

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 687 704**

51 Int. Cl.:

C08F 16/06	(2006.01)
C08J 5/18	(2006.01)
C08L 29/04	(2006.01)
C09J 129/04	(2006.01)
C09K 3/00	(2006.01)
D21H 19/60	(2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **08.06.2011 PCT/JP2011/063182**
- 87 Fecha y número de publicación internacional: **15.12.2011 WO11155546**
- 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **08.06.2011 E 11792503 (2)**
- 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **08.08.2018 EP 2581393**

54 Título: **Polímero de alcohol vinílico modificado con alquilo, y composición, espesante, material de revestimiento para papel, papel revestido, adhesivo y película que lo contienen**

30 Prioridad:

22.03.2011 JP 2011063339
09.03.2011 JP 2011052249
27.01.2011 JP 2011014832
01.10.2010 JP 2010223798
09.06.2010 JP 2010132070

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
26.10.2018

73 Titular/es:

KURARAY CO., LTD. (100.0%)
1621, Sakazu, Kurashiki-shi
Okayama 710-0801, JP

72 Inventor/es:

NII SHINSUKE;
NAKAMAE MASATO;
TAOKA YUTA y
SAITO YASUTOMO

74 Agente/Representante:

ELZABURU, S.L.P

Observaciones:

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

ES 2 687 704 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 modificado con alquilo, y composición, espesante, material de revestimiento para papel, papel revestido, adhesivo y película que lo contienen

5 La presente invención se refiere a un nuevo polímero de alcohol vinílico modificado con alquilo, y a una composición, un espesante, un material de revestimiento para papel, un papel revestido, un adhesivo y una película que lo contienen.

10 Los polímeros de alcohol vinílico (en lo sucesivo, también se pueden denominar "PVA") tienen propiedades de formación de película, características de interfase y características de resistencia superiores como algunas macromoléculas cristalinas solubles en agua. Por lo tanto, los PVA han estado teniendo una función importante como materiales básicos de espesantes, materiales de revestimiento para papel, adhesivos, agentes de procesamiento de fibras, aglutinantes, estabilizantes de emulsiones, películas y fibras, y similares.

15 Además, con el fin de mejorar algunas características de los PVA, se han desarrollado una variedad de PVA modificados, mediante el control de la cristalinidad, así como con la introducción de un grupo funcional, etc. Entre los PVA modificados, los PVA modificados con alquilo que tienen un grupo alquilo introducido en los mismos, se sabe que presentan una interacción del grupo alquilo (grupo hidrófobo) en un disolvente acuoso, aumentando así las propiedades espesantes (véase la solicitud de patente japonesa no examinada, publicación nº S55-47256). Los PVA modificados con alquilo presentan propiedades espesantes superiores al aumentar el contenido de grupos alquilo; sin embargo, un contenido demasiado alto de los grupos alquilo conduce a una solubilidad en agua inferior. Por lo tanto, al intentar aumentar la solubilidad en agua y similares, se propusieron los PVA modificados con alquilo que tienen un grupo funcional iónico introducido en los mismos (véase la solicitud de patente japonesa no examinada, nº de publicaciones S58-15055, S59-78963 y H8-60137). Además, con el fin de aumentar las características como un estabilizante de emulsión, se propuso un PVA modificado que tenía de forma similar un grupo alquilo y un grupo funcional iónico (grupo carboxilo) (véase la a solicitud de patente japonesa no examinada, nº de publicación H8-281092).

25 Sin embargo, cuando se introduce un grupo funcional iónico en un PVA modificado con alquilo, se puede producir una desventaja en el caso de que el PVA modificado con alquilo coexista con una sustancia que tiene ionicidad opuesta, produciendo esta unión con la sustancia el deterioro de las propiedades espesantes y la estabilidad en el almacenamiento. Además, cuando se usa, por ejemplo, en películas, adhesivos, etc., el PVA modificado con alquilo que tiene un grupo funcional iónico introducido en el mismo puede tener insuficiente resistencia al agua debido a la presencia del grupo funcional iónico, y cuando se producen películas, por ejemplo, también se puede producir una desventaja de deterioro de la repelencia al agua en la superficie.

30 Además, puesto que los PVA son solubles en agua como se ha descrito antes, el caso en el que se lleva a cabo el secado a temperaturas particularmente bajas va acompañado de un problema de insuficiente resistencia al agua de la película de revestimiento obtenida. Con el fin de resolver este problema, se ha investigado una variedad de mejoras de los PVA o sus composiciones. Como método para mejorar la resistencia al agua, por ejemplo, se ha conocido un método en el que un PVA se reticula con glioxal, glutaraldehído, un almidón dialdehídico, un compuesto epoxi soluble en agua, un compuesto de metilol o similares. Sin embargo, para hacer la película de revestimiento suficientemente resistente al agua mediante este método, es necesario llevar a cabo un tratamiento con calor a temperaturas tan altas como no menores de 100°C, en particular no menores de 120°C, durante un periodo de tiempo largo.

35 Además, según un método en el que una película de revestimiento de PVA se hace resistente al agua mediante secado a bajas temperaturas, se ha conocido una técnica de preparación de una solución acuosa de PVA para dar unas condiciones fuertemente ácidas, tales como, por ejemplo, un pH no mayor que 2. Sin embargo, en este caso se puede producir una desventaja de estabilidad de la viscosidad deteriorada de la solución acuosa de PVA para dar como resultado la gelificación durante el uso, y similares, y tampoco se podría conseguir suficiente resistencia al agua de la película de revestimiento obtenida.

40 Además, también se ha investigado un método en el que un PVA que contiene grupo carboxilo se reticula con una resina de poliamida-epiclorhidrina; un método en el que un PVA que contiene grupo acetoacetilo se reticula con un compuesto aldehídico polivalente tal como el glioxal; un método en el que está permitida la reticulación con un compuesto epoxídico polifuncional, un compuesto carboxi polifuncional o un compuesto de boro (véase la solicitud de patente no examinada japonesa, nº de publicación 2010-111969); y similares. Sin embargo, cuando se usa el agente de reticulación en cada uno de esos métodos, se puede producir una desventaja de estabilidad de la viscosidad deteriorada de la solución acuosa de PVA (material de revestimiento), etc.

45 Por otra parte, los adhesivos que contienen PVA como un componente principal son baratos y tienen adhesividad superior, y se han usado para adherir paneles de papel, cartones corrugados, tubos de papel, puertas correderas (es decir, fusuma), papeles pintados, materiales de construcción de madera, y similares. Además, se han usado adhesivos que contienen una mezcla de diferentes tipos de emulsión y un PVA como adhesivos para carpintería, para el procesamiento de fibras y para papel, y similares. Por consiguiente, los adhesivos acuosos que contienen un

5 PVA (es decir, adhesivos acuosos de tipo PVA) se han usado para una amplia variedad de usos previstos. Sin embargo, también en relación con los adhesivos acuosos de PVA, con el fin de lograr un aumento de la velocidad del procedimiento de revestimiento y similares en años recientes, se ha deseado una mejora adicional de la adhesividad que incluye la adhesividad inicial, así como la estabilidad en el almacenamiento (estabilidad de la viscosidad y estabilidad de la dispersión), y similares.

10 En dichas circunstancias, se propusieron (1) un adhesivo que contiene un PVA, una arcilla y un compuesto de boro soluble en agua como componentes principales (véase la solicitud de patente no examinada japonesa, publicación nº S62-195070), (2) un adhesivo de tipo PVA que contiene una determinada sal de metal (véase la solicitud de patente no examinada japonesa, publicación nº H4-239085), (3) un adhesivo que contiene un alcohol polivinílico modificado que tiene una unidad de etileno en una cantidad de 1 a 20% en moles, un almidón y un sacárido (véase la solicitud de patente no examinada japonesa, publicación nº H11-21530), y (4) un adhesivo que contiene un polímero de alcohol vinílico que incluye de 1,8 a 3,5% en moles de enlace 1,2-glicool en la molécula y tiene un grado de saponificación no inferior a 90% en mole, y una carga inorgánica (véase la solicitud de patente no examinada japonesa, publicación nº 2001-164219).

15 El adhesivo (1) puede mejorar la adhesividad inicial y se ha usado industrialmente ampliamente en la fabricación de cartones corrugados, y similares. Sin embargo, el uso de un compuesto de boro cuya influencia en el medio ambiente es preocupante, se ha ido restringiendo gradualmente en años recientes, y por lo tanto se ha deseado firmemente una alternativa al mismo. Además, también se han hecho muchos intentos de mejorar la adhesividad inicial de forma similar usando un compuesto candidato de un agente de reticulación de un PVA (por ejemplo, resina basada en urea-formaldehído, etc.). Sin embargo, hay algunos casos en los que preocupa sustancialmente la seguridad del compuesto usado como un agente de reticulación, y además la estabilidad de la viscosidad de la composición no es todavía suficiente en muchos casos en las circunstancias actuales.

20 Además, aunque el adhesivo (2) tienen adhesividad inicial mejorada, su estabilidad en el almacenamiento es problemática, y por lo tanto no es suficientemente satisfactorio industrialmente. Además, los adhesivos (3) y (4) también tienen mejor adhesividad y estabilidad en el almacenamiento en cierta medida; sin embargo, no cumplen suficientemente las peticiones de un aumento de la velocidad del procedimiento de revestimiento en años recientes.

30 Adicionalmente, estos adhesivos de tipo PVA se pueden usar como una mezcla con diferentes tipos de emulsión como se ha descrito antes, con el fin de mejorar la adhesividad y similares, aumentando la concentración del contenido de sólidos, etc., también se han deseado mejoras de las características mencionadas (es decir, adhesividad, estabilidad en el almacenamiento, y similares) para estos adhesivos.

Documentos de la técnica anterior

Documentos de patentes

Documento de patente 1: Solicitud de patente no examinada japonesa, nº de publicación S55-47256

Documento de patente 2: Solicitud de patente no examinada japonesa, nº de publicación S58-15055

35 Documento de patente 3: Solicitud de patente no examinada japonesa, nº de publicación S59-78963

Documento de patente 4: Solicitud de patente no examinada japonesa, nº de publicación H8-60137

Documento de patente 5: Solicitud de patente no examinada japonesa, nº de publicación H8-281092

Documento de patente 6: Solicitud de patente no examinada japonesa, nº de publicación 2010-111969

Documento de patente 7: Solicitud de patente no examinada japonesa, nº de publicación S62-195070

40 Documento de patente 8: Solicitud de patente no examinada japonesa, nº de publicación H4-239085

Documento de patente 9: Solicitud de patente no examinada japonesa, nº de publicación H11-21530

Documento de patente 10: Solicitud de patente no examinada japonesa, nº de publicación 2001-164219

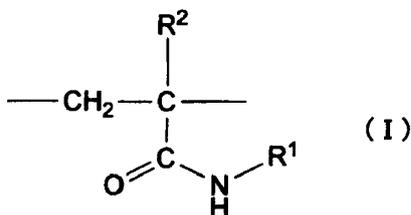
45 La presente invención se hizo en vista de las circunstancias anteriores, y un objeto de la invención es proporcionar un nuevo PVA modificado con alquilo que puede ejercer propiedades espesantes superiores a la vez que mantiene alta solubilidad en agua, y también puede tener alta resistencia al agua en un estado endurecido, sin usar un agente de reticulación especial. Además, otro objeto de la invención es proporcionar una composición, un espesante, un material de revestimiento para papel, un papel revestido, un adhesivo y una película que contienen el PVA modificado con alquilo.

La materia de la presente invención se caracteriza en las reivindicaciones.

50 Un PVA modificado con alquilo según un aspecto de la presente invención hecho para resolver los problemas

anteriores contiene

(a) una unidad de monómero representada por la siguiente fórmula general (I):



5 en donde, R¹ representa un grupo alquilo lineal o ramificado que tiene de 17 a 29 átomos de carbono; y R² representa un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo que tiene de 1 a 8 átomos de carbono,

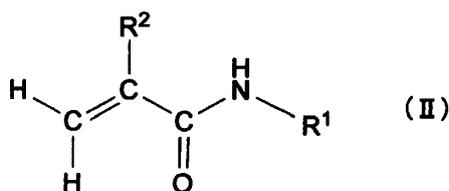
y tiene un grado medio de viscosidad de polimerización no menor de 1.000 y no mayor de 5.000, un grado de saponificación no menor de 70% en moles y no mayor de 99,99% en moles, y un contenido de la unidad de monómero (a) no menor de 0,1% en moles y no mayor de 5% en moles.

10 De acuerdo con el PVA modificado con alquilo, se pueden ejercer propiedades de espesamiento superiores a la vez que se mantiene una alta solubilidad en agua debido a la presencia del R¹ hidrófobo y un enlace amida hidrófilo incluido en la unidad de monómero (a). Además, el PVA modificado con alquilo puede tener alta resistencia al agua en un estado que está endurecido (en lo sucesivo, la resistencia al agua en un estado que está endurecido se puede denominar simplemente también resistencia al agua) debido a que tiene la unidad de monómero (a). Además, cuando el grado medio de viscosidad de la polimerización, el grado de saponificación y el contenido de la unidad de monómero (a) están dentro del intervalo anterior en el PVA modificado con alquilo, se pueden mejorar las características anteriores. Por lo tanto, el PVA modificado con alquilo se puede usar de forma adecuada, por ejemplo, en espesantes, materiales de revestimiento para papel, adhesivos, películas, y similares.

15 R¹ en la fórmula (I) anterior preferiblemente es un grupo alquilo lineal o ramificado que tiene de 17 a 26 átomos de carbono. Cuando dicho grupo alquilo de cadena larga se incorpora como R¹, se pueden mejorar más las propiedades de espesamiento, resistencia al agua y similares.

20 El grado de saponificación del PVA modificado con alquilo no es menor de 70% en moles y preferiblemente no mayor de 99,9% en moles. Cuando el grado de saponificación está dentro de dicho intervalo, se produce de forma más eficaz una interacción entre grupos hidrófobos del PVA modificado con alquilo, de modo que, por ejemplo, se puede mejorar la resistencia al agua.

25 El PVA modificado con alquilo se obtiene por saponificación de un copolímero de un monómero insaturado representado por la siguiente fórmula general (II):



en donde, R¹ y R² se definen de forma similar a los de la fórmula (I) anterior,

con un monómero de éster vinílico.

30 En el PVA modificado con alquilo, el contenido de una unidad de monómero (b) que tiene un grupo carboxilo preferiblemente es menor de 0,1% en moles. Dicho menor contenido de la unidad de monómero (b) que tiene un grupo carboxilo permite lograr de forma más eficaz la resistencia al agua y similares, del PVA modificado con alquilo.

35 La composición según un aspecto de la presente invención contiene el PVA modificado con alquilo. Puesto que la composición contiene el PVA modificado con alquilo según el aspecto de la presente invención, se puede usar de forma adecuada como un espesante, un material de revestimiento para papel, un adhesivo, una película, una pintura, un aglutinante, un agente de ensimaje de fibras, y similares.

40 Se prefiere que la composición contenga además agua y un componente de aceite, y el contenido del PVA modificado con alquilo con respecto a 100 partes en masa del componente de aceite no es menor de 0,1 partes en masa y no mayor de 50 partes en masa. La composición tiene pegajosidad superior y también tiene excelente estabilidad en el almacenamiento.

El espesante según un aspecto de la presente invención contiene el PVA modificado con alquilo. Puesto que el

espesante contiene el PVA modificado con alquilo, se puede ejercer una función espesante superior incluso si se usa en una cantidad pequeña.

Se prefiere que el espesante contenga además agua o un disolvente que contiene agua. Dicho espesante se puede usar adecuadamente como un espesante en forma líquida.

5 El material de revestimiento para papel según un aspecto de la presente invención contiene el PVA modificado con alquilo. Debido a que contiene el PVA modificado con alquilo, el material de revestimiento para papel permite mejorar la resistencia y la resistencia al agua de una película de revestimiento obtenida por revestimiento de la superficie de un papel que se va a mejorar sin usar un agente de reticulación especial. La razón de dicho beneficio, aunque impreciso, se cree que es resultado del secado en un estado en el que, por ejemplo, los grupos alquilo (R¹) en la unidad de monómero (a) están asociados entre sí.

10 El papel revestido según un aspecto de la presente invención incluye el material de revestimiento para papel proporcionado por revestimiento de la superficie de un papel. Puesto que el papel revestido incluye el material de revestimiento para papel proporcionado por revestimiento de su superficie, tiene superior resistencia, resistencia al agua y similares de su superficie.

15 El adhesivo según un aspecto de la presente invención contiene el PVA modificado con alquilo. Debido a que contiene el PVA modificado con alquilo, el adhesivo logra adhesividad inicial, estabilidad en el almacenamiento, y similares, superiores. La razón de dicho beneficio, aunque impreciso, se cree que se refiere a una asociación entre sí de, por ejemplo, los grupos alquilo (R¹) en la unidad de monómero (a) para servir como si fuera un agente de reticulación, dando así como resultado la mejora de la adhesividad inicial y la mejora de la estabilidad en el almacenamiento debido a un equilibrio de hidrofobicidad e hidrofiliidad originado de la estructura de la unidad de monómero (a), y similares.

20 Se prefiere que el adhesivo contenga además un polímero en el estado de una emulsión, obteniéndose el polímero de al menos un monómero seleccionado del grupo que consiste en un monómero insaturado de etileno y un monómero de dieno. Cuando el adhesivo se usa como una mezcla con una emulsión de dicho polímero, se pueden mejorar más las características de secado y resistencia después de la adherencia a la vez que se obtiene superior adhesividad inicial, estabilidad en el almacenamiento y similares.

25 Se prefiere que el adhesivo contenga además una carga. Cuando el adhesivo contiene además una carga, se pueden mejorar las características de secado, la resistencia después de la adherencia y similares.

El adhesivo se puede usar adecuadamente para papel o para carpintería.

30 La película según un aspecto de la presente invención contiene el PVA modificado con alquilo. Debido a que contiene el PVA modificado con alquilo, la película logra superior repelencia al agua de la superficie, y similares.

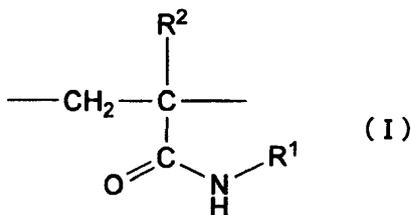
Un ángulo de contacto de la película con respecto al agua preferiblemente no es menor a 70°. Puesto que la película tiene dicho ángulo de contacto grande, se puede lograr mayor repelencia al agua de la superficie.

35 Como se ha explicado en lo que antecede, el PVA modificado con alquilo según un aspecto de la presente invención, puede ejercer propiedades espesantes superiores a la vez que mantiene alta solubilidad en agua, y también puede tener alta resistencia al agua en un estado endurecido, sin usar un agente de reticulación especial. Por lo tanto, el PVA modificado con alquilo se puede usar de forma adecuada, por ejemplo, en espesantes, materiales de revestimiento para papel, adhesivos, películas, y similares.

40 En lo sucesivo, se explicarán en detalle sucesivamente realizaciones del PVA modificado con alquilo, la composición, el espesante, el material de revestimiento para papel, el papel revestido, el adhesivo y la película.

PVA modificado con alquilo

El PVA modificado con alquilo contiene (a) una unidad de monómero representada por la siguiente fórmula general (I). Más específicamente, el PVA modificado con alquilo es un copolímero de la unidad de monómero (a) con una unidad de monómero de alcohol vinílico (-CH₂-CHOH-), y puede tener además otra unidad de monómero.



45 En la fórmula (I), R¹ representa un grupo alquilo lineal o ramificado que tiene de 17 a 29 átomos de carbono; y R² representa un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo que tiene de 1 a 8 átomos de carbono. Hay que indicar que R¹

y R² pueden tener un sustituyente tal como un átomo de halógeno en el grado en que no perjudique los efectos de la presente invención, pero preferiblemente R¹ y R² no tienen dicho sustituyente.

5 Aunque el número de átomos de carbono incluido en el grupo alquilo lineal o ramificado representado por R¹ es 17 o más y 29 o menos, el número preferiblemente es 17 o más y 28 o menos, más preferiblemente 17 o más y 27 o menos, todavía más preferiblemente 17 o más y 26 o menos, y en particular preferiblemente 17 o más y 24 o menos. Cuando el número de átomos de carbono es menor de 8, no se produce la interacción de los grupos alquilo entre sí en el PVA modificado con alquilo; por lo tanto, no se logran suficientemente las propiedades superiores de espesamiento, resistencia al agua, adhesividad, repelencia al agua de la superficie obtenida cuando se conforma en una película, y similares. Al contrario, cuando el número de átomos de carbono es mayor que 29, se deterioran la solubilidad en agua y similares del PVA modificado con alquilo.

Aunque el R² representa un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo que tiene de 1 a 8 átomos, se prefiere un átomo de hidrógeno o un grupo metilo en vista de la facilidad en la síntesis, y similares.

15 El contenido de la unidad de monómero (a) en el PVA modificado con alquilo no es menor que 0,1% en moles y no mayor que 5% en moles. Además, el contenido preferiblemente no es menor que 0,2% en moles. Además, el contenido preferiblemente no es mayor que 2% en moles, y preferiblemente no mayor que 1% en moles. Hay que indicar que el contenido de la unidad de monómero (a) como se menciona en la presente memoria, significa un contenido de la unidad de monómero (a) representada por la fórmula (I) anterior que ocupa las unidades estructurales totales que constituyen el PVA modificado con alquilo. También, cuando el PVA modificado con alquilo no contiene ninguna otra unidad de monómero modificado con alquilo además de la unidad de monómero (a) representada por la fórmula (I) anterior, el contenido de la unidad de monómero (a) corresponde a un porcentaje de modificación de alquilo (porcentaje de modificación con alquilo), como se menciona de forma general.

25 Cuando el contenido de la unidad de monómero (a) es mayor que 5% en moles, la proporción del grupo hidrófobo contenido por molécula de PVA modificado con alquilo aumenta, de modo que disminuye la solubilidad en agua del PVA modificado con alquilo. Por otra parte, cuando el contenido de la unidad de monómero (a) es menor que 0,05% en moles, se consigue solubilidad en agua superior del PVA modificado con alquilo; sin embargo, debido a que el número de unidades de alquilo incluidas en el PVA modificado con alquilo es tan pequeño, no se consiguen suficientemente las propiedades físicas derivadas de la modificación con alquilo, tales como propiedades de espesamiento, resistencia al agua, adhesividad, estabilidad en el almacenamiento, resistencia cuando se conforma en una película de revestimiento y repelencia al agua de la superficie obtenida cuando se conforma en una película.

30 El contenido de la unidad de monómero (a) se puede determinar por RMN de protón del polímero de éster vinílico modificado con alquilo que es un precursor del PVA modificado con alquilo. Específicamente, a la purificación por reprecipitación del polímero de éster vinílico modificado con alquilo con n-hexano/acetona llevado a cabo suficientemente al menos tres veces, le sigue el secado a presión reducida a 50°C durante 2 días para producir una muestra para el análisis. Esta muestra se disuelve en CDCl₃, y la medición se lleva a cabo por RMN de protón (JEOL GX-500) a 500 MHz a temperatura ambiente.

35 En este procedimiento, por ejemplo, el contenido se puede calcular según el siguiente método en el caso en que: no está incluida una unidad de monómero modificada con alquilo distinta de la unidad de monómero (a); R¹ es lineal; y R² representa un átomo de hidrógeno. Más específicamente, el contenido de la unidad de monómero (a): S se calcula a partir de un pico α (4,7 a 5,2 ppm) asignado al metino de la cadena principal del polímero de éster vinílico modificado con alquilo, y un pico β (0,8 a 1,0 ppm) derivado del grupo metilo terminal del grupo alquilo R¹, según la siguiente fórmula:

$$S (\% \text{ en moles}) = \{(\text{número de protones del pico } \beta/3) / (\text{número de protones del pico } \alpha + (\text{número de protones del pico } \beta/3))\} \times 100$$

45 El contenido de la unidad de monómero (b) que tiene un grupo carboxilo en el PVA modificado con alquilo preferiblemente es menor que 0,1% en moles, y más preferiblemente no mayor que 0,01% en moles. Cuando el contenido de la unidad de monómero (b) no es menor que 0,1% en moles, la adhesividad, la resistencia al agua, la estabilidad en el almacenamiento, la resistencia cuando se conforma en una película y similares se pueden deteriorar, y la hidrofiliidad puede aumentar cuando se conforma en una película, de modo que puede disminuir el ángulo de contacto. Hay que indicar que el contenido de la unidad de monómero (b) como se menciona en la presente memoria, significa un contenido de la unidad de monómero (b) que ocupa las unidades estructurales totales que constituyen el PVA modificado con alquilo, y se puede determinar por RMN de protón de forma similar al contenido de la unidad de monómero (a) descrito antes.

55 El grado medio de viscosidad de la polimerización del PVA modificado con alquilo no es menor que 1.000 y no mayor que 5.000. Hay que indicar que el grado medio de viscosidad de la polimerización se puede denominar simplemente como "grado de polimerización". El grado de polimerización mayor que 5.000 no es práctico puesto que se deteriora la productividad del PVA modificado con alquilo. Por el contrario, cuando el grado de polimerización es menor que 200, pueden no lograrse suficientemente todas las características del PVA modificado con alquilo tales como las propiedades de espesamiento, la resistencia al agua, la adhesividad inicial y la resistencia cuando se

conforma en una película de revestimiento o una película. El límite inferior del grado de polimerización es 1.000, en vista de la mejora de la resistencia de la película de revestimiento y/o la película que contiene el PVA modificado con alquilo.

- 5 El grado medio de viscosidad de la polimerización (P) se mide según la norma JIS-K6726. Más específicamente, el grado medio de viscosidad de la polimerización (P) se determina según la siguiente fórmula a partir de una viscosidad limitante $[\eta]$ (unidad: dl/g) medida en agua a 30°C después de resaponificar y purificar el PVA modificado con alquilo.

$$P = ([\eta] \times 10^3 / 8,29)^{(1/0,62)}$$

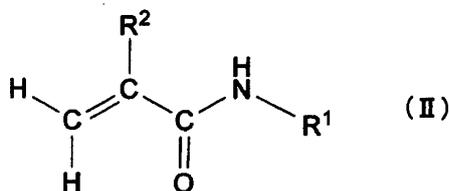
- 10 El grado de saponificación del PVA modificado con alquilo es necesariamente no menor de 70% en moles y no mayor de 99,9% en moles, y preferiblemente no menor de 70% en moles y no mayor de 99,9% en moles. En particular, cuando se requiere en particular resistencia al agua, el grado de saponificación del PVA modificado con alquilo es preferiblemente no menor de 70% en moles y no mayor de 99,9% en moles, más preferiblemente no menor de 80% en moles y no mayor de 99,9% en moles, y lo más preferiblemente no menor de 96% en moles y no mayor de 99,9% en moles.

- 15 Cuando el grado de saponificación es menor de 20% en moles, se deterioran la solubilidad en agua y similares del PVA modificado con alquilo y se deterioran las características de asociación (es decir, características de reticulación) producidas por una interacción de grupos hidrófobos, de modo que también se deterioran las propiedades de espesamiento, la resistencia al agua, la adhesividad, la resistencia cuando se conforma en una película de revestimiento y la repelencia al agua de la superficie obtenida cuando se conforma en una película. Al contrario, el grado de saponificación que supera 99,99% en moles no es práctico puesto que la producción del PVA modificado con alquilo puede ser difícil. Hay que indicar que el grado de saponificación del PVA modificado con alquilo es un valor obtenido por medición según la norma JIS-K6726.

- 25 El PVA modificado con alquilo permite ejercer propiedades de espesamiento y similares superiores a la vez que se mantiene la solubilidad en agua como se ha descrito antes, debido a la presencia del R¹ hidrófobo y un enlace amida hidrófilo incluido en la unidad de monómero (a). Además, debido a que tiene la unidad de monómero (a), el PVA modificado con alquilo puede tener alta resistencia al agua en un estado endurecido. Además, cuando el grado medio de viscosidad de la polimerización, el grado de saponificación y el contenido de la unidad de monómero (a) están dentro del intervalo anterior en el PVA modificado con alquilo, se pueden mejorar las características descritas antes. Por lo tanto, el PVA modificado con alquilo se puede usar de forma adecuada, por ejemplo, en espesantes, materiales de revestimiento para papel, adhesivos, películas, y similares.

30 Método de producción de PVA modificado con alquilo

- Según la presente invención, el PVA modificado con alquilo se obtiene por saponificación de un copolímero de un monómero insaturado representado por la siguiente fórmula general (II) con un monómero de éster vinílico. Se prefiere un método en el que un monómero insaturado representado por la siguiente fórmula general (II) se copolimeriza con un monómero de éster vinílico, y se saponifica el polímero de éster vinílico modificado con alquilo obtenido. En este método, la copolimerización se lleva a cabo de forma adecuada en un disolvente alcohol o en ausencia de un disolvente.



En la fórmula (II), R¹ y R² se definen de forma similar a los de la fórmula (I) anterior.

- 40 Los ejemplos específicos del monómero insaturado representado por la fórmula (II) anterior incluyen N-octilacrilamida, N-decilacrilamida, N-dodecilacrilamida, N-octadecilacrilamida, N-hexacocilacrilamida, N-octilmetacrilamida, N-decilmetacrilamida, N-dodecilmetacrilamida, N-octadecilmetacrilamida, N-hexacocilmetacrilamida, y similares. Entre ellos, el monómero insaturado representado por la fórmula (II) anterior preferiblemente es N-octadecilacrilamida, N-octilmetacrilamida, N-decilmetacrilamida, N-dodecilmetacrilamida, N-octadecilmetacrilamida y N-hexacocilmetacrilamida, más preferiblemente N-octadecilacrilamida, N-dodecilmetacrilamida y N-octadecilmetacrilamida, y todavía más preferiblemente N-octadecilacrilamida y N-octadecilmetacrilamida.

- Los ejemplos del monómero de éster vinílico 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, benzoato de vinilo, y similares. De estos, se prefiere el acetato de vinilo.

En la copolimerización del monómero insaturado representado por la fórmula general (II) con el monómero de éster vinílico, se puede copolimerizar otro monómero dentro del intervalo para no salirse de los principios de la presente invención. Los ejemplos del monómero que se puede usar incluyen:

α -olefinas tales como etileno, propileno, n-buteno e isobutileno;

- 5 éteres de vinilo tales como éter de metilo y vinilo, éter de etilo y vinilo, éter de n-propilo y vinilo, éter de i-propilo y vinilo, éter de n-butilo y vinilo, éter de i-butilo y vinilo, éter de t-butilo y vinilo y 2,3-diacetoxi-1-viniloxipropano;

nitrilos tales como acrilonitrilo y metacrilonitrilo;

vinilos halogenados tales como cloruro de vinilo y fluoruro de vinilo;

vinilidenos halogenados tales como cloruro de vinilideno y fluoruro de vinilideno;

- 10 compuestos de alilo tales como acetato de alilo, 2,3-diacetoxi-1-viniloxipropano y cloruro de alilo;

compuestos de vinilsililo tales como viniltrimetoxisilano;

acetato de isoprenilo; y similares.

- 15 Además, en la copolimerización del monómero insaturado representado por la fórmula general (II) con el monómero de éster vinílico, la copolimerización se puede llevar a cabo en presencia de un agente de transferencia de cadena con el fin de ajustar el grado de polimerización del copolímero obtenido, y similares, dentro del intervalo para no salirse de los principios de la presente invención. Los ejemplos de agente de transferencia de cadena incluyen:

aldehídos tales como acetaldehído y propionaldehído;

cetonas tales como acetona y etilmetilcetona;

mercaptanos tales como 2-hidroxietanotiol;

- 20 hidrocarburos halogenados tales como tricloroetileno y percloroetileno;

sales de ácido fosfínico tales como fosfinato sódico monohidrato;

y similares. Entre estos, se usan de forma adecuada aldehídos y cetonas.

- 25 La cantidad de agente de transferencia de cadena añadido se puede determinar de acuerdo con la constante de transferencia de cadena del agente de transferencia de cadena añadido, y el grado de polimerización del polímero de éster vinílico modificado con alquilo previsto, y es preferiblemente de 0,1 a 10% en masa con respecto al monómero de éster vinílico, en general.

- 30 La temperatura usada cuando se lleva a cabo la copolimerización del monómero insaturado representado por la fórmula general (II) con el monómero de éster vinílico es preferiblemente de 0 a 200°C, y más preferiblemente de 30 a 140°C. Cuando la temperatura mientras se lleva a cabo la copolimerización es menor de 0°C, no es probable que se logre una tasa de polimerización suficiente. Además, cuando la temperatura al llevar a cabo la polimerización es mayor de 200°C, no es probable que se obtenga un PVA modificado con alquilo que tenga un contenido de la unidad de monómero (a) especificado según la presente invención. Como método para ajustar la temperatura usada para llevar a cabo la copolimerización, ajustada de 0 a 200°C, por ejemplo, se puede ilustrar un método en el que se regula la tasa de polimerización para hacer un equilibrio entre la generación de calor que resulta de la polimerización y la radiación de calor de la superficie del recipiente de reacción, un método de ajuste de la temperatura mediante una camisa externa que usa un medio de calentamiento adecuado, y similares, y debido a la seguridad se prefiere el último método.

- 40 El sistema de polimerización usado en la copolimerización del monómero insaturado representado por la fórmula general (II) con el monómero de éster vinílico, puede implicar cualquier polimerización discontinua, polimerización semidiscontinua, polimerización continua y polimerización semicontinua. Como método de polimerización, se puede usar un procedimiento arbitrario conocido tal como un procedimiento de polimerización en masa, un procedimiento de polimerización en solución, un procedimiento de polimerización en suspensión o un procedimiento de polimerización en emulsión. Entre estos, se usa adecuadamente un procedimiento de polimerización en masa en el que la polimerización se lleva a cabo en ausencia de un disolvente o en un disolvente alcohol, o un procedimiento de polimerización en solución. En el caso en el que esté prevista la producción de un copolímero con un grado alto de polimerización, se usa un procedimiento de polimerización en emulsión.

- 45 Los ejemplos del disolvente alcohol que se pueden usar incluyen metanol, etanol, n-propanol y similares, pero no se limitan a los mismos. Estos disolventes también se pueden usar como una mezcla de dos o más tipos de los mismos.

- 50 Como un iniciador para usar en la copolimerización, se puede seleccionar adecuadamente un iniciador de tipo azo,

iniciador de tipo peróxido, iniciador de tipo rédox o similares, convencionales conocidos de acuerdo con el método de polimerización. Los ejemplos del iniciador de tipo azo incluyen 2,2'-azobisisobutyronitrilo, 2,2'-azobis(2,4-dimetilvaleronitrilo), 2,2'-azobis(4-metoxi-2,4-dimetilvaleronitrilo) y similares. Los ejemplos del iniciador de tipo peróxido incluyen compuestos de percarbonato tales como peroxidicarbonato de diisopropilo, peroxidicarbonato de di-(2-etilhexilo) y peroxidicarbonato de dietoxietilo; compuestos peréster tales como peroxineodecanato de t-butilo, peroxineodecanato de α -cumilo y peroxineodecanato de t-butilo; peróxido de acetilo y ciclohexilsulfonilo; 2,4,4-trimetilpentil-2-peroxifenoxiacetato, y similares. Además, el iniciador anterior se puede combinar con persulfato potásico, persulfato amónico, peróxido de hidrógeno o similares, para proporcionar un iniciador. Además, como iniciador de tipo rédox, se puede usar una combinación del peróxido mencionado con un agente de reducción tal como bisulfito sódico, bicarbonato sódico, ácido tartárico, ácido L-ascórbico o Rongalite®.

Hay que indicar que cuando la copolimerización del monómero insaturado representado por la fórmula general (II) con el monómero de éster vinílico se lleva a cabo a una temperatura alta, se puede encontrar coloración etc., del PVA modificado con alquilo que resulta de la degradación del monómero de éster vinílico. En este caso, la adición de un antioxidante tal como ácido tartárico al sistema de polimerización con el fin de prevenir la coloración, en una cantidad de aproximadamente 1 a 100 ppm con respecto al monómero de éster vinílico, es aceptable.

Como reacción de saponificación del polímero de éster vinílico modificado con alquilo obtenido por la copolimerización, se puede usar una reacción de alcoholólisis o reacción de hidrólisis conocida en la que se usa un catalizador básico tal como hidróxido sódico, hidróxido potásico o metóxido sódico, o un catalizador ácido tal como ácido p-toluenosulfónico. El disolvente que se puede usar en esta reacción se ilustra por: alcoholes tales como metanol y etanol; ésteres tales como acetato de metilo y acetato de etilo; cetonas tales como acetona y etilmetilcetona; hidrocarburos aromáticos tales como benceno y tolueno, y similares. Estos se pueden usar bien solos, o en combinación de dos o más de los mismos. Entre estos, se prefiere llevar a cabo una reacción de saponificación usando metanol o una solución mezcla de metanol y acetato de etilo como disolvente, e hidróxido sódico como catalizador, por conveniencia.

25 Composición

La composición según un aspecto de la presente invención contiene el PVA modificado con alquilo. La composición puede estar en forma de un líquido que contiene el PVA modificado con alquilo, un disolvente y similares, o en forma de un sólido obtenido por endurecimiento de la composición en forma líquida por secado o similar. Hay que indicar que también están incluidos en la composición un espesante, un material de revestimiento para papel, así como una película de revestimiento, un adhesivo y una película obtenidos a partir de la misma que se describirán más adelante. El caso en el que la composición está en forma de un líquido se explica a continuación.

Aunque el disolvente no está particularmente limitado, típicamente es agua, o puede ser otro disolvente orgánico tal como un alcohol descrito más adelante. El disolvente también puede ser un disolvente mezcla de agua con un disolvente orgánico.

Aunque la concentración del PVA modificado con alquilo en la composición en forma líquida no está particularmente limitada, por ejemplo, cuando el disolvente es el agua, la concentración no puede ser menor de 1% en masa y no mayor de 10% en masa. La composición puede tener una concentración comparativamente alta debido a la alta solubilidad en agua del PVA modificado con alquilo.

Puesto que la composición en forma líquida contiene el PVA modificado con alquilo, cuando se conforma, por ejemplo, en forma de una película, la película de revestimiento obtenida por secado tiene alta resistencia al agua. La resistencia al agua de la película de revestimiento se puede evaluar por inmersión de la película de revestimiento en agua destilada a 20°C durante 24 horas, y medición a continuación del porcentaje de elución de la película de revestimiento. El porcentaje de elución es preferiblemente menor de 20% en masa, más preferiblemente menor de 10% en masa, y todavía más preferiblemente menor de 5% en masa.

La composición en forma líquida puede contener un agente de reticulación, un plastificante, un tensioactivo, un agente desespumante, un agente de absorción de rayos ultravioleta y similares de diferentes tipos conocidos dentro del campo que no deteriora los efectos de la presente invención.

La composición en forma líquida se puede usar adecuadamente para todos los usos previstos en los que se desee resistencia al agua, por ejemplo, como un material de revestimiento para papel (agente de revestimiento transparente, agente de revestimiento pigmentado, agente de ensimaje interno, aglutinante para el revestimiento superior de papel térmico, etc.), un aglutinante, un adhesivo, un agente de ensimaje de fibra, y similares.

La composición en forma líquida puede contener agua y un componente de aceite además del PVA modificado con alquilo. La composición tiene pegajosidad superior y también tiene excelente estabilidad en el almacenamiento.

El componente de aceite típicamente está presente en estado de una emulsión que está dispersa en agua. Dicho líquido de dispersión se ilustra por líquidos de dispersión de emulsiones acuosas preexistentes tales como un líquido de dispersión acuosa de poli(acrilato), un líquido de dispersión acuosa de un homopolímero o copolímero de un monómero insaturado olefínico, un líquido de dispersión acuosa de poli(acetato de vinilo), un líquido de dispersión

acuosa de poliuretano, y un líquido de dispersión acuosa de poliéster.

5 El contenido del PVA modificado con alquilo en la composición con respecto a 100 partes en masa del componente de aceite preferiblemente no es menor de 0,1 partes en masa y no mayor de 50 partes en masa, y más preferiblemente no es menor de 0,3 partes en masa y no mayor de 5 partes en masa. Cuando el contenido del PVA modificado con alquilo está dentro del intervalo anterior, la pegajosidad y la estabilidad en el almacenamiento de la composición se pueden lograr con un buen equilibrio.

Hay que indicar que con el fin de mejorar la estabilidad en el almacenamiento de la composición, se prefiere aumentar comparativamente el grado de polimerización y el contenido de la unidad de monómero (a) del PVA.

Espesante

10 Puesto que el espesante según un aspecto de la presente invención contiene el PVA modificado con alquilo, se pueden producir propiedades espesantes superiores.

15 El espesante puede ser bien un espesante en forma de polvo que incluye el PVA modificado con alquilo, o un espesante en forma líquida que contiene agua o un disolvente que contiene agua. El espesante en forma líquida es adecuado cuando se usa en relación con emulsiones dispersables en agua tales como pinturas, adhesivo, y similares.

20 El disolvente incluido en el disolvente que contiene agua no está particularmente limitado, pero ejemplos del disolvente incluyen: disolventes alcohol tales como metanol y etanol; disolventes éster tales como acetato de metilo y acetato de etilo; disolventes éter tales como éter dietílico, 1,4-dioxano, metilcelosolve, celosolve, butilcelosolve, MTBE (éter de metilo y t-butilo) y butilcarbitol; disolventes cetona tales como acetona y dietilcetona; disolventes glicol tales como etilenglicol, propilenglicol, dietilenglicol y trietilenglicol; disolventes éter glicólicos tales como éter monometílico del dietilenglicol, éter monometílico del trietilenglicol, éter monometílico del propilenglicol y 3-metoxi-3-metil-1-butanol; disolventes éster glicólicos tales como acetato del éter monometílico del etilenglicol, PMA (acetato del éter monometílico del propilenglicol), acetato del éter monobutílico del dietilenglicol y acetato del éter monoetilico del dietilenglicol, y similares.

25 Cuando el espesante está en forma de un líquido, la cantidad del PVA modificado con alquilo mezclada con respecto a 100 partes en masa del disolvente preferiblemente es de 1 a 50 partes en masa, y más preferiblemente de 3 a 30 partes en masa. Dicho espesante en forma líquida se produce por adición del PVA modificado con alquilo a agua o un disolvente que contiene agua, seguido de mezclamiento con calor.

30 Con el espesante en forma líquida se pueden mezclar diferentes tipos de plastificantes, tensioactivos, agentes desespumantes, agentes de absorción de rayos ultravioleta y similares dentro del campo para no deteriorar los efectos de la presente invención.

35 Además, el espesante se puede mezclar con diferentes tipos de PVA conocidos, otras macromoléculas solubles en agua tales como un almidón, carboximetilcelulosa, metilcelulosa, hidroximetilcelulosa, hidroxietilcelulosa o hidroxipropilmetilcelulosa, igualmente dentro del intervalo para no deteriorar los efectos de la presente invención. La cantidad de estas otras macromoléculas solubles en agua mezcladas preferiblemente no es mayor de 50 partes en masa con respecto a 100 partes en masa del PVA modificado con alquilo.

40 El espesante presenta propiedades espesantes superiores en pequeñas cantidades, y también presenta propiedades espesantes estables. Por lo tanto, el espesante se puede usar adecuadamente como un espesante para usar en soluciones basadas en agua y soluciones en emulsión basadas en agua tales como pinturas, cementos, hormigones, aglutinantes, adhesivos y cosméticos.

Material de revestimiento para papel

El material de revestimiento para papel según un aspecto de la presente invención contiene el PVA modificado con alquilo. El material de revestimiento para papel típicamente es una solución acuosa del PVA modificado con alquilo, y puede contener otro disolvente y aditivos.

45 Aunque la concentración del PVA modificado con alquilo en el material de revestimiento para papel no está particularmente limitado, y a la luz de las propiedades de revestimiento, y la resistencia, la resistencia al agua y similares de la película de revestimiento resultante, la concentración del PVA modificado con alquilo preferiblemente no es menor de 0,5% en masa y no mayor de 20% en masa, y más preferiblemente no menor de 1% en masa y no mayor de 10% en masa en una solución acuosa de PVA modificado con alquilo.

50 El aditivo contenido en el material de revestimiento para papel se ilustra mediante una carga, diferentes tipos de macromoléculas, un agente de impermeabilización, un agente de regulación de pH, un agente desespumante, un tensioactivo, y similares.

Los ejemplos de la carga incluyen caolines, arcillas, arcillas cocidas, carbonato de calcio, óxido de titanio, tierra de diatomeas, 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, sílice precipitada, sílice gelatinosa, sílice sintetizada por un procedimiento en fase gaseosa (en lo sucesivo, se puede denominar sílice de procedimiento en fase gaseosa), sílice coloidal, alúmina coloidal, pseudoboehmita, talco, zeolita, alúmina, óxido de cinc, blanco satén, pigmento orgánico, y similares.

5 Los ejemplos de las macromoléculas incluyen PVA no modificados, diferentes tipos de PVA modificados tales como PVA modificados con grupo ácido sulfónico, PVA modificados con acrilamida, PVA modificados con grupo catiónico y PVA modificados con grupo alquilo de cadena larga, macromoléculas solubles en agua tales como almidones, almidones modificados, caseína y carboximetilcelulosa, látex de estireno-butadieno, emulsiones de una resina sintética tales como emulsión de poliéster-acrilato, emulsión de copolímero de acetato de vinilo-etileno, emulsiones
10 de copolímero de acetato de vinilo-éster de acrilato, y similares.

La concentración de contenido de sólidos en el material de revestimiento para papel no está particularmente limitada, y se puede ajustar de forma adecuada para satisfacer el uso previsto y similares, pero teniendo en cuenta las propiedades de revestimiento y similares, la concentración del contenido de sólidos preferiblemente no es menor de 1% en masa y no mayor de 65% en masa, más preferiblemente no menor de 1% en masa y no mayor de 40% en masa, todavía más preferiblemente no menor de 1% en masa y no mayor de 20% en masa, y en particular
15 preferiblemente no menor de 2% en masa y no mayor de 15% en masa.

El material de revestimiento para papel se puede usar de forma adecuada para un uso previsto en el que se desea resistencia al agua tal como, por ejemplo, capas de revestimiento superior de papel térmico. En este caso, el contenido del aditivo ilustrado por cargas es preferiblemente no menor de 50 partes en masa y no mayor de 150
20 partes en masa, y más preferiblemente no menor de 80 partes en masa y no mayor de 120 partes en masa con respecto a 100 partes en masa del PVA modificado con alquilo. También, la concentración de contenido de sólidos del material de revestimiento para papel (pintura para capas de revestimiento superior) se puede ajustar de forma adecuada para que esté en el intervalo de, por ejemplo, no menos de 10% en masa y no más de 65% en masa.

Además, el material de revestimiento para papel también se usa adecuadamente como un aglutinante de carga tal como un aglutinante de la capa receptora de tinta o papel para registro por chorro de tinta. En este caso, el material de revestimiento para papel preferiblemente contiene la carga como un aditivo. En dicho caso, la relación de la carga tal como sílice y el PVA modificado con alquilo que va a contener no está particularmente limitada, con respecto a
25 100 partes en masa de la carga, el PVA modificado con alquilo está contenido en una cantidad preferiblemente no menor de 3 partes en masa y no mayor de 100 partes en masa, más preferiblemente no menor de 5 partes en masa y no mayor de 40 partes en masa, y todavía más preferiblemente no menor de 10 partes en masa y no mayor de 30 partes en masa.

El material de revestimiento para papel también se puede usar además, por ejemplo, como un agente barrera y similar. También en este caso, puede contener de forma adecuada todos los aditivos mencionados. El contenido de aditivo ilustrado por una carga, un agente desespumante y similares, no está particularmente limitado, y el contenido
35 preferiblemente no es menor de 1 parte en masa y no mayor de 20 partes en masa, y más preferiblemente no menor de 1 parte en masa y no mayor de 5 partes en masa con respecto a 100 partes en masa del PVA modificado con alquilo. Además, la concentración del contenido de sólidos del material de revestimiento para papel se puede ajustar de forma adecuada para que esté en el intervalo de, por ejemplo, no menos de 1% en masa y no más de 20% en masa.

El método de aplicación del material de revestimiento para papel sobre la superficie de un papel no está particularmente limitado, y se puede usar una revestidora conocida (es decir, revestidora por prensa de encolado, revestidora por cuchilla de aire, revestidora con cuchilla, revestidora por rodillos, etc.). Después de la aplicación del revestimiento sobre la superficie de un papel, se puede usar según sea necesario una etapa arbitraria tal como una
40 etapa de secado y/o una etapa de calandrado.

45 **Papel revestido**

El papel revestido según un aspecto de la presente invención se obtiene aplicando el material de revestimiento para papel sobre la superficie de un papel. Puesto que el papel revestido incluye el material de revestimiento para papel aplicado sobre la superficie, es superior en la resistencia y la resistencia al agua en la superficie. El papel revestido se puede producir por un método conocido. El papel revestido se puede usar adecuadamente, por ejemplo, como un
50 papel térmico, papel para registro por chorro de tinta, un papel base de un papel antiadherente, y similares.

Adhesivo

El adhesivo según un aspecto de la presente invención contiene el PVA modificado con alquilo. El adhesivo típicamente es una solución acuosa del PVA modificado con alquilo, y puede incluir otro aditivo, etc.

La concentración del PVA modificado con alquilo en el adhesivo no está particularmente limitada, y a la luz de las propiedades de revestimiento, adhesividad, la resistencia, resistencia al agua etc. de la parte de adherencia, la concentración de una solución acuosa de PVA modificado con alquilo preferiblemente no es menor de 0,5% en masa y no mayor de 20% en masa, y más preferiblemente no menor de 1% en masa y no mayor de 10% en masa.
55

- Se cree que el PVA modificado con alquilo contenido en el adhesivo forma pseudoagregados en agua mediante las interacciones entre grupos hidrófobos de grupos alquilo especificados (R¹). Se cree que la formación da como resultado lograr una alta viscosidad y un comportamiento de espesamiento al aumentar la concentración, que son características importantes para alcanzar la resistencia adhesiva inicial, y la formación también permite mejorar la estabilidad en el almacenamiento tal como la estabilidad de la dispersión y una estabilidad de sedimentación de la carga. Además, se cree que la formación de pseudoagregados a partir de los grupos alquilo (R¹) especificados, seguido de secado da como resultado mejor adhesividad resistente al agua.
- Obsérvese que para aumentar la adhesividad resistente al agua en el adhesivo, se prefiere aumentar el grado de saponificación del PVA modificado con alquilo, para disminuir el contenido de la unidad de monómero (b), y similares.
- El adhesivo puede contener además del PVA modificado con alquilo, un polímero en estado de una emulsión y/o una carga. Además, el adhesivo puede contener otro aditivo. Los ejemplos del otro aditivo incluyen: dispersantes de una sal de metal de un compuesto fosforilado tal como polifosfato sódico o hexametáfosfato sódico, y dispersantes de una sustancia inorgánica tal como un cristal líquido; compuestos poliméricos aniónicos y sus sales de metales tales como poli(ácido acrílico) y una de sus sales, alginato sódico, y copolímeros de α -olefina-anhídrido maleico; tensioactivos no iónicos tales como poli(óxido de etileno), aductos de óxido de etileno de alcoholes superiores, copolímeros de óxido de etileno con óxido de propileno; derivados de celulosa tales como carboximetilcelulosa y metilcelulosa; y agentes desespumante, agentes antisépticos, agentes a prueba de mildiú, pigmentos colorantes, desodorantes, saborizantes, y similares.
- Como resultado de contener el polímero en estado de emulsión, el adhesivo puede mejorar la adhesividad, y disminuir la carga durante el secado debido a un aumento del contenido de sólidos. El polímero contenido en estado de una emulsión (en lo sucesivo, se puede denominar también "emulsión de polímero") no está particularmente limitado, y preferiblemente es un polímero (incluyendo un copolímero) obtenido de al menos un monómero seleccionado del grupo que consiste en un monómero etilénicamente insaturado y un monómero dieno.
- Los ejemplos de monómero insaturado etilénico incluyen olefinas tales como etileno, propileno e isobutileno, ésteres de vinilo tales como acetato de vinilo, ésteres de ácido (met)acrílico tales como acrilato de metilo, acrilato de etilo y acrilato de butilo, estireno, y similares.
- Además, los ejemplos del monómero dieno incluyen butadieno, isopreno, cloropreno, y similares.
- Los ejemplos específicos de dicha emulsión de polímero incluyen:
- emulsiones de acetato de vinilo tales como las de un polímero de acetato de vinilo, un copolímero de acetato de vinilo-etileno, un copolímero de acetato de vinilo-versatato de vinilo y un copolímero de acetato de vinilo-éster de (met)acrilato;
- emulsiones de éster de (met)acrilato tales como las de un copolímero de metacrilato de metilo/acrilato de n-butilo;
- emulsiones de estireno;
- emulsiones de butadieno tales como las de un copolímero de estireno-butadieno y un copolímero de metacrilato de metilo-butadieno, y similares.
- Entre estos, se prefieren partículas de emulsión de acetato de vinilo o partículas de emulsión de éster de (met)acrilato en vista de la adhesividad inicial y la estabilidad en el almacenamiento del adhesivo.
- Cuando las partículas de emulsión del polímero están contenidas junto con un estabilizante de dispersión, se puede mejorar la estabilidad del estado de una emulsión. Como estabilizante de dispersión, se puede usar un polímero de alcohol vinílico, un derivado de celulosa soluble en agua tal como hidroxietilcelulosa, diferentes tipos de tensioactivo o similares, y de estos se prefiere un polímero de alcohol vinílico.
- El contenido de la emulsión que se puede usar (es decir, las partículas de emulsión de polímero y el estabilizante de dispersión) típicamente no es mayor de 1.000 partes en masa, preferiblemente no mayor de 700 partes en masa, más preferiblemente no mayor de 500 partes en masa y no menor de 100 partes en masa con respecto a 100 partes en masa del PVA modificado con alquilo basado en el contenido de sólidos.
- El adhesivo que además contiene una carga permite reducir la sobrecarga durante el secado debido a un aumento del contenido de sólidos, y mejorar la resistencia y dureza después de la adhesión.
- Los ejemplos de carga incluyen:
- cargas inorgánicas tales como arcillas, p. ej., caolinita, haloisita, pirofilita y sericita, carbonato de calcio pesado, ligero o tratado en la superficie, hidróxido de aluminio, óxido de aluminio, yeso, talco y óxido de titanio
- cargas orgánicas tales como almidones, almidones oxidados, harina de trigo y harinas de madera.

Entre estas, se puede usar adecuadamente cualquiera de diferentes tipos de arcillas y diferentes tipos de almidones.

El contenido de la carga preferiblemente no es mayor de 1.000 partes en masa, más preferiblemente no mayor de 500 partes en masa, y todavía más preferiblemente no mayor de 400 partes en masa y no menor de 50 partes en masa con respecto a 100 partes en masa del PVA modificado con alquilo basado en el contenido de sólidos. Cuando el contenido de la carga supera el límite superior anterior, se puede producir la precipitación de la carga durante el almacenamiento y por lo tanto se puede deteriorar la estabilidad en el almacenamiento.

El método para preparar el adhesivo no está particularmente limitado, y se puede usar un método conocido. Por ejemplo, se puede ilustrar un método en el que una mezcla del PVA modificado con alquilo y otro aditivo tal como carga que se preparó previamente, se cargan en agua mientras se agita, o un método en el que se prepara un líquido en suspensión cargando sucesivamente diferentes tipos de aditivos, una carga y el PVA modificado con alquilo en agua mientras se agita, seguido de disolución con calentamiento, y similares. Como procedimiento de calentamiento, se puede usar un sistema de calentamiento conocido tal como un sistema de calentamiento de soplado de un vapor directamente en el líquido de suspensión, un sistema de calentamiento indirecto mediante una camisa, o similares. Esta preparación se puede llevar a cabo por un sistema discontinuo o un sistema continuo.

El adhesivo es superior en solubilidad en agua y adhesividad inicial, así como en la estabilidad en el almacenamiento tal como la estabilidad de la viscosidad y una estabilidad de sedimentación. Además, la resistencia en agua después de la adhesión también se puede mejorar modificando la estructura del PVA modificado con alquilo que contiene. Por lo tanto, el adhesivo soluble en agua se usa adecuadamente como un adhesivo para papel usado en la producción o uso de cartones corrugados, bolsas de papel, cajas de papel, tubos de papel, papel pintado y similares, así como un adhesivo para carpintería usado para adherir materiales de construcción de madera entre sí, un material de construcción de madera con fibras, un material de construcción de madera con un papel y un material de construcción de madera con un plástico. El adhesivo soluble en agua también se puede usar para un uso previsto en el que un material objetivo para la adhesión son fibras tal como una tela o una tela no tejida, una materia de moldeo de cemento tal como un hormigón, cualquiera de diferentes tipos de plásticos, una hoja de aluminio o similares. Hay que indicar que el uso previsto de un adhesivo según el aspecto de la presente invención no está limitado al mismo.

La viscosidad del adhesivo se puede seleccionar de forma arbitraria de acuerdo con el uso previsto. Cuando se prevén propiedades de revestimiento de alta velocidad, la viscosidad en términos de una viscosidad de tipo B preferiblemente es de 100 a 10.000 mPa.s a una temperatura de adherencia.

Película

La película según un aspecto de la presente invención contiene el PVA modificado con alquilo. La película puede tener superior repelencia al agua de la superficie debido a la inclusión del PVA modificado con alquilo.

El contenido del PVA modificado con alquilo en la película típicamente no es menor de 50% en masa, y más preferiblemente no menor de 90% en masa. Cuando el contenido del PVA modificado con alquilo está dentro del intervalo anterior, la repelencia al agua de la película se puede lograr de forma eficaz.

La película también puede contener diferentes tipos de plastificantes, tensioactivos, agentes desespumantes, agentes de absorción de rayos ultravioleta y similares conocidos, dentro del campo para no deteriorar los efectos de la presente invención.

Además, la película puede contener diferentes tipos de PVA conocidos, otras macromoléculas solubles en agua tales como un almidón, carboximetilcelulosa, metilcelulosa, hidroximetilcelulosa, hidroxietilcelulosa o hidroxipropilmetilcelulosa, y similares, igualmente dentro del campo para no deteriorar los efectos de la presente invención. La cantidad de estas otras macromoléculas solubles en agua mezcladas en la película preferiblemente no es mayor de 50 partes en masa con respecto a 100 partes en masa del PVA modificado con alquilo.

El ángulo de contacto de la película con respecto al agua preferiblemente no es menor de 70°, más preferiblemente no menor de 80°, y todavía más preferiblemente no menor de 85°. Cuando el ángulo de contacto de la película con respecto al agua es menor de 70°, no se puede conseguir una repelencia al agua de la superficie superior.

El método para producir la película se ilustra por:

(1) un método en el que el PVA modificado con alquilo en un estado que retiene agua se somete a un procedimiento de extrusión en estado fundido para producir una película;

(2) un método en el que una solución madre para la producción de película preparada disolviendo el PVA modificado con alquilo en un disolvente, se usa para llevar a cabo un procedimiento de producción de película por colada fluida o un procedimiento de producción de película en húmedo (es decir, un procedimiento que incluye descargar la solución en un mal disolvente), un procedimiento de producción de película en gel (es decir, un procedimiento que incluye el enfriamiento de la solución una vez para permitir la gelificación, seguido de eliminación del disolvente por extracción para obtener una película), o una combinación de estos, y similares.

De estos, se prefieren el procedimiento de producción de película por colada fluida y un procedimiento de producción de película de extruido del fundido, puesto que se puede obtener una película favorable.

5 Los ejemplos del disolvente para disolver el PVA modificado con alquilo usados cuando se produce la película de la presente invención, incluyen dimetilsulfóxido, dimetilformamida, dimetilacetamida, N-metilpirrolidona, etilenglicol, propilenglicol, dietilenglicol, trietilenglicol, tetraetilenglicol, trimetilolpropano, etilendiamins, dietilentriamins, glicerina, metanol, etanol, propanol, agua, y similares. De estos se puede usar bien uno, o dos o más tipos de los mismos. Entre estos se usa adecuadamente agua o una mezcla disolvente formada por agua y glicerina.

10 La película que contiene el PVA modificado con alquilo tiene superior repelencia al agua de la superficie, y se puede usar adecuadamente, por ejemplo, como diferentes tipos de materiales de revestimiento repelentes al agua, materiales de revestimiento de superficie, y similares.

Ejemplos

En lo sucesivo, la presente invención se explicará en detalle mediante los ejemplos y ejemplos comparativos. En los siguientes ejemplos y ejemplos comparativos, las "partes" y "%" están en masa salvo que se especifique particularmente de otra forma.

15 Los ejemplos 4, 7 a 12, 20, 23 a 28, 36, 39 a 44, 52, 55 a 60, 79 y 82 a 87 representan ejemplos de referencia.

Las evaluaciones del PVA obtenido (PVA modificado con alquilo y PVA no modificado) se hicieron de acuerdo con los siguientes métodos.

Porcentaje de modificación

20 Cada porcentaje de modificación que implica el contenido de la unidad de monómero (a) representada por la fórmula (I) en un PVA (en lo sucesivo, se puede denominar también el "porcentaje de modificación de alquilo (es decir, el porcentaje de modificación con alquilo)") y el contenido de la unidad de monómero (b) que tiene un grupo carboxilo (en lo sucesivo, se puede denominar también el "porcentaje de modificación de ácido itacónico (es decir, el porcentaje de modificación con ácido itacónico)"), se determinó de acuerdo con un método en el que se usó RMN de protón como se ha descrito antes.

25 Grado de polimerización

El grado de polimerización de un PVA se determinó de acuerdo con el método descrito en la norma JIS-K6726.

Grado de saponificación

El grado de saponificación de un PVA se determinó de acuerdo con el método descrito en la norma JIS-K6726.

Solubilidad en agua

30 Se añadió un PVA en una cantidad de 4 g a 96 g de agua destilada a temperatura ambiente, y la mezcla se agitó durante 30 min. La temperatura de la solución acuosa de PVA así obtenida se elevó a 90°C y la mezcla se agitó durante 1 hora a la misma temperatura, seguido de enfriamiento a temperatura ambiente, y se filtró a través de una malla metálica de 105 mm de ϕ . Después de filtración, la malla metálica se secó a 105°C durante 3 horas, y se enfrió a temperatura ambiente en un desecador. Después se midió la masa para determinar un aumento en la masa de la malla metálica después de filtración. El aumento de la masa de la malla metálica después de la filtración se definió como (g), y el contenido de materia no disuelta (%) se calculó de acuerdo con la siguiente fórmula:

35

$$\text{Contenido de materia no disuelta (\%)} = \{a \text{ (g)} / 4 \text{ (g)}\} \times \{100 / \text{neto (\%)}\} \times 100$$

Hay que indicar que en la fórmula usada para calcular el contenido de materia no disuelta, el "neto (%)" es un valor obtenido usando la siguiente fórmula:

40
$$\text{neto (\%)} = \{\text{masa (g) de PVA secado a } 105^{\circ}\text{C durante 3 horas} / \text{masa (g) de PVA antes de secado}\} \times 100$$

El contenido de materia no disuelta (%) calculado de acuerdo con la fórmula anterior se evaluó basándose en los siguientes criterios:

A: menos de 0,01%;

B: no menos de 0,01% y menos de 0,1%;

45 C: no menos de 0,1% y menos de 0,5%;

D: no menos de 0,5% y menos de 1,0%; y

E: no menos de 1,0%.

Resistencia al agua de la película de revestimiento compuesta de PVA

Se preparó una solución acuosa de PVA que tenía una concentración de 4%, y se sometió a colada fluida sobre una película de poli(tereftalato de etileno) (PET) a 20°C para obtener una película de revestimiento que tenía un espesor de 40 µm. De la película de revestimiento así obtenida se cortó un trozo de un tamaño que tenía una longitud de 5 cm y una anchura de 5 cm para producir una probeta. Después se midió la masa (masa A) de la probeta. Después de sumergir en agua destilada a 20°C durante 24 horas, se recuperó esta probeta y se secó la humedad unida a la superficie usando una gasa, seguido de secado a 105°C durante 16 horas, y después se midió la masa (masa B). El contenido de humedad de la película de revestimiento antes de la inmersión se definió como C (% en masa), y el porcentaje de elución (%) se determinó de acuerdo con la siguiente fórmula:

$$\text{Porcentaje de elución (\%)} = [(1-B) / \{(1-C/100) \times A\}] \times 100$$

Por lo tanto la evaluación se hizo basándose en los siguientes criterios. El contenido de humedad de la película de revestimiento antes de la inmersión se determinó previamente en la película de revestimiento antes de la inmersión que por otra parte se había cortado y secado a 105°C durante 4 horas.

A: menos de 5,0%;

15 B: no menos de 5,0% y menos de 10,0%;

C: no menos de 10,0% y menos de 20,0%; y

D: no menos de 20,0%, o fallo de la recuperación debido a la disolución de la probeta.

Ejemplo 1 (Producción de PVA 1)

En un recipiente de reacción de 3 litros equipado con un agitador, un refrigerante de reflujo, un tubo de entrada de nitrógeno, un puerto de goteo de comonomero y un puerto de adición del iniciador, se cargaron 750 g de acetato de vinilo, 250 g de metanol y 1,1 g de N-octadecilmetacrilamida. Se llevó a cabo la sustitución con nitrógeno gaseoso en el sistema durante 30 min mediante burbujeo de nitrógeno. Además, se preparó una solución de comonomero como una solución de retardo disolviendo N-octadecilmetacrilamida en metanol para dar una concentración de 5%, y la solución de comonomero se sometió a sustitución con nitrógeno gaseoso por burbujeo de nitrógeno gaseoso. Se inició la elevación de la temperatura del recipiente de reacción, y se añadieron 0,25 g de 2,2'-azobisisobutironitrilo (AIBN) para iniciar la polimerización cuando se alcanzó una temperatura interior de 60°C. Se permitió la polimerización a 60°C durante 3 horas mientras se añadía gota a gota la solución de retardo al recipiente de reacción, de modo que la composición de monómeros se mantenía constante en la solución de polimerización, seguido de enfriamiento para detener la polimerización. La cantidad total del comonomero añadida hasta que se detuvo la polimerización era 4,8 g. Además, la concentración de contenido de sólidos era 29,9% cuando se detuvo la polimerización. Posteriormente, se eliminó el monómero de acetato de vinilo sin reaccionar mientras se añadía metanol a 30°C a presión reducida a intervalos para obtener una solución en metanol de un copolímero de acetato de vinilo modificado con alquilo (PVAc modificado con alquilo) (concentración: 35%). Además, se añadieron 27,9 g de una solución alcalina (solución de hidróxido sódico al 10% en metanol) a 771,4 g de una solución en metanol del PVAc modificado con alquilo (que contenía 200,0 g del PVAc modificado con alquilo en la solución) preparada añadiendo metanol para permitir la saponificación. En este procedimiento, la concentración del PVAc modificado con alquilo en la solución de saponificación era 25%, y la relación molar de hidróxido sódico a unidad de acetato de vinilo en el PVAc modificado con alquilo era 0,03. Se produjo una materia gelatinosa aproximadamente 1 min después de añadir la solución alcalina. La materia gelatinosa se trituró con una trituradora y se dejó reposar a 40°C durante 1 hora para permitir que procediera la saponificación. Después, se añadieron 500 g de acetato de metilo para neutralizar el álcali que quedaba. Después de confirmar que se había completado la neutralización usando un indicador de fenolftaleína, la mezcla se filtró para obtener un sólido blanco. Se añadieron al sólido blanco 2.000 g de metanol y se dejó reposar a temperatura ambiente durante 3 horas para permitir el lavado. Después de repetir esta operación de lavado tres veces, el sólido blanco obtenido por eliminación del líquido de tratamiento por centrifugación se dejó reposar en una secadora a 65°C durante 2 días, de modo que se obtuvo un PVA modificado con alquilo (PVA 1).

Ejemplos 2 a 15 y ejemplos comparativos 1 a 5 (Producción de PVA 2 a 15 y PVA i a v)

Se produjeron diferentes tipos de PVA modificado con alquilo (PVA 2 a 15 y PVA i a v) de acuerdo con un método similar al del ejemplo 1, excepto que las condiciones de polimerización tales como la cantidad de acetato de vinilo y metanol cargados, y el tipo y la cantidad de adición del monómero insaturado que tiene un grupo alquilo usado en la polimerización, así como las condiciones de saponificación tales como la concentración del PVAc modificado con alquilo y la relación molar de hidróxido sódico a la unidad de acetato de vinilo en la saponificación, y similares, se cambiaron como se muestra en la tabla 1.

Ejemplo 16 (Producción de PVA 16)

55 En un recipiente de reacción de 3 litros equipado con un agitador, un refrigerante de reflujo, un tubo de entrada de

5 nitrógeno, un puerto de goteo de comonomero y un puerto de adición del iniciador, se cargaron 750 g de acetato de vinilo, 250 g de metanol y 1,1 g de N-octadecilmecrilamida y 0,7 g de ácido itacónico. Se llevó a cabo la sustitución con nitrógeno gaseoso en el sistema durante 30 min mediante burbujeo de nitrógeno. También como soluciones de retardo se preparó una solución de comonomero disolviendo N-octadecilmecrilamida en metanol para dar una
 10 concentración de 5%, y se preparó una solución de comonomero disolviendo ácido itacónico en una solución en metanol para dar una concentración de 25%. Después, estas soluciones de comonomero se sometieron a sustitución con nitrógeno gaseoso burbujeando nitrógeno gaseoso. Se inició la elevación de la temperatura del recipiente de reacción, y se añadieron 0,3 g de 2,2'-azobisisobutironitrilo (AIBN) para iniciar la polimerización cuando se alcanzó una temperatura interna de 60°C. Se permitió la polimerización a 60°C durante 3 horas mientras se
 15 añadía gota a gota la solución de retardo de modo que la composición de monómeros (es decir, proporciones de acetato de vinilo, N-octadecilmecrilamida y ácido itacónico) se mantenía constante en la solución de polimerización, seguido de enfriamiento para detener la polimerización. La cantidad total de la N-octadecilmecrilamida añadida hasta que se detuvo la polimerización fue 4,8 g, y la cantidad total de ácido itacónico añadido hasta la polimerización era 9,6 g. Además, la concentración de contenido de sólidos era 29,9% cuando se
 20 detuvo la polimerización. Posteriormente, se eliminó el monómero de acetato de vinilo sin reaccionar mientras se añadía metanol a 30°C a presión reducida a intervalos para obtener una solución en metanol de un polímero de acetato de vinilo modificado con alquilo-ácido itacónico (PVAc modificado con alquilo-ácido itacónico) (concentración: 35%). Además, se añadieron 93,2 g de una solución alcalina (solución de hidróxido sódico al 10% en metanol) a 706,9 g de una solución en metanol del PVAc modificado con alquilo-ácido itacónico (que contenía 200,0 g del PVAc modificado con alquilo-ácido itacónico en la solución) preparada añadiendo metanol para permitir la saponificación. En este procedimiento, la concentración del PVAc modificado con alquilo-ácido itacónico en la
 25 solución de saponificación era 25%, y la relación molar de hidróxido sódico a unidad de acetato de vinilo en el PVAc modificado con alquilo-ácido itacónico era 0,1. Se produjo una materia gelatinosa aproximadamente 1 min después de añadir la solución alcalina. La materia gelatinosa se trituró con una trituradora y se dejó reposar a 40°C durante 1 hora para permitir que procediera la saponificación. Después, se añadieron 500 g de acetato de metilo para neutralizar el álcali que quedaba. Después de confirmar que se había completado la neutralización usando un indicador de fenolftaleína, la mezcla se filtró para obtener un sólido blanco. Se añadieron al sólido blanco 2.000 g de metanol y se dejó reposar a temperatura ambiente durante 3 horas para permitir el lavado. Después de repetir esta
 30 operación de lavado tres veces, el sólido blanco obtenido por eliminación del líquido de tratamiento por centrifugación se dejó reposar en una secadora a 65°C durante 2 días, de modo que se obtuvo un PVA modificado con alquilo-ácido itacónico (PVA 16).

Ejemplo comparativo 6 (Producción de PVA vi)

35 En un recipiente de reacción de 3 litros equipado con un agitador, un refrigerante de reflujo, un tubo de entrada de nitrógeno y un puerto de adición del iniciador, se cargaron 750 g de acetato de vinilo, 250 g de metanol y 57,3 g de éter de octadecilo y vinilo. Se llevó a cabo la sustitución con nitrógeno gaseoso en el sistema durante 30 min mediante burbujeo de nitrógeno. Se inició la elevación de la temperatura del recipiente de reacción, y se añadió 1,0 g de 2,2'-azobisisobutironitrilo (AIBN) para iniciar la polimerización cuando se alcanzó una temperatura interna de 60°C. Después de dejar la polimerización a 60°C durante 2 horas, la mezcla se enfrió para detener la polimerización. La concentración de contenido de sólidos era 30,4% cuando se detuvo la polimerización. Posteriormente, se eliminó
 40 el monómero de acetato de vinilo sin reaccionar mientras se añadía metanol a 30°C a presión reducida a intervalos para obtener una solución en metanol de un copolímero de acetato de vinilo modificado con alquilo (PVAc modificado con alquilo) (concentración: 35%). Además, se añadieron 7,0 g de una solución alcalina (solución de hidróxido sódico al 10% en metanol) a 792,9 g de una solución en metanol de un PVAc modificado con alquilo (que contenía 200,0 g de un PVAc modificado con alquilo en la solución) preparada añadiendo metanol para permitir la saponificación. En este procedimiento, la concentración del PVAc modificado con alquilo en la solución de saponificación era 25%, y la relación molar de hidróxido sódico a unidad de acetato de vinilo en el PVAc modificado con alquilo era 0,0075. Se produjo una materia gelatinosa aproximadamente 12 min después de añadir la solución
 45 alcalina. La materia gelatinosa se trituró con una trituradora y se dejó reposar a 40°C durante 1 hora para permitir que procediera la saponificación. Después, se añadieron 500 g de acetato de metilo para neutralizar el álcali que quedaba. Después de confirmar que se había completado la neutralización usando un indicador de fenolftaleína, la mezcla se filtró para obtener un sólido blanco. Se añadieron al sólido blanco 2.000 g de metanol y se dejó reposar a temperatura ambiente durante 3 horas para permitir el lavado. Después de repetir esta operación de lavado tres veces, el sólido blanco obtenido por eliminación del líquido de tratamiento por centrifugación se dejó reposar en una
 50 secadora a 65°C durante 2 días, de modo que se obtuvo un PVA modificado con alquilo (PVA vi).

55 Ejemplo comparativo 7 (Producción de PVA vii)

Se produjo un PVA modificado con alquilo (PVA vii) de acuerdo con un método similar al del ejemplo comparativo 6, excepto que se usó éter de laurilo y vinilo como el monómero insaturado que tiene un grupo alquilo.

Ejemplo comparativo 8 (Producción de PVA viii)

60 En un recipiente de reacción de 3 litros equipado con un agitador, un refrigerante de reflujo, un tubo de entrada de nitrógeno y un puerto de adición del iniciador, se cargaron 900 g de acetato de vinilo y 100 g de metanol. Se llevó a cabo la sustitución con nitrógeno gaseoso en el sistema durante 30 min mediante burbujeo de nitrógeno. Se inició la

5 elevación de la temperatura del recipiente de reacción, y se añadieron 0,25 g de 2,2'-azobisisobutironitrilo (AIBN) para iniciar la polimerización cuando se alcanzó una temperatura interna de 60°C. Después de dejar la polimerización a 60°C durante 3 horas, la mezcla se enfrió para detener la polimerización. La concentración de contenido de sólidos era 31,0% cuando se detuvo la polimerización. Posteriormente, se eliminó el monómero de acetato de vinilo sin reaccionar mientras se añadía metanol a 30°C a presión reducida a intervalos para obtener una solución en metanol de poli(acetato de vinilo) (PVAc) (concentración: 30%). Además, se añadieron 27,9 g de una solución alcalina (solución de hidróxido sódico al 10% en metanol) a 971,1 g de una solución en metanol de un PVAc (que contenía 200,0 g de PVAc en la solución) preparada añadiendo metanol para permitir la saponificación. En este procedimiento, la concentración del PVAc en la solución de saponificación era 20%, y la relación molar de hidróxido sódico a unidad de acetato de vinilo en el PVAc era 0,03. Se produjo una materia gelatinosa aproximadamente 1 min después de añadir la solución alcalina. La materia gelatinosa se trituró con una trituradora y se dejó reposar a 40°C durante 1 hora para permitir que procediera la saponificación. Después, se añadieron 500 g de acetato de metilo para neutralizar el álcali que quedaba. Después de confirmar que se había completado la neutralización usando un indicador de fenolftaleína, la mezcla se filtró para obtener un sólido blanco. Se añadieron al sólido blanco 2.000 g de metanol y se dejó reposar a temperatura ambiente durante 3 horas para permitir el lavado. Después de repetir esta operación de lavado tres veces, el sólido blanco obtenido por eliminación del líquido de tratamiento por centrifugación se dejó reposar en una secadora a 65°C durante 2 días, de modo que se obtuvo un PVA no modificado (PVA viii).

20 El grado de polimerización, el porcentaje de modificación, el grado de saponificación y la solubilidad en agua de cada PVA obtenido, y la resistencia al agua de la película de revestimiento, se evaluaron de acuerdo con los métodos descritos antes. Los resultados de la evaluación se muestran en la tabla 1.

Tabla 1

	PVA	Carga ¹⁾				Porcentaje de polimerización	Condiciones de saponificación		Resultados de la polimerización				Solubilidad en agua	Resistencia al agua
		acetato de vinilo	meta-nol	monómero insaturado			Concentración de PVAc	NaOH	grado de polimerización	porcentaje de modificación	grado de saponificación			
				R ¹	R ²							relación molar ²⁾		
				(g)	(g)							(%)		
Ejemplo 1	PVA 1	750	250	C ₁₈ H ₃₇	CH ₃	4,8	40	25	0,0300	1.700	0,4	98,5	A	A
Ejemplo 2	PVA 2	850	150	C ₁₈ H ₃₇	CH ₃	4,9	30	25	0,0300	2.400	0,4	98,5	A	A
Ejemplo 3	PVA 3	900	100	C ₁₈ H ₃₇	CH ₃	4,9	30	20	0,0300	3.000	0,4	98,5	A	A
Ejemplo 4	PVA 4	400	600	C ₁₈ H ₃₇	CH ₃	3,4	50	30	0,0300	500	0,4	98,5	A	A
Ejemplo 5	PVA 5	750	250	C ₁₈ H ₃₇	CH ₃	4,8	40	25	0,0075	1.700	0,4	88	A	B
Ejemplo 6	PVA 6	750	250	C ₁₈ H ₃₇	CH ₃	4,8	40	25	0,0070	1.700	0,4	80	A	C
Ejemplo 7	PVA 7	550	450	C ₁₈ H ₃₇	CH ₃	3,6	40	25	0,0050	1.000	0,4	60	C	D
Ejemplo 8	PVA 8	750	250	C ₁₈ H ₃₇	CH ₃	1,2	40	25	0,0078	1.700	0,08	88	A	C
Ejemplo 9	PVA 9	750	250	C ₁₂ H ₂₅	CH ₃	12,0	40	25	0,0070	1.700	1,2	88	B	B
Ejemplo 10	PVA 10	750	250	C ₁₂ H ₂₅	CH ₃	3,8	40	25	0,0300	1.700	0,4	98,5	A	B
Ejemplo 11	PVA 11	750	250	C ₈ H ₁₇	CH ₃	19,3	40	25	0,0068	1.700	2,5	88	C	B
Ejemplo 12	PVA 12	750	250	C ₁₀ H ₂₁	CH ₃	3,6	40	25	0,0300	1.700	0,4	98,5	A	B
Ejemplo 13	PVA 13	750	250	C ₂₆ H ₅₃	CH ₃	7,1	40	25	0,0300	1.700	0,4	98,5	C	A
Ejemplo 14	PVA 14	750	250	C ₁₈ H ₃₇	H	4,8	40	25	0,0075	1.700	0,4	88	A	B
Ejemplo 15	PVA 15	750	250	C ₁₈ H ₃₇	CH ₃	3,6	40	25	0,0075	1.700	0,25	88	A	C
Ejemplo 16 ³⁾	PVA 16	750	250	C ₁₈ H ₃₇	CH ₃	4,8	40	25	0,1000	1.700	0,4(2,0 ⁴⁾	98,5	A	D
Ejemplo comparativo 1	PVA i	100	900	C ₁₈ H ₃₇	CH ₃	1,1	50	40	0,0300	100	0,4	98,5	A	D

Ejemplo comparativo 2	PVA ii	400	600	C ₁₈ H ₃₇	CH ₃	3,4	50	30	0,0020	500	0,4	10	E	-
Ejemplo comparativo 3	PVA iii	750	250	C ₈ H ₁₇	CH ₃	42,1	40	25	0,0060	1.700	5,5	88	E	-
Ejemplo comparativo 4	PVA iv	750	250	C ₅ H ₁₁	CH ₃	2,4	40	25	0,0300	1.700	0,4	98,5	A	D
Ejemplo comparativo 5	PVA v	750	250	C ₃₀ H ₆₁	CH ₃	8,2	40	25	0,0300	1.700	0,4	98,5	E	-
Ejemplo comparativo 6	PVA vi	750	250	éter de octadecilo y vinilo		57,3	40	25	0,0075	1.700	0,8	88	E	-
Ejemplo comparativo 7	PVA vii	750	250	éter de laurilo y vinilo		53,8	40	25	0,0075	1.700	1	88	E	-
Ejemplo 8	PVA viii	900	100	-	-		35	20	0,0300	3.000	-	98,5	A	D

1) En los ejemplos comparativos 6 y 7, se usó 1,0 g de 2,2'-azobisisobutironitrilo (AIBN) como un iniciador de la polimerización. En el ejemplo 16, se usaron 0,3 g de AIBN. En otros ejemplos y ejemplos comparativos, se usaron 0,25 g de AIBN.

2) Relación molar del hidróxido sódico (NaOH) a la unidad de acetato de vinilo en el PVAc modificado con alquilo.

5 3) Polimerización llevada a cabo usando acetato de vinilo, N-octadecilmecrilamida y ácido itacónico

4) Porcentaje de modificación con alquilo/porcentaje de modificación con ácido itacónico

10 Como se muestra en la tabla 1, el PVA modificado con alquilo de la presente invención era superior en solubilidad en agua y tenía mayor resistencia al agua comparado con los PVA no modificados que tenían un grado de polimerización comparable (ejemplo 3 y ejemplo comparativo 8). Además, el PVA modificado con alquilo de la presente invención también tenía mayor solubilidad en agua comparado con el PVA modificado con alquilo que tenía una longitud similar de la cadena de alquilo, y proporcionó una excelente manejabilidad (ejemplo 5 y ejemplo comparativo 6). Sin embargo, en los casos en los que: el grado de saponificación era bajo (ejemplo comparativo 2); el porcentaje de modificación era alto (ejemplo comparativo 3); y el número de átomos de carbono de la cadena de alquilo era mayor que 29 (ejemplo comparativo 5), se encontró una gran cantidad de materia sin disolver en la solución acuosa. Además, el PVA modificado con alquilo en el que se introdujo la unidad de monómero (b) que tiene un grupo carboxilo, era superior en solubilidad en agua pero tenía baja resistencia al agua (ejemplo 16).

Ejemplos 17 a 32 y ejemplos comparativos 9 a 16 (espesante y composición)

20 Usando cada PVA obtenido como un espesante de los ejemplos 17 a 32 y ejemplos comparativos 9 a 16, se hicieron las siguientes evaluaciones. Además, la composición que contiene el espesante (PVA) se evaluó de acuerdo con los siguientes métodos. Los resultados de la evaluación se muestran en la tabla 2.

Propiedades espesantes (Viscosidad de la solución acuosa de PVA)

De acuerdo con un método similar al descrito antes, se preparó una solución acuosa de PVA que tenía una concentración de 4%, y se midió una viscosidad a una temperatura de 20°C usando un viscosímetro de tipo B a un número de revoluciones del rotor de 6 rpm.

25 Propiedades espesantes (Ensayo de espesamiento de la emulsión de copolímero de etileno-acetato de vinilo)

30 A 100 partes de una emulsión de copolímero de etileno-acetato de vinilo (fabricada por Kuraray Co., Ltd., OM-4200NT; concentración: 55%) se añadieron 20,6 partes de una solución acuosa de PVA que tenía una concentración de 4% (siendo el contenido de sólidos del PVA 1,5 partes con respecto a 100 partes del contenido de sólidos de la emulsión) y 2,4 partes de agua para producir una solución mezclada de PVA y la emulsión que tenía una concentración de 45%, y se midió la viscosidad a una temperatura de 20°C usando un viscosímetro de tipo B a un número de revoluciones del rotor de 6 rpm. La evaluación se hizo basándose en los siguientes criterios:

A: no menos de 10.000 mPa·s;

B: no menos de 5.000 mPa·s y menos de 10.000 mPa·s;

C: no menos de 1.000 mPa·s y menos de 5.000 mPa·s;

35 D: no menos de 500 mPa·s y menos de 1.000 mPa·s; y

E: menos de 500 mPa·s.

Estabilidad en el almacenamiento de la emulsión de copolímero de etileno-acetato de vinilo

40 La solución usada para el ensayo de espesamiento se almacenó en una secadora a 50°C, y se determinó el número de días necesario hasta la separación de la capa de emulsión y la capa de agua, y la evaluación se hizo basándose en los siguientes criterios:

A: no menos de 30 días;

B: no menos de 15 días y menos de 30 días;

C: no menos de 7 días y menos de 15 días;

D: no menos de 3 días y menos de 7 días; y

45 E: menos de 3 días.

Tabla 2

	PVA	Monómero insaturado		Resultados de la polimerización				Propiedad espesante	Resultados de la prueba en la adición de emulsión ¹⁾	
		R ¹	R ²	grado de polimerización	porcentaje de modificación (% en moles)	grado de saponificación (% en moles)	viscosidad ²⁾ (mPa·s)		propiedad espesante	estabilidad en el almacenamiento
Ejemplo 17	PVA 1	C ₁₈ H ₃₇	CH ₃	1.700	0,4	98,5	>100.000	A	A	
Ejemplo 18	PVA 2	C ₁₈ H ₃₇	CH ₃	2.400	0,4	98,5	>100.000	A	A	
Ejemplo 19	PVA 3	C ₁₈ H ₃₇	CH ₃	3.000	0,4	98,5	>100.000	A	A	
Ejemplo 20	PVA 4	C ₁₈ H ₃₇	CH ₃	500	0,4	98,5	320	D	D	
Ejemplo 21	PVA 5	C ₁₈ H ₃₇	CH ₃	1.700	0,4	88	>100.000	A	A	
Ejemplo 22	PVA 6	C ₁₈ H ₃₇	CH ₃	1.700	0,4	80	>100.000	A	A	
Ejemplo 23	PVA 7	C ₁₈ H ₃₇	CH ₃	1.000	0,4	60	4.000	C	C	
Ejemplo 24	PVA 8	C ₁₈ H ₃₇	CH ₃	1.700	0,08	88	700	D	D	
Ejemplo 25	PVA 9	C ₁₂ H ₂₅	CH ₃	1.700	1,2	88	85.000	B	A	
Ejemplo 26	PVA 10	C ₁₂ H ₂₅	CH ₃	1.700	0,4	98,5	10.000	B	B	
Ejemplo 27	PVA 11	C ₈ H ₁₇	CH ₃	1.700	2,5	88	60.000	B	B	
Ejemplo 28	PVA 12	C ₁₀ H ₂₁	CH ₃	1.700	0,4	98,5	1.000	C	C	
Ejemplo 29	PVA 13	C ₂₆ H ₅₃	CH ₃	1.700	0,4	98,5	>100.000	A	A	
Ejemplo 30	PVA 14	C ₁₈ H ₃₇	H	1.700	0,4	88	>100.000	A	A	
Ejemplo 31	PVA 15	C ₁₈ H ₃₇	CH ₃	1.700	0,25	88	>100.000	A	A	
Ejemplo 32 ³⁾	PVA 16	C ₁₈ H ₃₇	CH ₃	1.700	0,4/2,0 ⁴⁾	98,5	>100.000	A	A	
Ejemplo comparativo 9	PVA i	C ₁₈ H ₃₇	CH ₃	100	0,4	98,5	30	E	E	
Ejemplo comparativo 10	PVA ii	C ₁₈ H ₃₇	CH ₃	500	0,4	10	-	-	-	

Ejemplo comparativo 11	PVA iii	C ₈ H ₁₇	CH ₃	1.700	5,5	88	-	-	-
Ejemplo comparativo 12	PVA iv	C ₅ H ₁₁	CH ₃	1.700	0,4	98,5	60	E	E
Ejemplo comparativo 13	PVA v	C ₃₀ H ₆₁	CH ₃	1.700	0,4	98,5	-	-	-
Ejemplo comparativo 14	PVA vi	éter de octadecilo y vinilo		1.700	0,8	88	-	-	-
Ejemplo comparativo 15	PVA vii	éter de laurilo y vinilo		1.700	1	88	-	-	-
Ejemplo comparativo 16	PVA viii	--		3.000	-	98,5	90	E	E

- 1) Prueba de espesamiento de la emulsión de copolímero de etileno-acetato de vinilo
- 2) Siendo el límite de medición de la viscosidad 100.000 mPa·s
- 3) Polimerización llevada a cabo usando acetato de vinilo, N-octadecilmacetamida y ácido itacónico
- 4) Porcentaje de modificación con alquilo/porcentaje de modificación con ácido itacónico

5 Hay que indicar que "-" en la tabla 2 indica que el PVA no se disolvía completamente, indicando que no es favorable como un espesante.

Como se muestra en la tabla 2, el PVA modificado con alquilo contenido en el espesante de la presente invención tiene propiedad espesante superior comparado con el PVA no modificado que tiene un grado de polimerización comparable. Por lo tanto, se puede lograr características muy superiores en términos de estabilidad en el almacenamiento y efectos espesantes de la emulsión (es decir, composición). Además, también cuando se compara con el PVA modificado con alquilo que tiene una longitud similar de la cadena de alquilo (ejemplo comparativo 14), el PVA modificado con alquilo contenido en el espesante de la presente invención tiene mayor solubilidad en agua, y proporcionó una excelente manejabilidad como espesante. Sin embargo, en el caso en el que la cadena de alquilo tiene más de 19 átomos de carbono (es decir, ejemplo comparativo 13) y similares, queda una cantidad grande de materia sin disolver en la disolución acuosa, por lo que se determinó la inconveniencia como espesante.

Ensayo de adherencia de material de construcción de madera

A una emulsión de PVAc estabilizada con PVA-217 "POVAL" fabricado por Kuraray Co., Ltd. (que incluye 7,5 partes de PVA-217 añadido a 100 partes de PVAc) se añadió el PVA 14 para producir un adhesivo en emulsión acuosa que tenía un contenido de sólidos total de 35%, una viscosidad a 20°C y a 6 rpm de 10.000 mPa·s, y que contenía 4 partes de fenoxietanol con respecto a 100 partes de PVAc.

El adhesivo en emulsión acuosa en una cantidad de 200 g/m² se aplicó como revestimiento sobre una madera de abeto, e inmediatamente se pegó sobre la misma un trozo de madera de abeto del mismo tipo, seguido de sujeción con una presión de 7 kg/cm² durante 24 horas. Después, se liberó la presión, y se llevó a cabo el envejecimiento a 20°C y 65% de HR durante 7 días para producir diez probetas. De estas, cinco probetas se usaron para determinar la resistencia a la cizalladura por compresión de acuerdo con la norma JIS K-6852, poniendo de manifiesto la resistencia a la adherencia de 118,3 kg/cm², acompañada por fractura del material de todas las probetas usadas. Además, las cinco probetas restantes se sumergieron en agua a 30°C, y después se determinó de forma similar la resistencia a la cizalladura por compresión, poniendo de manifiesto la resistencia a la adherencia de 21,4 kg/cm².

Además, cuando la prueba de adherencia del material de construcción de madera se llevó a cabo según una forma similar al método descrito antes, excepto que no se añadió PVA 15, y que solo se usó una emulsión de PVAc que contenía 4 partes de fenoxietanol, la resistencia a la adherencia era 113,0 kg/cm² (todos acompañados de fractura del material), y 22,8 kg/cm², respectivamente.

En general, cuando se añade un compuesto de uretano o celulósico a la emulsión, disminuye la resistencia a la adherencia resistente al agua. Sin embargo, aunque se añadió el PVA modificado con alquilo de la presente invención a la invención a la emulsión, apenas se encontró la disminución de la resistencia a la adherencia resistente al agua.

Ejemplos 33 a 48 y ejemplos comparativos 17 a 24 (Material de revestimiento para papel)

Usando cada PVA obtenido, se obtuvieron materiales de revestimiento para papel de los ejemplos 33 a 48 y ejemplos comparativos 17 a 24 de acuerdo con el siguiente método. Se evaluó cada material de revestimiento para papel obtenido de acuerdo con el siguiente método. Los resultados de la evaluación se muestran en la tabla 3.

Producción de capa de revestimiento superior de papel térmico

Se cargó hidróxido de aluminio en polvo (fabricado por Showa Denko K.K., HIGILITE™ H42) en una cantidad de 90 g en 210 g de agua destilada, y la mezcla se agitó manualmente. Después, la mezcla se agitó usando una homomezcladora (fabricada por IKA-Labortechnik, tipo T-25-SI) a una velocidad de rotación de 13.500 rpm durante 5 min para preparar un líquido de dispersión de hidróxido de aluminio (concentración de hidróxido de aluminio: 30%). Por separado de esto, cada PVA obtenido se disolvió en agua caliente a 95°C, de modo que se preparó una solución acuosa de PVA que tenía una concentración de 4%. A continuación, se añadieron 150 g de la solución acuosa de PVA a 20 g del líquido de dispersión del hidróxido de aluminio, y ambas soluciones se mezclaron homogéneamente, seguido de la adición de agua destilada para dar una concentración de contenido de sólidos de 4%, de modo que se obtuvo un material de revestimiento. Posteriormente, el material de revestimiento se aplicó manualmente sobre la superficie de un papel térmico disponible en el comercio (fabricado por KOKUYO Co., Ltd) usando una barra de alambre nº 60 (fabricado por ETO), y después la superficie revestida se secó usando una secadora de aire caliente a 50°C durante 1 hora. Después, el papel térmico secado se dejó reposar en una sala en la que la temperatura se había ajustado a 20°C y la humedad relativa se había ajustado a 65% durante 3 horas, para dar una muestra para

evaluar las características (resistencia al agua, resistencia al bloqueo), de la capa de revestimiento superior del papel térmico formada a partir del material de revestimiento.

Resistencia al agua

- 5 Después de sumergir la muestra en agua a 20°C durante 10 min, la superficie revestida se frotó con un dedo diez veces, y se observó el estado de abrasión causado en la superficie. Se evaluó la resistencia al agua de la capa formada a partir del material de revestimiento con respecto al estado observado, basándose en los siguientes criterios en una escala de cinco:

Criterios de evaluación de la resistencia al agua

- 5: no se observa ninguna abrasión en la superficie;
- 10 4: se observa ligeramente abrasión en la superficie;
- 3: se observa algo de abrasión en la superficie;
- 2: se observa significativamente abrasión en la superficie; y
- 1: se observa abrasión en casi toda la superficie.

Resistencia al bloqueo (resistencia al agua de la superficie)

- 15 Después de dejar reposar la muestra en una atmósfera de 40°C durante 72 horas, la muestra se cortó en un cuadrado de 5 x 5 cm. A continuación, después de poner una gota (aproximadamente 30 µl) de agua sobre la superficie revestida, se superpuso otra muestra sobre la que no se había puesto gota de agua, de modo que las dos superficies revestidas se pusieran en contacto, y se dejó secar al aire. Después de secado, las muestras se despegaron, y se observó el estado de abrasión. Se evaluó la resistencia al bloqueo de la capa formada a partir del material de revestimiento con respecto al estado observado, basándose en los siguientes criterios en una escala de tres:
- 20

Criterios de evaluación de la resistencia al bloqueo

- 3: se despegan espontáneamente sin necesidad de fuerza particularmente dirigida;
- 2: superficies parcialmente adheridas, sin que se produzca rotura, etc., de la muestra; y
- 25 1: superficies adheridas, sin que se produzca rotura de la muestra tras el despegado.

Producción de papel para registro por chorro de tinta

- Usando cada PVE obtenido, se prepararon 1.000 g de una solución acuosa que tenía una concentración de contenido de sólidos de 4%, y la solución acuosa de PVA se añadió a 1.000 g de un líquido de dispersión de sílice preparado por un procedimiento en fase gaseosa (Aerosil A300: fabricado por NIPPON AEROSIL CO., LTD.) que tenía una concentración de contenido de sólidos de 20%. Se obtuvo un líquido de dispersión mediante la agitación íntima de la mezcla. Después, se añadió agua destilada para preparar un líquido de revestimiento (material de revestimiento para papel) que tenía una concentración de contenido de sólidos de 12% en masa. Una viscosidad de la solución del líquido de revestimiento medida usando un viscosímetro de tipo B a un número de revoluciones del rotor de 6 rpm, en unas condiciones que implicaban una temperatura de 20°C, era 100 mPa.s. Sobre la superficie de una película de PET que se había sometido a un tratamiento corona, el líquido de revestimiento se aplicó usando una barra Meyer de modo que la cantidad de material aplicado en el revestimiento después de secado era 15 g/m² a 30°C, y se secó con una secadora de aire caliente a 150°C durante 3 min, de modo que se produjo un papel para registro por chorro de tinta.
- 30
- 35

Evaluación del papel para registro por chorro de tinta

- 40 Se produjo un papel para registro por chorro de tinta de acuerdo con el método descrito antes, y se evaluó la generación de grieta(s) de una capa receptora de tinta del mismo, basándose en los siguientes criterios.

Grieta

La superficie de la capa receptora de tinta se observó con un microscopio óptico con 100x aumentos, y se evaluó basándose en los siguientes criterios en una escala de cinco:

- 45 5: no se observa ninguna grieta en la superficie;
- 4: apenas se observan grietas en la superficie;
- 3: grietas parcialmente generadas en la superficie;

2: un gran número de grietas generadas en la superficie; y

1: grietas generadas en toda la superficie.

Producción de papel base de papel antiadherente

5 La solución acuosa de PVA que tenía una concentración de 4% (material de revestimiento para papel) se aplicó como revestimiento manualmente sobre papel semitransparente que tenía un gramaje de 80 g/m² y una permeabilidad al aire de 140 s, usando una barra Meyer de modo que la cantidad de material aplicado era 0,1 g/m², y se secó usando una secadora de aire caliente a 110°C durante 1 min. Después, las condiciones de humedad se pusieron a 20°C y 65% de HR durante 72 horas, y se llevó a cabo un tratamiento de supercalandrado una vez en condiciones que implicaban 150°C, 250 kg/cm y 10 m/min. El papel base de un papel antiadherente así obtenido se sometió a un ensayo de permeabilidad al aire de acuerdo con el método descrito a continuación.

Ensayo de permeabilidad al aire del papel base de papel antiadherente

De acuerdo con la norma JIS-P8117, la permeabilidad al aire del papel base de un papel antiadherente se determinó usando el dispositivo de prueba Oken Smoothness-Air permeability Tester, y se evaluó basándose en los siguientes criterios en una escala de cinco.

15 5: no menos de 50.000 s;

4: no menos de 30.000 s y menos de 50.000 s;

3: no menos de 10.000 s y menos de 30.000 s;

2: no menos de 1.000 s y menos de 10.000 s; y

1: menos de 1.000 s.

20 Evaluación completa del material de revestimiento para papel

25 Evaluación completa: Se llevó a cabo una evaluación completa basada en la puntuación total de los cuatro ítems de evaluación mencionados, y los resultados de la evaluación se definieron como evaluación de las características de los PVA. El ejemplo 33 en el que se usó el PVA 1 presentó la puntuación de 15. Hay que indicar que los PVA se evaluaron como: aceptable cuando la puntuación no era menor de 10; e inaceptable cuando la puntuación era menor de 10.

Tabla 3

	PVA	Monómero insaturado		Resultados de la polimerización			Evaluación del papel térmico		papel para chorro de tinta	Papel autoadhesivo		Puntuación total
		R ¹	R ²	grado de polimerización	porcentaje de modificación (mol %)	grado de saponificación (mol %)	resistencia al agua	resistencia al bloqueo		grieta	permeabilidad al aire	
Ejemplo 33	PVA 1	C ₁₈ H ₃₇	CH ₃	1.700	0,4	98,5	5	3	3	4	15	
Ejemplo 34	PVA 2	C ₁₈ H ₃₇	CH ₃	2.400	0,4	98,5	5	3	4	5	17	
Ejemplo 35	PVA 3	C ₁₆ H ₃₇	CH ₃	3.000	0,4	98,5	5	3	5	5	18	
Ejemplo 36	PVA 4	C ₁₈ H ₃₇	CH ₃	500	0,4	98,5	4	3	2	3	12	
Ejemplo 37	PVA 5	C ₁₈ H ₃₇	CH ₃	1.700	0,4	88	4	2	4	4	14	
Ejemplo 38	PVA 6	C ₁₈ H ₃₇	CH ₃	1.700	0,4	80	3	2	4	4	13	
Ejemplo 39	PVA 7	C ₁₈ H ₃₇	CH ₃	1.000	0,4	60	2	2	3	3	10	
Ejemplo 40	PVA 8	C ₁₈ H ₃₇	CH ₃	1.700	0,08	88	3	2	2	3	10	
Ejemplo 41	PVA 9	C ₁₂ H ₂₅	CH ₃	1.700	1,2	88	4	2	4	5	15	
Ejemplo 42	PVA 10	C ₁₂ H ₂₅	CH ₃	1.700	0,4	98,5	4	3	3	4	14	
Ejemplo 43	PVA 11	C ₈ H ₁₇	CH ₃	1.700	2,5	88	4	3	5	5	17	
Ejemplo 44	PVA 12	C ₁₀ H ₂₁	CH ₃	1.700	0,4	98,5	5	3	3	4	15	
Ejemplo 45	PVA 13	C ₂₆ H ₅₃	CH ₃	1.700	0,4	98,5	5	3	3	5	16	
Ejemplo 46	PVA 14	C ₁₈ H ₃₇	H	1.700	0,4	88	4	2	4	5	15	
Ejemplo 47	PVA 15	C ₁₈ H ₃₇	CH ₃	1.700	0,25	88	3	2	3	3	11	
Ejemplo 48 ¹⁾	PVA 16	C ₁₈ H ₃₇	CH ₃	1.700	0,4/2,0 ²⁾	98,5	2	2	3	3	10	
Ejemplo comparativo 17	PVA i	C ₁₈ H ₃₇	CH ₃	100	0,4	98,5	1	1	1	1	4	
Ejemplo comparativo 18	PVA ii	C ₁₈ H ₃₇	CH ₃	500	0,4	10	-	-	-	-	0	

Ejemplo comparativo 19	PVA iii	C ₁₈ H ₃₇	CH ₃	1.700	5,5	88	-	-	-	-	0
Ejemplo comparativo 20	PVA iv	C ₅ H ₁₁	CH ₃	1.700	0,4	98,5	2	1	2	3	8
Ejemplo comparativo 21	PVA v	C ₃₀ H ₆₁	CH ₃	1.700	0,4	98,5	-	-	-	-	0
Ejemplo comparativo 22	PVA vi	éter de octadecilo y vinilo		1.700	0,8	88	-	-	-	-	0
Ejemplo comparativo 23	PVA vii	éter de laurilo y vinilo		1.700	1	88	-	-	-	-	0
Ejemplo comparativo 24	PVA viii	-		3.000	-	98,5	2	1	4	2	9

- 1) Polimerización llevada a cabo usando acetato de vinilo, N-octadecilmetacrilamida y ácido itacónico
- 2) Porcentaje de modificación con alquilo/porcentaje de modificación con ácido itacónico

Hay que indicar que "-" en la tabla 3 indica que el PVA no se disolvió completamente, indicando que no es favorable como un material de revestimiento para papel.

- 5 El PVA modificado con alquilo contenido en el material de revestimiento para papel de la presente invención era superior en solubilidad en agua y tenía mayor resistencia al agua comparado con los PVA no modificados que tenían un grado de polimerización comparable (ejemplo 35 y ejemplo comparativo 24). Además, el PVA modificado con alquilo de la presente invención también tenía mayor solubilidad en agua comparado con el PVA modificado con alquilo que tenía una longitud similar de la cadena de alquilo, y proporcionó una excelente manejabilidad como un material de revestimiento para papel (ejemplo comparativo 22). Además, en los casos en los que: el grado de saponificación era bajo (ejemplo comparativo 18); el porcentaje de modificación con alquilo era alto (ejemplo comparativo 19); y el número de átomos de carbono de la cadena de alquilo era mayor que 29 (ejemplo comparativo 21), quedaba una gran cantidad de materia sin disolver en la solución acuosa, por lo que se determinó que no era adecuado como un material de revestimiento para papel.

- 15 Ejemplos 49 a 64 y ejemplos comparativos 25 a 32

Adhesivo

- 20 Se añadió cada uno de los PVA mostrado en la tabla 4 en una cantidad de 40 partes a 960 partes de agua tratada por intercambio iónico a una temperatura normal, y la temperatura de la mezcla se elevó a 95°C mientras se agitaba durante 1 hora. Después de mantener la temperatura a 95°C durante 2 horas, la mezcla se enfrió mientras se agitaba a la temperatura normal, de modo que se obtuvieron soluciones acuosas de PVA al 4%, respectivamente.

Estas soluciones acuosas de PVA se designaron como adhesivos de los ejemplos 49 a 64 y ejemplos comparativos 25 a 32, y se hicieron las evaluaciones de la adhesividad inicial, estabilidad en el almacenamiento y adhesividad resistente al agua de acuerdo con los siguientes métodos. Los resultados se muestran en la tabla 4.

Adhesividad Inicial

- 25 Usando un dispositivo de prueba de la adherencia inicial fabricado por Japan Tobacco Inc., se midió la resistencia de la adherencia inicial en las siguientes condiciones.

Condiciones: adherencia papel kraft/papel kraft;

velocidad de revestimiento: 0,5 m/s;

velocidad de cizalladura: 300 mm/s;

- 30 tiempo de apertura: 1 s;

tiempo de unión con presión: 2 s;

tiempo de envejecimiento: 1 s, 3 s, 5 s, 10 s;

superficie de adherencia: 1 mm x 25 mm, 8 puntos (2 cm² en total); y

temperatura y humedad: 20°C y 65% de HR.

- 35 Estabilidad en el almacenamiento

Se observó el estado después de dejar reposar el adhesivo a 40°C durante 7 días, y se hizo la evaluación del cambio de estado después del almacenamiento comparado con el estado antes del almacenamiento basándose en los siguientes criterios:

A: no se encuentra separación y/o precipitación, sin cambio en la viscosidad;

- 40 B: se encuentra ligera separación y/o precipitación, pero hay fluidez; y

C: se encuentra separación y/o precipitación, o no hay fluidez.

Adhesividad resistente al agua

- 45 El adhesivo se aplicó como revestimiento sobre un papel kraft usando una barra metálica para proporcionar así un contenido de sólidos de 10 g/m², y se pegó encima del mismo un papel kraft. Los papeles kraft se envejecieron a 20°C y 65% de HR durante 24 horas, y después se sumergieron en agua a 30°C durante 30 s. Después de secar brevemente con un papel de filtro el papel kraft que contenía agua para eliminar la humedad, se midió la resistencia

ES 2 687 704 T3

al despegado a 180°C de la capa de adherencia usando un autorregistrador, y se evaluó basándose en los siguientes criterios:

A: el papel kraft se rasgaba;

B: no menos de 1 kg/cm²; y

5 C: menos de 1 kg/cm².

Tabla 4

	PVA	Monómero insaturado		Resultados de la polimerización				Resistencia a la adherencia inicial (g/cm)				Estabilidad en el almacenamiento	Adhesividad resistente al agua
		R ¹	R ²	grado de polimerización	porcentaje de modificación (% en moles)	grado de saponificación (% en moles)	1 s	3 s	5 s	10 s			
Ejemplo 49	PVA 1	C ₁₈ H ₃₇	CH ₃	1.700	0,4	98,5	15	70	280	500	A	A	
Ejemplo 50	PVA 2	C ₁₈ H ₃₇	CH ₃	2.400	0,4	98,5	12	70	250	450	A	A	
Ejemplo 51	PVA 3	C ₁₈ H ₃₇	CH ₃	3.000	0,4	98,5	5	30	150	300	A	A	
Ejemplo 52	PVA 4	C ₁₈ H ₃₇	CH ₃	500	0,4	98,5	10	60	250	450	A	A	
Ejemplo 53	PVA 5	C ₁₈ H ₃₇	CH ₃	1.700	0,4	88	10	60	230	430	A	B	
Ejemplo 54	PVA 6	C ₁₈ H ₃₇	CH ₃	1.700	0,4	80	5	20	150	320	A	B	
Ejemplo 55	PVA 7	C ₁₈ H ₃₇	CH ₃	1.000	0,4	60	0	20	80	180	A	C	
Ejemplo 56	PVA 8	C ₁₈ H ₃₇	CH ₃	1.700	0,08	88	5	20	100	200	A	B	
Ejemplo 57	PVA 9	C ₁₂ H ₂₅	CH ₃	1.700	1,2	88	10	50	200	400	A	B	
Ejemplo 58	PVA 10	C ₁₂ H ₂₅	CH ₃	1.700	0,4	98,5	10	30	210	350	A	A	
Ejemplo 59	PVA 11	C ₈ H ₁₇	CH ₃	1.700	2,5	88	10	60	200	390	A	B	
Ejemplo 60	PVA 12	C ₁₀ H ₂₁	CH ₃	1.700	0,4	98,5	10	60	270	340	A	A	
Ejemplo 61	PVA 13	C ₂₆ H ₅₃	CH ₃	1.700	0,4	98,5	12	70	270	490	A	A	
Ejemplo 62	PVA 14	C ₁₈ H ₃₇	H	1.700	0,4	88	10	70	250	360	A	B	
Ejemplo 63	PVA 15	C ₁₈ H ₃₇	CH ₃	1.700	0,25	88	10	60	250	400	A	B	
Ejemplo 64 ¹⁾	PVA 16	C ₁₈ H ₃₇	CH ₃	1.700	0,4/2,0 ²⁾	98,5	15	60	270	480	A	C	
Ejemplo comparativo 25	PVA i	C ₁₈ H ₃₇	CH ₃	100	0,4	98,5	0	10	60	100	B	C	
Ejemplo comparativo 26	PVA ii	C ₁₈ H ₃₇	CH ₃	500	0,4	10	-	-	-	-	-	-	

Ejemplo comparativo 27	PVA iii	C ₈ H ₁₇	CH ₃	1.700	5,5	88	-	-	-	-	-	-
Ejemplo comparativo 28	PVA iv	C ₅ H ₁₁	CH ₃	1.700	0,4	98,5	0	10	80	170	A	B
Ejemplo comparativo 29	PVA v	C ₃₀ H ₆₁	CH ₃	1.700	0,4	98,5	-	-	-	-	-	-
Ejemplo comparativo 30	PVA vi	éter de octadecilo y vinilo		1.700	0,8	88	-	-	-	-	-	-
Ejemplo comparativo 31	PVA vii	éter de laurilo y vinilo		1.700	1	88	-	-	-	-	-	-
Ejemplo comparativo 32	PVA viii	-		3.000	-	98,5	7	30	130	280	C	A

- 1) Polimerización llevada a cabo usando acetato de vinilo, N-octadecilmecrilamida y ácido itacónico
- 2) Porcentaje de modificación con alquilo/porcentaje de modificación con ácido itacónico

Hay que indicar que "-" en la tabla 4 indica que el PVA no se disolvía completamente, indicando que no es favorable como un adhesivo.

5 Ejemplo 65

Se preparó un adhesivo añadiendo 8 partes de una arcilla (Huber-900: arcilla caolinita; diámetro medio de partículas: 0,6 μm , fabricada por Huber Co.) como una carga a 100 partes de la solución acuosa al 4% del PVA 1 obtenido en el ejemplo 49, y agitando la mezcla para dejar que la arcilla se dispersara suficientemente. El contenido de sólidos del adhesivo era 12,0%, y la relación en masa del contenido de sólidos del PVA 1 al de la arcilla era 100:200. Usando el adhesivo resultante, se hicieron evaluaciones de la adhesividad inicial, estabilidad en el almacenamiento y adhesividad resistente al agua de acuerdo con el método descrito antes. Los resultados se muestran en la tabla 5.

Ejemplo 73

Se preparó un adhesivo añadiendo una arcilla de forma similar al ejemplo 65, excepto que se usó la solución acuosa del PVA 16 obtenido en el ejemplo 64 en lugar de la solución acuosa del PVA 1. El contenido de sólidos del adhesivo era 12,0%, y la relación en masa del contenido de sólidos del PVA 16 al de la arcilla era 100:200. Usando el adhesivo resultante, se hicieron evaluaciones de la adhesividad inicial, estabilidad en el almacenamiento y adhesividad resistente al agua de acuerdo con el método descrito antes. Los resultados se muestran en la tabla 5.

Ejemplo comparativo 33

Se preparó un adhesivo añadiendo una arcilla de forma similar al ejemplo 65, excepto que se usó la solución acuosa del PVA viii obtenido en el ejemplo comparativo 32 en lugar de la solución acuosa del PVA 1. El contenido de sólidos del adhesivo era 12,0%, y la relación en masa del contenido de sólidos del PVA viii al de la arcilla era 100:200. Usando el adhesivo resultante, se hicieron evaluaciones de la adhesividad inicial, estabilidad en el almacenamiento y adhesividad resistente al agua de acuerdo con el método descrito antes. Los resultados se muestran en la tabla 5.

Ejemplo 66

En un recipiente de polimerización de vidrio equipado con un refrigerante de reflujo, un embudo de goteo, un termómetro, un puerto de entrada de nitrógeno y una pala que tenía una forma como un ancla de barco, se cargaron 450 partes de agua tratada por intercambio iónico y 32 partes de PVA-117 (fabricado por Kuraray Co., Ltd.), y se permitió la disolución a 95°C. Después, tras enfriar la solución acuosa del PVA-117 y someter a sustitución con nitrógeno gaseosos, se cargaron 40 partes de acetato de vinilo mientras se agitaba a 140 rpm. La temperatura se elevó a 60°C, y la polimerización se inició en presencia de un sistema iniciador rédox que implicaba peróxido de hidrógeno/ácido tartárico. Después de 15 min desde el tiempo de inicio de la polimerización, se añadieron de forma continua 360 partes de acetato de vinilo a lo largo de 3 horas. Por lo tanto, se completó la polimerización para obtener una emulsión de un polímero de acetato de vinilo (PVAc). El iniciador usado incluía 30 g de una solución de peróxido de hidrógeno al 1% y 10 g de una solución acuosa de ácido tartárico al 5%. La emulsión de PVAc resultante tenía una concentración de contenido de sólidos de 46,8%. Se preparó un adhesivo mezclando 100 partes de la solución acuosa del PVA 1 al 4% obtenida en el ejemplo 49 y 34,1 partes de la emulsión del PVAc (siendo relación en masa de los contenidos de sólidos del PVA 1 al PVAc de 100:400). Usando el adhesivo resultante, se hicieron evaluaciones de la adhesividad inicial, estabilidad en el almacenamiento y adhesividad resistente al agua de acuerdo con el método descrito antes. Los resultados se muestran en la tabla 5.

Ejemplo 74

Se preparó un adhesivo de una forma similar al ejemplo 66, excepto que se usó la solución acuosa del PVA 16 obtenido en el ejemplo 64 en lugar de la solución acuosa del PVA 1 (siendo relación en masa de los contenidos de sólidos del PVA 1 al PVAc de 100:400). Usando el adhesivo resultante, se hicieron evaluaciones de la adhesividad inicial, estabilidad en el almacenamiento y adhesividad resistente al agua de acuerdo con el método descrito antes. Los resultados se muestran en la tabla 5.

Ejemplo comparativo 34

Se preparó un adhesivo de una forma similar al ejemplo 66, excepto que se usó la solución acuosa del PVA viii obtenido en el ejemplo comparativo 32 en lugar de la solución acuosa del PVA 1 (siendo relación en masa de los contenidos de sólidos del PVA 1 al PVAc de 100:400). Usando el adhesivo resultante, se hicieron evaluaciones de la adhesividad inicial, estabilidad en el almacenamiento y adhesividad resistente al agua de acuerdo con el método descrito antes. Los resultados se muestran en la tabla 5.

Ejemplo 67

Se añadió una arcilla (Huber-900: arcilla caolinita; diámetro medio de partículas: 0,6 μm , fabricada por Huber Co.) en

una cantidad de 8 partes a 100 partes de la solución acuosa del PVA 1 obtenido en el ejemplo 49, y la mezcla se agitó para dejar que la arcilla se dispersara suficientemente. Se añadieron al líquido de dispersión 34,1 partes de la emulsión de PVAc obtenida en el ejemplo 66, y se mezcló para preparar un adhesivo (siendo la relación en masa de los contenidos de sólidos del PVA 1, PVAc y la arcilla 100:400:200). Usando el adhesivo resultante, se hicieron evaluaciones de la adhesividad inicial, estabilidad en el almacenamiento y adhesividad resistente al agua de acuerdo con el método descrito antes. Los resultados se muestran en la tabla 5.

Ejemplo 75

Se preparó un adhesivo de una forma similar al ejemplo 67, excepto que se usó la solución acuosa del PVA 16 obtenido en el ejemplo 64 en lugar de la solución acuosa del PVA 1 (siendo relación en masa de los contenidos de sólidos del PVA 1, PVAc y la arcilla de 100:400:200). Usando el adhesivo resultante, se hicieron evaluaciones de la adhesividad inicial, estabilidad en el almacenamiento y adhesividad resistente al agua de acuerdo con el método descrito antes. Los resultados se muestran en la tabla 5.

Ejemplo comparativo 35

Se preparó un adhesivo de una forma similar al ejemplo 67, excepto que se usó la solución acuosa del PVA viii obtenido en el ejemplo comparativo 32 en lugar de la solución acuosa del PVA 1 (siendo relación en masa de los contenidos de sólidos del PVA viii, PVAc y la arcilla de 100:400:200). Usando el adhesivo resultante, se hicieron evaluaciones de la adhesividad inicial, estabilidad en el almacenamiento y adhesividad resistente al agua de acuerdo con el método descrito antes. Los resultados se muestran en la tabla 5.

Ejemplos 68 y 69

Todos los adhesivos se obtuvieron de una forma similar al ejemplo 67 excepto que se usó carbonato de calcio (Whiton P-30, carbonato de calcio pesado; diámetro medio de partículas: 1,75 μm , fabricado por Shiraishi Kogyo Co., Ltd.) o un almidón oxidado (MS-3800, fabricado por NIHON SHOKUJIN KAKO CO., LTD.) Usando el adhesivo resultante, se hicieron evaluaciones de la adhesividad inicial, estabilidad en el almacenamiento y adhesividad resistente al agua de acuerdo con el método descrito antes. Los resultados se muestran en la tabla 5.

Ejemplo 70

En un recipiente de polimerización de vidrio equipado con un refrigerante de reflujo, un embudo de goteo, un termómetro y un puerto de entrada de nitrógeno, se cargaron 500 partes de agua tratada por intercambio iónico y 28 partes de poli(alcohol vinílico) que tenía un grupo mercapto en un extremo (M-205: grado de polimerización: 550; grado de saponificación: 88,2% en moles, fabricado por Kuraray Co., Ltd.), se permitió la disolución a 95°C. Después, se le añadieron 20 g de metacrilato de metilo y 20 g de acrilato de n-butilo, seguido de sustitución con nitrógeno. Después la temperatura se elevó a 65°C, y se le añadieron 12 g de una solución acuosa de persulfato potásico al 1% para empezar la polimerización. Además, se añadieron de forma continua 180 g de metacrilato de metilo y 180 g de acrilato de n-butilo a lo largo de 2 horas. La polimerización se completó en 4 horas para obtener una emulsión de copolímero de metacrilato de metilo/acrilato de n-butilo (ACR) que tenía una concentración de contenido de sólidos de 45,1% y una viscosidad de 2.800 mPa·s. Se añadió una arcilla (Huber-900: arcilla caolinita; diámetro medio de partículas: 0,6 μm , fabricada por Huber Co.) en una cantidad de 8 partes a 100 partes de la solución acuosa del PVA 1 obtenido en el ejemplo 49, y la mezcla se agitó para dejar que la arcilla se dispersara suficientemente. Se le añadieron 35,4 partes de la emulsión de ACR, y se mezcló para preparar un adhesivo (siendo la relación en masa de los contenidos de sólidos del PVA 1, ACR y la arcilla 100:400:200). Usando el adhesivo resultante, se hicieron evaluaciones de la adhesividad inicial, estabilidad en el almacenamiento y adhesividad resistente al agua de acuerdo con el método descrito antes. Los resultados se muestran en la tabla 5.

Ejemplo 71

Se preparó un adhesivo de una forma similar al ejemplo 70, excepto que se usaron 29,0 partes de una emulsión de copolímero de etileno-acetato de vinilo (VAE) (OM-4200NT; concentración de contenido de sólidos: 55,0%, fabricado por Kuraray Co., Ltd.) en lugar de la emulsión de copolímero de metacrilato de metilo/acrilato de n-butilo (ACR) (siendo la relación en masa de los contenidos de sólidos del PVA 1, VAE y la arcilla de 100:400:200). Usando el adhesivo resultante, se hicieron evaluaciones de la adhesividad inicial, estabilidad en el almacenamiento y adhesividad resistente al agua de acuerdo con el método descrito antes. Los resultados se muestran en la tabla 5.

Ejemplo 72

Se preparó un adhesivo de una forma similar al ejemplo 70, excepto que se usaron 33,3 partes de una emulsión de copolímero de estireno-butadieno (SBR) (NALSTAR SR-107; concentración de contenido de sólidos: 48,0%, fabricado por Nippon A&L Inc.) en lugar de la emulsión de copolímero de metacrilato de metilo/acrilato de n-butilo (ACR) (siendo la relación en masa de los contenidos de sólidos del PVA 1, SBR y la arcilla de 100:400:200). Usando el adhesivo resultante, se hicieron evaluaciones de la adhesividad inicial, estabilidad en el almacenamiento y adhesividad resistente al agua de acuerdo con el método descrito antes. Los resultados se muestran en la tabla 5.

Tabla 5

	Adhesivo						Resistencia a la adherencia inicial (g/cm)				Estabilidad en el almacenamiento	Adhesividad resistente al agua
	PVA	emulsión		carga		tiempo de unión con presión						
		tipo	partes	tipo	partes	1 s	3 s	5 s	10 s			
Ejemplo 65	PVA 1	ausente	-	arcilla	200	20	120	370	550	A	A	
Ejemplo 66	PVA 1	PVAc	400	ausente	-	15	110	360	530	A	A	
Ejemplo 67	PVA 1	PVAc	400	arcilla	200	25	140	400	600	A	A	
Ejemplo 68	PVA 1	PVAc	400	carbonato de calcio	200	25	130	390	590	A	A	
Ejemplo 69	PVA 1	PVAc	400	almidón oxidado	200	25	120	380	580	A	A	
Ejemplo 70	PVA 1	ACR	400	arcilla	200	20	100	360	590	A	A	
Ejemplo 71	PVA 1	VAE	400	arcilla	200	25	140	400	610	A	A	
Ejemplo 72	PVA 1	SBR	400	arcilla	200	20	110	350	580	A	A	
Ejemplo 73	PVA 16	ausente	-	arcilla	200	15	110	360	540	A	C	
Ejemplo 74	PVA 16	PVAc	400	ausente	-	10	100	350	520	A	C	
Ejemplo 75	PVA 16	PVAc	400	arcilla	200	20	130	390	580	A	C	
Ejemplo comparativo 33	PVA viii.	ausente	-	arcilla	200	15	100	320	500	C	B	
Ejemplo comparativo 34	PVA viii	PVAc	400	ausente	-	15	90	250	340	B	B	
Ejemplo comparativo 35	PVA viii	PVAc	400	arcilla	200	15	120	350	420	B	B	

5 Como se ve a partir de los resultados mostrados en la tabla 4 y tabla 5, el adhesivo de la presente invención era superior en la adhesividad inicial y la estabilidad en el almacenamiento. Además, se prueba que la adhesividad resistente al agua superior también se puede lograr ajustando el grado de saponificación del PVA modificado con alquilo usado, el contenido de la unidad de monómero (a) representada por la fórmula general (I) anterior (es decir, el porcentaje de modificación con alquilo), el contenido de una unidad de monómero (b) que tiene un grupo carboxilo (es decir, el porcentaje de modificación con ácido itacónico), y similares.

Ejemplos 76 a 90 y ejemplos comparativos 36 a 43 (Película)

10 De una forma similar a la prueba de la solubilidad en agua del PVA descrita antes, se preparó una solución acuosa de PVA que tenía una concentración de 4% usando cada uno de los PVA mostrados en la tabla 6. Cada solución acuosa de PVA se aplicó por colada fluida sobre una película de PET, seguido de secado en condiciones que implicaban una temperatura de 20°C y una humedad relativa de 65% durante una semana para obtener cada una de las películas de PVA de los ejemplos 76 a 90 y ejemplos comparativos 36 a 43. Cada película de PVA tenía un espesor de 100 µm. Cada una de las películas resultantes se evaluó de acuerdo con los siguientes métodos. Los resultados de la evaluación se muestran en la tabla 6.

15 Sensación táctil de la película

La sensación táctil de la película de PVA resultante se comparó con una película que se había producido de forma similar usando el "PVA-117" fabricado por Kuraray Co., Ltd., y la evaluación se hizo basándose en los siguientes criterios:

A: es flexible de forma similar al PVA-117;

20 B: es algo más dura que PVA-117 y frágil; y

C: es notablemente más dura que PVA-117 y frágil.

Medición del ángulo de contacto de la película

25 Se midió el ángulo de contacto de la película de PVA resultante usando un instrumento de análisis de interfase sólido-líquido, Drop Master 500 fabricado por Kyowa Interface Science Co., LTD., y la evaluación se hizo basándose en los siguientes criterios:

A: no menos de 90°;

B: no menos de 85° y menos de 90°;

C: no menos de 80° y menos de 85°;

D: no menos de 70° y menos de 80°; y

30 E: menos de 70°.

Tabla 6

	PVA	Monómero insaturado		Resultados de la polimerización				Resultados de la evaluación de la película	
		R ¹	R ²	grado de polimerización	porcentaje de modificación (% en moles)	grado de saponificación (% en moles)	sensación táctil	ángulo de contacto	
Ejemplo 76	PVA 1	C ₁₈ R ₃₇	CH ₃	1.700	0,4	98,5	A	A	
Ejemplo 77	PVA 2	C ₁₈ H ₃₇	CH ₃	2.400	0,4	98,5	A	A	
Ejemplo 78	PVA 3	C ₁₈ H ₃₇	CH ₃	3.000	0,4	98,5	A	A	
Ejemplo 79	PVA 4	C ₁₈ H ₃₇	CH ₃	500	0,4	98,5	B	A	
Ejemplo 80	PVA 5	C ₁₀ H ₃₇	CH ₃	1.700	0,4	88	A	B	
Ejemplo 81	PVA 6	C ₁₈ H ₃₇	CH ₃	1.700	0,4	80	A	B	
Ejemplo 82	PVA 7	C ₁₈ H ₃₇	CH ₃	1.000	0,4	60	B	B	
Ejemplo 83	PVA 8	C ₁₈ H ₃₇	CH ₃	1.700	0,08	88	A	C	
Ejemplo 84	PVA 9	C ₁₂ H ₂₅	CH ₃	1.700	1,2	88	B	B	
Ejemplo 85	PVA 10	C ₁₂ H ₂₅	CH ₃	1.700	0,4	98,5	A	B	
Ejemplo 86	PVA 11	C ₈ H ₁₇	CH ₃	1.700	2,5	88	B	C	
Ejemplo 87	PVA 12	C ₁₀ H ₂₁	CH ₃	1.700	0,4	98,5	A	B	
Ejemplo 88	PVA 13	C ₂₆ H ₅₃	CH ₃	1.700	0,4	98,5	A	A	
Ejemplo 89	PVA 14	C ₁₈ H ₃₇	H	1.700	0,4	88	A	B	
Ejemplo 90 ¹⁾	PVA 16	C ₁₈ H ₃₇	CH ₃	1.700	0,4(2,0 ²⁾	98,5	A	E	
Ejemplo comparativo 36	PVA i	C ₁₈ H ₃₇	CH ₃	100	0,4	98,5	C	D	
Ejemplo comparativo 37	PVA ii	C ₁₈ H ₃₇	CH ₃	500	0,4	10	-	-	
Ejemplo comparativo 38	PVA iii	C ₈ H ₁₇	CH ₃	1.700	5,5	88	-	-	
Ejemplo comparativo 39	PVA iv	C ₅ H ₁₁	CH ₃	1.700	0,4	98,5	A	E	

Ejemplo comparativo	PVA	C ₃₀ H ₆₁	CH ₃					
Ejemplo comparativo 40	PVA v			1.700	0,4	98,5	-	-
Ejemplo comparativo 41	PVA vi	éter de octadecilo y vinilo		1.700	0,8	88	-	-
Ejemplo comparativo 42	PVA vii	éter de laurilo y vinilo		1.700	1	88	-	-
Ejemplo comparativo 43	PVA viii	-		3.000	-	98,5	A	E

- 1) Polimerización llevada a cabo usando acetato de vinilo, N-octadecilmetacrilamida y ácido itacónico
- 2) Porcentaje de modificación con alquilo/porcentaje de modificación con ácido itacónico

Hay que indicar que "-" en la tabla 6 indica que el PVA no se disolvía completamente, indicando que no es favorable como un material de películas.

- 5 La película producida usando el PVA modificado con alquilo de la presente invención tenía un ángulo de contacto mayor con respecto al agua, comparado con el PVA no modificado (ejemplo 78 y ejemplo comparativo 43). Además, el PVA modificado con alquilo de la presente invención tenía mayor solubilidad en agua comparado con el PVA modificado con éter de alquilo y vinilo que tenía una longitud de la cadena de alquilo similar, y proporcionó excelente manejabilidad como una solución acuosa (ejemplo 80 y ejemplo comparativo 41). Sin embargo, en el caso en el que
- 10 el grado de polimerización era bajo, el estado de la película era inferior (ejemplo comparativo 36), mientras que cuando el número de átomos de carbono de la cadena de alquilo era mayor que 29, se encontró una gran cantidad de materia sin disolver en la solución acuosa (ejemplo comparativo 40). Además, aunque el PVA modificado con alquilo en el que se introdujo 2,0% en moles de unidad de ácido itacónico era superior en solubilidad, presentaba un ángulo de contacto bajo (ejemplo 90).
- 15 Como se ha explicado en lo que antecede, el PVA modificado con alquilo de la presente invención, puede ejercer una propiedad espesante superior a la vez que mantiene alta solubilidad en agua, y también puede tener resistencia al agua superior en un estado endurecido. Por lo tanto, el PVA modificado con alquilo se puede usar de forma adecuada para espesantes, materiales de revestimiento para papel, adhesivos, películas, y similares.
- 20 La composición de la presente invención se puede usar adecuadamente, por ejemplo, como un material de revestimiento para papel (agente de revestimiento transparente, agente de revestimiento pigmentado, agente de ensimaje interno, aglutinante para el revestimiento superior de papel térmico, etc.), un aglutinante, un adhesivo, un agente de ensimaje de fibra, y similares. El espesante de la presente invención se puede usar adecuadamente como un espesante para usar en soluciones basadas en agua y soluciones en emulsión basadas en agua tales como pinturas, cementos, hormigones, aglutinantes, adhesivos y cosméticos. El material de revestimiento para papel de la
- 25 presente invención se puede usar adecuadamente para la producción de papel revestido tal como, por ejemplo, papeles térmicos, papeles para registro por chorro de tinta, y similares. El adhesivo de la presente invención se puede usar adecuadamente como un adhesivo para papel usado en la producción o uso de cartones corrugados, bolsas de papel, cajas de papel, tubos de papel, papel pintado y similares, así como un adhesivo para carpintería usado para adherir materiales de construcción de madera entre sí, un material de construcción de madera con
- 30 fibras, un material de construcción de madera con un papel y un material de construcción de madera con un plástico. Además, el adhesivo de la presente invención también se puede usar para un uso previsto en el que un material objetivo para la adhesión son fibras tal como una tela o una tela no tejida, una materia de moldeado de cemento tal como un hormigón, cualquiera de diferentes tipos de plásticos, una hoja de aluminio o similares. Además, la película de la presente invención se puede usar adecuadamente como cualquiera de los diferentes tipos de materiales de
- 35 revestimiento repelentes al agua, un material de revestimiento de superficie, y similares.

13. El adhesivo según la reivindicación 11 o 12, que además comprende una carga.
 14. El adhesivo según una cualquiera de las reivindicaciones 11 a 13, que se usa para papel o para carpintería.
 15. Una película que comprende el polímero de alcohol vinílico modificado con alquilo según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4.
- 5 16. La película según la reivindicación 15 que tiene un ángulo de contacto con respecto al agua no menor de 70°.