio en viscosidad del poli(alcohol vinílico) medido de acuerdo con la norma JIS K 6726 fue 1600. El resultado del análisis mediante RMN ¹H se muestra a continuación.

55 RMN ¹H (270 MHz, D₂O (que contiene DSS), 60 °C) δ (ppm): 1,3-1,9 (-CH₂CH(OH)- y -CH₂CH(CH₂CH₂CH₂CH₂CH₂SH)-), 2,05-2,15 (-CH₂CH(OCOCH₃)-), 2,51-2,61 (-CH₂CH(CH₂CH₂CH₂CH₂CH₂SH)-), 3,9-4,2 (-CH₂CH(OH)-)

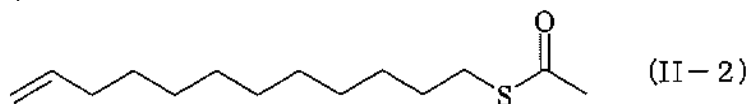
60 <Ejemplos 2 a 5>

Los poli(alcohol vinílico) que contienen un grupo mercapto (PVA-2 a PVA-5) relacionados en la Tabla 1 se obtuvieron de la misma forma que en el Ejemplo 1, salvo que las cantidades de acetato de vinilo, S-7-octen-1-il éster del ácido

tioacético, metanol, y 2,2'-azobisisobutironitrilo utilizadas, y la relación molar de hidróxido sódico con respecto a las unidades de acetato de vinilo durante la saponificación, se cambiaron a los valores mostrados en la Tabla 1. Los poli(alcohol vinílico) que contienen un grupo mercapto obtenidos producían olor, que se pensaba era causado por el monómero sin reaccionar. Los resultados de la evaluación (realizada de la misma forma que para el Ejemplo 1) de los poli(alcohol vinílico) que contienen un grupo mercapto obtenidos se muestran en la Tabla 2.

<Ejemplo 6>

Un poli(alcohol vinílico) que contiene un grupo mercapto (PVA-6) relacionado en la Tabla 1 se obtuvo de la misma forma que en el Ejemplo 1, salvo que el S-11-dodecen-1-il éster del ácido tioacético representado mediante la fórmula (II-2) proporcionada a continuación se usó en lugar del S-7-octen-1-il éster del ácido tioacético en la cantidad mostrada en la Tabla 1, y que las cantidades de acetato de vinilo, metanol, y 2,2'-azobisisobutironitrilo utilizadas, y la relación molar de hidróxido sódico con respecto a las unidades de acetato de vinilo durante la saponificación, se cambiaron a los valores mostrados en la Tabla 1. El poli(alcohol vinílico) que contiene un grupo mercapto obtenido producía olor, que se pensaba era causado por el monómero sin reaccionar. El resultado del análisis de RMN ¹H (270 MHz, D₂O (que contiene DSS), 60 °C) del poli(alcohol vinílico) que contiene un grupo mercapto se muestra a continuación. Además, los resultados de la evaluación (realizada de la misma forma que para el Ejemplo 1) del poli(alcohol vinílico) que contiene un grupo mercapto se muestran en la Tabla 2.

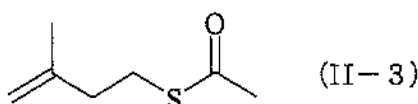


RMN ¹H (270 MHz, D₂O (que contiene DSS), 60 °C) δ (ppm): 1,3-1,9 (-CH₂CH(OH)- y -CH₂CH(CH₂CH₂CH₂CH₂CH₂CH₂CH₂CH₂CH₂CH₂SH)-), 2,05-2,15 (-CH₂CH(OCOCH₃)-), 2,51-2,61 (-CH₂CH(CH₂CH₂CH₂CH₂CH₂CH₂CH₂CH₂CH₂CH₂SH)-), 3,9-4,2 (-CH₂CH(OH)-)

<Ejemplos 7 y 8>

Los poli(alcohol vinílico) que contienen un grupo mercapto (PVA-7 y PVA-8) relacionados en la Tabla 1 se obtuvieron de la misma forma que en el Ejemplo 1, salvo que el S-(3-metil-3-buten-1-il) éster del ácido tioacético representado mediante la fórmula (II-3) proporcionada a continuación se usó en lugar del S-7-octen-1-il éster del ácido tioacético en la cantidad mostrada en la Tabla 1, y que las cantidades de acetato de vinilo, metanol, y 2,2'-azobisisobutironitrilo utilizadas, y la relación molar de hidróxido sódico con respecto a las unidades de acetato de vinilo durante la saponificación, se cambiaron a los valores mostrados en la Tabla 1. Los poli(alcohol vinílico) que contienen un grupo mercapto obtenidos producían olor, que se pensaba era causado por el monómero sin reaccionar.

El resultado del análisis de RMN ¹H (270 MHz, D₂O (que contiene DSS), 60 °C) del PVA-7 se muestra a continuación. Además, los resultados de la evaluación (realizada de la misma forma que para el Ejemplo 1) de los poli(alcohol vinílico) que contienen un grupo mercapto obtenidos se muestran en la Tabla 2.



RMN ¹H (270 MHz, D₂O (que contiene DSS), 60 °C) δ (ppm): 0,9-1,1 (-CH₂C(CH₃)(CH₂CH₂SH)-), 1,3-1,9 (-CH₂CH(OH)- y -CH₂C(CH₃)(CH₂CH₂SH)-), 2,05-2,15 (-CH₂CH(OCOCH₃)-), 2,51-2,61 (-CH₂C(CH₃)(CH₂CH₂SH)-), 3,9-4,2 (-CH₂CH(OH)-)

[Tabla 1]

	Tipo de PVA	Materiales introducidos inicialmente						Comonomero		Indice de polimerización (%)	Condiciones de saponificación	
		Acetato de vinilo (partes)	Metanol (partes)	Cantidad añadida (partes)		AIBN (partes)	Concentración de PVAc (%)	Relación molar de NaOH ¹⁾				
				Tipo								
Ejemplo 1	PVA-1	630	170	TOE	13,8	0,5	38	30	0,035			
Ejemplo 2	PVA-2	630	270	TOE	13,8	1,0	46	30	0,050			
Ejemplo 3	PVA-3	630	220	TOE	8,2	0,2	41	30	0,030			
Ejemplo 4	PVA-4	630	270	TOE	27,8	1,0	45	30	0,050			
Ejemplo 5	PVA-5	630	520	TOE	42,1	1,5	50	30	0,070			
Ejemplo 6	PVA-6	630	160	TDDE	17,9	0,5	40	30	0,008			
Ejemplo 7	PVA-7	630	270	TMBE	67,3	2,0	50	30	0,030			
Ejemplo 8	PVA-8	630	80	TMBE	8,5	0,5	30	30	0,035			

1) Relación molar de hidróxido sódico (NaOH) a las unidades de acetato de vinilo del polímero introducido; TOE: S-7-octen-1-il éster del ácido tioacético; TDDE: S-11-dodecen-1-il éster del ácido tioacético; TMBE: S-(3-metil-3-buten-1-il) éster del ácido tioacético; AIBN: 2,2'-azobisisobutironitrilo

<Ejemplos 9 a 13>

En 28,5 partes en peso de agua se disolvieron 1,5 partes en peso de cada uno de los PVA-1 a PVA-5 obtenidos en los Ejemplos 1 a 5. A la solución se añadió un agente de reticulación de acrilato ("NK Ester" A-400 fabricado por Shin-Nakamura Chemical Co., Ltd.) en una proporción tal que el número de moles de grupos mercapto del PVA que contiene un grupo mercapto y el número de moles de grupos acrililoxi del agente de reticulación de acrilato fueran iguales. Por lo tanto, se fabricaron soluciones acuosas de composiciones de polímero de alcohol vinílico. La resistencia al agua de cada composición de polímero de alcohol vinílico tras la reticulación se evaluó de acuerdo con el método de evaluación anteriormente descrito. En la Tabla 2 se muestran los resultados.

<Ejemplos 14 a 16>

Se llevaron a cabo los mismos procedimientos que en el Ejemplo 9, salvo que se usaron del PVA-6 a PVA-8 en lugar del PVA-1 usado en el Ejemplo 9, y que se usó otro agente de reticulación de acrilato ("NK Ester" ATM-35E fabricado por Shin-Nakamura Chemical Co., Ltd.). Los resultados también se muestran en la Tabla 2.

<Ejemplo 17>

Se llevaron a cabo los mismos procedimientos que en el Ejemplo 9, salvo que en lugar del agente de reticulación de acrilato usado en el Ejemplo 9, se usó un agente de reticulación de epoxi ("Denacol" EX-512 fabricado por Nagase ChemteX Corporation) en una proporción tal que el número de moles de grupos mercapto del PVA que contiene un grupo mercapto y el número de moles de grupos epoxi del agente de reticulación de epoxi fueran iguales. Los resultados también se muestran en la Tabla 2.

<Ejemplo 18>

Se llevaron a cabo los mismos procedimientos que en el Ejemplo 9, salvo que en lugar del agente de reticulación de acrilato usado en el Ejemplo 9, se usó un agente de reticulación de isocianato ("DURANATE" WB40-100 fabricado por Asahi Kasei Chemicals Corporation y que tiene un contenido de grupos isocianato del 16,6 % en peso) en una proporción tal que el número de moles de grupos mercapto del PVA que contiene un grupo mercapto y el número de moles de grupos isocianato del agente de reticulación de isocianato fueran iguales. Los resultados también se muestran en la Tabla 2.

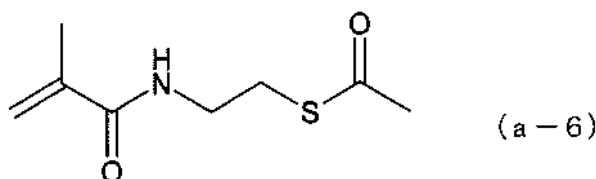
[Tabla 2]

	PVA				Resistencia al agua	
	Tipo de PVA	Grado de polimerización promedio en viscosidad	Cantidad de modificación (% en moles)	Grado de saponificación (% en moles)	Agente de reticulación	Índice de elución (%)
Ejemplo 9	PVA-1	1600	0,5	98,4	Acrilato	8,8
Ejemplo 10	PVA-2	1300	0,5	99,1	Acrilato	9,3
Ejemplo 11	PVA-3	1800	0,3	98,5	Acrilato	43,8
Ejemplo 12	PVA-4	1000	1,0	97,8	Acrilato	3,9
Ejemplo 13	PVA-5	600	1,5	98,2	Acrilato	4,6
Ejemplo 14	PVA-6	1700	0,5	87,0	Acrilato	15,3
Ejemplo 15	PVA-7	400	3,0	85,0	Acrilato	15,0
Ejemplo 16	PVA-8	2400	0,4	98,7	Acrilato	14,6
Ejemplo 17	PVA-1	1600	0,5	98,4	Epoxi	10,6

	PVA				Resistencia al agua	
	Tipo de PVA	Grado de polimerización promedio en viscosidad	Cantidad de modificación (% en moles)	Grado de saponificación (% en moles)	Agente de reticulación	Índice de elución (%)
Ejemplo 18	PVA-1	1600	0,5	98,4	Isocianato	11,0

<Ejemplo de síntesis 1>

Síntesis del monómero de tioéster (a-6)



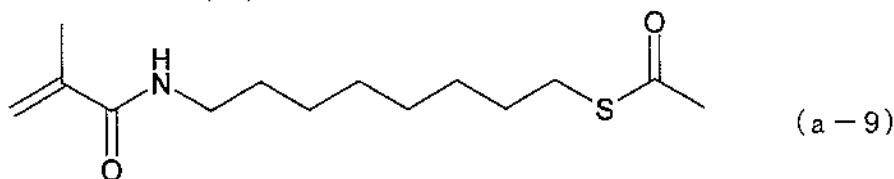
5 Una cantidad de 3,1 partes en peso de clorhidrato de 2-aminoetanotiol y 20 partes en peso de cloruro de metileno se introdujeron en un reactor, y 4,3 partes en peso de cloruro de acetilo se añadieron gota a gota a temperatura ambiente, seguido de calentamiento a temperatura de reflujo durante 4 horas. Se llevó a cabo el enfriamiento a temperatura ambiente, después de lo cual, el sólido precipitado se recogió por filtración y a continuación se lavó con cloruro de metileno para obtener 4,1 partes en peso de clorhidrato de tioacetato de S-aminoetilo.

10 A continuación, 1,9 partes en peso del clorhidrato de tioacetato de S-aminoetilo obtenido, 3,7 partes en peso de trietilamina, 0,3 partes en peso de hidroquinona, y 30 partes en peso de cloruro de metileno, se introdujeron en otro reactor, seguido de enfriamiento a 0 °C. A continuación, 1,3 partes en peso de cloruro de metacrililo se añadieron gota a gota durante 1 hora, después de lo cual, se llevó a cabo la agitación manteniendo la temperatura a 0 °C durante 3 horas para completar la reacción. Al producto resultante se añadió una solución saturada de hidrogenocarbonato sódico para realizar la separación de líquidos. La capa de cloruro de metileno extraída se concentró para obtener un producto en bruto. El producto en bruto obtenido se sometió a aislamiento y purificación por cromatografía en columna sobre gel de sílice (disolvente de revelado: una mezcla disolvente de cloruro de metileno y acetato de etilo (cloruro de metileno/acetato de etilo = 1/5)), de tal forma que se obtuvieron 1,1 partes en peso de un monómero de tioéster (a-6). El resultado del análisis mediante RMN ¹H se muestra a continuación.

20 RMN ¹H (270 MHz, DMSO-d₆, TMS) δ (ppm): 1,79 (3H, CH₂CCH₃), 1,92 (3H, SCOCH₃), 2,96 (2H, SCH₂CH₂NH), 3,21 (2H, SCH₂CH₂NH), 5,78 (1H, CH₂CCH₃), 6,04 (1H, CH₂CCH₃), 8,08 (1H, SCH₂CH₂NH)

25 <Ejemplo de síntesis 2>

Síntesis del monómero de tioéster (a-9)



30 Una cantidad de 14,6 partes en peso de clorhidrato de 1-amino-7-octeno, 10,2 partes en peso de ácido tioacético, y 100 partes en peso de tetrahidrofurano, se introdujeron en un reactor, al que se suministró argón durante 20 minutos. A continuación, mientras se mantenía la atmósfera de argón, se añadieron 1,5 partes en peso de 2,2-azobisisobutironitrilo, seguido de calentamiento a temperatura de reflujo durante 2 horas. Se llevó a cabo el enfriamiento a temperatura ambiente, y se añadieron 1,5 partes en peso de hidroquinona, después de lo cual, el disolvente se eliminó por destilación a presión reducida. El sólido obtenido se purificó por recristalización usando acetato de metilo, y de esta forma se obtuvieron 15,4 partes en peso de clorhidrato del tioacetato de S-aminooctilo.

35 A continuación, 15,4 partes en peso del clorhidrato del tioacetato de S-aminooctilo obtenido, 19,7 partes en peso de trietilamina, 0,3 partes en peso de hidroquinona, y 100 partes en peso de tetrahidrofurano se introdujeron en otro reactor, seguido de calentamiento a temperatura de reflujo durante 30 minutos. A continuación, se realizó el enfriamiento a 0°C, y 7,5 partes en peso de cloruro de metacrililo se añadieron gota a gota durante 2 horas. A continuación, la temperatura se aumentó hasta temperatura ambiente, y se siguió con la agitación durante 30 minutos más para completar la reacción. El disolvente se eliminó por destilación a presión reducida, después de lo cual se realizó la separación de líquidos usando acetato de etilo y una solución acuosa de hidrogenocarbonato sódico (concentración: 5 % en peso). La capa de acetato de etilo extraída se concentró para obtener un producto en bruto. El producto en bruto obtenido se sometió a aislamiento y purificación por cromatografía en columna sobre gel de sílice, de

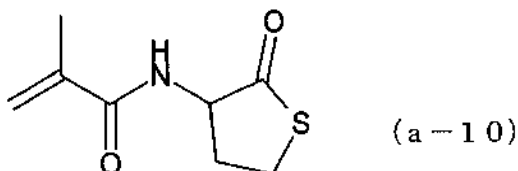
tal forma que se obtuvo un monómero de tioéster (a-9). El resultado del análisis mediante RMN ^1H se muestra a continuación.

RMN ^1H (270 MHz, DMSO- d_6 , TMS) δ (ppm): 1,2-1,5 (12H, 1,82 (3H, CH_2CCH_3), 2,30 (3H, SCOCH_3), 2,81 (2H, SCH_2CH_2), 3,05 (2H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}$), 5,27 (1H, CH_2CCH_3), 5,60 (1H, CH_2CCH_3), 7,86 (1H, CH_2NH)

5

<Ejemplo de síntesis 3>

Síntesis del monómero de tioéster (a-10)



10

Se introdujeron en un reactor 2,5 partes en peso de clorhidrato de DL-homocisteína tiolactona, 5,0 partes en peso de trietilamina, 0,3 partes en peso de hidroquinona, y 60 partes en peso de cloruro de metileno, seguido de enfriamiento a 0 °C. A continuación, 1,7 partes en peso de cloruro de metacrilóilo se añadieron gota a gota durante 1 hora. A continuación, la temperatura se aumentó hasta temperatura ambiente, y se siguió con la agitación durante 1 hora para completar la reacción. Al producto resultante se añadió una solución saturada de hidrogenocarbonato sódico para realizar la separación de líquidos. La capa de cloruro de metileno extraída se concentró para obtener un producto en bruto. El producto en bruto obtenido se disolvió en cloruro de metileno, y se añadió carbón activo, seguido a agitación a temperatura ambiente durante 30 minutos. El carbón activo se separó por filtración usando Celite y gel de sílice, y, a continuación, la solución filtrada se concentró para obtener 2,1 partes en peso de un monómero de tioéster (a-10). El resultado del análisis mediante RMN ^1H se muestra a continuación.

15

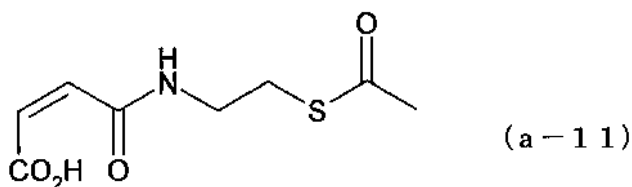
20

RMN ^1H (270 MHz, DMSO- d_6 , TMS) δ (ppm): 1,85 (3H, CH_2CCH_3), 2,1-2,5 (2H, SCH_2CH_2), 3,3-3,5 (2H, SCH_2CH_2), 4,7 (1H, SCOCHNH), 5,41 (1H, CH_2CCH_3), 5,70 (1H, CH_2CCH_3), 8,23 (1H, CHNH)⁻

<Ejemplo de síntesis 4>

25

Síntesis del monómero de tioéster (a-11)



30

Se introdujeron en un reactor 1,5 partes en peso del clorhidrato de tioacetato de S-aminoetilo obtenido de la misma forma que en el Ejemplo de síntesis 1, 1,0 partes en peso de anhídrido maleico, 0,8 partes en peso de acetato sódico, y 50 partes en peso de ácido acético, seguido de agitación a temperatura ambiente durante 4 horas. Al producto resultante se añadieron 100 partes en peso de agua. La agitación se realizó a temperatura ambiente durante 5 horas, después de lo cual, el sólido precipitado se recogió por filtración para obtener 1,4 partes en peso de un monómero de tioéster (a-11). El resultado del análisis mediante RMN ^1H se muestra a continuación.

35

RMN ^1H (270 MHz, DMSO- d_6 , TMS) δ (ppm): 2,33 (3H, SCOCH_3), 3,07 (2H, $\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{NH}$), 3,45 (2H, $\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{NH}$), 4,89 (1H, $\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{NH}$), 6,24 (1H, COCHCHCO), 6,42 (1H, COCHCHCO)

<Ejemplo 19>

40

Síntesis del poli(alcohol vinílico) modificado (PVA-9)

Una cantidad de 450 partes en peso de acetato de vinilo, 0,37 partes en peso del monómero de tioéster (a-9) como comonómero, y 141 partes en peso de metanol, se introdujeron en un reactor equipado con un agitador, un tubo de enfriamiento por reflujo, un tubo de alimentación de argón, un puerto para añadir un comonómero, y un puerto para añadir un iniciador. El sistema de reacción se sometió a sustitución de argón mediante burbujeo de argón durante 30 minutos. Por separado, una solución metanólica del monómero de tioéster (a-9) (concentración: 4 % en peso) se preparó en forma de solución (denominada a partir de ahora en el presente documento como solución de retardo) para la adición consecutiva del comonómero, y se burbujeó con argón durante 30 minutos. Se inició el aumento de temperatura del reactor y, cuando la temperatura interna alcanzó los 60°C, se añadieron 0,1 partes en peso de

50

2,2'-azobisisobutironitrilo para iniciar la polimerización. Mientras la reacción de polimerización tenía lugar, la solución de retardo preparada se añadió gota a gota al sistema de reacción de tal forma que la composición de monómero (la relación molar entre el acetato de vinilo y el monómero de tioéster (a-9)) en la solución de polimerización se mantuvo constante. Se dejó continuar la polimerización a 60 °C durante 210 minutos, seguido de enfriamiento para finalizar la polimerización. El índice de polimerización al finalizar la polimerización fue del 40 %, y no quedó casi nada del monómero de tioéster (a-9) en el sistema de polimerización. A continuación, el monómero de acetato de vinilo sin reaccionar se eliminó por destilación con adición de metanol a 30 °C y a presión reducida. Por lo tanto, se obtuvo una solución metanólica (concentración: 21 % en peso) de un poli(acetato de vinilo) modificado que tiene el monómero de tioéster (a-9) introducido en el mismo.

A continuación, se añadió metanol a 95 partes en peso de la solución metanólica obtenida para ajustar la cantidad de la solución a 98 partes en peso. A la solución se añadieron 2,2 partes en peso de una solución metanólica de hidróxido sódico (concentración: 12,8 % en peso), y se dejó que la saponificación tuviera lugar a 40 °C durante 1 hora. Al finalizar la saponificación, se añadieron 200 partes en peso de acetato de metilo para neutralizar el álcali remanente. Se confirmó la finalización de la neutralización usando un indicador de fenoltaleína, y a continuación la solución se filtró para obtener un sólido de color blanco. A continuación, una etapa de lavado que incluía la adición sucesiva de 300 partes en peso de metanol al sólido de color blanco obtenido, agitación a 50 °C, y filtración, se repitió tres veces. El sólido de color blanco lavado se secó en una secadora al vacío a 40 °C durante 24 horas, y de esta forma se obtuvo un poli(alcohol vinílico) modificado (PVA-9). El poli(alcohol vinílico) modificado obtenido no tenía prácticamente olor. Las condiciones de la síntesis se muestran en la Tabla 3. Los valores de desplazamiento químico obtenidos mediante las mediciones por RMN ¹ se muestran a continuación. El contenido de las unidades estructurales representadas mediante la fórmula (I) (la cantidad de modificación) y el contenido de las unidades de alcohol vinílico (el grado de saponificación), que se determinaron mediante las mediciones de RMN ¹H, se muestran en la Tabla 4. Asimismo, el grado de polimerización promedio en viscosidad medido de acuerdo con la norma JIS K 6726 se muestra en la Tabla 4. RMN ¹H (270 MHz, D₂O (que contenía la sal sódica del ácido 3-(trimetilsilil)-1-propanosulfónico (DSS)), 60 °C) δ (ppm): 0,9-1,1 (-CH₂CCH₃), 1,3-1,9 (-CH₂CH(OH)-, NHCH₂CH₂CH₂CH₂C₂CH₂CH₂CH₂SH), 2,0-2,2 (-CH₂CH(OCOCH₃)-), 2,5-2,6 (CH₂CH₂SH), 3,5-4,2 (-CH₂CH(OH)-, NHCH₂CH₂)

<Ejemplos 20 a 25>

Varios poli(alcohol vinílico) modificados (PVA-10 a PVA-15) se sintetizaron de la misma forma que en el Ejemplo 19, salvo que las condiciones de polimerización (las cantidades del monómero de acetato de vinilo, metanol, y comonómero inicialmente introducido y el tipo de comonómero utilizado en la polimerización) y las condiciones de saponificación (la concentración del poli(acetato de vinilo) modificado y la relación molar de hidróxido sódico a las unidades de acetato de vinilo) se modificaron como se muestran en la Tabla 3. Los poli(alcohol vinílico) modificados obtenidos no tenían prácticamente olor. Los valores de desplazamiento químico obtenidos mediante las mediciones por RMN ¹ se muestran a continuación. El contenido de las unidades estructurales representadas mediante la fórmula (I) (la cantidad de modificación) y el contenido de las unidades de alcohol vinílico (el grado de saponificación), que se determinaron mediante las mediciones de RMN ¹H, se muestran en la Tabla 4. Asimismo, el grado de polimerización promedio en viscosidad medido de acuerdo con la norma JIS K 6726 se muestra en la Tabla 4.

<PVA-11>

RMN ¹H (270 MHz, D₂O (que contiene DSS), 60 °C) δ (ppm): 0,9-1,1 (-CH₂CCH₃), 1,3-1,9 (-CH₂CH(OH)-), 2,0-2,2 (-CH₂CH(OCOCH₃)-), 2,5-2,6 (NHCH₂CH₂SH), 3,5-4,2 (-CH₂CH(OH)-, NHCH₂CH₂SH)

<PVA-12>

RMN ¹H (270 MHz, D₂O (que contiene DSS), 60 °C) δ (ppm): 0,9-1,1 (-CH₂CCH₃), 1,3-1,9 (-CH₂CH(OH)-, -CH₂CCH₃, SHCH₂CH₂CHNH), 2,0-2,2 (-CH₂CH(OCOCH₃)-), 2,5-2,6 (NHCH₂CH₂SH), 3,8-4,2 (-CH₂CH(OH)-, NH-CH₂COOH)

<PVA-13>

RMN ¹H (270 MHz, D₂O (que contiene DSS), 60 °C) δ (ppm): 1,3-1,9 (-CH₂CH(OH)-), 2,0-2,2 (-CH₂CH(OCOCH₃)-), 2,5-2,6 (NHCH₂CH₂SH), 3,5-4,2 (-CH₂CH(OH)-, -CH(COOH)CH-, NHCH₂CH₂SH)

<Ejemplos 26 a 31>

En 28,5 partes en peso de agua se disolvieron 1,5 partes en peso de cada uno de los PVA-9 a PVA-14 obtenidos en los Ejemplos 19 a 24. A la solución se añadió un agente de reticulación de acrilato ("NK Ester" A-400 fabricado por Shin-Nakamura Chemical Co., Ltd.) en una proporción tal que el número de moles de grupos mercapto del PVA que contiene un grupo mercapto y el número de moles de grupos acrililoxi del agente de reticulación de acrilato fueran iguales. Por lo tanto, se fabricaron soluciones acuosas de composiciones de polímero de alcohol vinílico. La resistencia al agua de cada composición de polímero de alcohol vinílico tras la reticulación se evaluó de acuerdo con el método de evaluación anteriormente descrito. En la Tabla 4 se muestran los resultados.

<Ejemplo 32>

En 28,5 partes en peso de agua se disolvieron 1,5 partes en peso del PVA-15 obtenido en el Ejemplo 25. A la solución se añadió un agente de reticulación de isocianato ("DURANATE" WB-40-100 fabricado por Asahi Kasei Chemicals Corporation y que tiene un contenido de grupos isocianato del 16,6 % en peso) en una proporción tal que el número de moles de grupos mercapto del PVA que contiene un grupo mercapto y el número de moles de grupos isocianato del agente de reticulación de isocianato fueran iguales. Por lo tanto, se fabricó una solución acuosa de una composición de polímero de alcohol vinílico. La resistencia al agua de la composición de polímero de alcohol vinílico tras la reticulación se evaluó de acuerdo con el método de evaluación anteriormente descrito. En la Tabla 4 se muestra el resultado.

<Ejemplo comparativo 1>

Se llevaron a cabo los mismos procedimientos que en el Ejemplo 26, salvo que un PVA sin modificar (PVA-16, grado de polimerización promedio en viscosidad: 1700, grado de saponificación: 98,5 % en moles) se usó en lugar del PVA-9 usado en el Ejemplo 26, y que la cantidad añadida del agente de reticulación de acrilato fue un 0,15 % en moles (la misma cantidad en partes en peso que en el Ejemplo 26) con respecto a las unidades de alcohol vinílico del PVA sin modificar. En la Tabla 4 también se muestra el resultado.

<Ejemplo comparativo 2>

Se llevaron a cabo los mismos procedimientos que en el Ejemplo 26, salvo que se usó un PVA modificado con mercapto en su extremo (PVA-17) en lugar del PVA-9 usado en el Ejemplo 26. En la Tabla 4 también se muestra el resultado.

[Tabla 3]

	Tipo de PVA	Materiales introducidos inicialmente				Índice de polimerización (%)	Condiciones de saponificación	
		Acetato de vinilo (partes)	Metanol (partes)	Comonomero			Concentración de PVAc (%)	Relación molar de NaOH ¹⁾
				Tipo	Cantidad añadida (partes)			
Ejemplo 19	PVA-9	450	141	a-9	0,37	40	20	0,030
Ejemplo 20	PVA-10	450	302	a-9	0,61	40	30	0,040
Ejemplo 21	PVA-11	450	997	a-6	2,61	40	40	0,020
Ejemplo 22	PVA-12	450	774	a-10	1,70	40	40	0,020
Ejemplo 23	PVA-13	450	348	a-11	0,32	40	30	0,035
Ejemplo 24	PVA-14	450	76	a-11	0,19	40	20	0,035
Ejemplo 25	PVA-15	450	714	a-11	1,99	40	40	0,020

¹⁾ Relación molar de hidróxido sódico (NaOH) a las unidades de acetato de vinilo del polímero introducido

[Tabla 4]

	PVA				Resistencia al agua	
	Tipo de PVA	Grado de polimerización promedio en viscosidad	Cantidad de modificación (% en moles)	Grado de saponificación (% en moles)	Agente de reticulación	Índice de elución (%)
Ejemplo 26	PVA-9	1800	0,3	97,8	Acrlato	25,5
Ejemplo 27	PVA-10	1100	0,5	98,4	Acrlato	16,3

	PVA				Resistencia al agua	
	Tipo de PVA	Grado de polimerización promedio en viscosidad	Cantidad de modificación (% en moles)	Grado de saponificación (% en moles)	Agente de reticulación	Índice de elución (%)
Ejemplo 28	PVA-11	400	3,0	85,5	Acrilato	21,0
Ejemplo 29	PVA-12	500	2,0	84,6	Acrilato	16,7
Ejemplo 30	PVA-13	1000	0,5	97,9	Acrilato	36,0
Ejemplo 31	PVA-14	2400	0,3	97,6	Acrilato	23,4
Ejemplo 32	PVA-15	500	3,0	87,0	Isocianato	12,0
Ejemplo comparativo 1	PVA-16	1700	-	98,5	Acrilato	(No mensurable)
Ejemplo comparativo 2	PVA-17	1500	-	98,5	Acrilato	(No mensurable)

Como se muestra en las Tablas 2 y 4, el polímero de alcohol vinílico de la presente invención que tiene un grupo mercapto en su cadena secundaria puede mostrar una elevada resistencia al agua debido a la reacción entre un agente de reticulación habitual y los grupos mercapto introducidos. Como se observa en Ejemplo comparativo 1, no se muestra resistencia al agua en el caso de un polímero de alcohol vinílico donde no se ha introducido un grupo mercapto. Cuando un polímero de alcohol vinílico tiene grupos mercapto, pero los grupos mercapto solamente están presentes en los extremos de la cadena molecular, como en el Ejemplo Comparativo 2, no se muestra resistencia al agua.

10 [Fabricación de agente de revestimiento]

<Ejemplo 33>

15 En 210 g de agua destilada se introdujeron 90 g de un polvo de hidróxido de aluminio (HIGILITE H42 fabricado por SHOWA DENKO K.K.), seguido de mezclado para preparar una dispersión líquida A de hidróxido de aluminio (concentración de hidróxido de aluminio: 30 %). Por separado, se disolvió PVA-1 en agua caliente a 95°C para preparar una solución acuosa de PVA que tenía una concentración del 10 %.

20 A continuación, 60 g de la solución acuosa de PVA se añadieron a 26 g de la dispersión líquida A, y se mezclaron homogéneamente. A continuación, 1,8 g de una resina de poliamida poliamina epíclorhidrina ("WS 4020" fabricada por SEIKO PMC CORPORATION) se añadieron adicionalmente como agente que transmite resistencia al agua, seguido de mezcla homogénea y a continuación por adición de agua de intercambio iónico de tal forma que la concentración del contenido de sólidos se ajustó al 12 %. De esta manera, se preparó un agente de revestimiento. La estabilidad de la viscosidad y la resistencia al agua del agente de revestimiento obtenido se evaluaron según los métodos anteriormente descritos. Los resultados de la evaluación se muestran en la Tabla 5.

<Ejemplos 34 a 42>

30 Se llevaron a cabo los mismos procedimientos que en el Ejemplo 33, salvo que PVA-3 a PVA-6, PVA-8 a PVA-10, y PVA-13 to PVA-14 se usaron en lugar del PVA-1 usado en el Ejemplo 33. Los resultados de la evaluación se muestran en la Tabla 5.

<Ejemplo 43>

35 Se llevaron a cabo los mismos procedimientos que en el Ejemplo 33, salvo que la cantidad de la dispersión líquida A usada en el Ejemplo 33 se modificó a 26,6 g, y que 0,18 g de un compuesto de acrilato polifuncional ("NK Ester" A-400 fabricado por Shin-Nakamura Chemical Co., Ltd.) se añadieron adicionalmente como agente que transmite resistencia al agua además de la resina de poliamida poliamina epíclorhidrina. Los resultados de la evaluación se muestran en la Tabla 5.

40 <Ejemplos 44 a 46>

45 Se llevaron a cabo los mismos procedimientos que en el Ejemplo 43, salvo que PVA-3, PVA-13, y PVA-14 se usaron en lugar del PVA-1 usado en el Ejemplo 43. Los resultados de la evaluación se muestran en la Tabla 5.

<Ejemplo 47>

Se llevaron a cabo los mismos procedimientos que en el Ejemplo 33, salvo que la cantidad añadida de la resina de poliamida poliamina epíclorhidrina fue de 1,2 g. Los resultados de la evaluación se muestran en la Tabla 5.

<Ejemplo 48>

5 Se llevaron a cabo los mismos procedimientos que en el Ejemplo 47, salvo que se usó PVA-13 en lugar del PVA-1 usado en el Ejemplo 47. Los resultados de la evaluación se muestran en la Tabla 5.

<Ejemplo comparativo 3>

10 Se llevaron a cabo los mismos procedimientos que en el Ejemplo 33, salvo que un PVA sin modificar (grado de polimerización promedio en viscosidad: 1700, grado de saponificación: 98,5 % en moles) se usó en lugar del PVA-1 usado en el Ejemplo 33. Los resultados de la evaluación también se muestran en la Tabla 5.

15 <Ejemplo comparativo 4>

20 Se llevaron a cabo los mismos procedimientos que en el Ejemplo 33, salvo que un PVA modificado con ácido carboxílico obtenido mediante la saponificación de un copolímero de ácido itacónico y acetato de vinilo, y que tiene un grado de saponificación del 98,0 % en moles, un grado de polimerización promedio en viscosidad de 1800, y una cantidad de modificación del 2 % en moles, se usó en lugar del PVA-1 usado en el Ejemplo 33. Los resultados de la evaluación también se muestran en la Tabla 5.

<Ejemplo comparativo 5>

25 Se llevaron a cabo los mismos procedimientos que en el Ejemplo 33, salvo que un PVA modificado con acetoacetilo (grado de saponificación: 98,5 % en moles, grado de polimerización promedio en viscosidad: 1000, cantidad de modificación: 5 % en moles) se usó en lugar del PVA-1 usado en el Ejemplo 33, y que se usaron 0,3 g de glioxal en lugar de la resina de poliamida poliamina epíclorhidrina. Los resultados de la evaluación también se muestran en la Tabla 5.

30 <Ejemplo comparativo 6>

35 Se llevaron a cabo los mismos procedimientos que en el Ejemplo 33, salvo que un PVA modificado con acetoacetilo (grado de saponificación: 98,5 % en moles, grado de polimerización promedio en viscosidad: 1000, cantidad de modificación: 5 % en moles) se usó en lugar del PVA-1 usado en el Ejemplo 33. Los resultados de la evaluación también se muestran en la Tabla 5.

[Tabla 5]

	Tipo de PVA en el agente de revestimiento	Propiedad del agente de revestimiento	Propiedad de la capa de revestimiento
		Estabilidad de la viscosidad	Resistencia al agua
Ejemplo 33	PVA-1	Buena	Buena
Ejemplo 34	PVA-3	Buena	Buena
Ejemplo 35	PVA-4	Buena	Buena
Ejemplo 36	PVA-5	Buena	Buena
Ejemplo 37	PVA-6	Buena	Buena
Ejemplo 38	PVA-8	Buena	Buena
Ejemplo 39	PVA-9	Buena	Promedio
Ejemplo 40	PVA-10	Buena	Promedio
Ejemplo 41	PVA-13	Buena	Buena
Ejemplo 42	PVA-14	Buena	Buena
Ejemplo 43	PVA-1	Buena	Buena
Ejemplo 44	PVA-3	Buena	Buena
Ejemplo 45	PVA-13	Buena	Buena
Ejemplo 46	PVA-14	Buena	Buena

	Tipo de PVA en el agente de revestimiento	Propiedad del agente de revestimiento	Propiedad de la capa de revestimiento
		Estabilidad de la viscosidad	Resistencia al agua
Ejemplo 47	PVA-1	Buena	Buena
Ejemplo 48	PVA-13	Buena	Buena
Ejemplo comparativo 3	PVA sin modificar	Buena	Mala
Ejemplo comparativo 4	PVA modificado con ácido carboxílico	Buena	Mala
Ejemplo comparativo 5	PVA modificado con acetoacetilo	Mala	Promedio
Ejemplo comparativo 6	PVA modificado con acetoacetilo	Buena	Mala

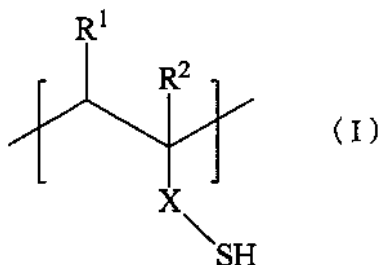
5 Tal como se muestra en la Tabla 5, El agente de revestimiento de la presente invención tiene una excelente estabilidad de la viscosidad y estabilidad durante el almacenamiento cuando está en la forma de una solución acuosa para revestimiento. Además, el agente de revestimiento permite la formación de una capa con excelente resistencia al agua sobre una superficie de papal, a la vez que elimina la necesidad de una etapa de curado posterior a la aplicación del agente de revestimiento al papel.

Aplicación Industrial

10 El polímero de alcohol vinílico de la presente invención que tiene un grupo mercapto en su cadena secundaria se puede usar en las mismas aplicaciones que los polímeros de alcohol vinílico convencionales. Los ejemplos de las aplicaciones incluyen: agentes de revestimiento para papel; modificadores de papel, tales como agente de apresto interno y aglutinantes pigmentados para papel; agentes adhesivos para madera, papel, láminas de aluminio, y materiales inorgánicos; tensioactivos para diferentes usos; aglutinantes de tela no tejida; pinturas; agentes de apresto para tramas; agentes de procesamiento de fibras; agentes de apresto para fibras hidrófobas tales como poliéster; 15 diferentes películas, láminas, frascos, y fibras; espesantes; floculante; modificadores de la suciedad; resinas de intercambio iónico; y membranas de intercambio iónico. En particular, con el uso del polímero de alcohol vinílico de la presente invención que tiene un grupo mercapto en su cadena secundaria, se puede proporcionar un agente de revestimiento que muestra una excelente resistencia al agua y que tiene una excelente estabilidad de la viscosidad y 20 estabilidad durante el almacenamiento. Cuando el agente de revestimiento se usa como agente de revestimiento para papel, se puede producir con elevada productividad un papel con una capa que tiene excelentes propiedades de resistencia al agua y es adecuada para diferentes técnicas de impresión, tal como la impresión offset y la termoimpresión.

REIVINDICACIONES

1. Un polímero de alcohol vinílico que tiene un grupo mercapto en su cadena secundaria que comprende unidades de alcohol vinílico y unidades estructurales representadas mediante la siguiente fórmula (I):



5

donde R¹ es un átomo de hidrógeno o un grupo carboxilo, R² es un átomo de hidrógeno, un grupo metilo, un grupo carboxilo, o un grupo carboximetilo, y X es un grupo bivalente, representado mediante *-CO-NH-X¹-, donde * representa un enlace con una cadena principal del polímero, y X¹ representa un grupo hidrocarburo alifático bivalente que contiene de 1 a 20 átomos de carbono y que puede contener un átomo de nitrógeno y/o un átomo de oxígeno, donde

10

cuando R¹ es un grupo carboxilo, el grupo carboxilo puede formar un anillo con un grupo hidroxilo de una unidad de alcohol vinílico adyacente, y

15

cuando R² es un grupo carboxilo o un grupo carboximetilo, el grupo carboxilo o el grupo carboximetilo pueden formar un anillo con un grupo hidroxilo de una unidad de alcohol vinílico adyacente.

2. El polímero de alcohol vinílico de acuerdo con la reivindicación 1, que comprende las unidades estructurales representadas por la fórmula (I) en una cantidad de 0,05 al 10 % en moles.

20

3. Una composición de polímero de alcohol vinílico que comprende el polímero de alcohol vinílico de acuerdo con la reivindicación 1 y un agente que transmite resistencia al agua.

25

4. Un método para producir el polímero de alcohol vinílico de acuerdo con la reivindicación 1, comprendiendo el método la etapa de copolimerizar un éster de vinilo y un monómero insaturado convertible en la unidad estructural representada mediante la fórmula (I).

5. Un agente de revestimiento que comprende el polímero de alcohol vinílico de acuerdo con la reivindicación 1.