

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 775 194**

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/JP2014/084179**

87 Fecha y número de publicación internacional: **02.07.2015 WO15098979**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **24.12.2014 E 14874062 (4)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **05.02.2020 EP 3088429**

54 Título: **Alcohol polivinílico modificado y película soluble en agua que contiene el mismo**

30 Prioridad:

25.12.2013 JP 2013268119

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

24.07.2020

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

Observaciones:

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

ES 2 775 194 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 soluble en agua que contiene el mismo

Campo técnico

5 La presente invención se refiere a un alcohol polivinílico modificado que contiene una unidad monomérica que tiene un grupo carboxilo. La presente invención también se refiere a una película soluble en agua que contiene el alcohol polivinílico modificado. La presente invención se refiere, además, a un envase que contiene un producto químico en la película soluble en agua.

Técnica anterior

10 El alcohol polivinílico (en lo sucesivo en la presente memoria, puede abreviarse como "PVA") es conocido como un polímero sintético soluble en agua. El PVA es particularmente excelente en cuanto a propiedades de resistencia y formación de película en comparación con otros polímeros sintéticos. El PVA se usa, por tanto, como un material para películas y fibras, un aditivo para el procesamiento de papel y fibras, un adhesivo, un estabilizador para polimerización en emulsión y polimerización en suspensión, un aglutinante para compuestos inorgánicos y similares. El PVA se usa por tanto, en gran medida, en diversas aplicaciones.

15 En los últimos años, se ha hecho popular un método de uso de productos químicos, tales como productos químicos domésticos, tales como detergentes, lejías y artículos de tocador, productos agroquímicos y productos químicos industriales, mediante envasado sellado (envasado unitario) en una película soluble en agua en cada cantidad unitaria. El método se describe a continuación. Como adelanto, el contenido se envasa de forma sellada (envasado unitario) en una película soluble en agua en cada cantidad determinada. Para su uso, se echa en agua permaneciendo en forma de envase. Mediante la disolución de la película soluble en agua, el contenido se disuelve o dispersa en agua. El envase unitario es ventajoso en tanto que permite su uso sin tocar directamente los productos químicos peligrosos que se están usando, no se requiere medición durante el uso porque el contenido está envasado en cada cantidad determinada, el recipiente para envasar el producto químico no tiene que desecharse después del uso y similares.

25 Puesto que las películas de PVA generalmente tienen ventajas como que son tenaces, que tienen excelente transparencia y que tienen buena capacidad de impresión, a menudo se usan convencionalmente como películas solubles en agua para envases unitarios. En el caso del PVA, sin embargo, con un mayor grado de saponificación, la cristalinidad aumenta y aumenta la razón de partes de cristal que no se disuelven en agua fría. Por lo tanto, para aplicaciones que requieren solubilidad en agua fría, no es un PVA que tiene un alto grado de saponificación, que se denomina tipo completamente saponificado, sino un PVA parcialmente saponificado y no modificado, el que se ha usado. Las películas solubles en agua que usan el PVA parcialmente saponificado no modificado tienen las ventajas de disolverse fácilmente en agua fría y agua caliente, tener una excelente resistencia mecánica y similares.

35 En los últimos años, desde la perspectiva de la trabajabilidad, resistencia química, protección medioambiental y similares, existe una demanda de una película soluble en agua que satisfaga simultáneamente el rendimiento, tal como una tener una velocidad de disolución más rápida en agua fría, que sea menos fácil de romperse por impacto, que tenga una solubilidad en agua que varíe menos con el tiempo durante el almacenamiento y que tenga una buena biodegradabilidad. Las películas de PVA parcialmente saponificado no modificado, sin embargo, tienen un problema de que la solubilidad en agua fría disminuye durante el almacenamiento durante un periodo largo. Se considera que la solubilidad en agua disminuye porque el cristal crece gradualmente durante el almacenamiento. 40 Además, cuando una sustancia alcalina o ácida se envasa en tal película de PVA parcialmente saponificado no modificado, la saponificación de los grupos acetato que quedan en el PVA parcialmente saponificado ocurre durante el almacenamiento y transcurre la cristalización, insolubilizando la película. Por tanto, no se obtiene el rendimiento requerido. Además, cuando un compuesto que contiene cloro, tal como un producto agroquímico y un antiséptico, se envasa en una película que usa el PVA parcialmente saponificado no modificado, y se deja durante un largo periodo, 45 la película se colorea y cura, y también disminuye la solubilidad en agua con el tiempo, haciéndose insoluble o poco soluble en agua. El contenido por tanto no se disuelve y dispersa en agua en el estado de permanecer envasado en la película y, por tanto, no se consigue el fin original.

50 Como una solución a tales problemas, se propone una película soluble en agua de PVA modificado que tiene un grupo aniónico, tal como un grupo carboxilo. Por ejemplo, el Documento de Patente 1 describe una película soluble en agua de PVA modificado que tiene una unidad monomérica que contiene un grupo carboxilo tal como ácido itacónico y ácido maleico. El Documento de Patente 2 describe una película soluble en agua 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 describe un PVA modificado soluble en agua con una unidad monomérica que contiene ácido acrílico introducido aleatoriamente en su interior y un envase que 55 usa una película del PVA modificado.

El documento EP1251147 A1 describe películas solubles en agua y envases que usan dichas películas; en donde los copolímeros se obtienen por copolimerización de acetato de vinilo y un monómero que contiene grupo carboxilo.

5 Tal película soluble en agua de PVA modificado que tiene un grupo aniónico, tal como un grupo carboxilo, sin embargo, tiene como desventaja perder la solubilidad en agua fría cuando entra en contacto con una sustancia ácida. Además, el PVA modificado en ocasiones se gelatiniza debido al calor. Además, el PVA modificado es capaz de aumentar su capacidad de disolución en agua fría aumentando el contenido de grupo carboxilo mientras que una película soluble en agua del mismo en ocasiones tiene una resistencia mecánica reducida, de modo que su uso no es preferido. En consecuencia, existe una demanda de PVA modificado que tenga una excelente dispersabilidad en agua sin gelificación y similares, y que sea capaz, además, de obtener una película con excelente solubilidad en agua fría y resistencia mecánica.

Documentos de la técnica anterior

10 **Documentos de Patente**

- Documento de Patente 1: JP 04-170405 A
- Documento de Patente 2: JP 2005-139240 A
- Documento de Patente 3: WO 2012/087821 A1

Compendio de la invención

15 **Problemas que debe resolver la invención**

La presente invención se ha creado para resolver los problemas anteriores y un objeto de la misma es proporcionar PVA modificado que tiene excelente dispersabilidad en agua. Es también un objeto de la presente invención proporcionar una película soluble en agua que tiene excelente solubilidad en agua fría y resistencia mecánica.

Medios para resolver los problemas

20 Como resultado de exámenes intensivos para resolver los problemas, los presentes inventores han encontrado que el PVA modificado con un grupo carboxilo que satisface requisitos específicos, particularmente con respecto a absorbancia y distribución de peso molecular, tiene una excelente dispersabilidad en agua y una película soluble en agua que contiene el PVA modificado con grupo carboxilo es excelente en cuanto a solubilidad en agua fría y resistencia mecánica y, por tanto, ha venido a completar la invención.

25 Esto es, los problemas se resuelven proporcionando un alcohol polivinílico modificado que comprende una unidad monomérica que tiene un grupo carboxilo, en donde el alcohol polivinílico modificado tiene un grado de saponificación de 50 a 99,99% en moles y un grado promedio de viscosidad de la polimerización de 200 a 5000 y satisface las fórmulas (1) a (3) a continuación.

$$0,8 \leq (Mw_{UV}/Mw_{RI}) \leq 1,2 \quad (1)$$

30 $2 \leq (Mw_{UV}/Mn_{UV}) \leq 8 \quad (2)$

$$0,01 \leq A_{280} \leq 0,8 \quad (3)$$

Mw_{UV} : peso molecular promedio ponderal del alcohol polivinílico modificado medido mediante un absorciómetro (longitud de onda de medición de 280 nm) en una medición cromatográfica de permeación en gel (en lo sucesivo en la presente memoria, puede abreviarse como GPC) del alcohol polivinílico modificado,

35 Mw_{RI} : peso molecular promedio ponderal del alcohol polivinílico modificado medido mediante un detector del índice de refracción diferencial en la medición GPC del alcohol polivinílico modificado,

Mn_{UV} : peso molecular promedio en número del alcohol polivinílico modificado medido mediante un absorciómetro (longitud de onda de medición de 280 nm) en una medición GPC del alcohol polivinílico modificado.

40 A_{280} : absorbancia (longitud de trayectoria óptica de 10 mm, longitud de onda de 280 nm) de una disolución acuosa al 1% en masa del alcohol polivinílico modificado.

Se prefiere que un contenido de la unidad monomérica sea de 0,1 a 10% en moles.

Una película soluble en agua que comprende el alcohol polivinílico modificado es una realización preferida de la presente invención.

45 Un envase que comprende un producto químico contenido en la película soluble en agua 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

5 El PVA modificado con grupo carboxilo de la presente invención es particularmente excelente en cuanto a dispersabilidad en agua. Una película soluble en agua que contiene el PVA modificado tiene una excelente solubilidad en agua fría y resistencia mecánica. La película soluble en agua de la presente invención se usa por consiguiente adecuadamente como un material de envasado para diversos productos químicos, tales como un producto agroquímico y un detergente de lavado.

Modos para llevar a cabo la invención

[PVA modificado con grupo carboxilo]

10 El PVA de la presente invención comprende una unidad monomérica que tiene un grupo carboxilo, en donde el alcohol polivinílico modificado tiene un grado de saponificación de 50 a 99,99% en moles y un grado promedio de viscosidad de la polimerización de 250 a 5000 y satisface las fórmulas (1) a (3) a continuación.

$$0,8 \leq (Mw_{UV}/Mw_{RI}) \leq 1,2 \quad (1)$$

$$2 \leq (Mw_{UV}/Mn_{UV}) \leq 8 \quad (2)$$

$$0,01 \leq A_{280} \leq 0,8 \quad (3)$$

15 Mw_{UV} : peso molecular promedio ponderal del alcohol polivinílico modificado medido mediante un absorciómetro (longitud de onda de medición de 280 nm) en una medición cromatográfica de permeación en gel del alcohol polivinílico modificado,

Mw_{RI} : peso molecular promedio en peso del alcohol polivinílico modificado medido por un detector del índice de refracción diferencial en una medición cromatográfica de permeación en gel del alcohol polivinílico modificado,

20 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,

A_{280} : absorbancia (longitud de trayectoria óptica de 10 mm, longitud de onda de 280 nm) de una disolución acuosa al 1% en masa del alcohol polivinílico modificado.

25 La absorción de longitud de onda ultravioleta a 280 nm se deriva de la estructura de $[-CO-(CH=CH)_2]$.

Obsérvese que, en la medición GPC,

Fase móvil: hexafluoroisopropanol con 20 mmol/l de trifluoroacetato sódico (en lo sucesivo en la presente memoria, el hexafluoroisopropanol puede abreviarse como HFIP),

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

30 Temperatura de la columna: 40°C

Caudal: 1 ml/min.

Longitud de la celda del absorciómetro: 10 mm.

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

45 Como un disolvente y una fase móvil usados para la disolución del PVA modificado medido en la medición GPC anterior, se usa HFIP con 20 mmol/l de trifluoroacetato sódico. El HFIP puede disolver el PVA modificado y el polimetacrilato de metilo (en lo sucesivo en la presente memoria, puede abreviarse como "PMMA"). Además, la adición de trifluoroacetato sódico permite la inhibición de la adsorción del PVA modificado a un relleno de la columna. En la medición GPC el caudal es de 1 ml/min y la temperatura de la columna es de 40°C. Una columna de GPC usada en la medición GPC no está particularmente limitada, siempre y cuando sea capaz de separar el PVA

modificado de la presente invención según el peso molecular. Específicamente, se usa adecuadamente una "GPC HFIP-806M" fabricada por Showa Denko K. K. o similar.

5 En la medición GPC, se usa PMMA monodisperso como patrón. Se miden varios tipos de PMMA convencional con un peso molecular diferente para formar una curva de calibrado a partir de los volúmenes de elución de GPC y pesos moleculares del PMMA patrón. En la presente invención, para la medición mediante un detector del índice de refracción diferencial, se usa una curva de calibrado formada usando el detector, mientras que para la medición mediante un absorciómetro, se usa una curva de calibrado formada usando el detector. Usando estas curvas de calibrado, un volumen de elución de GPC se convierte en un peso molecular del PVA modificado.

10 El PVA modificado de la presente invención se disuelve en el disolvente anterior para preparar una muestra de medición. Una concentración del PVA modificado como la muestra de medición es 1,00 mg/ml y un volumen de inyección es 100 μ l. Obsérvese que, si un grado de viscosidad de la polimerización del PVA modificado supera 2400, el volumen excluido aumenta de tal manera que la medición a una concentración del PVA modificado de 1,00 mg/ml en ocasiones no es reproducible. En tal caso, se usa una muestra apropiadamente diluida (volumen de inyección de 100 μ l).

15 Se obtienen M_{wUV} y M_{nUV} a partir del cromatograma de una representación de un valor medido por un absorciómetro (280 nm) a un peso molecular del PVA modificado convertido a partir de los volúmenes de elución de GPC. Se obtiene el M_{wRI} a partir del cromatograma de una representación de un valor medido por un detector del índice de refracción diferencial a un peso molecular del PVA modificado convertido a partir de los volúmenes de elución de GPC. En la presente invención, M_{wUV} , M_{wRI} y M_{nUV} son valores en equivalentes en PMMA.

20 El PVA modificado de la presente invención satisface la fórmula (1) a continuación.

$$0,8 \leq (M_{wUV}/M_{wRI}) \leq 1,2 \quad (1)$$

25 Cuando (M_{wUV}/M_{wRI}) es menor que 0,8, la dispersabilidad del PVA modificado en agua y la solubilidad en agua fría de la película soluble en agua así obtenida resultan 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. A diferencia de ello, cuando (M_{wUV}/M_{wRI}) supera 1,2, la dispersabilidad del PVA modificado en agua y la resistencia mecánica de la película soluble en agua así obtenida resultan insuficientes. (M_{wUV}/M_{wRI}) es preferiblemente 1,15 o menor, más preferiblemente 1,1 o menor, incluso más preferiblemente 1,05 o menor y particularmente preferiblemente 0,99 o menor. Los valores calculados de M_{wUV} y M_{wRI} son valores equivalentes, que se consideran de tal manera porque las unidades monoméricas que tienen grupos carboxilo se introducen uniforme y aleatoriamente en el PVA modificado.

30 El M_{wRI} es un peso molecular promedio ponderal del PVA modificado y el M_{wUV} es un peso molecular promedio ponderal de los componentes constituidos para absorber los rayos ultravioleta a una longitud de onda de 280 nm contenidos en el PVA modificado. Por consiguiente, 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 los rayos ultravioleta a una longitud de onda de 280 nm. Es posible obtener el PVA modificado que tiene (M_{wUV}/M_{wRI}) de 0,99 o menor, por
35 ejemplo, empleando un método de polimerización que se describirá posteriormente.

El PVA de la presente invención satisface la fórmula (2) a continuación.

$$2 \leq (M_{wUV}/M_{nUV}) \leq 8 \quad (2)$$

40 Cuando (M_{wUV}/M_{nUV}) es menor que 2, esto indica que la razón 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}) de menos de 2. (M_{wUV}/M_{nUV}) es preferiblemente 2,2 o mayor, más preferiblemente 2,4 o mayor, e incluso más preferiblemente 2,6 o mayor. A diferencia de ello, cuando (M_{wUV}/M_{nUV}) supera 8, esto indica que la razón 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 8, la dispersabilidad del PVA modificado en agua y la resistencia mecánica de la película así obtenida resultan
45 insuficientes. (M_{wUV}/M_{nUV}) es preferiblemente 7 o menor, más preferiblemente 6 o menor, incluso más preferiblemente 4 o menor y particularmente preferiblemente 3,2 o menor.

M_{nUV} es un peso molecular promedio en número de componentes constituidos para absorber los rayos ultravioleta a una longitud de onda de 280 nm contenidos en el PVA modificado y M_{wUV} es un peso molecular promedio ponderal de los componentes constituidos para absorber los rayos ultravioleta a una longitud de onda de 280 nm contenidos
50 en el PVA modificado. En general, el M_{nUV} es un peso molecular promedio fuertemente influenciado por los componentes de bajo peso molecular y el M_{wUV} es un peso molecular promedio fuertemente influenciado por los componentes de alto peso molecular, de modo que (M_{wUV}/M_{nUV}) se usa como un índice de la distribución de peso molecular de los polímeros. En consecuencia, cuando (M_{wUV}/M_{nUV}) es baja, la distribución de peso molecular de los componentes para absorber los rayos ultravioleta a una longitud de onda de 280 nm en el PVA modificado es
55 estrecha. El PVA modificado con una baja (M_{wUV}/M_{nUV}) se obtiene por ejemplo, empleando un método de polimerización descrito más adelante.

Para la medición de la absorbancia A_{280} , una celda con una longitud de trayectoria óptica de 10 mm se usa. La longitud de onda de medición es 280 nm. El PVA modificado (película) se disuelve en agua destilada para preparar una disolución acuosa del 0,1% en masa, que sirve para la medición.

El PVA de la presente invención satisface la fórmula (3) a continuación.

$$5 \quad 0,01 \leq A_{280} \leq 0,8 \quad (3)$$

10 Cuando la absorbancia de A_{280} es menor que 0,01, la solubilidad en agua fría de la película soluble en agua así obtenida resulta insuficiente. La absorbancia de A_{280} es preferiblemente 0,02 o mayor y más preferiblemente 0,03 o mayor. A diferencia de ello, cuando la absorbancia de A_{280} supera 0,8, la dispersabilidad del PVA modificado en agua y la resistencia mecánica de la película soluble en agua así obtenida resultan insuficientes. La absorbancia de A_{280} es preferiblemente 0,7 o menor y más preferiblemente 0,6 o menor.

El grado promedio de viscosidad de polimerización del PVA modificado de la presente invención se mide según JIS-K6726. Esto es, el PVA modificado se resaponifica a un grado de saponificación de 99,5% en moles o mayor y se refina, seguido de la medición de la viscosidad limitante $[\eta]$ (litro/g) en agua a 30°C para usarlo 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 promedio de viscosidad de la polimerización de 200 a 5000. Cuando el grado promedio de viscosidad de la polimerización es menor que 200, no se obtiene una resistencia práctica. Por consiguiente, la resistencia mecánica de la película soluble en agua que contiene el PVA modificado resulta insuficiente. El grado promedio de viscosidad de la polimerización es preferiblemente 250 o mayor, más preferiblemente 300 o mayor y aún más preferiblemente 400 o mayor. A diferencia de ello, cuando el grado de polimerización en viscosidad supera 5000, la viscosidad de la disolución acuosa del PVA modificado disuelto del mismo resulta excesivamente alto y, por tanto, es difícil manipularlo. El grado promedio de viscosidad de la polimerización es preferiblemente 4500 o menor, más preferiblemente 4000 o menor, e incluso 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 menor que 50% en moles, la solubilidad en agua del PVA modificado disminuye severamente. El grado de saponificación es preferiblemente 70% en moles o mayor y más preferiblemente 80% en moles o mayor. A diferencia de ello, cuando el grado de saponificación supera el 99,99% en moles, no es posible producir de forma estable el PVA modificado y la dispersabilidad en agua resulta insuficiente. El grado de saponificación es preferiblemente 99,7% en moles o menor y más preferiblemente 99,6% en moles o menor.

35 El monómero que tiene un grupo carboxilo en la presente invención puede ser un monómero copolimerizable con un monómero de vinil éster y tiene un ácido carboxílico o una sal del mismo que existe en el PVA después de la saponificación. Específicamente, se usan adecuadamente ácido maleico o una sal del mismo, ésteres de ácido maleico, tales como monometil maleato, dimetil maleato, monoetil maleato y dietil maleato; ácido itacónico (IA) o una sal del mismo, ésteres de ácido itacónico, tales como monometil itaconato, dimetil itaconato, monoetil itaconato y dietil itaconato; ácido fumárico o una sal del mismo, ésteres de ácido fumárico, tales como monometil fumarato, dimetil fumarato, monoetil fumarato, y dietil fumarato; anhídrido maleico, anhídrido itacónico o un derivado de los mismos; ácido acrílico o una sal del mismo, ésteres de ácido acrílico, tales como metil acrilato, etil acrilato, n-propil acrilato, e isopropil acrilato; y ácido metacrílico o una sal del mismo, ésteres de ácido metacrílico, tales como metil metacrilato, etil metacrilato, n-propil metacrilato e isopropil metacrilato. Entre ellos, desde la perspectiva de solubilidad en agua fría de una película formada del monómero, se prefieren ácido maleico, monometil maleato (MMM), dimetil maleato, ácido itacónico, monometil itaconato, dimetil itaconato, ácido acrílico, metil acrilato (MA), ácido metacrílico, metil metacrilato. Tal monómero que tiene un grupo carboxilo puede usarse individualmente o en combinación de dos o más.

45 El contenido de la unidad monomérica que contiene un grupo carboxilo es 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 intervalo anterior mejora incluso más la dispersabilidad en agua y la solubilidad en agua fría y la resistencia mecánica de la película soluble en agua así obtenida. El contenido se refiere a contenido de las unidades monoméricas que tienen grupos carboxilo con respecto a las unidades monoméricas totales en el PVA modificado con grupo carboxilo.

50 El PVA modificado de la presente invención puede ser una combinación que contiene PVA modificado y PVA no modificado. En este caso, la combinación debería tener grados de viscosidad promedio de polimerización promedio, grados de saponificación, absorción ultravioleta y distribuciones de peso molecular en los intervalos anteriores.

55 [Método de producción de PVA modificado]

Se describe a continuación en detalle un método de producción de PVA modificado de la presente invención. La

presente invención no se limita a las realizaciones descritas a continuación.

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

- 5 Los ejemplos del monómero de vinil éster pueden incluir vinil formiato, vinil acetato, vinil propionato, vinil valerato, vinil caprato, vinil laurato, vinil estearato, vinil benzoato, vinil pivalato, vinil versatato y similares, y particularmente desde la perspectiva de los costes, se prefiere el vinil acetato.

- 10 Los ejemplos del método de copolimerización de un monómero de vinil éster y un monómero que tiene un grupo carboxilo en la molécula pueden incluir métodos conocidos, tales como polimerización en masa, polimerización en solución, polimerización en suspensión y polimerización en emulsión. Entre estos métodos, normalmente se emplea la polimerización en masa realizada sin disolvente o la polimerización en solución usando un disolvente, tal 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 particularmente limitado, 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.
- 15

Los ejemplos del iniciador usado para la reacción de polimerización pueden incluir iniciadores conocidos, sin afectar a los efectos de la presente invención, tales como iniciadores basados en azo como 2,2'-azobisisobutironitrilo, 2,2'-azobis(2,4-dimetil-valeronitrilo) y 2,2'-azobis(4-metoxi-2,4-dimetilvaleronitrilo); e iniciadores de peróxido orgánicos tales como peróxido de benzoílo y n-propil peroxicarbonato.

- 20 Para obtener el PVA modificado de la presente invención, el copolímero de vinil éster modificado se obtiene mediante un método de polimerización continua en dos vasijas. El método se describe a continuación. Para la polimerización, se usa un polimerizador provisto de una primera vasija de polimerización y una segunda vasija de polimerización. A la primera vasija de polimerización, se alimenta continuamente un monómero de vinil éster, un monómero que tiene un grupo carboxilo, un iniciador, y un disolvente.

- 25 Una razón en masa (monómero que tiene un grupo carboxilo/monómero de vinil éster) de una cantidad del monómero alimentado que tiene un grupo carboxilo a una cantidad del monómero de vinil éster alimentado es preferiblemente de 0,00001 a 0,009. Una razón en masa (iniciador/monómero de vinil éster) de una cantidad del iniciador alimentado a una cantidad del monómero de vinil éster alimentado es preferiblemente de 0,000001 a 0,001. Una razón en masa (disolvente/monómero de vinil éster) de una cantidad del disolvente alimentado a una cantidad del monómero de vinil éster alimentado es preferiblemente de 0,1 a 0,4.
- 30

- El tiempo de residencia promedio de los componentes alimentados a la primera vasija de polimerización en la primera vasija de polimerización es preferiblemente de 30 a 150 minutos. Una temperatura de reacción en la primera vasija de polimerización es preferiblemente de 55 a 85°C e incluso más preferiblemente de 60 a 80°C. Una tasa de polimerización de los monómeros en un líquido de polimerización extraído de la primera vasija de polimerización es preferiblemente de 5 a 50%.
- 35

- El líquido de polimerización se extrae continuamente de la primera vasija de polimerización para alimentarlo a la segunda vasija de polimerización. En este punto, el monómero que tiene un grupo carboxilo y el iniciador se alimentan adicionalmente de forma continua a la segunda vasija de polimerización. Una razón (monómero que tiene un grupo carboxilo/monómero de vinil éster) de la masa del monómero que tiene un grupo carboxilo alimentada a la segunda vasija de polimerización a la masa de monómero de vinil éster alimentada a la primera vasija de polimerización es preferiblemente de 0,00001 a 0,009. Una razón (iniciador/monómero de vinil éster) de la masa del iniciador alimentada a la segunda vasija de polimerización a la masa del monómero de vinil éster alimentada a la primera vasija de polimerización es preferiblemente de 0,000001 a 0,001. Alimentando el iniciador no solo a la primera vasija de polimerización sino también a la segunda vasija de polimerización de esta manera, es posible obtener el PVA modificado de la presente invención.
- 40
- 45

- Saponificando el copolímero de vinil éster obtenido mediante el método de polimerización continua en dos vasijas, puede obtenerse un PVA con una baja (Mw_{UV}/Mw_{RI}). Aunque aún no se ha aclarado totalmente, el principio para obtener tal PVA modificado se considera el siguiente. En el método de polimerización anterior, los radicales derivados del iniciador se alimentan añadiendo el iniciador también a la segunda vasija de polimerización. Como resultado, aumentan los copolímeros basados en vinil éster de un bajo peso molecular. Además, en la segunda vasija de polimerización, ocurre una reacción de transferencia de cadena al acetaldehído producido por descomposición de los monómeros de vinil éster en la primera vasija de polimerización, y se genera una estructura de metil cetona terminal en los copolímeros basados en vinil éster de un peso molecular bajo. Entonces, se produce una estructura de polietileno con enlaces de doble cadena en un extremo molecular por tratamiento térmico posterior, tal como secado. Debido a este mecanismo de reacción, se considera que se obtiene más PVA modificado, en comparación con el pasado, de un peso molecular bajo que tiene una estructura de polietileno que absorbe los rayos ultravioleta a una longitud de onda de 280 nm.
- 50
- 55

El tiempo de residencia promedio de los componentes alimentados de la primera vasija de polimerización a la

segunda vasija de polimerización y los componentes añadidos a la segunda vasija de polimerización en la segunda vasija de polimerización es preferiblemente de 30 a 150 minutos. Una temperatura de reacción en la segunda vasija de polimerización es preferiblemente de 55 a 85°C e incluso más preferiblemente de 60 a 80°C. Una tasa de polimerización de los monómeros en un líquido de polimerización extraído de la segunda vasija de polimerización es preferiblemente de 10 a 80%.

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

Como un catalizador para la reacción de saponificación del copolímero basado en vinil éster, se usa normalmente un material alcalino, y ejemplos de este pueden incluir hidróxidos de metal alcalino tales como hidróxido de potasio e hidróxido de sodio y, alcóxidos de metal alcalino tales como metóxido de sodio. Una cantidad del material alcalino usado es preferiblemente de 0,002 a 0,2 en una razón molar a las unidades de monómero de vinil éster del copolímero de vinil éster y particularmente preferiblemente de 0,004 a 0,1. El catalizador de saponificación puede añadirse colectivamente en una fase inicial de la reacción de saponificación, o puede añadirse parcialmente en una fase inicial de la reacción de saponificación y el resto puede añadirse adicionalmente durante la reacción de saponificación.

Los ejemplos del disolvente que puede usarse para la reacción de saponificación pueden incluir metanol, metil acetato, dimetil sulfóxido, dietil sulfóxido, dimetil formamida y similares. Entre estos disolventes, se usa preferiblemente metanol. En este punto, un contenido de agua del metanol se regula preferiblemente de 0,001 a 1% en masa, más preferiblemente de 0,003 a 0,9% en masa y particularmente preferiblemente de 0,005 a 0,8% en masa.

La reacción de saponificación se realiza a una temperatura de preferiblemente 5 a 80°C y más preferiblemente de 20 a 70°C. La reacción de saponificación se realiza preferiblemente de 5 minutos a 10 horas y más preferiblemente de 10 minutos a 5 horas. La reacción de saponificación puede realizarse por cualquier método ya sea el método discontinuo o el método continuo.

Una vez finalizada la reacción de saponificación, el catalizador restante puede neutralizarse según sea necesario. Los ejemplos del neutralizador utilizable pueden incluir ácido orgánico, tal como ácido acético y ácido láctico, compuestos de éster, tales como metil acetato y similares. Después de la reacción de saponificación o después de la reacción de neutralización, mediante lavado y secado, según sea necesario, es posible obtener el PVA modificado de la presente invención.

Los ejemplos de otro método para obtener el PVA modificado de la presente invención pueden incluir un método de obtener el PVA modificado mezclando un copolímero basado en vinil éster de una unidad monomérica que contiene un bajo peso molecular que tiene un grupo carboxilo y un polímero basado en vinil éster no modificado de alto peso molecular y la posterior saponificación como se ha descrito anteriormente. Además, los ejemplos pueden incluir un método que comprende mezclar el PVA modificado de un bajo peso molecular que contiene una unidad monomérica que tiene un grupo carboxilo y PVA no modificado de alto peso molecular.

El PVA modificado de la presente invención es excelente en cuanto a dispersabilidad sin gelificación y similares cuando se pone en una disolución acuosa. Entonces, una película soluble en agua que contiene el PVA modificado de la presente invención es excelente en cuanto a solubilidad en agua fría y resistencia mecánica.

[Película soluble en agua]

La presente invención es una película soluble en agua que contiene el PVA modificado anterior. Aunque incluso la película soluble en agua solo del PVA modificado muestra suficientemente el rendimiento, pueden añadirse plastificantes, agentes desespumantes, agentes de deslizamiento, agentes de antibloqueo y similares conocidos, según sea necesario. El contenido de tal aditivo normalmente es del 20% en masa o menor y preferiblemente 10% en masa o menor. El contenido de PVA modificado en la película soluble en agua normalmente es de 50% en masa o mayor, más preferiblemente 80% en masa o mayor e incluso más preferiblemente 90% en masa o mayor.

La película soluble en agua de la presente invención puede contener, sin inhibir los efectos de la presente invención, PVA regular y otro PVA modificado; resinas solubles en agua o dispersables en agua, tales como ácido poliacrílico o una sal del mismo, poliacrilamida, almidón y celulosa; emulsiones basadas en agua y suspensiones basadas en agua; y resinas termoplásticas distintas de PVA, tales como poliolefina como polietileno y polipropileno, nailon, poliéster, polivinil cloruro, poliestireno, polivinil butiral y un copolímero de etileno-vinil acetato o un producto de saponificación del mismo. En la película soluble en agua de la presente invención, el contenido de resina distinta de PVA que contiene una unidad monomérica que tiene un grupo carboxilo normalmente es del 50% en masa o menor, preferiblemente 20% en masa o menor y, más preferiblemente, 10% en masa o menor.

Un método de producción de la película soluble en agua de la presente invención no está particularmente limitado y es posible producir la película por métodos conocidos, tales como un método de colada y un método de extrusión en estado fundido. Por ejemplo, la película puede producirse con el siguiente método. El PVA modificado se disuelve en un disolvente basado en agua. En este punto, los aditivos anteriores pueden añadirse según sea necesario. La

5 solución así obtenida se cuele sobre una placa lisa o se enrolla y seca para obtener una película soluble en agua. La película soluble en agua así obtenida es transparente y uniforme. El disolvente basado en agua es preferiblemente agua. El material para la placa y el rollo no está particularmente limitado siempre y cuando sea suave y rígido, y ejemplos del material pueden incluir acero, aluminio, vidrio, una resina (por ejemplo, poliolefina, polietileno, poliamida, polivinil cloruro, policarbonato, polihalocarburo, etc.) y similares. Ejemplos del método de secado pueden incluir un método de secado por calentamiento de una placa o una película usada para colada, un método de secado en caliente, un método de secado mediante radiación de rayos infrarrojos y similares. Como un método específico de producción de la película, una solución de PVA modificado se cuele mediante una máquina de colada de películas industriales convencional (de tipo tambor) para la producción de películas, seguido de secado en un horno para obtener una película soluble en agua.

10 Aunque el espesor de la película soluble en agua de la presente invención no está particularmente limitado, es preferiblemente de 10 a 200 μm . La forma de la película puede ser lisa, mientras que es posible proporcionar desigualdades a la película por estampado y similares. Las desigualdades de la película son eficaces desde la perspectiva de la solubilidad en agua fría.

15 Además, la película soluble en agua de la presente invención puede estar laminada con otras películas de PVA, películas de otras resinas solubles en agua, tales como almidón y celulosa, películas biodegradables, papel, material textil no tejido y similares.

20 La película soluble en agua de la presente invención tiene un buen aspecto superficial como material de envasado y es excelente en cuanto a solubilidad en agua fría y resistencia mecánica. Por consiguiente, un paquete que tiene un envase químico en la película soluble en agua es también otra realización preferida de la presente invención. Los ejemplos del tipo de producto químico pueden incluir un producto agroquímico, un detergente y similares. Las propiedades físicas del producto químico no están particularmente limitadas y pueden ser cualquiera de ácidas, neutras y alcalinas. La forma del compuesto químico puede ser cualquiera de líquido, polvo, gránulos y copos. Aunque sin limitación particular, la forma del paquete es preferiblemente en forma de paquete unitario a paquete (preferiblemente paquete de sellado) de un producto químico en cada cantidad unitaria.

Ejemplos

30 La presente invención se describe a continuación aún más específicamente con referencia a los Ejemplos. En los Ejemplos y Ejemplos Comparativos a continuación, "partes" y "%" están en una base en masa a menos que se especifique de otra manera. Un "grado de polimerización" significa un "grado promedio de viscosidad de polimerización".

[Grado de polimerización y grado de saponificación del PVA modificado]

El grado de polimerización y el grado de saponificación del PVA modificado con grupo carboxilo se midieron por el método de JIS-K6726 (1994).

[Medición por GPC de PVA modificado]

35 (Dispositivo de medición)

40 La medición GPC se realizó usando un "GPC max" fabricado por VISCOTECH Co., Ltd. Como el detector de índice de refracción diferencial, se usó un "TDA 305" fabricado por VISCOTECH Co., Ltd. Como un absorciómetro ultravioleta-visible, se usó un "UV Detector 2600" fabricado por VISCOTECH Co., Ltd. Una longitud de la trayectoria óptica de una celda de detección en el absorciómetro era 10 mm. Para una columna de GPC, se usó "GPC HFIP-806M" de Showa Denko K.K. Para el software de análisis, se usó OmniSEC (Versión 4.7.0.406) adjunto al dispositivo.

(Condiciones de medición)

45 El PVA modificado con grupo carboxilo se disolvió en hexafluoroisopropanol (en lo sucesivo en la presente memoria, abreviado como "HFPI") que contenía 20 milimol/litro de trifluoroacetato de sodio para preparar 1,00 mg/ml de solución. Para la medición, se usó la solución filtrada a través de un filtro de 0,45 μm hecho de politetrafluoroetileno. Para una fase móvil, se usó una igual que el HFIP que contenía trifluoroacetato de sodio con PVA disuelto en la misma, y el caudal era de 1,0 ml/min. El volumen de inyección era 100 μl y la temperatura de la columna estaba a 40°C para la medición.

50 Para una muestra con un grado de polimerización de PVA que superaba 2400, se usó una muestra apropiadamente diluida (100 μl) para la medición GPC.

(Preparación de la curva de calibrado)

El metil polimetacrilato (en lo sucesivo en la presente memoria abreviado como "PMMA") (peso molecular pico superior: 1944000, 790000, 467400, 271400, 144000, 79250, 35300, 13300, 7100, 1960, 1020, 690) producido por Agilent Technologies se midieron como patrones, y en el software de análisis, se formó una curva de calibrado para

convertir un volumen de elución en un peso molecular de PMMA para el análisis, respectivamente para el detector de índice de refracción diferencial y el absorciómetro. Para la preparación de cada curva de calibrado, se usó el software de análisis anterior. En la medición de metil polimetacrilato en esta medición, se usó una columna capaz de separar los picos de las muestras patrón con un peso molecular de 1944000 y 271400, respectivamente.

- 5 En las condiciones anteriores, a continuación se realizó la medición GPC del PVA obtenido en los Ejemplos y Ejemplos Comparativos. La medición mediante el absorciómetro (longitud de onda de medición de 280 nm) y la medición mediante el detector de índice de refracción diferencial se realizaron simultáneamente. A partir del cromatograma de una representación de valores medidos por el absorciómetro (longitud de onda de medición de 280 nm) a un peso molecular del PVA modificado convertido de los volúmenes de elución de GPC, se obtuvieron un
- 10 peso molecular promedio en peso M_{wUV} y un peso molecular promedio en número M_{nUV} del PVA modificado. A partir del cromatograma de una representación de los valores medidos por el detector del índice de refracción diferencial a un peso molecular del PVA modificado convertido a volúmenes de elución de GPC, se obtuvo un peso molecular promedio ponderal M_{wRI} del PVA modificado.

[Medición de la absorbancia de una disolución acuosa de PVA modificado]

- 15 (Dispositivo de medición)

La medición de absorbancia se realizó usando un absorciómetro "UV-2450" fabricado por Shimadzu Corp. El PVA obtenido en los Ejemplos y Ejemplos comparativos a continuación se disolvió en agua destilada para preparar una disolución acuosa al 0,1% en masa. Después, la disolución acuosa se puso 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.

- 20 [Síntesis de polivinil acetato]

PVAc-1

- Se usaron instalaciones en las que una vasija de polimerización de vidrio (primera vasija de polimerización), con un volumen de vasija de 5 litros, provista de un condensador de reflujo, una línea de alimentación de material, un termómetro, una entrada de nitrógeno y un impulsor, y una vasija de polimerización de vidrio (segunda vasija de
- 25 polimerización), con un volumen de vasija de 5 litros, provista de un condensador de reflujo, una línea de alimentación de material, un termómetro, una entrada de nitrógeno, y un impulsor, se conectaron en serie mediante una bomba de dosificación. A la primera vasija de polimerización, se alimentó continuamente vinil acetato (VAM) (2,19 l/h), metanol (0,41 l/h), una solución en metanol al 20% (0,10 l/h) de monometil maleato (MMM), y una solución en metanol al 2% (0,03 l/h) de 2,2'-azobis(4-metoxi-2,4-dimetoxivaleronitrilo) (AMV) usando la bomba de
- 30 dosificación. El líquido de polimerización se extrajo continuamente de la primera vasija de polimerización para alimentarlo a la segunda vasija de polimerización, de tal manera que un nivel de líquido en la primera vasija de polimerización se hizo constante. A la segunda vasija de polimerización se alimentó continuamente una solución de metanol al 20% de MMM (0,06 l/h) y una solución en metanol al 2% de AMV (0,02 l/h) usando la bomba de dosificación. El líquido de polimerización se extrajo continuamente de la segunda vasija de polimerización de tal
- 35 manera que un nivel de líquido en la vasija de polimerización se hizo constante. Se realizó la regulación para tener una tasa de polimerización de vinil acetato en el líquido de polimerización extraído de la primera vasija de polimerización de 20,0% y tener una tasa de polimerización de vinil acetato en el líquido de polimerización extraído de la segunda vasija de polimerización de 40%. El tiempo de residencia en la primera vasija de polimerización era 2 horas, y el tiempo de residencia en la segunda vasija de polimerización era 2 horas. La temperatura del líquido de polimerización extraído de la primera vasija de polimerización era de 63°C y la temperatura del líquido de polimerización extraído de la segunda vasija de polimerización era de 63°C. Extrayendo el líquido de polimerización de la segunda vasija de polimerización para introducir vapor de metanol al líquido de polimerización, el vinil acetato no reaccionado se retiró para obtener una solución en metanol de polivinil acetato (PVAc-1) (concentración del 35%).

- 45 PVAc-2 a 20

De la misma manera que para el PVAc-1 anterior, excepto que se cambian las condiciones indicadas en la Tabla 1, se sintetizaron los PVAc-2 a 20 respectivos.

[Tabla 1]

Ejemplo de Síntesis	Primera Vasija de Polimerización						Segunda Vasija de Polimerización					
	VAM (L/H)	MeOH (L/H)	AMV (L/H)	Monómero que Tiene Grupo Carboxilo		Tasa de Polimerización (%)	Tiempo de Residencia (h)	AMV (L/H)	Monómero que Tiene Grupo Carboxilo		Tasa de Polimerización (%)	Tiempo de Residencia (h)
				Tipo	(L/H)				Tipo	(L/H)		
PVAc-1	2,19	0,41	0,03	MMM	0,10	20	2	0,02	MMM	0,06	40	2
PVAc-2	2,19	0,41	0,03	MMM	0,10	23	2	0,01	MMM	0,06	38	2
PVAc-3	2,19	0,58	0,03	IA	0,04	20	2	0,02	IA	0,03	40	2
PVAc-4	1,75	0,35	0,04	MA	0,13	25	2	0,05	MA	0,12	50	2
PVAc-5	2,58	0,11	0,02	MMM	0,45	17	2	0,01	MMM	0,27	34	2
PVAc-6	2,19	0,56	0,03	MMM	0,01	20	2	0,02	MMM	0,01	40	2
PVAc-7	3,65	0,70	0,01	MMM	0,24	12	2	0,01	MMM	0,12	24	2
PVAc-8	2,19	1,07	0,04	-	-	20	2	0,02	-	-	40	2
PVAc-9	2,43	0,60	0,03	-	-	18	2	0,01	-	-	36	2
PVAc-10	1,99	0,43	0,04	MMM	0,18	22	2	0,03	MMM	0,12	44	2
PVAc-11	3,65	0,11	0,01	MMM	0,12	12	2	0,01	MMM	0,06	24	2
PVAc-12	1,46	0,89	0,08	MMM	0,09	30	2	0,04	MMM	0,06	60	2
PVAc-13	2,19	0,61	0,03	-	-	20	2	0,02	-	-	40	2
PVAc-14	2,92	0,31	0,02	MMM	0,22	15	2	0,01	MMM	0,12	30	2
PVAc-15	2,19	0,97	0,03	-	-	20	2	0,02	-	-	40	2
PVAc-16	2,43	0,52	0,03	-	-	18	2	0,01	-	-	36	2
PVAc-17	1,90	0,44	0,04	MMM	0,18	23	2	0,04	MMM	0,12	46	2
PVAc-18	4,87	0,05	0,01	MMM	0,14	9	2	0,01	MMM	0,06	18	2
PVAc-19	1,25	1,01	0,12	MMM	0,08	35	2	0,06	MMM	0,06	70	2
PVAc-20	3,34	0,63	0,05	MMM	0,15	20	2	0,00	MMM	0,06	26	2

1) MMM: monometil maleato

IA: ácido itacónico MA: metil acrilato

Ejemplo 1

5 A 771,4 partes de una solución en metanol de polivinil acetato (el polímero anterior en la solución es 200,0 partes) preparado añadiendo adicionalmente metanol a una solución de metanol de polivinil acetato (PVAc-1) (concentración del 35%), se le añadieron 27,9 partes de una solución en metanol al 10% de hidróxido sódico para saponificación a 40°C (concentración del polímero anterior en la solución de saponificación era del 25%, la razón molar de hidróxido de sodio a la unidad de vinil acetato en el polímero anterior era 0,008). Se produjo una sustancia gelatinosa aproximadamente 15 minutos después de añadir la solución en metanol de hidróxido de sodio y esta se molió con un molinillo, y se dejó adicionalmente a 40°C durante 1 hora. La saponificación transcurrió así pues, seguido de la adición de 500 partes de metil acetato para neutralizar el álcali restante. Después de confirmar la finalización de la neutralización usando un indicador de fenolftaleína, la mezcla se filtró para obtener un sólido blanco. Al sólido blanco, se le añadieron 2.000 partes de metanol, y se dejó a temperatura ambiente durante 3 horas y después se lavó. La operación de lavado se repitió tres veces, seguido de extracción centrífuga de los líquidos para obtener un sólido blanco. El sólido blanco así obtenido se secó en una secadora a 105°C durante 3 horas para obtener PVA. El grado de polimerización era 1800, el grado de saponificación era 93% en moles y el contenido de la unidad monomérica que tenía el grupo carboxilo era de 2,0% en moles. El contenido de la unidad monomérica que tenía un grupo carboxilo se obtuvo analizando el PVAc modificado antes de la saponificación usando RMN ¹H a 500 MHz (disolvente: CDCl₃). La Tabla 2 indica los valores de las fórmulas (1) a (3) anteriores. Las propiedades físicas del PVA modificado así obtenido se evaluaron en el siguiente método. La Tabla 2 indica los resultados de la evaluación.

20 [Dispersabilidad de PVA modificado en agua]

Un vaso de precipitados que contenía 90 g de agua se agitó a 200 rpm y se añadieron gradualmente al mismo 10 g del PVA modificado obtenido en el Ejemplo 1. Se observó visualmente el estado de agregación del PVA modificado para evaluarlo basándose en los siguientes criterios.

- A: Disuelto o completamente dispersado
- 25 B: Ligeramente agregado
- C: No dispersado en absoluto y agregado en gran medida

[Solubilidad en agua fría de una película soluble en agua]

30 Usando una disolución acuosa al 8% del PVA modificado obtenido en el Ejemplo 1, se formó una película mediante un aparato de formación de película de tambor para formar una película que tenía un espesor de 32 µm. La película se sometió a control de humedad a 20°C, 65% HR y la película se intercaló entre dos marcos de 3 x 3 cm para su fijación. La película se sumergió en agua destilada a 20°C y se agitó a 400 rpm, y se midió el tiempo hasta que se disolvió completamente la película para evaluación en base a los siguientes criterios.

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

[Resistencia mecánica de una película soluble en agua]

40 La película formada como en el caso anterior se cortó a una anchura de 1 cm y se sometió a medición de resistencia-alargamiento a 20°C, 65% HR usando un AG-IS fabricado por Shimadzu Corp. en las condiciones de una distancia entre las mordazas de 50 mm y una velocidad de tracción de 500 mm/min para obtener tenacidad a rotura a partir de la curva de tensión-deformación. Cada muestra se midió cinco veces y se calculó un valor promedio de las mediciones para evaluarlo basándose en los siguientes criterios.

- A: 280 kgf/mm o más
- B: No menos de 240 kgf/mm y menos de 280 kgf/mm
- C: Menos de 240 kgf/mm

Ejemplos 2 a 9, Ejemplos 1 a 5 Comparativos

50 De la misma manera que en el Ejemplo 1, pero cambiando las condiciones indicadas en la Tabla 2, se sintetizó cada PVA para formar una película soluble en agua usando el PVA. La Tabla 2 indica datos sobre las propiedades físicas del PVA así obtenido. La medición GPC y la medición de absorbancia se realizaron de la misma manera que en el Ejemplo 1. Los resultados se indican en la Tabla 2. El PVA y la película soluble en agua así obtenidos se sometieron a evaluación de dispersabilidad en agua, solubilidad en agua fría y resistencia mecánica de la misma manera que en el Ejemplo 1. Los resultados se indican en la Tabla 2.

Tabla 2]

	PVAc ¹⁾	Saponificación		Grado de Polimerización	Grado de Saponificación (% en moles)	Unidad Monomérica que Tiene Grupo Carboxilo		Valor de la Ecuación (1) (M _{WUV} /M _{M_{rel}})	Valor de la Ecuación (2) (M _{WUV} /M _{UV})	Valor de la Ecuación (3) (A280)	Dispersabilidad en PVA	Película	
		PVAc (%)	NaOH (razón molar)			Tipo ²⁾	Contenido (%) en moles					Solubilidad en Agua Fria	Resistencia Mecánica
Ejemplo 1	PVAc-1	25	0,008	1800	93	MMM	2,0	0,95	3,2	0,18	A	A	A
Ejemplo 2	PVAc-2	25	0,008	1800	93	MMM	2,0	1,03	3,0	0,15	A	A	R
Ejemplo 3	PVAc-3	25	0,006	1700	85	IA	1,0	0,96	3,2	0,01	A	B	A
Ejemplo 4	PVAc-4	25	0,02	1300	94,5	MA	5,0	0,95	3,3	0,03	B	B	A
Ejemplo 5	PVAc-5	25	0,01	1800	93	MMM	8,0	0,95	3,2	0,70	B	A	B
Ejemplo 6	PVAc-6	25	0,007	1800	93	MMM	0,2	0,95	3,2	0,02	A	B	A
Ejemplo 7	PVAc-7(50) PVAc-8(50)	25	0,008	1800	93	MMM	2,0	1,15	3,2	0,18	B	A	B
Ejemplo 8	PVAc-9(50) PVAc-10(50)	25	0,008	1800	93	MMM	2,0	0,85	3,2	0,18	B	B	A
Ejemplo 9	PVAc-11(50) PVAc-12(50)	25	0,008	1800	93	MMM	2,0	0,95	7,5	0,18	B	A	B
Ejemplo 1 Comparativo	PVAc-13	25	0,006	1800	93	-	-	-	-	-	A	C	A
Ejemplo 2 Comparativo	PVAc-14(50) PVAc-15(50)	25	0,008	1800	93	MMM	2,0	1,25	3,2	0,18	B	B	C
Ejemplo 3 Comparativo	PVAc-16(50) PVAc-17(50)	25	0,008	1800	93	MMM	2,0	0,75	3,2	0,18	C	C	B
Ejemplo 4 Comparativo	PVAc-18(50) PVAc-19(50)	25	0,008	1800	93	MMM	2,0	0,95	8,5	0,18	C	B	C
Ejemplo 5 Comparativo	PVAc-20	25	0,008	2300	93	MMM	2,0	1,23	3,2	0,18	B	B	C

1) Los valores numéricos entre paréntesis son razones de mezcla de PVAc,

IA: ácido itacónico

MA: metil acrilato

2) MMM: monometil maleato

Como se indica en la Tabla 2, se encontró que el PVA modificado de la presente invención tenía una excelente dispersabilidad en agua. Además, se encontró que la película soluble en agua de la presente invención que contenía el PVA modificado tenía una excelente solubilidad en agua fría y resistencia mecánica.

5 A partir de los resultados anteriores, el PVA modificado de la presente invención que muestra una absorbancia específica y distribución de peso molecular específica es excelente en cuanto a dispersabilidad en agua. La película soluble en agua que contiene el PVA modificado con grupo carboxilo es excelente en cuanto a solubilidad en agua fría y resistencia mecánica y, por tanto, se usa preferiblemente como material de envasado. La película soluble en agua de la presente invención, por lo tanto, es útil en un amplio intervalo de campos, tal como materiales de envasado para productos químicos para detergentes para tejidos, blanqueadores, productos agroquímicos y
10 similares, en forma de líquido, polvo, gránulos y copos.

REIVINDICACIONES

1. Alcohol polivinílico modificado que comprende una unidad monomérica que tiene un grupo carboxilo, en donde el alcohol polivinílico modificado tiene un grado de saponificación de 50 a 99,99% en moles y un grado promedio de viscosidad de la polimerización de 200 a 5000 y satisface las fórmulas (1) a (3) a continuación,

5

$$0,8 \leq (Mw_{UV}/Mw_{RI}) \leq 1,2 \quad (1)$$

$$2 \leq (Mw_{UV}/Mn_{UV}) \leq 8 \quad (2)$$

$$0,01 \leq A_{280} \leq 0,8 \quad (3)$$

10 Mw_{UV} : peso molecular promedio ponderal del alcohol polivinílico modificado medido mediante un absorciómetro (longitud de onda de medición de 280 nm) en una medición cromatográfica de permeación en gel del alcohol polivinílico modificado,

Mw_{RI} : peso molecular promedio ponderal del alcohol polivinílico modificado medido mediante un detector del índice de refracción diferencial en la medición cromatográfica de permeación en gel del alcohol polivinílico modificado,

15 Mn_{UV} : peso molecular promedio en número del alcohol polivinílico modificado medido mediante un absorciómetro (longitud de onda de medición de 280 nm) en una medición cromatográfica de permeación en gel del alcohol polivinílico modificado.

A_{280} : absorbancia (longitud de trayectoria óptica de 10 mm, longitud de onda de 280 nm) de una disolución acuosa al 1% en masa del alcohol polivinílico modificado.

20 en donde el grado promedio de viscosidad de la polimerización se mide según JIS-K6726, como se describe en la descripción, y en donde 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 de PMMA patrón, como se describe en la descripción.

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

25 3. Una película soluble en agua que comprende el alcohol polivinílico modificado según la reivindicación 1 o 2.

4. Un envase que comprende un producto químico contenido en la película soluble en agua según la reivindicación 3.

5. El envase según la reivindicación 4, en donde el producto químico es un agroquímico o un detergente.