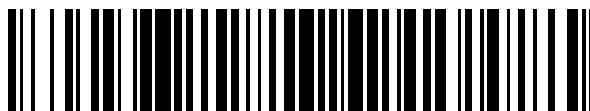


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 714 913**

51 Int. Cl.:

D21H 19/20 (2006.01)

B65D 65/40 (2006.01)

D21H 21/14 (2006.01)

D21H 27/10 (2006.01)

D21H 21/16 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **19.08.2015 PCT/JP2015/073280**

87 Fecha y número de publicación internacional: **25.02.2016 WO16027841**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **19.08.2015 E 15834070 (3)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **26.12.2018 EP 3184693**

54 Título: **Material compuesto de papel, material para embalaje, y método de producción del material compuesto de papel**

30 Prioridad:

19.08.2014 JP 2014167009

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

30.05.2019

73 Titular/es:

KURARAY CO., LTD. (50.0%)

1621 Sakazu

Kurashiki-shi, Okayama 710-0801, JP y

AGC INC. (50.0%)

72 Inventor/es:

KAWAGOE, MASAKO;

KUMAKI, YOSUKE;

MASUDA, SHO y

KAWANA, JUNSUKE

74 Agente/Representante:

ELZABURU, S.L.P

ES 2 714 913 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

Material compuesto de papel, material para embalaje, y método de producción del material compuesto de papel

5 [CAMPO TÉCNICO]

La presente invención se refiere a un material compuesto de papel, un material para embalaje, y un método de producción del material compuesto de papel.

10 [ANTECEDENTES]

10 Como materiales para embalaje de alimentos, etc., se utiliza ampliamente un papel a prueba de grasa al que se le imparte resistencia a la grasa. El papel a prueba de grasa se define como "1) una designación colectiva de un papel que tiene resistencia al aceite, y 2) un papel o cartón que es extremadamente resistente a la impregnación de grasas o sebos" en JIS-P0001 (1998) "Paper, board and pulp – Vocabulary". El papel a prueba de grasa se utiliza para el embalaje de un alimento, que contiene una gran cantidad de aceite o un componente graso, tal como el chocolate, la pizza y un donuts, con el fin de evitar que la grasa impregne el material para embalaje. Esto se debe a que, si el aceite o un componente graso contenido en un alimento impregna un material para embalaje, la grasa puede alcanzar una superficie que no está en contacto con el alimento, dando como resultado una mancha de grasa que puede: deteriorar la apariencia y reducir así un valor comercial; oscurecer una parte impresa y reducir la legibilidad de los caracteres impresos; y deteriorar la idoneidad OCR de un código de barras o similar. Además, dado que la grasa se puede transferir a la ropa y ocasionar un problema de manchas y similares, se utiliza papel a prueba de grasa al que se le ha impartido resistencia a la grasa a una porción que está en contacto con un alimento.

25 Habitualmente, se ha utilizado un compuesto de flúor, particularmente un compuesto de flúor de tipo perfluoro, como un agente a prueba de grasa para desarrollar la resistencia a la grasa del papel a prueba de grasa. A diferencia del papel a prueba de grasa que no contiene flúor, tal como el papel cristal, el papel pergamino, el papel couché y el papel laminado, o una película de plástico, el papel a prueba de grasa tipo flúor proporciona una mayor resistencia al agua y resistencia a la grasa, al mismo tiempo que proporciona transpirabilidad (en especial permeabilidad al vapor de agua), y por lo tanto, se ha utilizado de forma adecuada para embalaje de un alimento, tal como un alimento frito que requiere prevenir la acumulación de humedad dentro de un embalaje, y para embalaje de un conservador de la fresca o un desoxidante que funcionalmente requiere transpirabilidad.

35 Entre los métodos para impermeabilización al agua y para impermeabilización a la grasa del papel, en un método de aditivos de procesamiento en el que se impregna o recubre un sustrato de papel con un agente de procesamiento, se utiliza una prensa de encolado o diversos tipos de recubridores; y se ha propuesto un copolímero de cloruro de vinilideno con un (met)acrilato que tiene un grupo polifluoroalquilo. Sin embargo, un corto período de tiempo de inmersión puede ocasionar problemas de adsorción insuficiente al papel y, a su vez, menor resistencia al agua y a la grasa, y una reducción en la resistencia al agua por parte del papel debido a una menor resistencia al agua.

40 Con el fin de desarrollar una mayor resistencia a la grasa y una mayor resistencia al agua, se ha propuesto una composición repelente al agua y resistente al aceite que contiene un agente catiónico específico a prueba de grasa a base de flúor, un tensioactivo sin flúor, un medio y un polímero soluble en agua, seleccionado entre una poli(acrilamida, alcohol polivinílico y almidón como componentes esenciales (consúltese el Documento de Patente 1).

45 Además, en los últimos años, se ha revelado que, en relación con los compuestos de flúor que tienen un grupo perfluoroalquilo: los ácidos perfluorooctano sulfónicos generados durante un proceso de producción del compuesto de flúor, en un método de polimerización electrolítica, se acumulan mucho tanto en el medio ambiente como en la sangre de seres humanos y animales, y en el agua de mar; y un compuesto de flúor producido por un método de polimerización electrolítica, o un método de telomerización, genera un perfluoroalcohol que es muy acumulativo en el medio ambiente, debido al calentamiento a 100°C o mayor, con independencia del método de producción. Por lo tanto, se recomienda que el número de carbonos del grupo perfluoroalquilo sea menor a 8. A este respecto, en lugar del agente convencional a prueba de grasa a base de flúor, se ha propuesto un nuevo agente alternativo a prueba de grasa a base de flúor, obtenido mediante el empleo de un grupo perfluoroalquilo corto que tiene 6 o menos átomos de carbono, o un polifluoropoliéter (consúltese el Documento de Patente 2).

55 Sin embargo, en caso de utilizarlo para el papel a prueba de grasa, el agente a prueba de grasa respetuoso con el medio ambiente, como se describe en el Documento de Patente 2, en el que una longitud de la cadena de carbono del grupo perfluoroalquilo es 6 o menor, es menos probable que logre suficiente resistencia a la grasa y, por lo tanto, se puede requerir una gran cantidad del agente a prueba de grasa para obtener la resistencia deseada a la grasa. Por lo tanto, no se puede impartir suficiente resistencia a la grasa, por ejemplo, al papel fino de bajo gramaje y al cartón con una capa de papel a prueba de grasa de bajo gramaje.

[Documentos de la técnica anterior]

[Documentos de patente]

65 Documento de Patente 1: Publicación Internacional PCT No. WO2002/031261

SUMARIO DE LA INVENCION

5 Problemas a ser resueltos por la Invención

La presente invención se ha realizado en vista de las circunstancias anteriormente mencionadas, y un objetivo de la invención es proporcionar un material compuesto de papel que sea superior en la resistencia a la grasa, resistencia al agua y permeabilidad al vapor de agua, con una mejora en la resistencia a la grasa que se habilita al impartir resistencia a la grasa mediante el uso de un agente a prueba de grasa que tiene 6 o menos átomos de carbono, sin aumentar la cantidad del agente a prueba de grasa utilizado; un material para embalaje que comprende el material compuesto de papel; y un método de producción del material compuesto de papel.

Medios para resolver los problemas

15 Los presentes inventores han investigado a fondo y, en consecuencia, han encontrado que la mayor resistencia a la grasa, la mayor resistencia al agua y la mayor permeabilidad al vapor de agua se obtienen proporcionando 0,1 g/m² o más y 3,0 g/m² o menos, en base a la masa seca, de una capa a prueba de grasa que contiene un polímero específico del alcohol vinílico (en adelante, puede abreviarse como "PVA") (A) y un copolímero catiónico específico que contiene flúor (B), en al menos un lado de la superficie de un sustrato de papel que tiene una resistencia a la permeación del aire de 1000 segundos o menor y una densidad aparente de 0,5 g/cm³ o mayor y 1,0 g/cm³ o menor.

20 Según un aspecto de la invención realizado para resolver los problemas antes mencionados, un material compuesto de papel comprende: un sustrato de papel que tiene una resistencia a la permeación del aire de 1000 s o menor y una densidad aparente de 0,5 g/cm³ o mayor y 1,0 g/cm³ o menor; y una capa a prueba de grasa formada en al menos un lado de la superficie del sustrato de papel, en donde la capa a prueba de grasa comprende:

25 un polímero de alcohol vinílico (A) que tiene un contenido de una unidad de etileno de 2% molar o mayor y 10% molar o menor, un grado medio de viscosidad de la polimerización de 300 o mayor y 2000 o menor, un grado de saponificación de 91,5% molar o mayor y 99,5% molar o menor; y

30 un copolímero catiónico que contiene flúor (B) que tiene una unidad constitutiva derivada de un monómero (a) que es un (met)acrilato que tiene un grupo polifluoroalquilo que tiene de 1 a 6 átomos de carbono, y una unidad constitutiva derivada de un monómero (b) que es un compuesto representado por la fórmula (1):

$$\text{CH}_2=\text{C}(\text{R}^1)\text{COO-Q-N}(\text{R}^2)(\text{R}^3),$$

35 en donde R¹ representa un átomo de hidrógeno o un grupo metilo; Q representa: un grupo alquileo que tiene 2 a 3 átomos de carbono en el que una parte o todos los átomos de hidrógeno están sustituidos con un grupo hidroxilo, o un grupo alquileo que tiene 2 a 4 átomos de carbono; y R² y R³ representan cada uno independientemente un grupo bencilo o un grupo alquilo que tiene 1 a 8 átomos de carbono, o R² y R³ tomados juntos representan un grupo morfolino, un grupo piperidino o un grupo pirrolidinilo junto con el átomo de nitrógeno;

40 un contenido del copolímero catiónico que contiene flúor (B) es 5 partes en masa o mayor y 50 partes en masa o menor con respecto a 100 partes en masa del polímero de alcohol vinílico (A), una cantidad de la capa a prueba de grasa que se superpone en base a la masa seca es 0,1 g/m² o mayor y 3,0 g/m² o menor y una permeabilidad al vapor de agua del material compuesto de papel es 1000 g/m² · 24 h o mayor.

45 Según otro aspecto de la invención realizado para resolver los problemas antes mencionados, un material para embalaje comprende el material compuesto de papel antes mencionado.

50 Según otro aspecto de la invención realizado para resolver los problemas antes mencionados, un método de producción de un material compuesto de papel comprende: un sustrato de papel que tiene una resistencia a la permeación del aire de 1000 s o menor y una densidad aparente de 0,5 g/cm³ o mayor y 1,0 g/cm³ o menor; y una capa a prueba de grasa formada en al menos un lado de la superficie del sustrato de papel, que comprende:

55 un proceso de recubrimiento del al menos un lado de la superficie del sustrato de papel con una composición para formar la capa a prueba de grasa que comprende:

60 un polímero de alcohol vinílico (A) que tiene un contenido de una unidad de etileno de 2% molar o mayor y 10% molar o menor, un grado medio de viscosidad de la polimerización de 300 o mayor y 2000 o menor, un grado de saponificación de 91,5% molar o mayor y 99,5% molar o menor; y un copolímero catiónico que contiene flúor (B) que tiene una unidad constitutiva derivada de un monómero (a) que es un (met)acrilato que tiene un grupo polifluoroalquilo que tiene 1 a 6 átomos de carbono, y

65 una unidad constitutiva derivada de un monómero (b) que es un compuesto representado por la fórmula (1):

$$\text{CH}_2=\text{C}(\text{R}^1)\text{COO-Q-N}(\text{R}^2)(\text{R}^3),$$
 en donde R¹ representa un átomo de hidrógeno o un grupo metilo; Q representa: un grupo alquileo que tiene 2 a 3 átomos de carbono en el que una parte o todos los átomos de hidrógeno están sustituidos con un grupo

hidroxilo, o un grupo alquileo que tiene 2 a 4 átomos de carbono; y R² y R³ representan cada uno independientemente un grupo bencilo o un grupo alquilo que tiene 1 a 8 átomos de carbono, o R² y R³ tomados juntos representan un grupo morfolino, un grupo piperidino o un grupo pirrolidinilo junto con el átomo de nitrógeno; y

un proceso de secado del sustrato de papel que se ha sometido al recubrimiento, en donde un contenido del copolímero catiónico que contiene flúor (B) es 5 partes en masa o mayor y 50 partes en masa o menor con respecto a 100 partes en masa del polímero de alcohol vinílico (A), una cantidad de la capa a prueba de grasa que se superpone en base a la masa seca es 0,1 g/m² o mayor y 3,0 g/m² o menor y una permeabilidad al vapor de agua del material compuesto de papel es 1000 g/m² · 24 h o mayor.

Efectos de la Invención

El material compuesto de papel según el aspecto de la presente invención es superior en resistencia a la grasa, resistencia al agua y permeabilidad al vapor de agua, con una mejora en la resistencia a la grasa que se habilita al impartir resistencia a la grasa mediante el uso de un agente a prueba de grasa que tiene 6 o menos átomos de carbono, sin aumentar la cantidad utilizada de agente a prueba de grasa. Por lo tanto, el material compuesto de papel es ventajoso al proporcionar papel a prueba de grasa práctico para un embalaje o un contenedor para diversos alimentos fritos y alimentos que contienen grasa.

Descripción de las realizaciones

La presente invención se describe en detalle a continuación.

<Material compuesto de papel>

<Sustrato de papel>

Un sustrato de papel utilizado para obtener el material compuesto de papel de la presente invención tiene una resistencia a la permeación del aire, que se mide de acuerdo con JIS-P8117 (2009), de 1000 s o menor, y una densidad aparente, que se mide de acuerdo con JIS-P8118 (1998), de 0,5 g/cm³ o mayor y 1,0 g/cm³ o menor. Con el sustrato de papel teniendo la resistencia a la permeación del aire de 1000 s o menor y la densidad aparente de 0,5 g/cm³ o mayor y 1,0 g/cm³ o menor, es difícil lograr la deseada resistencia a la grasa, permeabilidad al vapor de agua, y resistencia al agua superiores incluso al proporcionar una capa convencional a prueba de grasa de flúor; sin embargo, es posible lograr el objetivo proporcionando una capa a prueba de grasa que comprende el PVA (A) y el copolímero catiónico que contiene flúor (B) en al menos una cara en una cantidad de 0,1 g/m² o mayor y 3,0 g/m² o menor.

El sustrato de papel no se limita de manera particular y se puede seleccionar apropiadamente según el uso previsto, siempre y cuando la resistencia a la permeación del aire del mismo sea 1000 s o menor, la densidad aparente del mismo sea 0,5 g/cm³ o mayor y 1,0 g/cm³ o menor, y es posible la formación de una capa a prueba de grasa al menos en una superficie del mismo. Por ejemplo, preferentemente se puede utilizar papel kraft, papel de calidad superior, cartón, papel couché, papel cristal, papel pergamino y similares. Debe observarse que un material fibroso para el sustrato de papel no se limita a celulosa y a un derivado de celulosa. Alternativamente, también se puede utilizar tela, tela no tejida, etc., que comprende fibra formada a partir de un material distinto a la celulosa y a un derivado de celulosa como un sustrato, en lugar del sustrato de papel.

<Capa a prueba de grasa>

La capa a prueba de grasa se forma en al menos un lado de la superficie del sustrato de papel. La capa a prueba de grasa comprende el PVA (A) y el copolímero catiónico que contiene flúor (B).

PVA (A)

Se requiere que el PVA (A) utilizado en la presente invención tenga una unidad de etileno, y se requiere que el contenido de la unidad de etileno sea 2% molar o mayor y 10% molar o menor. El límite inferior del contenido de la unidad de etileno es preferiblemente 2,5% molar, más preferiblemente 3% molar, y aún más preferiblemente 3,5% molar. El límite superior del contenido de la unidad de etileno es preferiblemente 9,5% molar, más preferiblemente 9% molar, y aún más preferiblemente 8,5% molar. En caso de que el contenido de la unidad de etileno sea menor al límite inferior, la resistencia a la grasa y la resistencia al agua del material compuesto de papel que se obtenga puede ser insuficiente. En caso de que el contenido de la unidad de etileno sea mayor que el límite superior, el PVA puede ser insoluble en agua, lo que ocasiona dificultades para recubrir el sustrato de papel.

El contenido de la unidad de etileno en el PVA (A) se obtiene a partir de, por ejemplo, la RMN de protones de un éster de polivinilo que contiene una unidad de etileno, que es un precursor o un producto reacetilado del PVA (A). Más específicamente, un éster de polivinilo obtenido, se purifica bastante mediante reprecipitación, al menos tres veces con n-hexano/acetona, seguido de secado bajo presión reducida a 80°C durante tres días, para preparar así un polivinil éster para análisis. El polímero se disuelve luego en DMSO-d₆ y se mide a 80°C empleando RMN de protones (por ejemplo, 500 MHz). El contenido de la unidad de etileno se puede calcular en base a los picos (de 4,7

ppm a 5,2 ppm) derivados de la cadena principal de metino del éster de vinilo, y los picos (de 0,8 ppm a 1,6 ppm) derivados de la cadena principal de metileno del etileno, el éster de vinilo, y un tercer componente.

5 El grado medio de viscosidad de la polimerización (en adelante abreviado como "grado de polimerización") del PVA (A) es 300 o mayor y 2000 o menor. El límite inferior del grado medio de viscosidad de la polimerización es preferiblemente 320, más preferiblemente 340, y aún más preferiblemente 350. El límite superior del grado medio de viscosidad de la polimerización es preferiblemente 1800, más preferiblemente 1600, y aún más preferiblemente 1500. En caso de que el grado medio de viscosidad de la polimerización sea menor que el límite inferior, la resistencia a la grasa del material compuesto de papel que se obtiene puede ser insuficiente. En caso de que el grado medio de viscosidad de la polimerización sea mayor que el límite superior, una solución acuosa y, a su vez, un líquido mezclado puede ser altamente viscoso, lo que lleva a una capacidad de recubrimiento deteriorada para el sustrato de papel, y la incapacidad de formar una capa a prueba de grasa en un cantidad suficiente de recubrimiento para lograr el rendimiento. El grado de polimerización del PVA se mide de acuerdo con JIS-K6726 (1994). Más específicamente, el grado de polimerización se obtiene en base a una viscosidad limitante $[\eta]$ (litro/g) medida en agua a 30°C después de la resaponificación y purificación del PVA, mediante la siguiente ecuación:

$$P = ([\eta] \times 10^4 / 8,29)^{(1/0,62)}$$

20 El grado de saponificación del PVA (A) es 91,5% molar o mayor y 99,5% molar o menor. El límite inferior del grado de saponificación es preferiblemente 92% molar, más preferiblemente 95% molar, y aún más preferiblemente 97% molar. El límite superior del grado de saponificación es preferiblemente 99,3% molar, más preferiblemente 99,1% molar, y aún más preferiblemente 99,0% molar. En caso de que el grado de saponificación sea menor que el límite inferior, la resistencia al agua del material compuesto de papel que se obtenga puede ser insuficiente. Mientras tanto, el polímero de alcohol vinílico que tiene un grado de saponificación mayor que el límite superior puede causar problemas de: un aumento rápido de la viscosidad de la solución acuosa durante el almacenamiento; deposición de una materia filamentosa durante el recubrimiento; etc., lo que puede ocasionar dificultades para producir de forma estable el material compuesto de papel.

30 Un procedimiento de producción del PVA (A) no se limita de manera particular y los ejemplos del mismo incluyen un procedimiento bien conocido tal como la saponificación de un polímero de éster de vinilo, que se ha obtenido mediante la copolimerización de etileno con el monómero de éster de vinilo antes mencionado, en un alcohol o una solución de dimetilsulfóxido.

35 Los ejemplos del monómero de éster de vinilo incluyen: formiato de vinilo; acetato de vinilo; propionato de vinilo; valerato de vinilo; caprato de vinilo; laurato de vinilo; estearato de vinilo; benzoato de vinilo; pivalato de vinilo; versatato de vinilo; y similares, entre los cuales se prefiere el acetato de vinilo en vista de la generación del PVA.

40 El polímero de alcohol vinílico (A) puede contener una unidad monomérica distinta de una unidad de alcohol vinílico, una unidad de etileno y una unidad de éster de vinilo, dentro de un intervalo que no conduce a un deterioro de los efectos de la presente invención. Los ejemplos de la unidad incluyen: α -olefinas tales como propileno, 1-buteno, isobuteno y 1-hexeno; vinil éteres tales como metil vinil éter, etil vinil éter, n-propil vinil éter, i-propil vinil éter y n-butil vinil éter; vinil éteres que contienen grupos hidroxilo, tales como etilenglicol vinil éter, 1,3-propanodiol vinil éter, y 1,4-butanodiol vinil éter; acetato de alilo; éteres alílicos tales como propil alil éter, butil alil éter y hexil alil éter; monómeros que tienen un grupo oxialquileo; vinilsilanos tales como viniltrimetoxisilano; acetato de isopropenilo; α -olefinas que contienen grupos hidroxilo, tales como 3-buten-1-ol, 4-penten-1-ol, 5-hexen-1-ol, 7-octen-1-ol, 9-decen-1-ol, y 3-metil-3-buten-1-ol; monómeros que tienen un grupo de ácido sulfónico derivado de ácido etilensulfónico, ácido alil sulfónico, ácido metalil sulfónico, ácido 2-acrilamida-2-metilpropan sulfónico, etc.; y monómeros que tienen un grupo catiónico derivado de cloruro de viniloxietiltrimetilamonio, cloruro de viniloxibutiltrimetilamonio, viniloxietildimetilamina, viniloximetildietilamina, cloruro de N-acrilamidametiltrimetilamonio, cloruro de 3-(N-metacrilamida) propiltrimetilamonio, cloruro de N-acrilamida etiltrimetilamonio, cloruro de N-acrilamidadimetilamina, cloruro de aliltrimetilamonio, cloruro de metaliltrimetilamonio, dimetilalilamina, aliletilamina, etc. El contenido del monómero varía según un propósito y un uso previsto del mismo, y generalmente es 20% molar o menor, y preferiblemente 10% molar o menor.

55 El PVA (A) también puede ser un producto modificado terminalmente obtenido por copolimerización de un monómero de éster de vinilo tal como acetato de vinilo con etileno en presencia de un compuesto tiol tal como 2-mercaptoetanol, n-octil mercaptano y n-dodecil mercaptano, y luego saponificando el producto de copolimerización.

60 Los ejemplos de un procedimiento de copolimerización del monómero de éster de vinilo con etileno incluyen procedimientos bien conocidos tales como polimerización en masa, polimerización en solución, polimerización en suspensión y polimerización en emulsión. De estos, por lo general se emplean la polimerización en masa que se lleva a cabo en ausencia de un disolvente, y la polimerización en solución que se lleva a cabo en un disolvente como el alcohol. Los ejemplos del alcohol utilizado como disolvente para la polimerización en solución incluyen alcoholes inferiores, como alcohol metílico, alcohol etílico y alcohol propílico. Los ejemplos de un iniciador utilizado para la copolimerización incluyen iniciadores bien conocidos tales como iniciadores azoicos e iniciadores peróxido tales

como 2,2'-azobisisobutironitrilo, 2,2'-azobis (2,4-dimetil-valeronitrilo), peróxido de benzoilo y peroxidicarbonato de n-propilo. La temperatura de polimerización no se limita de manera particular y es apropiado un intervalo de 0°C a 150°C. Sin embargo, en la selección de las condiciones de polimerización, como queda claro a partir de los Ejemplos que se presentan más adelante, es necesario definir adecuadamente varias condiciones de manera que se obtenga el PVA requerido para el objetivo de la presente invención.

En cuanto a la saponificación, los ejemplos de una sustancia alcalina utilizada como un catalizador de saponificación incluyen hidróxido de potasio e hidróxido de sodio. El límite inferior de una relación molar de la sustancia alcalina utilizada como un catalizador de saponificación es preferiblemente 0,004 y aún más preferiblemente 0,005 con respecto a una unidad de acetato de vinilo. Mientras tanto, el límite superior de la relación molar es preferiblemente 0,5 y más preferiblemente 0,1. El catalizador de saponificación se puede agregar de una vez en una etapa inicial de una reacción de saponificación, o adicionalmente se puede agregar en el curso de la reacción de saponificación. Los ejemplos del disolvente para la reacción de saponificación incluyen metanol, acetato de metilo, dimetilsulfóxido, dimetilformamida y similares. De estos disolventes, se prefiere el metanol en vista de la reactividad. El límite inferior de la temperatura de la reacción de saponificación es preferiblemente 5°C, y preferiblemente 20°C. Mientras tanto, el límite superior de la temperatura es preferiblemente 80°C, y más preferiblemente 70°C. El límite inferior del tiempo de saponificación es preferiblemente 5 minutos, y más preferiblemente 10 minutos. Mientras tanto, el límite superior del tiempo de saponificación es preferiblemente 10 horas, y más preferiblemente 5 horas. Como un procedimiento de saponificación, se pueden emplear procedimientos bien conocidos tales como un procedimiento por lotes y un procedimiento continuo.

Los ejemplos de un líquido de lavado incluyen metanol, acetona, acetato de metilo, acetato de etilo, hexano, agua y similares, entre los cuales se prefieren más el metanol, acetato de metilo, agua sola y un líquido mezclado. En general, el límite inferior de una cantidad del líquido de lavado es preferiblemente 30 partes en masa y más preferiblemente 50 partes en masa, con respecto a 100 partes en masa del PVA. Mientras tanto, el límite superior de la cantidad de líquido de lavado es preferiblemente 10 000 partes en masa y más preferiblemente 3000 partes en masa. El límite inferior de una temperatura de lavado es preferiblemente 5°C y más preferiblemente 20°C. Mientras tanto, el límite superior de la temperatura de lavado es preferiblemente 80°C y más preferiblemente 70°C. El límite inferior de un período de tiempo de lavado es preferiblemente 20 min y más preferiblemente 1 hora. Mientras tanto, el límite superior del período de tiempo de lavado es preferiblemente 10 horas y más preferiblemente 6 horas. Como procedimiento de lavado, pueden emplearse procedimientos bien conocidos tales como un procedimiento en lote y un procedimiento de lavado a contracorriente.

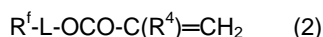
Copolímero catiónico que contiene flúor (B)

El copolímero catiónico que contiene flúor (B) es un polímero que contiene flúor que tiene: una unidad constitutiva derivada de un monómero (a); y una unidad constitutiva derivada de un monómero (b). Además de la unidad constitutiva derivada de un monómero (a) y la unidad constitutiva derivada de un monómero (b), también puede contener otra unidad constitutiva.

Monómero (a)

El monómero (a) es un (met)acrilato que tiene un grupo polifluoroalquilo que tiene 1 a 6 átomos de carbono. El "grupo polifluoroalquilo" es un grupo en el que una parte o todos los átomos de hidrógeno de un grupo alquilo están sustituidos con átomo(s) de flúor. El "(met)acrilato" es un nombre genérico para acrilatos y metacrilatos.

Como el "(met)acrilato que tiene un grupo polifluoroalquilo", se prefiere un compuesto representado por la siguiente fórmula (2).

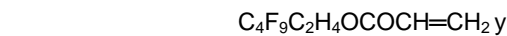
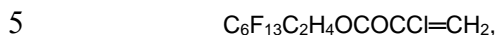


En la fórmula, R^f representa un grupo polifluoroalquilo que tiene 1 a 6 átomos de carbono. L representa un grupo orgánico divalente. R^4 representa un átomo de hidrógeno o un grupo metilo. Debe notarse que en "R^f-L-" en la fórmula (2), "R^f" y "L" se definen de tal manera que todos los átomos de carbono que se unen a un átomo de flúor están incluidos en R^f, y el número de átomos de carbono incluidos en L es el mayor entre los átomos de carbono restantes. Por ejemplo, en el caso de que "R^f-L-" sea "CF₂H—CH₂—CH(OH)—CH₂—", "R^f" representa "CF₂H—", y "L-" representa "—CH₂—CH(OH)—CH₂—".

El número de carbonos del grupo polifluoroalquilo R^f es 1 a 6, en vista de la reducción de la carga ambiental. En vista de la resistencia a la grasa del papel a prueba de grasa que se obtiene, preferiblemente es 3 a 6, más preferiblemente 4 a 6, y de manera particular preferiblemente 6.

El grupo polifluoroalquilo en el monómero (a) es preferiblemente un grupo perfluoroalquilo en el que todos los átomos de hidrógeno del grupo alquilo se sustituyen con átomos de flúor.

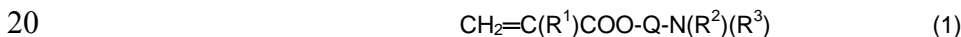
Los ejemplos específicos preferidos del monómero (a) incluyen los siguientes:



15 El monómero (a) se puede utilizar solo o en combinación de dos o más tipos de los mismos. Como el monómero (a), $\text{C}_6\text{F}_{13}\text{C}_2\text{H}_4\text{OCOC}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2$, $\text{C}_6\text{F}_{13}\text{C}_2\text{H}_4\text{OCOCH}=\text{CH}_2$ y $\text{C}_6\text{F}_{13}\text{C}_2\text{H}_4\text{OCOCCI}=\text{CH}_2$ son más preferidos, y $\text{C}_6\text{F}_{13}\text{C}_2\text{H}_4\text{OCOCH}=\text{CH}_2$ y $\text{C}_6\text{F}_{13}\text{C}_2\text{H}_4\text{OCOC}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2$ son particularmente preferidos.

Monómero (b)

El monómero (b) es un compuesto representado por la siguiente fórmula (1):



25 R^1 representa un átomo de hidrógeno o un grupo metilo. Q representa: un grupo en el que una parte o todos los átomos de hidrógeno en un grupo alquileo que tiene 2 a 3 átomos de carbono está sustituido con grupo(s) hidroxilo; o un grupo alquileo que tiene 2 a 4 átomos de carbono. Q es preferiblemente un grupo alquileo que tiene 2 a 4 átomos de carbono.

30 R^2 y R^3 representan cada uno independientemente un grupo bencilo o un grupo alquilo que tiene no menos de 1 y no más de 8 átomos de carbono; o R^2 y R^3 tomados juntos representan un grupo morfolino, un grupo piperidino o un grupo pirrolidinilo junto con un átomo de nitrógeno. Como R^2 y R^3 , se prefiere un grupo alquilo que tenga no menos de 1 y no más de 8 átomos de carbono, y se prefiere particularmente un grupo metilo o un grupo etilo.

35 Una unidad estructural derivada del compuesto (1) en el copolímero catiónico que contiene flúor (B) tiene un grupo amino terciario sustituido como se mostró en la fórmula anterior (1). En virtud del copolímero catiónico que contiene flúor (B) que tiene el grupo amino terciario sustituido, el presente material compuesto de papel es particularmente superior en permeabilidad al vapor de agua.

40 Los ejemplos del monómero (b) incluyen (met)acrilato de N,N-dimetilaminoetilo, (met)acrilato de N,N-dietilaminoetilo, (met)acrilato de N,N-dimetilaminopropilo, (met)acrilato de N,N-dietilaminopropilo, (met)acrilato de N,N-diisopropilaminoetilo, N,N-dietilaminopropil (met)acrilamida y similares.

45 El copolímero catiónico que contiene flúor (B) puede contener una unidad constitutiva derivada de un monómero (c), distinta de la unidad constitutiva derivada del monómero (a) y de la unidad constitutiva derivada del monómero (b). Pueden estar contenidas dos o más tipos de unidades constitutivas derivadas del monómero (c). Los ejemplos del monómero (c) incluyen (met)acrilato de 2-hidroxietilo, (met)acrilato de 2-hidroxipropilo, (met)acrilato de 2-hidroxibutilo, (met)acrilato de 4-hidroxibutilo, mono(met)acrilato de polioxietilenglicol, mono(met)acrilato de polioxipropilenglicol, (met)acrilato de metoxipolioxietilenglicol, una 2-butanona oxima aducto de (met)acrilato de 2-isocianatoetilo, un pirazol aducto de (met)acrilato de 2-isocianatoetilo, un 3,5-dimetilpirazol aducto de (met)acrilato de 2-isocianatoetilo, un 3-metilpirazol aducto de (met)acrilato de 2-isocianatoetilo, una ϵ -caprolactama aducto de (met)acrilato de 2-isocianatoetilo, una 2-butanona oxima aducto de (met)acrilato de 3-isocianatopropilo, un pirazol aducto de (met)acrilato de 3-isocianatopropilo, un 3,5-dimetilpirazol aducto de (met)acrilato de 3-isocianatopropilo, un 3-metilpirazol aducto de (met)acrilato de 3-isocianatopropilo, una ϵ -caprolactama aducto de 3-isocianatopropilo, una 2-butanona oxima aducto de (met)acrilato de 4-isocianatobutilo, un pirazol aducto de (met)acrilato de 4-isocianatobutilo, 3,5-dimetilpirazol aducto de (met)acrilato de 4-isocianatobutilo, un 3-metilpirazol aducto de (met)acrilato de 4-isocianatobutilo, una ϵ -caprolactama aducto de 4-isocianatobutilo, un 3-metacrililoiloxipropiltrimetoxisilano, 3-metacrililoiloxipropildimetoximetilsilano, 3-metacrililoiloxipropiltriethoxisilano, 3-metacrililoiloxipropildietoxietilsilano, (met)acrilato de aliltrimetoxisilano, glicidilo, (met)acrilato de polioxialquilenglicol monoglicidil éter, di(met)acrilato de etilenglicol, di(met)acrilato de trietilenglicol, di(met)acrilato de tetraetilenglicol, di(met)acrilato de polietilenglicol, di(met)acrilato de propilenglicol, di(met)acrilato de polipropilenglicol, di(met)acrilato de politetrametilenglicol, di(met)acrilato de 1,6-hexanodiol, di(met)acrilato de neopentilglicol, di(met)acrilato de poli(etilenglicol-propilenglicol), di(met)acrilato de poli(etilenglicol-tetrametilenglicol), di(met)acrilato poli(propilenglicol-tetrametilenglicol), di(met)acrilato de dietilenglicol diglicidilo, di(met)acrilato de polietilenglicol diglicidilo, di(met)acrilato de propilenglicol diglicidilo, di(met)acrilato de polipropilenglicol, di(met)acrilato de glicerol diglicidil éter, metacrilato de 2-hidrox-3-acrililoiloxipropilo, mono (met)acrilato de aliloxipolietilenglicol, mono (met)acrilato de aliloxipoli(etilenglicol-propilenglicol), di(met)acrilato de glicerina, mono(met)acrilato de oxialquilenglicol, (met)acrilato de mono-isocianatoetilo, oxialquilenglicol diisocianatoetil (met)acrilato etileno, cloruro de vinilideno, cloruro de vinilo,

5 ácido (met)acrílico, fluoruro de vinilideno, acetato de vinilo, propionato de vinilo, isobutanoato de vinilo, isodecanoato de vinilo, estearato de vinilo, vinilpirrolidona, cetil vinil éter, dodecil vinil éter, isobutil vinil éter, etil vinil éter, 2- cloroetil vinil éter, estireno, α -metilestireno, p-metilestireno, (met)acrilamida, N,N-dimetil (met)acrilamida, diacetona (met)acrilamida, diacetona metilada (met)acrilamida, vinilalquilcetona, butadieno, isopreno, cloropreno, (met)acrilato de bencilo, (met)acrilato que tiene polisiloxano, acetato de alilo, N-vinilcarbazol, maleimida, N-metilmaleimida y similares.

10 Con respecto a las unidades constitutivas totales (100% en masa) del copolímero catiónico que contiene flúor (B), un contenido de la unidad constitutiva derivada del monómero (a) es preferiblemente 50% en masa o mayor y 98% en masa o menor, y el contenido de la unidad constitutiva derivada del monómero (b) es preferiblemente 2% en masa o mayor y 50% en masa o menor, en el copolímero catiónico que contiene flúor (B). En caso de que la unidad constitutiva derivada del monómero (c) esté contenida, un contenido de la misma es preferiblemente 40% en masa o menor con respecto a las unidades constitutivas totales del copolímero catiónico que contiene flúor (B) (100% en masa).

15 El límite inferior de un peso molecular medio en peso del copolímero catiónico que contiene flúor (B) es preferiblemente 5000, y más preferiblemente 20 000. Mientras tanto, el límite superior del peso molecular medio en peso es preferiblemente 10 0000, y más preferiblemente 90 000. En caso de que el peso molecular medio en peso sea el límite inferior o mayor, la resistencia al agua y la resistencia a la grasa son favorables. En caso de que el peso molecular medio en peso sea el límite superior o menor, las propiedades de formación de película y la estabilidad del líquido son favorables.

20 El peso molecular medio en peso del copolímero catiónico que contiene flúor (B) es un peso molecular en términos de equivalente de metacrilato de polimetilo, obtenido al medir por cromatografía de permeación en gel usando una curva de calibración producida al utilizar una muestra estándar de metacrilato de polimetilo.

25 El copolímero catiónico que contiene flúor (B) en la presente invención se obtiene mediante una reacción de polimerización de monómeros en un disolvente para polimerización, de acuerdo con un procedimiento bien conocido.

30 Después de la reacción de polimerización de los monómeros para obtener el copolímero catiónico que contiene flúor (B), se prefiere convertir el grupo amino sustituido en el copolímero (B) en una sal de amina. Por consiguiente, se mejora la dispersabilidad del copolímero (B) en un medio acuoso.

35 Para la conversión en la sal de amina, preferiblemente se utiliza un ácido o similar. Los ejemplos del ácido incluyen ácido clorhídrico, ácido bromhídrico, ácido sulfónico, ácido nítrico, ácido fosfórico, ácido cítrico, ácido málico, ácido acético, ácido fórmico, ácido propiónico, ácido láctico y similares, entre los cuales el ácido acético y el ácido málico son los más preferidos.

40 En el material compuesto de papel de la presente invención, es esencial que la capa a prueba de grasa contenga tanto el PVA (A) como el copolímero catiónico que contiene flúor (B). El empleo de la combinación de PVA (A) y del copolímero catiónico que contiene flúor (B) permite una reducción significativa de la cantidad requerida de la composición para formar una capa a prueba de grasa que recubre el sustrato de papel para lograr el rendimiento deseado. En este caso, la cantidad de recubrimiento del sustrato de papel es 0,1 g/m² o mayor y 3,0 g/m² o menor en base a la masa seca, en al menos un lado de la superficie del sustrato de papel. El límite inferior de la cantidad de recubrimiento es preferiblemente 0,3 g/m², en vista de una mejora adicional de los efectos de la presente invención reivindicada. El límite superior de la cantidad de recubrimiento es preferiblemente 2,5 g/m², más preferiblemente 2,0 g/m², y aún más preferiblemente 1,5 g/m². En caso de que la cantidad de recubrimiento sea menor que el límite inferior, es posible que no se obtenga suficiente resistencia a la grasa. La "cantidad de la capa a prueba de grasa que se superpone" como se menciona aquí significa: en caso de formar solo una capa a prueba de grasa, una cantidad superpuesta de la capa; y en caso de formar múltiples capas a prueba de grasa, una suma de cantidades superpuestas de todas las capas a prueba de grasa.

50 El límite superior del contenido del copolímero catiónico que contiene flúor (B) es 50 partes en masa, preferiblemente 40 partes en masa, y más preferiblemente 30 partes en masa con respecto a 100 partes en masa del PVA (A). Mientras tanto, el límite inferior del contenido es 5 partes en masa, preferiblemente 10 partes en masa, y más preferiblemente 15 partes en masa.

60 Se requiere que la permeabilidad al vapor de agua (permeabilidad a la humedad) del material compuesto de papel de la realización de la presente invención de acuerdo con JIS-Z0208 (1976) sea 1000 g/m² · 24 h o mayor, preferiblemente 1500 g/m² · 24 h o mayor, y particularmente de preferencia 2000 g/m² · 24 h o mayor. En caso de que la permeabilidad al vapor de agua sea menor que el límite inferior, si los alimentos recién fritos se colocan en una bolsa que comprende el presente material compuesto de papel y luego se sella, se forma condensación en la bolsa, por lo que la masa se humedece y se reblandece en exceso, llevando al deterioro significativo del sabor.

65 <Método de producción del material compuesto de papel>

A continuación se describe un método de producción del material compuesto de papel de la realización de la presente invención. El material compuesto de papel que se producirá según la presente invención comprende: un sustrato de papel que tiene una resistencia a la permeación del aire de 1000 s o menor y una densidad aparente de 0,5 g/cm³ o mayor y 1,0 g/cm³ o menor; y una capa a prueba de grasa formada en al menos un lado de la superficie del sustrato de papel, en donde la permeabilidad al vapor de agua del material compuesto de papel es 1000 g/m² · 24 h o mayor. El método de producción del material compuesto de papel comprende: un proceso de recubrimiento de al menos un lado de la superficie del sustrato de papel con una composición para formar la capa a prueba de grasa, comprendiendo la composición el polímero de alcohol vinílico (A) y el copolímero catiónico que contiene flúor (B); y un proceso de secado del sustrato de papel que se ha sometido al recubrimiento.

<Proceso de recubrimiento>

Composición para formar una capa a prueba de grasa

En la composición para formar la capa a prueba de grasa, un contenido del copolímero catiónico que contiene flúor (B) es 5 partes en masa o mayor y 50 partes en masa o menor con respecto a 100 partes en masa del polímero de alcohol vinílico (A). Una forma adecuada de la composición para formar la capa a prueba de grasa es un líquido para recubrimiento. Un procedimiento de preparación del líquido para recubrimiento no se limita de manera particular; sin embargo, se prefiere un procedimiento para mezclar el PVA (A) que se ha disuelto en un disolvente, con el copolímero catiónico que contiene flúor (B) que se ha dispersado o disuelto en un medio acuoso. El medio acuoso es aceptable siempre que sea un líquido que comprenda agua en el que el contenido de un disolvente orgánico volátil no sea mayor al 1% en masa. Específicamente, el medio acuoso es preferiblemente agua y una mezcla azeotrópica que comprende agua.

El líquido para recubrimiento también puede contener varios tipos de aditivos. Además, también pueden estar contenidos, según sea necesario, los aditivos bien conocidos utilizados en los procesos de producción de papel, como un agente de refuerzo de papel, un agente de encolado, un agente antiespumante, un penetrante, un agente para ajuste del pH, un agente de liberación, un relleno orgánico o inorgánico, y los similares. Los ejemplos de los aditivos incluyen: resinas tales como almidón, almidón modificado con catión, almidón hidroxietilado, almidón oxidado, almidón modificado con enzimas, un polímero de alcohol vinílico, un polímero de alcohol vinílico modificado, una poliamidoamina, un producto modificado con poliamidoamina-epiclorhidrina, un condensado o condensado preliminar de urea o melamina formaldehído, condensados de metilol-dihidroxi-etilen-urea y un derivado de los mismos, condensados de uron, condensados de metilol-etilen-urea, condensados de metilol-propilen-urea, condensados de metilol-triazona y condensados de dicianidamida-formaldehído, AKD y una resina acrílica catiónica; penetrantes tales como un penetrante a base de alcohol de tipo dendrímero, y un penetrante a base de acetilenglicol; y agentes antiespumantes tales como un agente antiespumante a base de silicona, un agente antiespumante a base de alcohol de tipo dendrímero y un agente antiespumante a base de acetilenglicol.

Como un procedimiento para recubrir al menos un lado de la superficie del sustrato de papel con la composición para formar la capa a prueba de grasa, generalmente se emplea un procedimiento bien conocido, por ejemplo, un procedimiento para recubrir uno o ambos lados del papel con el líquido para recubrimiento mediante el uso de dispositivos como una prensa de encolado, un recubridor de rodillo de puerta, y un recubridor de barra. El líquido para recubrimiento puede permear el sustrato de papel.

El recubrimiento se realiza de tal manera, que la cantidad de la capa a prueba de grasa que se ha superpuesto, cae dentro del intervalo anterior en base a la masa seca.

<Proceso de secado>

El secado del sustrato de papel posterior al recubrimiento con la composición para formar la capa a prueba de grasa se puede realizar, por ejemplo, con aire caliente, rayos infrarrojos, un cilindro de calentamiento y un procedimiento que comprende una combinación de los mismos. Se prefieren el secado, un tratamiento térmico, etc. a una temperatura de 60°C o mayor. Después del secado, se obtiene el material compuesto de papel. Además, el acondicionamiento y el calandrado del material compuesto de papel después del secado permiten una mejora adicional de las propiedades de barrera. Como condiciones para el calandrado, se prefieren una temperatura de rodillo de temperatura normal (25°C) o mayor y de 100°C o menor, y una presión lineal de rodillo de 20 kg/cm o mayor y de 300 kg/cm o menor. El secado, tratamiento térmico, etc., permiten el desarrollo de una resistencia superior tanto a la grasa como al agua.

<Material para embalaje>

El material compuesto de papel según la realización de la presente invención es adecuado para un material para embalaje. Por ello, la presente invención abarca un material para embalaje que comprende el material compuesto de papel antes mencionado. El material para embalaje de esta realización de la presente invención, se puede integrar al emplear el material compuesto de papel antes mencionado en lugar del papel a prueba de grasa bien conocido utilizado como un material para embalaje.

65 EJEMPLOS

La presente invención se describe con más detalle a continuación por medio de ejemplos; sin embargo, la presente invención no se limita a estos ejemplos.

Evaluación del sustrato de papel y el material compuesto de papel

5 (1) Evaluación de la resistencia a la grasa: Kit de ensayo
Una resistencia general a la grasa se midió de acuerdo con TAPPI UM557 "Repellency of Paper and Board to Grease, Oil, and Waxes (Kit Test)".

10 (2) Resistencia a la permeación del aire (segundos)
La medición se realizó utilizando un ensayador de suavidad y permeabilidad al aire de tipo Oken, de acuerdo con JIS-P8117 (2009). Un valor de resistencia a la permeación del aire indica el tiempo requerido para que 100 ml de aire permeen un área predeterminada. Por lo tanto, un valor mayor de la resistencia a la permeación del aire indica una menor permeación del aire.

15 (3) Permeabilidad al vapor de agua ($\text{g/m}^2 \cdot 24 \text{ h}$)
La medición se realizó de acuerdo con un método de prueba de permeabilidad a la humedad definido en JIS-Z0208 (1976) (método de curvatura), bajo condiciones que involucran una temperatura de $40 \pm 0,5^\circ\text{C}$ y humedad relativa de $90 \pm 2\%$. Se determinó que la permeabilidad a la humedad de 1000 a 5000 $\text{g/m}^2 \cdot 24 \text{ h}$ era favorable en términos de idoneidad para su uso en embalaje de alimentos, sin ocasionar condensación en una bolsa y absorción de humedad desde el exterior de la bolsa.

20 (4) Evaluación de la propiedad de absorción de agua
<Absorción de agua de Cobb (g/m^2)>
25 Se midió una cantidad de agua absorbida (g/m^2) de acuerdo con JIS-P8140 (1998), con 60 segundos de tiempo de contacto entre una superficie del material compuesto de papel y el agua. En adelante, la "absorción de agua de Cobb" como se refiere, indica la absorción de agua de Cobb con un tiempo de contacto de 60 segundos.

Ejemplo 1: Método de producción de polímero de alcohol vinílico.

30 Se cargaron 107,2 kg de acetato de vinilo (VAc) y 42,8 kg de metanol (MeOH) en un reactor a presión de 250 L equipado con un agitador, un puerto de entrada de nitrógeno, un puerto de adición del iniciador, y un puerto de adición de la solución de retraso. A continuación, la mezcla se calentó hasta 60°C , y después se sometió a sustitución de nitrógeno en el sistema durante 30 minutos mediante burbujeo de nitrógeno. Posteriormente, se introdujo la carga de etileno, de modo que la presión del reactor fue de $5,9 \text{ kg/cm}^2$. Se preparó una solución en la que se disolvió 2,2'-azobis(4-metoxi-2,4-dimetilvaleronitrilo) (AMV) en metanol a una concentración de 2,8 g/L como un iniciador, y se sometió a sustitución de nitrógeno mediante burbujeo con nitrógeno gaseoso. Una temperatura interna del reactor para polimerización se ajustó a 60°C y luego se inyectaron 204 ml de la solución del iniciador antes mencionado para iniciar así la polimerización. Se permitió la polimerización por la solución del iniciador antes mencionado mientras se añadía continuamente una solución de AMV a 640 ml/h, y durante la polimerización, se mantuvieron la presión del reactor a $5,9 \text{ kg/cm}^2$ y la temperatura de polimerización a 60°C mediante la introducción de etileno. Cuatro horas después, terminó la polimerización mediante enfriamiento, cuando una velocidad de polimerización llegó a ser del 30%. El reactor se abrió para eliminar el etileno, seguido de burbujeo de nitrógeno gaseoso para eliminar por completo el etileno. Después de eso, el monómero de acetato de vinilo sin reaccionar se eliminó a presión reducida para obtener una solución en metanol de acetato de polivinilo. Se añadió metanol a la solución de acetato de polivinilo así obtenida para preparar una solución en metanol de poli(acetato de vinilo) que tiene una concentración del 30% en masa poli(acetato de vinilo) en la solución: 100 g). A 333 g de la solución en metanol de poli(acetato de vinilo) se le añadió una solución alcalina (solución en metanol al 10% de NaOH) en una cantidad de 46,5 g (relación molar (MR) con respecto a la unidad de acetato de vinilo en el poli(acetato de vinilo): 0,05) para realizar la saponificación. Aproximadamente 1 minuto después de la adición del álcali, se trituró una materia gelificada en el sistema con un molinillo y se dejó reposar durante 1 hora a 40°C para proceder a la saponificación. Posteriormente, se agregaron 1000 g de acetato de metilo para neutralizar el álcali restante. Después de confirmar el término de la neutralización mediante el uso de un indicador de fenolftaleína, se obtuvo un PVA sólido blanco por filtración, y se le agregaron 1000 g de metanol, dicha mezcla se dejó reposar durante 3 horas a temperatura ambiente para permitir el lavado. Después de llevar a cabo la operación de lavado 3 veces, se obtuvo el PVA por extracción de líquido mediante centrifugación, y luego se dejó reposar en un secador a 70°C durante 2 días, para así obtener PVA seco (PVA-1).

60 Grado medio de viscosidad de la polimerización y grado de saponificación del PVA
Se determinaron un grado medio de viscosidad de la polimerización y un grado de saponificación del PVA por los métodos definidos en JIS-K6726 (1994). Los resultados se muestran en la Tabla 2.

Método de producción del copolímero catiónico que contiene flúor
65 114,0 g de $\text{C}_6\text{F}_{13}\text{C}_2\text{H}_4\text{OCOC}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2$ (a), 18,0 g de metacrilato de N,N-dietilaminoetilo (b), 16,5 g de metacrilato de 2-hidroxietilo (C1), 1,5 g de $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{COO}(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_3\text{COC}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2$, 450 g de acetona y 1,2 g de dimetil 2,2'-

azobis isobutirato se cargaron dentro de un recipiente de vidrio de 1 L, y la sustitución de nitrógeno se repitió 3 veces. Se permitió una reacción de polimerización a 65°C durante 16 horas, con una frecuencia de rotación por agitación de 350 rpm, para obtener así una solución de color amarillo claro con una concentración de contenido sólido del 20% en masa.

5 Se añadieron agua y ácido acético a 100 g de la solución de color amarillo claro así obtenida, acto seguido se procedió a la agitación de la mezcla durante 30 minutos utilizando un mezclador homo. La acetona se eliminó por destilación a presión reducida a 65°C para obtener una dispersión acuosa de color amarillo claro y, por consiguiente, se obtuvo una dispersión acuosa con una concentración de contenido sólido del 20% en masa (dispersión acuosa del copolímero catiónico que contiene flúor (B)) utilizando agua de intercambio iónico.

Preparación del líquido para recubrimiento

15 Se preparó una solución acuosa al 10% en masa del PVA obtenido en el proceso anterior, y luego la solución acuosa se mezcló con la dispersión acuosa antes mencionada, de tal manera que el copolímero catiónico que contiene flúor (B) en la dispersión acuosa estaba presente en una cantidad de 50 partes en masa con respecto a 100 partes en masa de PVA en la solución acuosa. Se obtuvo un líquido para recubrimiento ajustando la mezcla de modo que una concentración del contenido sólido fue del 4% en masa.

Formación del material compuesto de papel

20 Ambas caras de un sustrato de papel que tiene un gramaje de 70 g/m², una densidad aparente de 0,5 g/cm³ y una resistencia a la permeabilidad al aire de 15 segundos se recubrieron con el líquido para recubrimiento obtenido en el proceso anterior mediante el uso de una prensa de encolado de dos rodillos para el ensayo (Kumagai Riki Kogyo Co., Ltd.) para obtener así un material compuesto de papel. El recubrimiento se realizó bajo condiciones de 50°C y 100 m/min, y luego se secó a 100°C durante 5 min. Una cantidad de recubrimiento del líquido para recubrimiento en base a la masa seca fue de 2,5 g/m² (cantidad total de ambas caras). El material compuesto de papel así obtenido se acondicionó a 20°C y 65% de HR durante 72 horas.

Evaluación del material compuesto de papel

30 La resistencia a la grasa, la resistencia a la permeabilidad al aire, la permeabilidad al vapor de agua y la propiedad de absorción de agua del material compuesto de papel así obtenido, se evaluaron de acuerdo con los procedimientos antes mencionados. En la evaluación de resistencia a la grasa, un valor del kit fue 7. La resistencia a la permeabilidad al aire fue 15 segundos, la permeabilidad al vapor de agua fue 4 800 g/m² · 24 h, y la absorción de agua de Cobb fue 20 g/m², por lo que se determinó que cada uno de los cuales alcanzó un nivel prácticamente adecuado.

Ejemplo 2 a Ejemplo 15

40 Se obtuvieron (PVA-2) a (PVA-8) mediante el procedimiento de producción del polímero de alcohol vinílico modificado como se muestra en la Tabla 1. Los resultados de los análisis de (PVA-2) a (PVA- 8) se muestran en la Tabla 2. Los líquidos para recubrimiento se prepararon empleando los PVAs así obtenidos, según las fórmulas mostradas en la Tabla 3; y se recubrió una superficie del sustrato de papel con cada uno de los líquidos para recubrimiento mediante un procedimiento similar al del Ejemplo 1, para obtener de este modo materiales compuestos de papel. Los materiales compuestos de papel se evaluaron de acuerdo con los procedimientos antes mencionados. Los resultados se muestran en la Tabla 3.

45

Tabla 1

	Temperatura de polimerización (°C)	Vac (kg)	MeOH (kg)	Presión de polimerización del etileno (kg/cm ²)	Iniciador			Periodo de tiempo de polimerización (h)	Tasa de polimerización (%)	Cantidad de álcali saponificado (MR)
					Tipo*	Cantidad cargada (ml)	Cantidad total añadida (ml)			
PVA-1	60	107	42,8	5,9	AMV	204	640	4	30	0,05
PVA-2	60	120	30,1	4,7	AMV	116	360	4	25	0,1
PVA-3	60	76,6	73,3	6,5	AMV	175	552	3	20	0,02
PVA-4	60	76,6	73,3	6,5	AMV	175	552	3	20	0,1
PVA-5	60	106	43,9	1,4	AMV	53	168	4	20	0,05
PVA-6	60	78,3	71,7	5,7	AMV	255	804	10	60	0,05
PVA-7	60	123	26,9	2,6	AMV	355	1118	7	50	0,05
PVA-8	60	107	42,8	5,9	AMV	204	640	4	30	0,015

*AMV: Solución de metanol de 2,2'-azobis (4-metoxi-2,4-dimetilvaleronitrilo) (concentración: 2,8g/L)

Tabla 2

	Contenido de unidad de etileno (mol%)	Grado de polimerización	Grado de saponificación (mol%)
PVA-1	7	1000	98,5
PVA-2	5	1500	99,5
PVA-3	5	1500	96,5
PVA-4	10	500	99,0
PVA-5	3	1500	98,5
PVA-6	10	400	96,0
PVA-7	3	500	97,0
PVA-8	7	1000	93,0

Tabla 3

	Líquido para recubrimiento				Sustrato de papel		Evaluación del material compuesto de papel			
	PVA		Copolímero que contiene flúor (partes en masa)	Cantidad aplicada en ambas caras (g/m ²)	Resistencia a la permeación del aire (s)	Densidad aparente (g/cm ³)	Valor del kit	Resistencia a la permeación del aire (s)	Permeabilidad al vapor de agua (g/m ² · 24h)	Absorción de agua de Cobb (g/m ²)
	Tipo	Cantidad mezclada (partes en masa)								
Ejemplo 1	PVA-1	100	50	0,3	15	50	7	15	4 800	20
Ejemplo 2	PVA-1	100	25	0,3	15	0,5	5	15	4 800	23
Ejemplo 3	PVA-1	100	25	0,6	15	0,5	7	15	4 600	20
Ejemplo 4	PVA-1	100	10	1,2	15	0,5	7	15	4 500	18
Ejemplo 5	PVA-1	100	10	2,4	15	0,5	9	15	4 200	15
Ejemplo 6	PVA-1	100	5	3,0	15	0,5	9	25	4 000	12
Ejemplo 7	PVA-2	100	10	2,2	15	0,5	10	25	4 300	17
Ejemplo 8	PVA-3	100	10	2,3	15	0,5	8	15	4 100	22
Ejemplo 9	PVA-4	100	10	2,8	15	0,5	8	15	4 000	25
Ejemplo 10	PVA-5	100	10	2,0	15	0,5	9	15	4 400	19
Ejemplo 11	PVA-6	100	25	2,1	15	0,5	7	15	4 200	29
Ejemplo 12	PVA-7	100	25	2,8	15	0,5	9	15	4 100	27
Ejemplo 13	PVA-8	100	25	2,2	15	0,5	9	15	4 300	35
Ejemplo 14	PVA-1	100	10	2,4	15	0,8	9	150	3 900	17
Ejemplo 15	PVA-1	100	10	2,6	15	1,0	9	200	3 700	18

Como se muestra en la Tabla 3, los materiales compuestos de papel que comprenden el PVA (A) y el copolímero catiónico que contiene flúor (B) dentro de los intervalos predeterminados especificados por la presente invención mostraron resultados favorables en todas las evaluaciones de resistencia a la grasa, permeabilidad al vapor de agua y propiedad de absorción de agua.

5

Ejemplo comparativo 1 al Ejemplo comparativo 12

10

Se obtuvieron (PVA-9) a (PVA-16) mediante el procedimiento de producción del polímero de alcohol vinílico modificado como se muestra en la Tabla 4. Los resultados de los análisis de (PVA-9) a (PVA-16) se muestran en la Tabla 5. Los líquidos para recubrimiento se prepararon empleando los PVAs así obtenidos, según las fórmulas que se muestran en la Tabla 6; y se recubrió una superficie del sustrato de papel con cada uno de los líquidos para recubrimiento mediante un procedimiento similar al del Ejemplo 1, para obtener así materiales compuestos de papel. Se evaluaron los materiales compuestos de papel. Los resultados se muestran en la Tabla 6.

Tabla 4

	Temperatura de polimerización (°C)	Vac (kg)	MeOH (kg)	Presión de polimerización del etileno (kg/cm ²)	Iniciador			Periodo de tiempo de polimerización (h)	Tasa de polimerización (%)	Cantidad de álcali saponificado (MR)
					Tipo*	Cantidad cargada (ml)	Cantidad total añadida (ml)			
PVA-9	60	81,9	68	-	AMV	224	705	4	40	0,05
PVA-10	60	102	48,3	2,0	AMV	139	438	5	40	0,2
PVA-11	60	102	48,3	2,0	AMV	139	438	5	40	0,05
PVA-12	60	57,5	92,5	-	AMV	471	1484	5	60	0,1
PVA-13	60	81,9	68	10,2	AMV	500	1500	4	30	0,05
PVA-14	60	107	42,8	5,9	AMV	204	640	4	30	0,013
PVA-15	20	23,1	127	0,70	NPP	198	714	12	75	0,1
PVA-16	60	81,9	68	0,99	AMV	330	1200	4	38	0,2

*AMV: Solución de metanol de 2,2'-azobis (4-metoxi-2,4-dimetilvaleronitrilo) (concentración: 2,8g/L)

NPP: Solución de N,N-dimetilanilina de peroxidicarbonato de n-propilo (concentración: 50% en masa)

Tabla 5

	Contenido de unidad de etileno (mol%)	Grado de polimerización	Grado de saponificación (mol%)
PVA-9	0	1000	98,5
PVA-10	0	1000	99,9
PVA-11	1	1500	98,5
PVA-12	0	500	99,0
PVA-13	15	1000	98,5
PVA-14	7	1000	90,0
PVA-15	5	210	99,0
PVA-16	2	1000	99,9

Tabla 6

	Líquido para recubrimiento				Sustrato de papel		Evaluación del material compuesto de papel			
	PVA		Copolímero que contiene flúor (partes en masa)	Cantidad aplicada en ambas caras (g/m ²)	Resistencia a la permeación del aire (s)	Densidad aparente (g/cm ³)	Valor del kit	Resistencia a la permeación del aire (s)	Permeabilidad al vapor de agua (g/m ² · 24h)	Absorción de agua de Cobb de Cobb (g/m ²)
	Tipo	Cantidad mezclada (partes en masa)								
Ejemplo comparativo 1	PVA-1	100	-	2,4	15	0,5	0	40	2 500	100
Ejemplo comparativo 2	PVA-9	100	10	2,5	15	0,5	5	15	4 000	40
Ejemplo comparativo 3	PVA-10	100	10	2,4	15	0,5	4	15	3 800	35
Ejemplo comparativo 4	PVA-11	100	10	2,5	15	0,5	4	15	3 900	40
Ejemplo comparativo 5	PVA-12	100	10	3,0	15	0,5	2	15	3 500	120
Ejemplo comparativo 6	PVA-13	100	10	*1	15	0,5				
Ejemplo comparativo 7	PVA-14	100	10	2,8	15	0,5	2	15	3 200	80
Ejemplo comparativo 8	PVA-15	100	10	3,0	15	0,5	2	15	3 000	90
Ejemplo comparativo 9	PVA-16	100	10	*2	15	0,5				
Ejemplo comparativo 10	PVA-1	100	10	2,3	15	1,2	5	800	2 000	80
Ejemplo comparativo 11	PVA-1	100	10	2,6	15	1,5	4	1000	950	75
Ejemplo comparativo 12	PVA-1	100	25	2,4	1500	1,5	3	Más de 100 000	800	60

*1: La aplicación al sustrato de papel fracasó porque el PVA-14 es insoluble en agua

*2: La aplicación al sustrato de papel fracasó debido a la materia filamentososa depositada durante la aplicación.

El Ejemplo Comparativo 1 fue un material compuesto de papel que no comprende el copolímero catiónico que contiene flúor (B). El material compuesto de papel del Ejemplo Comparativo 1 fue inferior en resistencia a la grasa y exhibió una alta absorción de agua, lo que indica insuficiencia para un uso práctico.

5 Los ejemplos comparativos 2 a 5 fueron materiales compuestos de papel que comprenden un polímero de alcohol vinílico con un contenido de unidad de etileno menor a 2% molar. El material compuesto de papel del Ejemplo Comparativo 2 mostró una absorción de agua un poco alta, y el material compuesto de papel del Ejemplo Comparativo 3 exhibió un pequeño valor del kit. El material compuesto de papel del Ejemplo Comparativo 4 exhibió un pequeño valor del kit y una absorción de agua un poco alta, y el material compuesto de papel del Ejemplo Comparativo 5 exhibió un pequeño valor del kit y una alta absorción de agua. Por lo tanto, los materiales compuestos de papel de los Ejemplos Comparativos 2 a 5 no fueron suficientemente adecuados para su uso práctico.

15 En el Ejemplo Comparativo 6, se intentó el uso de un polímero de alcohol vinílico con un contenido de unidad de etileno mayor de 10% molar, lo que dio como resultado la presencia de un componente no disuelto durante la preparación de un líquido para recubrimiento, lo que condujo al fracaso en la obtención de un material compuesto de papel.

20 El Ejemplo Comparativo 7 fue un material compuesto de papel que comprende un polímero de alcohol vinílico con un grado de saponificación menor del 91,5% molar. El material compuesto de papel del Ejemplo Comparativo 7 exhibió un pequeño valor del kit y una alta absorción de agua, lo que indica insuficiencia para su uso práctico.

25 El Ejemplo Comparativo 8 fue un material compuesto de papel que comprende un polímero de alcohol vinílico con un grado de polimerización menor a 300. El material compuesto de papel del Ejemplo Comparativo 8 exhibió un pequeño valor del kit y una alta absorción de agua, lo que indica insuficiencia para su uso práctico.

30 En el Ejemplo Comparativo 9, se intentó el uso de un polímero de alcohol vinílico con un grado de saponificación mayor al 99,5% molar, lo que dio como resultado la deposición de una materia filamentososa durante el recubrimiento, y condujo al fracaso en la obtención, de manera estable, de un material compuesto de papel.

35 Los Ejemplos Comparativos 10 y 11 fueron materiales compuestos de papel que comprenden un sustrato de papel que tenía una densidad aparente que excedía el intervalo predeterminado. El material compuesto de papel del Ejemplo Comparativo 10 mostró una alta resistencia a la permeabilidad al aire y una alta absorción de agua. El material compuesto de papel del Ejemplo Comparativo 11 exhibió un pequeño valor del kit, una inferior permeabilidad al vapor de agua menor de $1000 \text{ g/m}^2 \cdot 24 \text{ h}$, y una alta resistencia a la permeabilidad al aire, así como una alta absorción de agua. En conclusión, los materiales compuestos de papel de los Ejemplos Comparativos 10 y 11 no fueron suficientemente adecuados para su uso práctico.

40 El Ejemplo Comparativo 12 fue un material compuesto de papel que comprende un sustrato de papel que tiene una resistencia a la permeabilidad al aire que excedía el intervalo predeterminado. El material compuesto de papel del Ejemplo Comparativo 12 exhibió un pequeño valor del kit, una inferior permeabilidad al vapor de agua, una alta resistencia a la permeabilidad al aire y una alta absorción de agua. Por ello, el material compuesto de papel del Ejemplo Comparativo 12 no fue suficientemente adecuado para su uso práctico.

45 Aplicabilidad industrial

50 El material compuesto de papel según la realización de la presente invención es capaz de mantener la resistencia a la grasa en un grado tal que no se produce ningún problema práctico incluso en el embalaje de alimentos aceitosos, y es superior en cuanto a la permeabilidad al aire o permeabilidad al vapor de agua, y resistencia al agua, lo que supone que es ventajoso a la hora de proporcionar un papel práctico a prueba de grasa para ser utilizado como embalaje y recipiente para diversos alimentos fritos y alimentos que contienen grasa.

REIVINDICACIONES

1. Un material compuesto de papel que comprende: un sustrato de papel que tiene una resistencia a la permeación del aire de 1000 s o menor y una densidad aparente de 0,5 g/cm³ o mayor y 1,0 g/cm³ o menor; y una capa a prueba de grasa formada en al menos un lado de la superficie del sustrato de papel, en donde la capa a prueba de grasa comprende:
- 5 un polímero de alcohol vinílico (A) que tiene un contenido de una unidad de etileno de 2% molar o mayor y 10% molar o menor, un grado medio de viscosidad de la polimerización de 300 o mayor y 2000 o menor, y un grado de saponificación de 91,5% molar o mayor y 99,5% molar o menor; y
- 10 un copolímero catiónico que contiene flúor (B) que tiene: una unidad constitutiva derivada de un monómero (a) que es un (met)acrilato que tiene un grupo polifluoroalquilo que tiene de 1 a 6 átomos de carbono; y una unidad constitutiva derivada de un monómero (b) que es un compuesto representado por la fórmula (1):
- 15 $\text{CH}_2=\text{C}(\text{R}^1)\text{COO-QN}(\text{R}^2)(\text{R}^3)$,
 en donde R¹ representa un átomo de hidrógeno o un grupo metilo; Q representa: un grupo alquileo que tiene 2 a 3 átomos de carbono en el que una parte o todos los átomos de hidrógeno están sustituidos con un grupo hidroxilo, o un grupo alquileo que tiene 2 a 4 átomos de carbono; y R² y R³ representan cada uno independientemente un grupo bencilo o un grupo alquilo que tiene 1 a 8 átomos de carbono, o R² y R³ tomados juntos representan un grupo morfolino, un grupo piperidino o un grupo pirrolidinilo en conjunto con el
- 20 átomo de nitrógeno,
- un contenido del copolímero catiónico que contiene flúor (B) es 5 partes en masa o mayor y 50 partes en masa o menor con respecto a 100 partes en masa del polímero de alcohol vinílico (A),
- 25 una cantidad de la capa a prueba de grasa que se superpone en base a la masa seca es 0,1 g/m² o mayor y 3,0 g/m² o menor, y
 una permeabilidad al vapor de agua del material compuesto de papel es 1000 g/m² · 24 h o mayor.
2. El material compuesto de papel según la reivindicación 1, en donde el copolímero catiónico que contiene flúor (B) tiene: un contenido de la unidad constitutiva derivada del monómero (a) de 50% en masa o mayor y 98% en masa o menor; y un contenido de la unidad constitutiva derivada del monómero (b) de 2% en masa o mayor y 50% en masa o menor.
3. Un material para embalaje que comprende el material compuesto de papel según la reivindicación 1.
- 35 4. Un método de producción de un material compuesto de papel que comprende: un sustrato de papel que tiene una resistencia a la permeación del aire de 1000 s o menor y una densidad aparente de 0,5 g/cm³ o mayor y 1,0 g/cm³ o menor; y una capa a prueba de grasa formada en al menos un lado de la superficie del sustrato de papel, comprendiendo el método de producción:
- 40 un proceso de recubrimiento de al menos un lado de la superficie del sustrato de papel con una composición para formar la capa a prueba de grasa que comprende:
- 45 un polímero de alcohol vinílico (A) que tiene un contenido de una unidad de etileno de 2% molar o mayor y 10% molar o menor, un grado medio de viscosidad de la polimerización de 300 o mayor y 2000 o menor, y un grado de saponificación de 91,5% molar o mayor y 99,5% molar o menor; y
 un copolímero catiónico que contiene flúor (B) que tiene: una unidad constitutiva derivada de un monómero (a) que es un (met)acrilato que tiene un grupo polifluoroalquilo que tiene de 1 a 6 átomos de carbono; y una unidad constitutiva derivada de un monómero (b) que es un compuesto representado por la fórmula (1): $\text{CH}_2=\text{C}(\text{R}^1)\text{COO-Q-N}(\text{R}^2)(\text{R}^3)$,
- 50 en donde R¹ representa un átomo de hidrógeno o un grupo metilo; Q representa: un grupo alquileo que tiene 2 a 3 átomos de carbono en el que una parte o todos los átomos de hidrógeno están sustituidos con un grupo hidroxilo, o un grupo alquileo que tiene 2 a 4 átomos de carbono; y R² y R³ representan cada uno independientemente un grupo bencilo o un grupo alquilo que tiene 1 a 8 átomos de carbono, o R² y R³ tomados juntos representan un grupo morfolino, un grupo piperidino o un grupo pirrolidinilo junto con el átomo de nitrógeno; y
- 55 un proceso de secado del sustrato de papel que se ha sometido al recubrimiento, en donde
 un contenido del copolímero catiónico que contiene flúor (B) es 5 partes en masa o mayor y 50 partes en masa o menor con respecto a 100 partes en masa del polímero de alcohol vinílico (A),
- 60 una cantidad de la capa a prueba de grasa que se superpone en base a la masa seca es 0,1 g/m² o mayor y 3,0 g/m² o menor, y
 una permeabilidad al vapor de agua del material compuesto de papel es 1000 g/m² · 24 h o mayor.