

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 773 539**

51 Int. Cl.:

C08F 216/06 (2006.01)

C08F 8/12 (2006.01)

C11D 17/04 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **24.12.2014 PCT/JP2014/084178**

87 Fecha y número de publicación internacional: **02.07.2015 WO15098978**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **24.12.2014 E 14873745 (5)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **05.02.2020 EP 3088428**

54 Título: **Alcohol polivinílico modificado y película hidrosoluble que lo contiene**

30 Prioridad:

25.12.2013 JP 2013268118

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

13.07.2020

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**MORI, YOKO y
KATO, MASAKI**

74 Agente/Representante:

ELZABURU, S.L.P

ES 2 773 539 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre Concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Alcohol polivinílico modificado y película hidrosoluble que lo contiene

Campo técnico

5 La presente invención versa sobre un alcohol polivinílico modificado que contiene una unidad monomérica de (met)acrilamida que tiene un grupo iónico. La presente invención también versa sobre una película hidrosoluble que contiene el alcohol polivinílico modificado. La presente invención versa, además, sobre un envase que contiene un producto químico en la película hidrosoluble.

Técnica antecedente

10 El alcohol polivinílico (que, en lo sucesivo, puede ser abreviado "PVA") es conocido como un polímero sintético hidrosoluble. El PVA es particularmente excelente en sus propiedades de resistencia y de formación de películas en comparación con otros polímeros sintéticos. Por lo tanto, el PVA se usa como material para películas y fibras, como aditivo para el tratamiento de papel y de fibras, como adhesivo, como estabilizante para la polimerización de emulsiones y la polimerización de suspensiones, como aglutinante para compuestos inorgánicos, y similares. Así, el PVA es muy usado en diversas aplicaciones.

15 En años recientes ha cobrado popularidad un método de uso de productos químicos —tales como productos químicos de uso doméstico, como detergentes, lejías, y artículos de higiene personal, productos agroquímicos y productos químicos industriales— en envases sellados (envasado unitario) en una película hidrosoluble en cada cantidad unitaria. El método es descrito más abajo. El contenido es envasado herméticamente (envasado unitario) de antemano en una película hidrosoluble en cierta cantidad en cada envase. Para su uso, es echado al agua, quedando en forma de envase. Por la disolución de la película hidrosoluble, el contenido se disuelve o se dispersa en el agua. El envase unitario es ventajoso, porque permite el uso sin tocar directamente productos químicos peligrosos en uso, porque no se requiere ninguna medición en uso, porque el contenido está envasado en cierta cantidad en cada envase, porque el recipiente para el envase del producto químico no tiene que ser desechado después del uso, y similares.

25 Dado que las películas de PVA generalmente tienen la ventaja de ser resistentes, tener una transparencia excelente y una buena capacidad de impresión, son usadas convencionalmente como películas hidrosolubles para el envasado unitario. Sin embargo, en el PVA, con un grado mayor de saponificación, aumenta la cristalinidad y aumenta la proporción de partes cristalinas que no se disuelven en agua fría. Por lo tanto, para aplicaciones que requieren solubilidad en agua fría se ha usado no un PVA que tenga un alto grado de saponificación, denominado tipo completamente saponificado, sino un PVA no modificado parcialmente saponificado. Las películas hidrosolubles que usan el PVA no modificado parcialmente saponificado tienen la ventaja de ser fácilmente disueltas en agua fría y agua caliente, tener una excelente resistencia mecánica, y similares.

35 En años recientes, desde la perspectiva de la trabajabilidad, la resistencia a los productos químicos, la protección medioambiental y similares, hay una demanda de una película hidrosoluble que, simultáneamente, satisfaga el rendimiento —como que tenga una mayor velocidad de disolución en agua fría—, que se rompa por impacto con menor facilidad, que su hidrosolubilidad varíe menos con el tiempo durante su almacenamiento y que tenga buena biodegradabilidad. Sin embargo, las películas convencionales de PVA no modificado parcialmente saponificado, tienen el problema de que su solubilidad en agua fría disminuye durante un almacenamiento prolongado. Se considera que la hidrosolubilidad disminuye porque el cristal aumenta gradualmente durante el almacenamiento. Además, cuando se envasa una sustancia alcalina o ácida en tal película de PVA no modificado parcialmente saponificado, se produce la saponificación de grupos acetato en el PVA parcialmente saponificado durante el almacenamiento, y la cristalización procede a insolubilizar la película. Así, no se ha obtenido el rendimiento requerido. Además, cuando se envasa un compuesto que contiene cloro —tal como un producto agroquímico y un antiséptico— en una película que usa el PVA no modificado parcialmente saponificado que ha de quedar almacenada un periodo prolongado, la película se colorea y se endurece y, además, la hidrosolubilidad disminuye con el tiempo hasta ser insoluble o poco hidrosoluble. Por lo tanto, el contenido no se disuelve o dispersa en agua en el estado de quedar envasado en la película y, así, no se logra el propósito original.

40 Como solución a tales problemas, el Documento de patente 1 da a conocer una película hidrosoluble producida mediante formación de película de PVA que contiene un grupo oxialquileno, un grupo ácido sulfónico o un grupo catiónico. El Documento de patente 2 da a conocer una película hidrosoluble de una composición que contiene PVA modificado, que tiene una unidad monomérica que contiene un grupo carboxilo y/o un grupo ácido sulfónico y alcohol polihídrico. Además, el Documento de patente 3 y el documento W02006/132680 dan a conocer una película soluble en agua fría que contiene PVA modificado que tiene una unidad de alcohol vinílico y una unidad de ácido 2-acrylamide-2-metilpropanosulfónico.

55 Tal PVA modificado con un grupo iónico —tal como un grupo ácido sulfónico y un grupo catiónico— introducido en el mismo es capaz de aumentar su solubilidad en agua fría al aumentar su contenido de grupos iónicos, a la vez que el PVA se gelatiniza a veces cuando es disuelto en agua. Además, a veces, una película hidrosoluble producida por formación de película del PVA modificado tiene una resistencia mecánica reducida, por lo que no se prefiere su uso. En consecuencia, existe una demanda de un PVA modificado que sea excelente en su dispersibilidad en el agua sin

gelificación y similares y que, además, sea capaz de obtener una película que tenga una solubilidad en agua fría y una resistencia mecánica excelentes.

Documentos de la técnica anterior

Documentos de patente

- 5 Documento de patente 1 : JP 63-168437^a
- Documento de patente 2: JP 2005-139240^a
- Documento de patente 3 : JP 2008-542520A

10 Compendio de la invención

Problemas que ha de resolver la invención

La presente invención se ha realizado para resolver los anteriores problemas, y es un objeto de la misma proporcionar un PVA modificado que tiene una excelente dispersibilidad en agua. También es objeto de la presente invención proporcionar una película hidrosoluble que tiene una solubilidad en agua fría y una resistencia mecánica excelentes.

15 Medios para resolver los problemas

Como consecuencia de intensos estudios para resolver los problemas, los presentes inventores descubrieron que un PVA modificado que satisface requerimientos específicos, particularmente en la absorción de la radiación ultravioleta y en la distribución del peso molecular, es excelente en su dispersibilidad en agua, y que una película hidrosoluble que contiene el PVA modificado es excelente en su solubilidad en agua fría y en su resistencia mecánica y, así, han logrado completar la presente invención.

Es decir, los problemas se resuelven proporcionando un alcohol polivinílico modificado que comprende una unidad monomérica de (met)acrilamida que tiene un grupo iónico, teniendo el alcohol polivinílico modificado un grado de saponificación de 50 a 99,99% en moles y un grado medio de viscosidad de polimerización de 200 a 5000 y satisfaciendo las siguientes fórmulas (1) a (3).

$$0,8 \leq (Mw_{UV}/Mw_{RI}) \leq 1,3 \quad (1)$$

$$1 \leq (Mw_{UV}/Mn_{UV}) \leq 7 \quad (2)$$

$$0,03 \leq A_{280} \leq 0,5 \quad (3)$$

25 Mw_{UV} : peso molecular promedio en peso del alcohol polivinílico modificado medido por un absorciómetro (longitud de onda de medición de 280 nm) en una medición cromatográfica de permeación en gel (en lo sucesivo, puede abreviarse como GPC) del alcohol polivinílico modificado después de calentar a 120°C durante 3 horas,

30 Mw_{RI} : peso molecular promedio en peso del alcohol polivinílico modificado medido por un detector diferencial del índice de refracción en una medición GPC del alcohol polivinílico modificado después de calentar a 120°C durante 3 horas,

Mn_{UV} : peso molecular promedio en número del alcohol polivinílico modificado medido por un absorciómetro (longitud de onda de medición de 280 nm) en una medición GPC del alcohol polivinílico modificado después de calentar a 120°C durante 3 horas,

35 A_{280} : absorbancia (longitud de la trayectoria óptica de 10 mm, longitud de onda de medición de 280 nm) de una solución acuosa al 1% en masa del alcohol polivinílico modificado después de calentar a 120°C durante 3 horas.

Se prefiere que el contenido de la unidad monomérica sea de 0,1 a 10% en moles. También se prefiere que el grupo iónico sea un grupo constituido por ácido sulfónico o una sal del mismo. También se prefiere que el grupo iónico sea un grupo constituido por una amina, una sal de la misma o una sal amónica cuaternaria.

40 Una película hidrosoluble que comprende el alcohol polivinílico modificado es una realización preferida de la presente invención.

Un envase que comprende un producto químico contenido en la película hidrosoluble también es otra realización preferida de la presente invención. Se prefiere que el producto químico sea un producto agroquímico o un detergente.

Efectos de la invención

45 El PVA modificado de la presente invención tiene una dispersibilidad en agua particularmente excelente. Una película hidrosoluble que contiene el PVA modificado es excelente en su solubilidad en agua fría y en su resistencia mecánica.

En consecuencia, la película hidrosoluble de la presente invención se usa de forma adecuada como material de envase para diversos productos químicos, como un producto agroquímico y un detergente de lavado.

Modos de realización de la invención

PVA modificado

- 5 El PVA modificado de la presente invención comprende una unidad monomérica de (met)acrilamida que tiene un grupo iónico, en el que el alcohol polivinílico modificado tiene un grado de saponificación de 50 a 99,99% en moles y un grado medio de viscosidad de polimerización de 200 a 5000 y satisface las siguientes fórmulas (1) a (3):

$$0,8 \leq (Mw_{UV}/Mw_{RI}) \leq 1,3 \quad (1)$$

$$1 \leq (Mw_{UV}/Mn_{UV}) \leq 7 \quad (2)$$

$$0,03 \leq A_{280} \leq 0,5 \quad (3)$$

10 Mw_{UV} : peso molecular promedio en peso del alcohol polivinílico modificado medido por un absorciómetro (longitud de onda de medición de 280 nm) en una medición cromatográfica de permeación en gel del alcohol polivinílico modificado después de calentar a 120°C durante 3 horas,

Mw_{RI} : peso molecular promedio en peso del alcohol polivinílico modificado medido por un detector diferencial del índice de refracción en una medición cromatográfica de permeación en gel del alcohol polivinílico modificado después de calentar a 120°C durante 3 horas,

15 Mn_{UV} : peso molecular promedio en número del alcohol polivinílico modificado medido por un absorciómetro (longitud de onda de medición de 280 nm) en una medición cromatográfica de permeación en gel del alcohol polivinílico modificado después de calentar a 120°C durante 3 horas,

A_{280} : absorbancia (longitud de la trayectoria óptica de 10 mm, longitud de onda de 280 nm) de una solución acuosa al 1% en masa del alcohol polivinílico modificado después de calentar a 120°C durante 3 horas.

Obsérvese que, en la medición GPC,

- 20 Fase móvil: hexafluoroisopropanol con 20 mmol/l de trifluoroacetato de sodio (en lo sucesivo, el hexafluoroisopropanol puede abreviarse HFIP),

Volumen de inyección de muestra: 100 µl de una solución de 1,00 mg/ml

Temperatura de la columna: 40°C

Caudal: 1 ml/min.

- 25 Longitud de la celda del absorciómetro: 10 mm.

En la presente invención, la medición GPC se realiza usando un instrumento GPC dotado de un detector diferencial del índice de refracción y un absorciómetro, permitiendo el instrumento una medición simultánea usando estos detectores. El absorciómetro tiene que permitir la medición de la absorbancia a una longitud de onda de 280 nm. Se usa una celda en la unidad de detección en el absorciómetro que tiene una longitud de celda (longitud de la trayectoria óptica) de 10 mm. El absorciómetro puede ser de un tipo que mide la absorción de luz ultravioleta a una longitud de onda específica o de un tipo que mida espectrométricamente la absorción de luz ultravioleta a una longitud de onda en un intervalo específico. La intensidad de la señal medida por un detector diferencial del índice de refracción es aproximadamente proporcional a la concentración (mg/ml) del PVA modificado. En cambio, un absorciómetro detecta únicamente un PVA modificado que tiene una absorción a una longitud de onda predeterminada. Para cada componente del peso molecular en el PVA modificado, la medición GPC descrita anteriormente puede medir la concentración y la absorbancia a una longitud de onda predeterminada.

30 Como disolvente y fase móvil usada para la disolución del PVA modificado medido en la anterior medición GPC, se usa HFIP con 20 mmol/L de trifluoroacetato de sodio. El HFIP puede disolver el PVA modificado y polimetacrilato metílico (que, en lo sucesivo, puede abreviarse "PMMA"). Además, la adición al filtro de la columna de trifluoroacetato de sodio permite la inhibición de la absorción del PVA modificado. En la medición GPC, el caudal es 1 ml/min, y la temperatura de la columna es 40°C. La columna GPC usada en la medición GPC no está particularmente limitada siempre que sea capaz de separar el PVA modificado de la presente invención según el peso molecular. Adecuadamente, se usa específicamente "GPC HFIP-806M", fabricado por Showa Denko K. K., o similar.

45 En la medición GPC, se usa como estándar PMMA monodisperso. Se miden varios tipos de PMMA estándar con un diferente peso molecular para formar una curva de calibración a partir de volúmenes de elución de GPC y pesos moleculares del PMMA estándar. En la presente invención, para la medición por un detector diferencial del índice de

refracción, se usa una curva de calibración formada usando el detector, mientras que para la medición por un absorciómetro, se usa una curva de calibración formada usando el detector. Usando estas curvas de calibración, el volumen de elución de GPC se convierte en el peso molecular del PVA modificado.

5 Antes de la anterior medición GPC, el PVA modificado es calentado a 120°C durante 3 horas. En la presente invención, el PVA modificado es calentado por el método siguiente. Se vierte una solución acuosa de polvo de PVA modificado disuelto en la misma, seguido por el secado a 20°C, 65% de HR, para obtener una película de PVA modificado. La película de PVA modificado tiene un grosor entre 30 y 75 µm y preferiblemente entre 40 y 60 µm. Para reflejar claramente una diferencia en la tonalidad de la muestra después del calentamiento y el secado en una diferencia en la absorción de radiación ultravioleta, la película es calentada a 120°C durante 3 horas usando un secador de aire caliente. Desde la perspectiva de la supresión de las variaciones en el tratamiento térmico entre las muestras, es preferible que el secador de aire caliente sea un horno Geer.

10 La película de PVA modificado calentada se disuelve en el anterior disolvente para preparar una muestra de medición. La concentración del PVA modificado como muestra de medición es de 1,00 mg/ml y el volumen de inyección es 100 µl. Obsérvese que, si el grado de viscosidad de la polimerización del PVA modificado supera 2400, a veces, el volumen excluido aumenta de tal modo que la medición a una concentración del PVA modificado de 1,00 mg/ml no es reproducible. En tal caso, se usa una muestra debidamente diluida (volumen de inyección de 100 µl).

15 M_{wUV} y M_{nUV} son obtenidos del cromatograma de un trazado de un valor medido por un absorciómetro (280 nm) con respecto a un peso molecular del PVA modificado convertido a partir de volúmenes de elución de GPC. M_{wRI} se obtiene del cromatograma de un trazado de un valor medido por un detector diferencial del índice de refracción con respecto a un peso molecular del PVA modificado convertido a partir de volúmenes de elución de GPC. En la presente invención, M_{wUV} , M_{wRI} y M_{nUV} son valores en PMMA equivalente.

20 El PVA modificado de la presente invención satisface la siguiente fórmula (1):

$$0,8 \leq (M_{wUV}/M_{wRI}) \leq 1,3 \quad (1)$$

25 Cuando (M_{wUV}/M_{wRI}) es inferior a 0,8, la dispersibilidad del PVA modificado en agua y la solubilidad en agua fría de la película hidrosoluble así obtenida se vuelven insuficientes. (M_{wUV}/M_{wRI}) es preferiblemente 0,82 o mayor, más preferiblemente 0,84 o mayor, y aún más preferiblemente 0,86 o mayor. En cambio, cuando (M_{wUV}/M_{wRI}) supera 1,3, la dispersibilidad del PVA modificado en agua y la resistencia mecánica de la película hidrosoluble así obtenida se vuelven insuficientes. (M_{wUV}/M_{wRI}) es preferiblemente 1,25 o menor, más preferiblemente 1,2 o menor, aún más preferiblemente 1,15 o menor, y es particularmente preferible que sea 0,99 o menor. Se considera que los valores calculados de M_{wUV} y M_{wRI} son valores equivalentes de tal manera porque en el PVA modificado se introducen de manera uniforme y aleatoria unidades monoméricas de (met)acrilamida que tienen grupos iónicos.

30 M_{wRI} es un peso molecular promedio en peso del PVA modificado, y M_{wUV} es un peso molecular promedio en peso de los componentes constituidos para absorber rayos ultravioleta a una longitud de onda de 280 nm contenidos en el PVA modificado. En consecuencia, cuando (M_{wUV}/M_{wRI}) es 0,99 o menor, los componentes de bajo peso molecular en el PVA modificado contienen muchos componentes que absorben rayos ultravioleta a una longitud de onda de 280 nm. Es posible obtener un PVA modificado que tiene (M_{wUV}/M_{wRI}) de 0,99 o menor empleando, por ejemplo, un método de polimerización descrito posteriormente.

35 El PVA de la presente invención satisface la siguiente fórmula (2).

$$1 \leq (M_{wUV}/M_{nUV}) \leq 7 \quad (2)$$

40 Que (M_{wUV}/M_{nUV}) sea inferior a 1 indica que la proporción de componentes de bajo peso molecular es baja en los componentes constituidos para absorber una longitud de onda de 280 nm en el PVA modificado. Es difícil fabricar el PVA modificado con (M_{wUV}/M_{nUV}) inferior a 1. (M_{wUV}/M_{nUV}) es preferiblemente 1,2 o mayor, y más preferiblemente 1,4 o mayor. En cambio, que (M_{wUV}/M_{nUV}) sea mayor que 7 indica que la proporción de componentes de bajo peso molecular es alta en los componentes constituidos para absorber una longitud de onda de 280 nm en el PVA modificado. Cuando (M_{wUV}/M_{nUV}) supera 7, la dispersibilidad del PVA modificado en agua y la resistencia mecánica de la película así obtenida se vuelven insuficientes. (M_{wUV}/M_{nUV}) es preferiblemente 6,0 o menor, más preferiblemente 5 o menor, aún más preferiblemente 3 o menor, y es particularmente preferible que sea 1,9 o menor.

45 M_{nUV} es un peso molecular promedio en número de los componentes constituidos para absorber rayos ultravioleta a una longitud de onda de 280 nm contenidos en el PVA modificado, y M_{wUV} es un peso molecular promedio en peso de los componentes constituidos para absorber rayos ultravioleta a una longitud de onda de 280 nm contenidos en el PVA modificado. Generalmente, M_{nUV} es un peso molecular promedio muy influido por los componentes de bajo peso molecular y M_{wUV} es un peso molecular promedio muy influido por los componentes de alto peso molecular, por lo que se usa (M_{wUV}/M_{nUV}) como un índice de la distribución del peso molecular de los polímeros. En consecuencia, cuando (M_{wUV}/M_{nUV}) es bajo, la distribución del peso molecular de los componentes para absorber rayos ultravioleta a una longitud de onda de 280 nm en el PVA modificado es estrecha. El PVA modificado con baja (M_{wUV}/M_{nUV}) se obtiene, por ejemplo, empleando un método de polimerización descrito posteriormente.

Para la medición de la absorbancia A_{280} , se usa una celda con una longitud de la trayectoria óptica de 10 mm. La longitud de onda de la medición es 280 nm. Antes de la medición, de la misma manera que el método de la medición GPC, el PVA modificado es calentado a 120°C durante 3 horas. La película de PVA modificado calentada se disuelve en agua destilada para preparar una solución acuosa al 1% en masa, que sirve para la medición.

5 El PVA de la presente invención satisface la siguiente fórmula (3).

$$0,03 \leq A_{280} \leq 0,5 \quad (3)$$

10 Cuando la absorbancia A_{280} es inferior a 0,03, la solubilidad en agua fría de la película hidrosoluble así obtenida se vuelve insuficiente. La absorbancia A_{280} es preferiblemente 0,05 o mayor, y más preferiblemente 0,07 o mayor. En cambio, cuando la absorbancia A_{280} supera 0,5, la dispersibilidad del PVA modificado en agua y la resistencia mecánica de la película hidrosoluble así obtenida se vuelven insuficientes. La absorbancia A_{280} es preferiblemente 0,45 o menor, y más preferiblemente 0,4 o menor.

El grado medio de viscosidad de polimerización del PVA modificado de la presente invención se mide según JIS-K6726. Es decir, el PVA modificado es resaponificado hasta un grado de saponificación del 99,5% en moles o mayor y refinado, seguido por la medición de la viscosidad limitante $[\eta]$ (litros/g) en agua a 30°C que ha de usarse en la siguiente ecuación para el grado.

$$15 \quad P = ([\eta] \times 10000 / 8,29)^{1/0,62}$$

20 El PVA modificado de la presente invención tiene un grado medio de viscosidad de polimerización de 200 a 5000. Cuando el grado medio de viscosidad de polimerización es menor que 200, no se obtiene una resistencia práctica. En consecuencia, la resistencia mecánica de la película hidrosoluble que contiene el PVA modificado se vuelve insuficiente. El grado medio de viscosidad de polimerización es preferiblemente 250 o mayor, más preferiblemente 300 o mayor, y aún más preferiblemente 400 o mayor. En cambio, cuando el grado medio de viscosidad de polimerización supera 5000, la viscosidad de la solución acuosa del PVA modificado disuelto en la misma se vuelve excesivamente elevada y, así, es difícil de manipular. El grado medio de viscosidad de polimerización es preferiblemente 4500 o menor, más preferiblemente 4000 o menor, y aún más preferiblemente 3500 o menor.

25 El grado de saponificación del PVA modificado se mide según JIS-K6726. El PVA modificado tiene un grado de saponificación de 50 a 99,99% en moles. Cuando el grado de saponificación es inferior al 50% en moles, la solubilidad en agua del PVA modificado disminuye muchísimo. El grado de saponificación es preferiblemente un 70% en moles o mayor, y más preferiblemente un 80% en moles o mayor. En cambio, cuando el grado de saponificación supera el 99,99% en moles, no es posible producir de manera estable el PVA modificado y la dispersibilidad en agua se vuelve insuficiente. El grado de saponificación es preferiblemente 99,7% en moles o menor y más preferiblemente 99,6% en moles o menor.

30 El contenido de unidades monoméricas de (met)acrilamida que tienen un grupo iónico en el PVA modificado está preferiblemente de 0,1 a 10% en moles, más preferiblemente de 0,5 a 8,0% en moles, y aún más preferiblemente de 1,0 a 5,0% en moles. El contenido de la unidad monomérica que está en el anterior intervalo mejora adicionalmente la dispersibilidad en el agua y la solubilidad en agua fría y la resistencia mecánica de la película hidrosoluble así obtenida. El contenido significa contenido de unidades monoméricas de (met)acrilamida que tienen grupos iónicos con respecto a las unidades monoméricas totales en el PVA modificado.

35 El grupo iónico en el monómero de (met)acrilamida que tiene un grupo iónico es un grupo aniónico o un grupo catiónico. Ejemplos del grupo iónico pueden incluir un grupo de ácido carboxílico, de ácido sulfónico, una sal de ácido sulfónico, un éster de ácido sulfúrico, una sal de éster de ácido sulfúrico, ácido fosfórico, sal de ácido fosfórico y similares. La sal es preferiblemente una sal de metal alcalino y más preferiblemente sal de sodio. El monómero de (met)acrilamida puede tener varios grupos aniónicos tales. Desde la perspectiva de una solubilidad en agua fría particularmente excelente de la película hidrosoluble así obtenida, el grupo aniónico es preferiblemente ácido sulfónico o una sal del mismo. Ejemplos del monómero de (met)acrilamida que tiene un grupo ácido sulfónico o una sal del mismo pueden incluir ácido (met)acrilamida alquilsulfónico, tal como ácido 2-acrilamida-2-metilpropanosulfónico (AMPS), o una sal del mismo.

40 Ejemplos del grupo catiónico pueden incluir un grupo amina y una sal de la misma, una sal amónica cuaternaria, una sal de fosfonio, una sal de sulfonio y similares. El monómero de (met)acrilamida puede tener varios grupos catiónicos tales. Desde la perspectiva de una solubilidad en agua fría particularmente excelente de la película hidrosoluble así obtenida, el grupo catiónico es preferiblemente una sal amónica cuaternaria. Ejemplos del monómero de (met)acrilamida que tiene una sal amónica cuaternaria pueden incluir el cloruro de 3-(metacrilamida)propil trimetilamonio (MAPTAC).

45 El PVA modificado de la presente invención puede ser una mezcla que contenga PVA modificado y PVA no modificado. En este caso, cuando se llevan a cabo para la mezcla los diversos tipos de medición anteriormente descritos, la mezcla debería tener promedios de grados medios de viscosidad de polimerización, de grados de saponificación, de absorción ultravioleta y distribuciones del peso molecular en los intervalos anteriores.

Método de producción de PVA modificado

A continuación se describe en detalle un método de producción de PVA modificado de la presente invención. La presente invención no está limitada a las realizaciones descritas a continuación.

5 El PVA modificado de la presente invención se produce, por ejemplo, copolimerizando un monómero de éster vinílico y un monómero de (met)acrilamida que tiene un grupo iónico para obtener un copolímero de éster vinílico, seguido por la saponificación del mismo usando un catalizador alcalino o ácido en una solución de alcohol.

Desde la perspectiva de los costes, el monómero de éster vinílico es preferiblemente acetato vinílico.

10 Ejemplos del método de copolimerización de un monómero de éster vinílico y un monómero de (met)acrilamida que tiene un grupo iónico pueden incluir métodos conocidos, como la polimerización en masa, la polimerización en solución, la polimerización en suspensión y la polimerización en emulsión. Entre estos métodos, se emplea normalmente la polimerización en masa realizada sin disolvente o la polimerización en solución usando un disolvente como alcohol. Para potenciar los efectos de la presente invención, se prefiere la polimerización en solución para polimerizar con un alcohol inferior. Aunque no está limitado en particular, el alcohol inferior es preferiblemente un alcohol que tiene un número de carbonos de 3 o menos, tal como metanol, etanol, propanol e isopropanol, y normalmente se usa metanol.

Ejemplos del iniciador usado para la reacción de polimerización pueden incluir iniciadores conocidos, sin perjudicar los efectos de la presente invención, tales como iniciadores azoicos, como 2,2'-azobisisobutironitrilo, 2,2'-azobis(2,4-dimetil-valeronitrilo), and 2,2'-azobis(4-metoxi-2,4-dimetilvaleronitrilo); e iniciadores de peróxido orgánicos como peróxido de benzoílo y peroxicarbonato n-propílico.

20 Para obtener el PVA modificado de la presente invención, el copolímero de éster vinílico modificado se obtiene preferiblemente mediante un método de polimerización continua en dos recipientes. El método se describe a continuación. Para la polimerización se usa un polimerizador dotado de un primer recipiente de polimerización y un segundo recipiente de polimerización. Al primer recipiente de polimerización se suministran de forma continua un monómero de éster vinílico, un monómero de (met)acrilamida que tiene un grupo iónico, un iniciador y un disolvente.

25 La proporción en masa (monómero de (met)acrilamida/monómero de éster vinílico) de la cantidad del monómero de (met)acrilamida suministrado que tiene un grupo iónico con respecto a la cantidad del monómero de éster vinílico suministrado se encuentra preferiblemente entre 0,00001 y 0,05. La proporción en masa (iniciador/monómero de éster vinílico) de la cantidad del iniciador suministrado con respecto a la cantidad del monómero de éster vinílico suministrado se encuentra preferiblemente entre 0,000001 y 0,001. La proporción en masa (disolvente/monómero de éster vinílico) de la cantidad del disolvente suministrado con respecto a la cantidad del monómero de éster vinílico suministrado se encuentra preferiblemente entre 0,1 y 0,4.

35 El tiempo medio de permanencia de los componentes suministrados al primer recipiente de polimerización en el primer recipiente de polimerización está preferiblemente entre 30 y 150 minutos. La temperatura de reacción en el recipiente de polimerización está preferiblemente entre 55 y 85°C, y aún más preferiblemente entre 60 y 80°C. La tasa de polimerización de los monómeros en un líquido de polimerización sacado del primer recipiente de polimerización está preferiblemente de 5 a 50%.

40 El líquido de polimerización es sacado continuamente del primer recipiente de polimerización para ser suministrado al segundo recipiente de polimerización. En este punto, el monómero de (met)acrilamida que tiene un grupo iónico y el iniciador también son suministrados continuamente al segundo recipiente de polimerización. La proporción (monómero de (met)acrilamida/monómero de éster vinílico) de la masa del monómero de (met)acrilamida que tiene un grupo iónico al segundo recipiente de polimerización suministrado con respecto a la masa del monómero de éster vinílico suministrado al primer recipiente de polimerización se encuentra preferiblemente entre 0,00001 y 0,05. La proporción (iniciador/monómero de éster vinílico) de la masa del iniciador suministrado al segundo recipiente de polimerización con respecto a la masa del monómero de éster vinílico suministrado al primer recipiente de polimerización se encuentra preferiblemente entre 0,000001 y 0,001. Suministrando de tal manera el iniciador no solo al primer recipiente de polimerización sino también al segundo recipiente de polimerización, es posible obtener el PVA modificado de la presente invención.

45 Saponificando el copolímero de éster vinílico obtenido por el método de polimerización continua en dos recipientes, puede obtenerse un PVA modificado con baja (Mw_{UV}/Mw_{RI}). Aunque no está completamente aclarado aún, se considera que el principio para obtener tal PVA modificado es como sigue. En el anterior método de polimerización, se suministran radicales derivados del iniciador añadiendo el iniciador también al segundo recipiente de polimerización. En consecuencia, aumentan los copolímeros a base de éster vinílico de bajo peso molecular. Además, en el segundo recipiente de polimerización se produce una reacción de transferencia en cadena al acetaldehído producido por la descomposición de los monómeros de éster vinílico en el primer recipiente de polimerización, y se genera una estructura terminal de metil cetona en los copolímeros a base de éster vinílico de bajo peso molecular. A continuación, se produce una estructura de polieno con dobles enlaces de cadena en un extremo molecular mediante tratamiento térmico subsiguiente, tal como secado. Debido a tal mecanismo de reacción, se considera que se obtiene más PVA modificado, en comparación con el pasado, de bajo peso molecular que tiene una estructura de polieno que

absorbe rayos ultravioleta a una longitud de onda de 280 nm.

El tiempo medio de permanencia de los componentes suministrados desde el primer recipiente de polimerización al segundo recipiente de polimerización y de los componentes añadidos al segundo recipiente de polimerización en el segundo recipiente de polimerización se encuentra preferiblemente entre 30 y 150 minutos. La temperatura de reacción en el segundo recipiente de polimerización se encuentra preferiblemente entre 55 y 85°C, y aún más preferiblemente entre 60 y 80°C. La tasa de polimerización de los monómeros en un líquido de polimerización sacado del segundo recipiente de polimerización se encuentra preferiblemente entre el 10 y el 80%.

Saponificando el copolímero de éster vinílico así obtenido en un disolvente alcohólico, es posible obtener el PVA modificado de la presente invención.

Como catalizador para la reacción de saponificación del copolímero a base de éster vinílico, normalmente se usa un material alcalino, y ejemplos de él pueden incluir hidróxidos de metal alcalino, como hidróxido de potasio e hidróxido de sodio, y alcóxidos de metal alcalino, como el metóxido de sodio. La cantidad del material alcalino usado se encuentra preferiblemente entre 0,002 y 0,2 en una proporción molar con unidades monoméricas de éster vinílico del copolímero de éster vinílico y preferiblemente en particular entre 0,004 y 0,1. El catalizador de saponificación puede añadirse colectivamente en una etapa inicial de la reacción de saponificación, o puede añadirse parcialmente en una etapa inicial de la reacción de saponificación y el resto puede ser añadido adicionalmente durante la reacción de saponificación.

Ejemplos del disolvente que puede usarse para la reacción de saponificación puede incluir metanol, acetato metílico, sulfóxido dimetílico, sulfóxido dietílico, formamida dimetánica y similares. Entre estos disolventes, preferiblemente se usa metanol. En este punto, el contenido de agua del metanol se regula preferiblemente del 0,001 al 1% en masa, más preferiblemente del 0,003 al 0,9% en masa, y preferiblemente en particular del 0,005 al 0,8% en masa.

La reacción de saponificación se lleva a cabo a una temperatura preferiblemente entre 5 y 80°C y más preferiblemente entre 20 y 70°C. La reacción de saponificación se lleva a cabo preferiblemente entre 5 minutos y 10 horas y más preferiblemente entre 10 minutos y 5 horas. La reacción de saponificación se puede llevar a cabo en cualquiera de dos métodos: el método por lotes o el método continuo.

Tras finalizar la reacción de saponificación, el catalizador restante puede neutralizarse según sea necesario. Ejemplos del neutralizador utilizable pueden incluir un ácido orgánico, tal como ácido acético y ácido láctico, compuestos de éster, tales como acetato metílico, y similares. Después de la reacción de saponificación o después de la reacción de neutralización, lavando y secando según sea necesario, es posible obtener el PVA modificado de la presente invención.

Ejemplos de otro método para obtener el PVA modificado de la presente invención pueden incluir un método de obtención del PVA modificado mezclando un copolímero a base de éster vinílico de bajo peso molecular que contiene un monómero de (met)acrilamida que tiene un grupo iónico y un polímero no modificado a base de éster vinílico de alto peso molecular y la subsiguiente saponificación según se ha descrito anteriormente. Además, los ejemplos pueden incluir un método que comprende la mezcla de PVA modificado de bajo peso molecular que contiene un monómero de (met)acrilamida que tiene un grupo iónico and PVA no modificado de alto peso molecular.

El PVA modificado de la presente invención tiene una excelente dispersibilidad sin gelificación y similares cuando es puesto en una solución acuosa. Entonces, una película hidrosoluble que contiene el PVA modificado de la presente invención tiene una solubilidad en agua fría y una resistencia mecánica excelentes.

40 Película hidrosoluble

La presente invención es una película hidrosoluble que contiene el anterior PVA modificado. Aunque incluso la película hidrosoluble solo del PVA modificado presenta un rendimiento suficiente, pueden añadirse plastificantes, antiespumantes, agentes deslizantes, agentes separadores conocidos y similares según resulte necesario. El contenido de tal aditivo es normalmente un 20% en masa o menor y preferiblemente un 10% en masa o menor. El contenido de PVA modificado en la película hidrosoluble es normalmente un 50% en masa o más, más preferiblemente un 80% en masa o más, y aún más preferiblemente un 90% en masa o más.

La película hidrosoluble de la presente invención puede contener, sin inhibir los efectos de la presente invención, PVA normal y otros PVA modificados; resinas hidrosolubles o dispersables en agua, como el ácido poliacrílico o sales del mismo, poli(acrilamida), almidón y celulosa; emulsiones a base de agua y suspensiones a base de agua; y resinas termoplásticas distintas del PVA, como polipropileno y polietileno de tipo poliolefina, nailon, poliéster, cloruro de polivinilo, poliestireno, butiral de polivinilo y un copolímero de etileno-acetato vinílico o un producto de saponificación del mismo. En la película hidrosoluble de la presente invención, el contenido de resina distinto del PVA que contiene una unidad monomérica de (met)acrilamida que tiene un grupo iónico es normalmente el 50% en masa o menor, preferiblemente el 20% en masa o menor, y más preferiblemente el 10% en masa o menor.

El método de producción de la película hidrosoluble de la presente invención no está limitado en particular, y es posible producir la película por métodos conocidos, como un método de vertido y un método de extrusión en fundido. Por

ejemplo, la película puede ser producida en el siguiente método. El PVA modificado es disuelto en un disolvente a base de agua. En este punto, pueden añadirse los anteriores aditivos según sea necesario. La solución así obtenida es vertida sobre una placa o un rodillo lisos y secada para obtener una película hidrosoluble. La película hidrosoluble así obtenida es transparente y uniforme. El disolvente a base de agua es preferiblemente agua. El material para la placa y el rodillo no está limitado en particular, siempre y cuando sea liso y rígido; ejemplos del material pueden incluir acero, aluminio, vidrio, una resina (por ejemplo, poliolefina, polietileno, poliamida, cloruro de polivinilo, policarbonato, polihalocarbono, etc.) y similares. Ejemplos del método de secado pueden incluir un método de secado calentando una placa o una película usadas para el vertido, un método de secado por aire caliente, un método de secado por irradiación de rayos infrarrojos, y similares. Como método específico de producción de la película, se vierte una solución de PVA modificado por medio de una máquina industrial estándar (de tipo tambor) de vertido de película para la producción de películas, seguido por el secado en un horno para obtener una película hidrosoluble.

Aunque el grosor de la película hidrosoluble de la presente invención no está limitado en particular, está preferiblemente entre 10 y 200 μm . La forma de la película puede ser lista, mientras que está disponible proporcionar irregularidades a la película mediante el estampado en relieve y similares. La irregularidad de la película es eficaz desde la perspectiva de la solubilidad en agua fría.

Además, la película hidrosoluble de la presente invención puede ser laminada con otras películas de PVA, películas de otras resinas hidrosolubles, como el almidón y la celulosa, películas biodegradables, papel, tela no tejida y similares.

La película hidrosoluble de la presente invención tiene un buen aspecto superficial como material de envasado y tiene una solubilidad en agua fría y una resistencia mecánica excelentes. En consecuencia, un envase que tenga un producto químico en la película hidrosoluble también es otra realización preferida de la presente invención. Ejemplos del tipo de producto químico pueden incluir un producto agroquímico, un detergente y similares. Las propiedades físicas del producto químico no están limitadas en particular y pueden ser cualquiera entre ácidas, neutras o alcalinas. La forma del producto químico puede ser cualquiera de líquida, en polvo, gránulos y terrones. Aunque no está limitada en particular, la forma del envase es preferiblemente la forma de un envase unitario para envasar (preferiblemente envasar de forma hermética) un producto químico en cada cantidad unitaria.

Ejemplos

La presente invención es descrita a continuación aún más específicamente con referencia a Ejemplos. En los Ejemplos y los Ejemplos comparativos que siguen, las "partes" y el "%" se refieren a masas, a no ser que se especifique algo distinto. "Grado de polimerización" significa "grado medio de viscosidad de polimerización".

30 Grado de polimerización y grado de saponificación del PVA modificado

El grado de polimerización y el grado de saponificación del PVA modificado se midieron por el método de JIS-K6726.

Medición GPC del PVA modificado

Dispositivo de medición

35 La medición GPC se llevó a cabo usando un "GPC max", fabricado por VISCOTECH Co., Ltd. Como detector diferencial del índice de refracción, se usó un "TDA 305", fabricado por VISCOTECH Co., Ltd. Como absorciómetro de luz ultravioleta-visible, se usó un "UV Detector 2600", fabricado por VISCOTECH Co., Ltd.. La longitud de la trayectoria óptica de una celda de detección en el absorciómetro fue 10 mm. Como columna GPC, se usó una "GPC HFIP-806M" de Showa Denko K.K. Como soporte lógico de análisis, se usó OmniSEC (versión 4.7.0.406) conectado al dispositivo.

40 Condiciones de medición

Se disolvió PVA en agua calentando a 95°C durante 1 hora, seguido por el enfriamiento hasta la temperatura ambiente para obtener una solución acuosa al 2% de PVA modificado. La solución acuosa así obtenida fue vertida sobre una película de tereftalato de polietileno (20 cm \times 20 cm) y secada en las condiciones de 20°C, 65% de HR durante 1 semana para obtener una película de PVA que tenía un grosor de 50 μm . La película así obtenida fue fijada a una cavidad de molde de metal hecha de acero inoxidable (cavidad de metal de 20 cm \times 20 cm con una anchura de 1 cm) con presillas para su tratamiento térmico en un horno Geer a 120°C durante 3 horas. Tras el tratamiento térmico, se tomó una muestra de aproximadamente el centro de la película de PVA modificado así obtenida. La muestra fue disuelta en hexafluoroisopropanol (abreviado "HFIP" en lo sucesivo) que contenía 20 milimoles/litro de trifluoroacetato de sodio para preparar una solución de 1,00 mg/ml de PVA modificado. Para la medición se usó la solución filtrada a través de un filtro de 0,45 μm hecho de politetrafluoroetileno. Como fase móvil, se usó la misma que el HFIP que contenía trifluoroacetato de sodio con PVA disuelto en el mismo, y el caudal fue de 1,0 ml/min. El volumen de inyección fue de 100 μl y la temperatura de la columna fue de 40°C para la medición.

Para una muestra con un grado de polimerización of PVA superior a 2400, para la medición GPC se usó una muestra debidamente diluida (100 μl).

Preparación de la curva de calibración

Se midió según los estándares polimetacrilato metílico (abreviado "PMMA" en lo sucesivo) (peso molecular máximo: 1944000, 790000, 467400, 271400, 144000, 79250, 35300, 13300, 7100, 1960, 1020, 690) producido por Agilent Technologies, y en el soporte lógico de análisis, se formó una curva de calibración para convertir un volumen de elución en un peso molecular del PMMA para su análisis, respectivamente, para el detector diferencial del índice de refracción y el absorciómetro. El anterior soporte lógico de análisis fue usado para la preparación de cada curva de calibración. En esta medición de polimetacrilato metílico, se usó una columna capaz de separar los picos de las muestras estándar, con un peso molecular de 1944000 y 271400, respectivamente.

En las anteriores condiciones, se efectuó la medición GPC del PVA obtenido en los siguientes Ejemplos y Ejemplos comparativos. Se llevaron a cabo simultáneamente la medición por el absorciómetro (longitud de onda de medición de 280 nm) y la medición por el detector diferencial del índice de refracción. A partir del cromatograma de un trazado de valores medidos por el absorciómetro (longitud de onda de medición de 280 nm) con respecto al peso molecular del PVA modificado convertido a partir de volúmenes de elución de GPC, se obtuvieron un peso molecular promedio en peso M_{wUV} y un peso molecular promedio en número M_{nUV} del PVA modificado. A partir del cromatograma de un trazado de valores medidos por el detector diferencial del índice de refracción con respecto al peso molecular del PVA modificado convertido a partir de volúmenes de elución de GPC, se obtuvo un peso molecular promedio en peso M_{wRI} del PVA modificado.

Medición de la absorbancia de la solución acuosa de PVA modificado

Dispositivo de medición

La medición de la absorbancia se realizó usando un absorciómetro "UV-2450", fabricado por Shimadzu Corporation. De la misma manera que el método usado en la medición GPC, el PVA modificado obtenido en los siguientes Ejemplos y los Ejemplos comparativos fue calentado a 120°C durante 3 horas, seguido por la disolución de la película de PVA modificado en agua destilada para preparar una solución acuosa al 1% en masa. A continuación, la solución acuosa fue puesta en una celda (longitud de la trayectoria óptica de 10 mm) para medir la absorbancia a una longitud de onda de 280 nm usando el absorciómetro.

Síntesis de acetato polivinílico

PVAc-1

Se usaron instalaciones en las que un recipiente de polimerización de vidrio (primer recipiente de polimerización), con un volumen de recipiente de 5 litros dotado de un condensador de reflujo, una línea de suministro de material, un termómetro, una entrada de nitrógeno y un impulsor, y un recipiente de polimerización de vidrio (segundo recipiente de polimerización), con un volumen de recipiente de 5 litros dotado de un condensador de reflujo, una línea de suministro de material, un termómetro, una entrada de nitrógeno y un impulsor, estaban conectados en serie a través de una bomba dosificadora. Usando la bomba dosificadora, se suministraron continuamente al primer recipiente de polimerización acetato vinílico (VAM) (2,43 L/H), metanol (MeOH) (0,55 L/H), una solución de 2-acrilamida-2-metilpropanosulfonato sódico (AMPS) en metanol al 20% (0,15 L/H), y una solución de 2,2'-azobis(4-metoxi-2,4-dimetoxivaleronitrilo) (AMV) en metanol al 2% (0,03 L/H). El líquido de polimerización fue sacado continuamente del primer recipiente de polimerización para ser suministrado al segundo recipiente de polimerización de tal manera que el nivel de líquido en el primer recipiente de polimerización fuera constante. Usando la bomba dosificadora, se suministraron continuamente al segundo recipiente de polimerización una solución de AMPS (0,12 L/H) en metanol al 20% y una solución de AMV (0,01 L/H) en metanol al 2%. El líquido de polimerización fue sacado continuamente del segundo recipiente de polimerización de tal manera que el nivel de líquido en el recipiente de polimerización fuera constante. Se realizó una regulación para tener una tasa de polimerización del 18,0% de acetato vinílico en el líquido de polimerización sacado del primer recipiente de polimerización y para tener una tasa de polimerización del 36% de acetato vinílico en el líquido de polimerización sacado del segundo recipiente de polimerización. El tiempo de permanencia en el primer recipiente de polimerización fue de 2 horas, y el tiempo de permanencia en el segundo recipiente de polimerización fue de 2 horas. La temperatura del líquido de polimerización sacado del primer recipiente de polimerización era de 63°C, y la temperatura del líquido de polimerización sacado del segundo recipiente de polimerización era de 63°C. Sacando del segundo recipiente de polimerización el líquido de polimerización para introducir vapor de metanol en el líquido de polimerización, se eliminó el acetato vinílico que no había reaccionado para obtener una solución de acetato polivinílico (PVAc-1) en metanol (concentración de 35%).

PVAc-2 a 19

Los respectivos PVAc-2 a 19 fueron sintetizados de la misma manera que el PVAc-1 anterior, salvo el cambio a las condiciones indicadas en la Tabla 1.

Tabla 1

Ejemplo de síntesis	Primer recipiente de polimerización							Segundo recipiente de polimerización				
	VAM (L/H)	MeOH (L/H)	AMV (L/H)	Monómero de (met)acrilamida que tiene grupo iónico		Tasa de polimerización (%)	Tiempo de permanencia (h)	AMV (L/H)	Monómero de (met)acrilamida que tiene grupo iónico		Tasa de polimerización (%)	Tiempo de permanencia (h)
				Tipo ¹⁾	(L/H)				Tipo ¹⁾	(L/H)		
PVAc-1	2,43	0,55	0,03	AMPS	0,15	18	2	0,01	AMPS	0,12	36	2
PVAc-2	1,75	0,38	0,05	AMPS	0,29	25	2	0,05	AMPS	0,24	50	2
PVAc-3	2,43	0,72	0,03	MAPTAC	0,02	18	2	0,01	MAPTAC	0,01	36	2
PVAc-4	2,74	0,19	0,02	AMPS	0,50	16	2	0,01	AMPS	0,37	32	2
PVAc-5	2,43	0,55	0,03	AMPS	0,15	20	2	0,005	AMPS	0,12	35	2
PVAc-6	2,43	0,51	0,03	AMPS	0,30	18	2	0,01	AMPS	0,24	36	2
PVAc-7	1,99	0,55	0,04	-	0,00	22	2	0,03	-	0,00	44	2
PVAc-8	2,19	0,53	0,03	-	0,00	20	2	0,02	-	0,00	40	2
PVAc-9	1,99	0,42	0,04	AMPS	0,30	22	2	0,03	AMPS	0,24	44	2
PVAc-10	4,38	0,40	0,01	AMPS	0,18	10	2	0,01	AMPS	0,12	20	2
PVAc-11	1,46	0,93	0,08	-	0,00	30	2	0,05	-	0,00	60	2
PVAc-12	2,19	0,65	0,03	-	0,00	20	2	0,02	-	0,00	40	2
PVAc-13	3,65	0,90	0,02	AMPS	0,34	12	2	0,00	AMPS	0,24	24	2
PVAc-14	1,95	0,72	0,04	-	0,00	22,5	2	0,04	-	0,00	45	2
PVAc-15	2,43	0,48	0,03	-	0,00	18	2	0,01	-	0,00	36	2
PVAc-16	1,75	0,44	0,05	AMPS	0,28	25	2	0,05	AMPS	0,24	50	2
PVAc-17	4,38	0,10	0,01	AMPS	0,18	10	2	0,01	AMPS	0,12	20	2
PVAc-18	1,25	0,87	0,11	-	0,00	35	2	0,06	-	0,00	70	2
PVAc-19	3,70	0,84	0,04	AMPS	0,23	18	2	0,00	AMPS	0,12	23	2

1) AMPS: 2-acrilamida-2-metilpropanosulfonato sódico
MAPTAC: cloruro de 3-(metacrilamida)propil trimetilamonio

Ejemplo 1

- 5 A 771,4 partes de una solución de acetato polivinílico (el anterior polímero en la solución son 200,0 partes) en metanol preparadas añadiendo más metanol a una solución del acetato polivinílico (PVAc-1) en metanol (concentración de 35%), se añadieron 27,9 partes de hidróxido sódico en una solución de metanol al 10% para su saponificación a 40°C (la concentración del anterior polímero en la solución de saponificación fue del 25%; la proporción molar del hidróxido sódico con respecto a la unidad de acetato vinílico en el anterior polímero fue 0,008). Se produjo una sustancia
- 10 gelatinosa aproximadamente 15 minutos después de añadir la solución de hidróxido sódico en metanol, y fue molida en un molinillo y dejada ulteriormente a 40°C durante 1 hora. Así, prosiguió la saponificación, seguida por la adición de 500 partes de acetato metílico para neutralizar el álcali restante. Tras confirmar la terminación de la neutralización usando un indicador de fenolftaleína, la mezcla se filtró para obtener un sólido blanco. Al sólido blanco se añadieron 2.000 partes de metanol y fue dejado a temperatura ambiente durante 3 horas y luego lavado. La operación de lavado
- 15 se repitió tres veces, seguida por la eliminación del agua madre por centrifugado para obtener un sólido blanco. El sólido blanco así obtenido fue secado en un secador a 105°C durante 3 horas para obtener PVA. El grado de polimerización fue 1700, el grado de saponificación fue un 88% en moles, y el contenido de una unidad monomérica de (met)acrilamida que tiene un grupo iónico fue un 2,0% en moles. El contenido de una unidad monomérica de (met)acrilamida que tiene un grupo iónico se obtuvo analizando el PVA modificado así obtenido usando ¹H-RMN a
- 20 500 MHz (disolvente: DMSO-d₆). La Tabla 2 indica valores de las anteriores fórmulas (1) a (3). Las propiedades físicas del PVA modificado así obtenido fueron evaluadas en el método siguiente. La Tabla 2 indica los resultados de la evaluación.

Dispersibilidad en agua del PVA modificado

Se agitó a rpm un vaso de precipitados que contenía 90 g de agua y se le añadieron gradualmente 10 g del PVA modificado obtenido en el Ejemplo 1. El estado de agregación del PVA modificado fue observado visualmente para evaluarlo en función de los siguientes criterios:

- 5 A: Disuelto, o completamente disperso
- B: Ligeramente agregado
- C: No disperso en absoluto y muy agregado

10 Solubilidad en agua fría de la película hidrosoluble

Usando una solución acuosa al 8% del PVA modificado obtenido en el Ejemplo 1, se formó una película mediante un aparato de formación de película en tambor para formar una película que tenía un grosor de 32 µm. La película sometida a un control de la humedad a 20°C, 65% de HR, y la película fue intercalada entre dos cuadros de 3 × 3 cm para su fijación. La película fue sumergida en agua destilada a 20°C y agitada a 400 rpm, y se midió el tiempo hasta la disolución completa de la película, evaluándolo según los siguientes criterios:

- 15 A: Menos de 20 segundos
- B: No menos de 20 segundos y menos de 100 segundos
- 20 C: 100 segundos o más

Resistencia mecánica de la película hidrosoluble

La película formada según lo anterior fue cortada a una anchura de 1 cm y sometida a una medición de resistencia-alargamiento a 20°C, 65% de HR usando un AG-IS fabricado por Shimadzu Corporation en las condiciones de una distancia entre mandriles de 50 mm y una velocidad de tracción de 500 mm/min, obteniendo una tenacidad a la rotura a partir de la curva de tensión-deformación. Cada muestra fue medida cinco veces y se calculó un valor promedio de las mediciones para evaluarlo en función de los siguientes criterios:

- 25 A: 2.745,86 N/mm o más
- B: No menos de 2.353,60 N/mm y menos de 2.745,86 N/mm
- 30 C: Menos de 2.353,60 N/mm

Ejemplos 2 a 8, Ejemplos comparativos 1 a 5

35 Cada PVA fue sintetizado de la misma manera que el Ejemplo 1, salvo el cambio a las condiciones indicadas en la Tabla 2, para formar una película hidrosoluble usando el PVA. La Tabla 2 indica datos de las propiedades físicas del PVA así obtenido. La medición GPC y la medición de absorbancia se llevaron a cabo de la misma manera que en el Ejemplo 1. Los resultados se indican en la Tabla 2. El PVA y la película hidrosoluble así obtenida fueron sometidos a evaluación de dispersibilidad en agua, de solubilidad en agua fría y de resistencia mecánica de la misma manera que en el Ejemplo 1. Los resultados se indican en la Tabla 2.

Tabla 2

	PVAc ¹⁾	Saponifi- cación		Grado de polimerización	Grado de saponificación (%)	Monómero de (met)acrilamida que tiene grupo iónico		Valor de la Ecuación (1) (M _{wuv} /M _{wRI})	Valor de la Ecuación (2) (M _{wuv} /M _{nuv})	Valor de la Ecuación (3) (A ₂₈₀)	Dispersibilidad del PVA	Película	
		PVAc (%)	NaOH (proporción molar)			Tipo ²⁾	Contenido (mol%)					Solubilidad en agua fría	Resistencia mecánica
Ejemplo 1	PVAc-1	25	0,008	1700	88	AMPS	2,0	0,96	1,5	0,07	A	A	A
Ejemplo 2	PVAc-2	25	0,02	1000	98,5	AMPS	4,0	1,12	1,3	0,10	A	A	B
Ejemplo 3	PVAc-3	25	0,008	1800	85	MAPTAC	0,2	0,87	2,1	0,16	A	A	A
Ejemplo 4	PVAc-4	25	0,008	1700	88	AMPS	7,0	0,96	1,5	0,25	B	A	B
Ejemplo 5	PVAc-5	25	0,008	1700	88	AMPS	2,0	1,03	1,5	0,05	A	A	B
Ejemplo 6	PVAc-6(50) PVAc-7(50)	25	0,008	1700	88	AMPS	2,0	1,25	1,5	0,07	B	A	B
Ejemplo 7	PVAc-8 (50) PVAc-9 (50)	25	0,008	1700	88	AMPS	2,0	0,85	1,5	0,07	B	B	A
Ejemplo 8	PVAc-10(50) PVAc-11(50)	25	0,008	1700	88	AMPS	2,0	0,96	6,5	0,07	B	A	B
Ej. comp. 1	PVAc-12	25	0,008	1700	88	-	-	-	-	-	A	C	A
Ej. comp. 2	PVAc-13(50) PVAc-14(50)	25	0,008	1700	88	AMPS	2,0	1,35	1,5	0,07	B	B	C
Ej. comp. 3	PVAc-15(50) PVAc-16(50)	25	0,008	1700	88	AMPS	2,0	0,75	1,5	0,07	C	C	B
Ej. comp. 4	PVAc-17(50) PVAc-18(50)	25	0,008	1700	88	AMPS	2,0	0,96	7,5	0,07	C	B	C
Ej. comp. 5	PVAc-19	25	0,008	2100	88	AMPS	2,0	1,34	1,5	0,07	B	B	C

1) Los valores numéricos entre paréntesis son la proporción en masa de la mezcla de PVAc.

2) AMPS: 2-acrilamida-2-metilpropanosulfonato sódico
MAPTAC: cloruro de 3-(metacrilamida)propil trimetilamonio

- 5 Según se indica en la Tabla 2, se descubrió que el PVA modificado de la presente invención tenía una excelente dispersibilidad en agua. Además, se descubrió que la película hidrosoluble de la presente invención que contenía el PVA modificado tenía una solubilidad en agua fría y una resistencia mecánica excelentes.

10 A partir de los resultados anteriores, el PVA modificado de la presente invención, que presenta una absorbancia específica y una distribución específica del peso molecular, tiene una excelente dispersibilidad en el agua. La película hidrosoluble que contiene el PVA modificado tiene una solubilidad en agua fría y una resistencia mecánica excelentes y, así, es usada preferiblemente como material de envase. Por lo tanto, la película hidrosoluble de la presente invención es útil en una amplia gama de campos, tales como materiales de envase de productos químicos para detergentes para tejidos, lejías, productos agroquímicos y similares en forma líquida, en polvo, gránulos y terrones.

REIVINDICACIONES

1. Alcohol polivinílico modificado que comprende una unidad monomérica de (met)acrilamida que tiene un grupo iónico, en el que el alcohol polivinílico modificado tiene un grado de saponificación de 50 a 99,99% en moles y un grado medio de viscosidad de polimerización de 200 a 5000 y satisface las siguientes fórmulas (1) a (3):

$$0,8 \leq (Mw_{UV}/Mw_{RI}) \leq 1,3 \quad (1)$$

$$1 \leq (Mw_{UV}/Mn_{UV}) \leq 7 \quad (2)$$

$$0,03 \leq A_{280} \leq 0,5 \quad (3)$$

5 Mw_{UV} : peso molecular promedio en peso del alcohol polivinílico modificado medido por un absorciómetro (longitud de onda de medición de 280 nm) en una medición cromatográfica de permeación en gel del alcohol polivinílico modificado después de calentar a 120°C durante 3 horas,

10 Mw_{RI} : peso molecular promedio en peso del alcohol polivinílico modificado medido mediante un detector diferencial del índice de refracción en una medición cromatográfica de permeación en gel del alcohol polivinílico modificado después de calentar a 120°C durante 3 horas,

Mn_{UV} : peso molecular promedio en número del alcohol polivinílico modificado medido por un absorciómetro (longitud de onda de medición de 280 nm) en una medición cromatográfica de permeación en gel del alcohol polivinílico modificado después de calentar a 120°C durante 3 horas,

15 A_{280} : absorbancia (longitud de la trayectoria óptica de 10 mm, longitud de onda de medición de 280 nm) de una solución acuosa al 1% en masa del alcohol polivinílico modificado después de calentar a 120°C durante 3 horas,

en el que el grado medio de viscosidad de polimerización se mide según JIS-K6726, como se divulga en la descripción,

y en el que Mw_{UV} , Mw_{RI} y Mn_{UV} se determinan mediante cromatografía de permeación en gel usando hexafluoroisopropanol con 20 mmol/L de trifluoroacetato de sodio como fase móvil y curvas de calibración basadas en muestras estándar de PMMA, como se divulga en la descripción.

20 2. El alcohol polivinílico modificado según la reivindicación 1 en el que el contenido de la unidad monomérica es de 0,1 a 10% en moles.

3. El alcohol polivinílico modificado según la reivindicación 1 o 2 en el que el grupo iónico es un grupo constituido por ácido sulfónico o una sal del mismo.

25 4. El alcohol polivinílico modificado según la reivindicación 1 o 2 en el que el grupo iónico es un grupo constituido por una amina, una sal de la misma o una sal amónica cuaternaria.

5. Una película hidrosoluble que comprende el alcohol polivinílico modificado según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4.

6. Un envase que comprende un producto químico contenido en la película hidrosoluble según la reivindicación 5.

30 7. El envase según la reivindicación 6 en el que el producto químico es un producto agroquímico o un detergente.