202007700

(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公開本 (11)公開編號：TW 202007700 A

(43)公開日： 中華民國 109 (2020) 年 02 月 16 日

(21)申請案號：108126444 (22)申請日： 中華民國 108 (2019) 年 07 月 26 日

(51)Int. Cl.： *C08F16/06 (2006.01)* *C08F18/04 (2006.01)*
C08F8/12 (2006.01)

(30)優先權：2018/07/27 日本 2018-141717

(71)申請人：日商電化股份有限公司 (日本) DENKA COMPANY LIMITED (JP)
日本

(72)發明人：山下明宏 YAMASHITA, AKIHIRO (JP)

(74)代理人：張耀暉；李元戎；莊志強

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：11 項 圖式數：0 共 26 頁

(54)名稱

聚乙烯醇之製造方法

(57)摘要

本發明提供一種不顯著損害生產性而製造機械強度優異之聚乙烯醇之方法。本發明之聚乙烯醇之製造方法係平均聚合度為 5.0×10^3 以上且 1.5×10^4 以下的聚乙烯醇之製造方法，且包括：將乙烯酯系單體於聚合溫度 10℃以上且 50℃以下，以聚合率 10%以上且 70%以下進行懸浮聚合而獲得乙烯酯系聚合物之步驟；將乙烯酯系聚合物溶解於醇系溶劑之步驟；及於已溶解之乙烯酯系聚合物之醇系溶液中添加皂化觸媒而進行皂化反應之步驟。

【發明說明書】

【中文發明名稱】聚乙烯醇之製造方法

【技術領域】

【0001】 本發明係關於一種高聚合度聚乙烯醇之製造方法。

【先前技術】

【0002】 聚乙烯醇廣泛地用作維尼綸纖維、水溶性膜、偏光膜用原料膜、紙用上漿劑、纖維用上漿劑、接著劑、懸浮聚合用分散劑、乳化聚合用分散劑等的原料。

【0003】 作為高聚合度聚乙烯醇之製造方法，已知有於 20℃以下之低溫下將聚合速度設為 10%/小時以下而進行懸浮聚合之方法(專利文獻 1)、使用特定之乳化劑於 15℃以下進行乳化聚合之方法(專利文獻 2)、於 10℃以下進行光乳化聚合之方法(專利文獻 3)等。

[先前技術文獻]

[專利文獻]

【0004】 專利文獻 1：日本特開昭 61-148209 號公報。

專利文獻2：日本特開昭63-37106號公報。

專利文獻3：日本特開昭63-284206號公報。

[非專利文獻]

【0005】 非專利文獻 1：「聚乙烯醇(Poval)」長野、山根、豐島共著，高分子刊行會(1981)修訂新版，pp.105 至 pp.107。

【發明內容】

[發明所欲解決之課題]

【0006】 然而，該等方法具有如下問題：生產性明顯較差，所獲得之聚乙烯醇的機械強度不充分等。

【0007】 本發明提供一種不顯著損害生產性而製造機械強度優異之聚乙烯醇之方法。

[用以解決課題的手段]

【0008】 此種目的藉由下述[1]至[11]所例示之本發明而達成。

[1]

一種聚乙烯醇之製造方法，係平均聚合度為5.0×10^3以上且1.5×10^4以下的聚乙烯醇之製造方法，且包括：將乙烯酯系單體於聚合溫度10℃以上且50℃以下，以聚合率10%以上且70%以下進行懸浮聚合而獲得乙烯酯系聚合物之步驟；將乙烯酯系聚合物溶解於醇系溶劑之步驟；及於已溶解之乙烯酯系聚合物之醇系溶液中添加皂化觸媒而進行皂化反應之步驟。

[2]

如[1]所記載之聚乙烯醇之製造方法，其中以滿足以下之式(1)之方式設定前述懸浮聚合的聚合溫度(T)及乙烯酯系單體的聚合率(X)。

$X \leqq -0.05T^2 + 1.5T + 60$ 式(1)

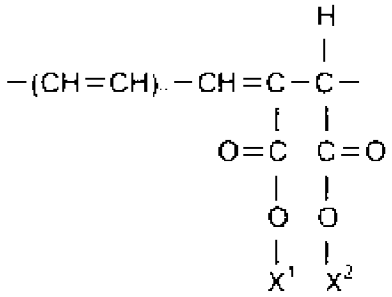
(式(1)中，T表示聚合溫度(℃)，X表示聚合率(質量%)$(0 < X < 100)$)

[3]

如[1]或[2]所記載之聚乙烯醇之製造方法，其中供至前述將乙烯酯系聚合物溶解於醇系溶劑之步驟的乙烯酯系聚合物的中位直徑為100μm至800μm。

[4]

如[1]至[3]中任一項所記載之聚乙烯醇之製造方法，其中包括以下之步驟：在前述懸浮聚合時添加具有下述化學式I所表示之結構之改質聚乙烯醇。



(化學式I)

(化學式I中，n表示0以上且3以下之整數，X^1及X^2分別獨立地表示碳數1至12之烷基、氫原子或金屬原子。)

[5]

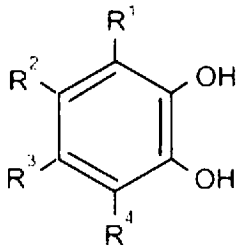
如[1]至[4]中任一項所記載之聚乙烯醇之製造方法，其中供至溶解於醇系溶劑之步驟的前述乙烯酯系聚合物根據藉由雷射繞射-散射式粒度分佈測定法所測定之體積基準之粒度分佈，測定以中位直徑(d50)作為基準時的標準偏差(σ50)，算出CV值(σ50/d50×100)，結果CV值為0.4至0.9。

[6]

如[1]至[5]中任一項所記載之聚乙烯醇之製造方法，其中包括以下之步驟：在前述懸浮聚合時添加聚合終止劑而終止乙烯酯系單體之聚合。

[7]

如[6]所記載之聚乙烯醇之製造方法，其中前述聚合終止劑包含具有下述化學式II所表示之結構之化合物。

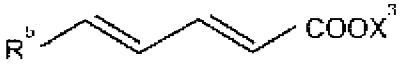


(化學式II)

(化學式II中，R^1、R^2、R^3及R^4分別獨立地表示氫原子、碳數1至8之低級烷基、具有羥基及／或醯胺基之碳數1至8之低級烷基或鹵基)

[8]

如[6]所記載之聚乙烯醇之製造方法，其中前述聚合終止劑包含具有下述化學式III所表示之共軛二烯結構之不飽和羧酸系化合物。


(化學式III)

(化學式III中，R^5表示氫原子、碳數1至4之低級烷基、具有苯基或碳數1至4之低級烷基之烷基苯基，X^3表示碳數1至8之烷基、氫原子、或金屬原子。)

[9]

如[6]所記載之聚乙烯醇之製造方法，其中前述聚合終止劑包含亞硝基化合物。

[10]

如[6]至[9]中任一項所記載之聚乙烯醇之製造方法，其中使用含氧氣體作為聚合終止劑。

[11]

如[1]至[10]中任一項所記載之聚乙烯醇之製造方法，其中於前述將乙烯酯系聚合物溶解於醇系溶劑之步驟中，具有以不揮發成分成為30質量%至90質量%之方式進行調整之步驟。

[發明功效]

【0009】 根據本發明，可不顯著損害生產性而製造機械強度優異之聚乙烯醇。

【圖式簡單說明】

無。

【實施方式】

【0010】 本發明之聚乙烯醇之製造方法的一實施形態中，藉由包括以下之步驟之製造方法而製造平均聚合度為 5.0×10^3 以上且 1.5×10^4 以下的

聚乙烯醇：(A)將乙烯酯系單體於聚合溫度 10℃至 50℃，以聚合率 10%至 70%進行懸浮聚合而製造乙烯酯系聚合物之步驟(懸浮聚合步驟)；(B)將所獲得之乙烯酯系聚合物溶解於醇系溶劑之步驟；(C)於前步驟中已溶解之乙烯酯系聚合物之醇系溶液中添加皂化觸媒進行皂化反應而製成聚乙烯醇之步驟。根據該製造方法，可不顯著損害生產性而製造機械強度優異之高聚合度之聚乙烯醇。

【0011】 <聚合度>

本發明中所製造之聚乙烯醇的平均聚合度較佳為5.0×10^3以上且1.5×10^4以下。藉由變更聚合溫度或聚合率的控制範圍，亦可製造該範圍外的聚乙烯醇，但於平均聚合度低於5.0×10^3之情形時，有無法成為利用本發明之方法所獲得之各種機械強度均優異之聚乙烯醇之缺點。另外，即便平均聚合度超過1.5×10^4，機械強度提高之效果亦受到限定，反而生產性顯著降低之缺點變大。

可藉由調整聚合溫度、聚合率、聚合速度(聚合率的每單位時間的變化速度)而控制平均聚合度。另外，藉由於少量之鏈轉移劑之存在下進行聚合之方法，亦可控制平均聚合度。

【0012】 此外，本發明中所謂之聚合度係指利用依據 JIS K6726：1994 之方法所測定之平均聚合度。亦即，將乙烯酯系聚合物完全皂化並精製後，於 30℃之水中進行測定而獲得相對黏度，由該相對黏度算出極限黏度[η]，由該極限黏度[η]求出。

【0013】 <聚合率>

乙烯酯系單體之懸浮聚合必須將聚合率控制在10質量%以上且70質量%以下之範圍。當聚合率未達10質量%時，有生產效率低之缺點。另外，當聚合率超過70質量%時，有如下問題：所獲得之乙烯酯系聚合物於醇系溶

劑中的溶解性降低而生產性降低，進而所獲得之聚乙烯醇的機械強度降低等。聚合率的下限值較佳為20質量%以上，更佳為30質量%以上。聚合率的上限值較佳為60質量%以下。此時，藉由以滿足下式(1)之方式設定(A)懸浮聚合步驟中的聚合溫度(T)與乙烯酯系單體的聚合率(X)之關係，可進一步提高本發明的效果。若考慮所獲得之聚乙烯醇的機械強度與生產性之平衡，則聚合溫度更佳為設為20℃至40℃之間，又更佳為25℃至35℃之間。

$X \leqq -0.05T^2 + 1.5T + 60$　　式(1)

(式1中，T表示聚合溫度(℃)，X表示聚合率(質量%)$(0 < X < 100)$)

於偏離式(1)之情形時，乙烯酯系聚合物於醇系溶劑中的溶解性降低。此處所謂之溶解性之降低係指乙烯酯系聚合物於醇系溶劑中的溶解時間變長，或於醇系溶劑中溶解時乙烯酯系聚合物的未溶解量增加。進而，於偏離式(1)之情形時，會導致聚合結束後對聚合罐之未溶解之附著物變多而生產性降低。

此外，此處所謂之聚合率係用於聚合之乙烯酯系單體中反應成聚合物之比率，由質量%表示。本發明中聚合率係指利用聚合物濃度測定法測定之值。亦即，於聚合中對聚合液進行取樣並測量所取樣之聚合液的重量，將單體及溶劑蒸餾去除，基於所獲得之聚合物的重量算出聚合液的聚合物濃度，求出相對於單體之聚合物量而算出聚合率。

【0014】　<單體>

本發明中所使用之乙烯酯系單體可單獨使用，亦可將多種混合使用，就作業的簡便性等而言，推薦單獨使用。作為乙烯酯系單體，例如可例示：甲酸乙烯酯、乙酸乙烯酯、丙酸乙烯酯、戊酸乙烯酯、癸酸乙烯酯、月桂酸乙烯酯、硬脂酸乙烯酯、苯甲酸乙烯酯、新戊酸乙烯酯等。就聚合的容易性、獲取的容易性等觀點而言，較佳為使用乙酸乙烯酯。

【0015】 本發明中，亦可在無損本發明的效果之範圍內併用可與乙烯酯系單體共聚之乙烯酯系單體以外之單體。作為此種單體，例如可列舉：乙烯、丙烯等 α-烯烴單體、(甲基)丙烯酸甲酯、(甲基)丙烯酸乙酯、(甲基)丙烯酸丁酯、(甲基)丙烯酸 2-乙基己酯等(甲基)丙烯酸烷基酯單體、(甲基)丙烯醯胺、N-羥甲基丙烯醯胺等不飽和醯胺單體、(甲基)丙烯酸、丁烯酸、順丁烯二酸、衣康酸、反丁烯二酸等不飽和羧酸單體、不飽和羧酸之烷基(甲基、乙基、丙基等)酯單體、順丁烯二酸酐等不飽和羧酸之酐、不飽和羧酸與鈉、鉀、銨等之鹽、烯丙基縮水甘油醚、(甲基)丙烯酸縮水甘油酯等含縮水甘油基之單體、2-丙烯醯胺-2-甲基丙磺酸等含磺酸基之單體或其鹽、甲基丙烯酸酸式磷醯氧基乙酯、甲基丙烯酸酸式磷醯氧基丙酯等含磷酸基之單體、烷基乙烯醚單體等。就充分發揮本發明的效果之觀點而言，該等乙烯酯系單體以外之單體的使用量相對於乙烯酯系單體，較佳為 5 莫耳%以下，更佳為 2 莫耳%以下，又更佳為 1 莫耳%以下。

【0016】 <聚合起始劑>

使乙烯酯系單體進行懸浮聚合時的聚合起始劑並無特別限定，可將以下之化合物單獨或組合使用：偶氮雙異丁腈、偶氮雙-2,4-二甲基戊腈、偶氮雙(4-甲氧基-2,4-二甲基戊腈)、偶氮雙二甲基戊腈、偶氮雙甲氧基戊腈等偶氮化合物、過氧化乙醯、過氧化苯甲醯、過氧化月桂醯、過氧化乙醯基環己基磺醯、2-過氧化苯氧基乙酸2,4,4-三甲基戊酯等過氧化物、過氧化二碳酸二異丙酯、過氧化二碳酸二(2-乙基己基)酯、過氧化二碳酸二乙氧基乙酯等過氧化碳酸酯化合物、過氧化新癸酸第三丁酯、過氧化新癸酸α-異丙苯酯等過氧化酯化合物等。本發明中，就於低溫下進行聚合而言，較佳為使用偶氮雙(4-甲氧基-2,4-二甲基戊腈)。

【0017】 <乙烯酯系聚合物的粒徑分佈>

懸浮聚合中所獲得之乙烯酯系聚合物粒子較佳為將中位直徑調整為100μm至800μm。中位直徑更佳為150μm至500μm，又更佳為200μm至400μm。藉由將中位直徑調整為該範圍，可實現聚合中的懸浮粒子的穩定性、以及於下一步驟中將乙烯酯系聚合物溶解於醇系溶劑時的溶解作業的減輕化。

乙烯酯系聚合物粒子的中位直徑可藉由調整反應罐的攪拌動力及所使用之分散劑的種類或量而進行控制。一般而言，攪拌動力越提高，以及分散劑添加量越增加，中位直徑越小。中位直徑亦可藉由對乙烯酯系聚合物粒子實施篩分等粒徑篩選步驟而進行控制。

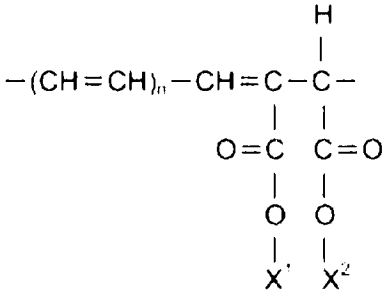
本發明中，乙烯酯系聚合物粒子的中位直徑(d50)係藉由利用雷射繞射-散射式粒度分佈測定法測定體積基準之累積粒度分佈而求出。

【0018】 另外，較佳為對乙烯酯系聚合物粒子，根據藉由雷射繞射-散射式粒度分佈測定法所測定之體積基準之粒度分佈，測定以中位直徑(d50)作為基準時的標準偏差(σ50)，算出 CV 值(σ50/d50×100)，結果 CV 值為 2.0 以下。CV 值為 2.0 以下表示粒度分佈狹窄。若細小的粒子的含量多，則脫單體的效率降低而成為問題，且若粗大的粒子的含量多，則會影響於醇系溶劑中的溶解性而成為問題。CV 值較佳為 1.5 以下，更佳為 1.0 以下，進而更佳為 0.4 至 0.9，例如可設為 0.2 至 2.0。

【0019】 <分散劑>

懸浮聚合時所使用之分散劑並無特別限制，可使用一般所使用之聚乙烯醇系分散劑、纖維素系分散劑、聚乙烯吡咯啶酮、丙烯酸或其鹽、甲基丙烯酸或其鹽、聚(甲基)丙烯醯胺類等。考慮到懸浮聚合時的分散穩定性或最終製成聚乙烯醇等，較佳為使用聚乙烯醇系分散劑，其中較佳為使用具有下述化學式I所表示之結構單元之改質聚乙烯醇。藉由使用該改質聚乙烯

醇，可以少量之添加(1000ppm/單體)維持分散穩定性。該改質聚乙烯醇為公知，例如記載於日本特開2010-202840號、日本特開2014-31487號及日本特開2015-187215號。



(化學式I)

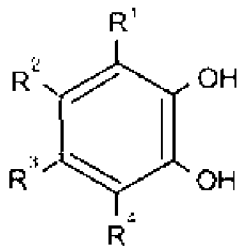
(化學式I中，X^1及X^2分別獨立地表示碳數1至12之烷基、氫原子或金屬原子。n表示0至3之整數)

碳數1至12之烷基中，出於碳數少時黏度低而容易操作或原料廉價等理由，較佳為碳數1至2之低級醇。作為金屬原子，較佳為鹼金屬或鹼土金屬。

【0020】 <聚合終止劑>

如上所述，乙烯酯系單體的懸浮聚合必須將聚合率控制在10%至70%。亦可藉由將反應液設為較反應溫度更低溫而終止聚合，但為了確實地控制聚合率，較佳為藉由聚合終止劑使聚合終止。作為此時的聚合終止劑，並無特別限制，較佳為使用具有下述化學式II所表示之鄰苯二酚結構之化合物、具有下述化學式III所表示之共軛二烯結構之化合物、具有亞硝基結構之化合物、含氧氣體(例：空氣、氧氣)。該等可單獨使用，亦可將兩種以上組合使用。於使用空氣或氧氣之情形時，出於安全上之理由，更佳為利用氮氣等惰性氣體進行稀釋後使用。

【0021】



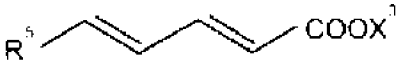
(化學式II)

(化學式II中的R^1、R^2、R^3及R^4分別獨立地表示氫原子、碳數1至8之低級烷基、具有羰基及／或醯胺基之碳數1至8之低級烷基、或鹵基)

碳數1至8之低級烷基中，就聚合終止效果之觀點而言，較佳為第三丁基、異丁基或異丙基等大體積基，因此較佳為碳數3以上。

作為具有化學式II所表示之鄰苯二酚結構之化合物，具體而言，可例示4-第三丁基鄰苯二酚等。

【0022】



(化學式III)

(化學式III中，R^5表示氫原子、碳數1至4之低級烷基、苯基、或具有碳數1至4之低級烷基之烷基苯基，X^3表示碳數1至8之烷基、氫原子、或金屬原子。)

碳數1至4之低級烷基中，就聚合終止效果高，且原料廉價而言，較佳為碳數1。烷基苯基中，由於碳數少的烷基苯基的黏度低而容易操作，故而較佳為具有碳數1至4之低級烷基之烷基苯基。作為具有化學式III所表示之共軛二烯結構之不飽和羧酸系化合物，具體而言，可例示己二烯酸等。

【0023】 作為具有亞硝基結構之化合物，具體而言，可例示銅鐵靈(Cupferron)等。

【0024】 藉由使用該等聚合終止劑，可確實地終止聚合，並且可防止所獲得之聚乙烯醇之著色。聚合終止劑的添加量較佳為聚合起始劑之 1 倍莫耳以上且 3 倍莫耳以下。於未達 1 倍莫耳之情形時，有時聚合不終止，且於超過 3 倍莫耳之情形時，作為雜質殘留於體系內。另外，殘留於聚合罐內，有對下一步驟之聚合反應之影響。

【0025】 <脫單體>

終止聚合後，為了去除未反應的乙烯酯系單體而進行脫單體。脫單體的方法並無特別限制，可採用任意方法，但一面將反應液於減壓下進行加熱一面將未反應的單體蒸餾去除至體系外的方法簡便而推薦。

自去除了未反應單體之反應液中，進行過濾、乾燥，藉此獲得乙烯酯系聚合物。亦可省略乾燥步驟而供至接下來的溶解步驟，但考量到水分含量之偏差會導致難以控制皂化反應，故推薦在乾燥後供至溶解步驟。

【0026】 <皂化>

懸浮聚合中所獲得之乙烯酯系聚合物溶解於醇系溶劑。作為此時所使用之醇系溶劑，可列舉甲醇、乙醇、丁醇等，較佳為使用甲醇。醇系溶劑中的聚合物(不揮發成分)的濃度較佳為30質量%至90質量%之範圍，更佳為40質量%至88質量%，又更佳為50質量%至85質量%。藉由將不揮發成分濃度設為該範圍，可獲得藉由皂化所獲得之聚乙烯醇之粒子微細化之優點。不揮發成分量係使乙烯酯系聚合物之醇溶液於150℃乾燥30分鐘，根據殘留的固形物成分的重量算出。

【0027】 關於溶解裝置，並無特別限制，可使用各種溶解罐，但於欲提高聚合物的濃度之情形時，推薦使用捏合機型混練機作為溶解罐。藉由使用捏合機型混練機，即便於溶液黏度成為高黏度時亦可攪拌，且溶解所花費之時間亦可縮短。

【0028】 皂化反應係藉由於乙烯酯系聚合物之醇系溶液中添加鹼觸媒或酸觸媒而進行。作為鹼觸媒，可使用如氫氧化鈉、氫氧化鉀、甲醇鈉、乙醇鈉、甲醇鉀等鹼金屬之氫氧化物或醇鹽之類的鹼觸媒。另外，使用酸觸媒代替鹼觸媒亦可皂化。作為酸觸媒，可使用鹽酸、硫酸等無機酸水溶液、對甲苯磺酸等有機酸。該等鹼觸媒或酸觸媒的使用量必須相對於乙烯酯系單體設為 1 毫莫耳當量至 100 毫莫耳當量。

對於皂化反應溫度，並無特別限制，通常較理想為自10℃至70℃之範圍、較佳為30℃至50℃之範圍內選擇。反應通常歷時15分鐘至180分鐘而進行。

【0029】 用於皂化之反應裝置並無特別限定，可使用單軸螺桿型、橫雙軸型、旋轉板型、縱雙軸多段攪拌翼型、帶型、管型、漿料型等連續方式、利用捏合機型混練機等之分批方式等常規方法(參照非專利文獻 1)。

於溶解步驟中使用捏合機型混練機之情形時，簡便的是緊接著於捏合機型混練機中實施直至皂化反應(非專利文獻1)。

【0030】 本發明之高聚合度聚乙烯醇的皂化度並無特別限制，可根據目的選定。例如，適用於水溶性膜或接著劑進行製造之情形時，可將皂化度設定為 65 莫耳%至 95 莫耳%，適用於由偏光膜原料用膜或玻璃纖維所製造之不織布用之黏合劑進行製造之情形時，可將皂化度設定為 98.0 莫耳%以上。皂化度係依據 JIS K6726：1994 而測定。亦即，可藉由利用氫氧化鈉定量試樣中的殘留乙酸基(莫耳%)，自 100 減去該殘留乙酸基(莫耳%)而求出。

【0031】 本發明中所製造之聚乙烯醇的生產性優異，且機械強度優異，可用於維尼綸纖維、水溶性膜、偏光膜用原料膜、紙用上漿劑、纖維用上漿劑、接著劑、懸浮聚合用分散劑、乳化聚合用分散劑、聚丁醛樹脂用的原料等各種用途。

[實施例]

【0032】 以下，基於實施例具體地說明本發明，但本發明並不限定於此。此外，只要無特別說明，則「份」及「%」分別表示「質量份」及「質量%」。

【0033】　另外，藉由實施例所獲得之乙酸乙烯酯樹脂、及聚乙烯醇的物性測定係藉由下述所記載之方法實施。

【0034】　<乙酸乙烯酯樹脂的中位直徑>

中位直徑(d50)係使用雷射繞射式粒度分佈裝置[島津製作所製造的SALD-3000S]，於測定用槽中添加蒸餾水，對所獲得之乙酸乙烯酯樹脂進行測定。

【0035】　<乙酸乙烯酯樹脂的粒度分佈(CV 值)>

粒徑之分佈係使用雷射繞射式粒徑測定裝置SALD-3000S(島津製作所股份有限公司製造)，測定體積基準下的中位直徑(d50)、及以d50作為基準時的標準偏差(σ50)，算出CV值(σ50/d50×100)。CV值越小，表示粒徑之分佈越狹窄。

【0036】　<溶解性之評價>

乙烯酯系聚合物於醇系溶劑中的溶解性之評價係將未溶解物量為1000質量ppm以下設為○，將超過1000質量ppm設為×而進行評價。按照以下之順序測定未溶解物量。於乙酸乙烯酯樹脂30g中添加甲醇800mL，利用錨型翼之攪拌機以轉速300rpm進行3小時溶解。然後，使用150目(HAGITEC股份有限公司製造，尼龍66PA篩網，150目，製品編號N-150T，網眼108μm，線徑61μm)之濾布對該溶液進行過濾，由殘留在濾布上的固形物的質量求出未溶解物量。

【0037】　<附著性之評價>

附著性之評價係於乙烯酯系聚合物之反應終止後，將未反應的乙烯酯系單體去除，然後，用目視評價於聚合罐內是否存在不溶於醇系溶劑之附著物。將於聚合罐內不存在此種附著物之情形設為○，將於聚合罐內存在此種附著物之情形設為×而進行評價。

【0038】 <乙酸乙烯酯樹脂的平均聚合度(PAc)>

平均聚合度係依據JIS K6725-1977「聚乙酸乙烯酯之試驗方法」之「3.2平均聚合度」而測定。

【0039】 <聚乙烯醇的平均聚合度(PA)>

平均聚合度係利用依據JIS K6726：1994之方法而測定。亦即，將聚乙烯醇完全皂化並精製後，於30℃之水中測定極限黏度[η]，由該極限黏度[η]求出。

【0040】 <拉伸強度>

將聚乙烯醇溶解於純水中，藉由加壓過濾裝置(Advantech公司製造的KST-90-UH)去除異物後，使用施用器，將上述聚乙烯醇水溶液澆鑄於聚對苯二甲酸乙二酯膜上並進行乾燥，然後自聚對苯二甲酸乙二酯膜剝離，藉此獲得膜厚15.0±1.0μm之膜。將聚乙烯醇膜於20℃、60%RH下調濕2天後，實施拉伸試驗。拉伸試驗係使用AG-X(島津製作所公司製造)，在膜樣品寬度9.0mm、夾具距離90.0mm、拉伸速度50mm/分鐘之條件下進行。

【0041】 (實施例 1：懸浮聚合)

於具備回流冷卻器、滴液漏斗、攪拌機之聚合罐中，添加乙酸乙烯酯單體100質量份、水120質量份，將氮氣吹入1小時而進行脫氧。然後，添加作為起始劑之V-70(偶氮雙(4-甲氧基-2,4-二甲基戊腈))0.018質量份、及作為分散劑之順丁烯二酸二甲酯改質PVA 0.1質量份，於15℃進行聚合，乙酸乙烯酯樹脂的聚合率達到約30%時，相對於起始劑添加2.0倍莫耳之作為聚合終止劑之第三丁基鄰苯二酚而終止反應(反應終止時的聚合率＝30%)。

聚合反應結束後，將該容器密閉，一面將內部保持為減壓狀態，一面於攪拌下於70℃進行3小時未反應單體之去除。對所獲得之乙酸乙烯酯樹脂

漿料進行冷卻、過濾、水洗、脫水、乾燥等處理而獲得細粒狀之平均聚合度為18500之乙酸乙烯酯樹脂。

【0042】 向捏合機型混練機(容量：10 升)中投入甲醇 2200g，向該甲醇中逐次少量添加上述所獲得之乙酸乙烯酯樹脂 500g(不揮發成分濃度＝81.5%)。持續攪拌 180 分鐘，使乙酸乙烯酯樹脂完全溶解。

向所得溶液中添加10%之氫氧化鈉之甲醇溶液(換算為相對於乙酸乙烯酯100質量份而氫氧化鈉為0.03質量份)，於30℃進行160分鐘皂化反應。利用乙酸進行中和後，將所獲得之固形物成分進行加熱乾燥，獲得皂化度為99.4莫耳%、平均聚合度為11800之聚乙烯醇。

【0043】 針對上述所獲得之聚乙烯醇，利用上述方法製作膜，進行拉伸試驗而求出拉伸強度，結果膜的拉伸強度為 72.2N/mm^2。

該等結果彙總示於表1。

【0044】 (實施例 2 至實施例 8：懸浮聚合)

如表1所示般變更聚合溫度及聚合率，除此以外，與實施例1同樣地進行聚合、皂化，然後，製作所獲得之聚乙烯醇之膜。進行與實施例1相同之物性評價，所得結果示於表1。

【0045】 (比較例 1 至比較例 5：懸浮聚合)

如表1所示般變更聚合溫度及聚合率，除此以外，與實施例1同樣地進行聚合、皂化，然後，製作所獲得之聚乙烯醇之膜。進行與實施例1相同之物性評價，所得結果示於表1。

【0046】 (比較例 6：溶液聚合)

於具備回流冷卻器、滴液漏斗、攪拌機之聚合罐中，添加乙酸乙烯酯單體100質量份、甲醇14.3質量份、及相對於乙酸乙烯酯為20質量ppm之作為聚合起始劑之偶氮雙異丁腈，一面於氮氣流下進行攪拌一面於外部溫度

65℃進行8小時聚合。在聚合率達到56%之時點，向聚合反應溶液中吹入甲醇蒸汽而去除未反應單體後，利用甲醇進行稀釋而製備乙酸乙烯酯樹脂之甲醇溶液，獲得平均聚合度為3300之乙酸乙烯酯樹脂之甲醇溶液。

【0047】 於上述所獲得之乙酸乙烯酯樹脂之甲醇溶液中，添加氫氧化鈉之甲醇溶液，於 40℃進行 45 分鐘皂化反應。將所獲得之皂化反應溶液進行加熱乾燥而獲得皂化度為 99.1mol%、平均聚合度為 2450 之聚乙烯醇(PVA)。

【0048】 按照與實施例 1 相同之順序製作上述所獲得之 PVA 之膜，進行與實施例 1 相同之物性評價，所得結果示於表 1。

【0049】 (比較例 7：溶液聚合)

於具備回流冷卻器、滴液漏斗、攪拌機之聚合罐中，添加乙酸乙烯酯單體 100 質量份、甲醇 8.2 質量份、及相對於乙酸乙烯酯為 12 質量 ppm 之作為聚合起始劑之偶氮雙異丁腈，一面於氮氣流下進行攪拌一面於外部溫度 65℃進行 8 小時聚合。在聚合率達到 40%之時點，向聚合反應溶液中吹入甲醇蒸汽而去除未反應單體後，利用甲醇進行稀釋而製備乙酸乙烯酯樹脂之甲醇溶液，獲得平均聚合度為 4150 之乙酸乙烯酯樹脂之甲醇溶液。

【0050】 於上述所獲得之乙酸乙烯酯樹脂之甲醇溶液中，添加氫氧化鈉之甲醇溶液，於 40℃進行 45 分鐘皂化反應。將所獲得之皂化反應溶液進行加熱乾燥而獲得皂化度為 99mol%、平均聚合度為 3050 之 PVA。

【0051】 按照與實施例 1 相同之順序製作上述所獲得之 PVA 之膜，進行與實施例 1 相同之物性評價，所得結果示於表 1。

【0052】 [表 1]

	聚合溫度(℃)	聚合率(%)	式(1) ※1	中位直徑(μm)	CV值	溶解性	附著性	PAc	PA	皂化度(mol%)	拉伸強度(N/mm^2)
實施	15	30	71.3	265	0.4	○	○	18500	11800	99.4	72.2

例1											
實施例2	20	30	70	255	0.5	○	○	16000	10200	99.3	71.4
實施例3	25	51	66.3	260	0.6	○	○	18800	8800	99.3	64.9
實施例4	30	52	60	165	0.7	○	○	15780	8170	99.3	63.7
實施例5	35	32	51.3	358	0.6	○	○	10800	7580	99.2	64
實施例6	40	18	40	384	0.7	○	○	10350	7920	99.4	65.5
實施例7	40	33	40	335	0.9	○	○	11400	7600	99.2	64.4
實施例8	40	69	40	187	1.2	○	○	17000	6000	99.1	57.2
比較例1	25	90	66.3	324	1.1	×	×	40000	7400	99.1	57.1
比較例2	30	89	60	311	1.2	×	×	39000	6700	99.1	56.1
比較例4	45	93	26.3	200	1.5	×	×	25670	4660	99	51.1
比較例5	50	93	10	116	1.7	×	×	22860	4140	99	50.7
比	65	56	-53.8	-	-	-	-	3300	2450	99.1	45.2

較例6											
比較例7	65	40	-53.8	-	-	-	-	4150	3050	99	48.5

※1：$-0.05T^2+1.5T+60$

【0053】 (聚合終止劑之評價)

聚合終止劑之評價係藉由下述方式而評價：於聚合中將聚合終止劑添加至聚合系內，然後，於20℃冷卻16小時，將添加聚合終止劑之前的乙酸乙烯酯的聚合率P_1與添加聚合終止劑之後的乙酸乙烯酯的聚合率P_2進行比較。將自添加聚合終止劑之時起於20℃冷卻16小時後的乙酸乙烯酯的聚合率的增加(P_2-P_1)為5%以內的聚合終止劑設為○，將超過5%的聚合終止劑設為×而進行評價。

【0054】 (實驗例 A：懸浮聚合)

於具備回流冷卻器、滴液漏斗、攪拌機之聚合罐中，添加乙酸乙烯酯單體100質量份、水120質量份，將氮氣吹入1小時而進行脫氧。然後，添加0.018質量份之V-70作為起始劑、及0.1質量份之順丁烯二酸二甲酯改質PVA作為分散劑，於30℃進行聚合，乙酸乙烯酯樹脂的聚合率達到27%時，添加表2所記載之質量份數之作為聚合終止劑之第三丁基鄰苯二酚(TBC)而終止反應。然後，冷卻至20℃，靜置16小時後，測定聚合率，結果為28%。聚合終止劑之評價記載於表2。

【0055】 (實驗例 B 至實驗例 C)

如表2所示般變更聚合溫度、聚合率、以及聚合終止劑的種類及添加量，除此以外，與實驗例A同樣地進行聚合，進行聚合終止劑之評價。

【0056】 (實驗例 D)

於具備回流冷卻器、滴液漏斗、攪拌機之聚合罐中，添加乙酸乙烯酯單體100質量份、水120質量份，將氮氣吹入1小時而進行脫氧。然後，添加0.018質量份之V-70作為起始劑、及0.1質量份之順丁烯二酸二甲酯改質PVA作為分散劑，於30℃進行聚合，乙酸乙烯酯樹脂的聚合率達到38%時，將空氣(60mL/分鐘)通入30分鐘而終止反應。此處，以聚合系內的氣相中的氧濃度不超過9%之方式，調整氧之流量。然後，冷卻至20℃，靜置16小時後，測定聚合率，結果為40%。

【0057】 (實驗例 E、實驗例 F：比較)

如表2所示般變更聚合溫度、聚合率、以及聚合終止劑的種類及添加量，除此以外，與實驗例A同樣地進行聚合，進行聚合終止劑之評價。

【0058】 [表 2]

	聚合終止劑的種類	終止劑(質量份/相對於起始劑之莫耳比)	聚合溫度(℃)	聚合率(%)		聚合終止劑評價
				聚合結束時	冷卻 16 小時後	○
實驗例 A	TBC※1	0.020/2.06	30	27	28	○
實驗例 B	己二烯酸	0.014/2.14	30	29	30	○
實驗例 C	銅鐵靈	0.027/2.98	40	33	34	○
實驗例 D	空氣	-	30	38	40	○
實驗例 E (比較)	BHT※2	0.027/2.78	30	35	47	×
實驗例 F (比較)	DTBP※3	0.025/1.94	30	34	65	×

※1 TBC：第三丁基鄰苯二酚

※2 BHT：3,5-二第三丁基-4-羥基甲苯

※3 DTBP：二第三丁基苯酚

【0059】 (探討皂化條件對聚乙烯醇的粒度所造成的影響)

(實施例α)

於捏合機型混練機(容量：10升)中，以不揮發成分成為89.0%之方式添加乙酸乙烯酯樹脂(平均聚合度：16000)及甲醇，持續攪拌180分鐘，使乙酸乙烯酯樹脂完全溶解。

向所得溶液中添加10%之氫氧化鈉之甲醇溶液(換算為相對於乙酸乙烯酯100質量份而氫氧化鈉為0.03質量份)，於30℃進行160分鐘皂化反應。利用乙酸進行中和後，將所獲得之固形物成分進行加熱乾燥，獲得皂化度為99莫耳%、平均聚合度為10200之聚乙烯醇。

【0060】 將所獲得之聚乙烯醇灑至依據 JIS Z-8801-1(2006)之試驗用篩-第一部：金屬製網篩之標準的網眼 1.7mm 之金屬製篩上，結果篩上之量為 26.0 質量%。

【0061】 (實施例 β 至實施例 δ)

如表3所示般變更所使用之乙酸乙烯酯樹脂的平均聚合度及相對於甲醇之濃度(不揮發成分)，除此以外，與實施例α同樣地進行皂化，藉由評價使用與實施例α相同之篩而殘留在篩上的質量比率來評價所獲得之聚乙烯醇的粒度。

【0062】 (比較例 ε)

於捏合機型混練機(容量：10升)中，以不揮發成分成為91.6%之方式添加乙酸乙烯酯樹脂(平均聚合度：16000)及甲醇，持續攪拌180分鐘，使乙酸乙烯酯樹脂完全溶解。

向所得溶液中添加10%之氫氧化鈉之甲醇溶液(換算為相對於乙酸乙烯酯100質量份而氫氧化鈉為0.03質量份)，於30℃進行160分鐘皂化反應。利用乙酸進行中和後，將所獲得之固形物成分進行加熱乾燥，獲得皂化度為99莫耳%、平均聚合度為10200之聚乙烯醇。將所獲得之聚乙烯醇灑至與實施例α相同之篩，結果篩上之量為92.0質量%。

【0063】 (比較例 ζ)

如表3所示般變更不揮發成分濃度，除此以外，與比較例ε同樣地進行皂化，藉由評價使用與實施例α相同之篩而殘留在篩上的質量比率來評價所獲得之聚乙烯醇的粒度。

【0064】 [表 3]

	不揮發成分 (%)	PAc	PA	篩上[質量%]
實施例 α	89.0	16000	10200	26.0
實施例 β	85.0	16000	10200	24.0
實施例 γ	79.0	16000	10200	29.0
實施例 δ	50.0	10350	7920	34.0
比較例 ε	91.6	16000	10200	92.0
比較例 ζ	93.9	16000	10200	97.0

【符號說明】

無。

202007700

【發明摘要】

【中文發明名稱】聚乙烯醇之製造方法

【中文】

本發明提供一種不顯著損害生產性而製造機械強度優異之聚乙烯醇之方法。本發明之聚乙烯醇之製造方法係平均聚合度為 5.0×10^3 以上且 1.5×10^4 以下的聚乙烯醇之製造方法，且包括：將乙烯酯系單體於聚合溫度 10℃以上且 50℃以下，以聚合率 10%以上且 70%以下進行懸浮聚合而獲得乙烯酯系聚合物之步驟；將乙烯酯系聚合物溶解於醇系溶劑之步驟；及於已溶解之乙烯酯系聚合物之醇系溶液中添加皂化觸媒而進行皂化反應之步驟。

【指定代表圖】無。

【代表圖之符號簡單說明】

無。

【特徵化學式】

無。

【發明申請專利範圍】

【第1項】 一種聚乙烯醇之製造方法，係平均聚合度為 5.0×10^3 以上且 1.5×10^4 以下的聚乙烯醇之製造方法，且包括：

將乙烯酯系單體於聚合溫度 10℃以上且 50℃以下，以聚合率 10%以上且 70%以下進行懸浮聚合而獲得乙烯酯系聚合物之步驟；

將乙烯酯系聚合物溶解於醇系溶劑之步驟；及

於已溶解之乙烯酯系聚合物之醇系溶液中添加皂化觸媒而進行皂化反應之步驟。

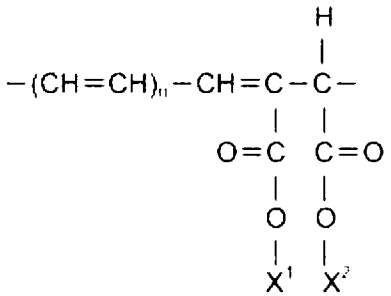
【第2項】 如請求項 1 所記載之聚乙烯醇之製造方法，其中以滿足以下之式(1)之方式設定前述懸浮聚合的聚合溫度 T 及乙烯酯系單體的聚合率 X；

$$X \leqq -0.05T^2 + 1.5T + 60 \qquad 式(1)$$

式(1)中，T 表示聚合溫度，單位為℃，X 表示聚合率，單位為質量%，且 $0 < X < 100$。

【第3項】 如請求項 1 或 2 所記載之聚乙烯醇之製造方法，其中供至前述將乙烯酯系聚合物溶解於醇系溶劑之步驟的乙烯酯系聚合物的中位直徑為 100μm 至 800μm。

【第4項】 如請求項 1 或 2 所記載之聚乙烯醇之製造方法，其中包括以下之步驟：在前述懸浮聚合時添加具有下述化學式 I 所表示之結構之改質聚乙烯醇；



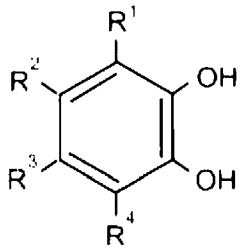
(化學式I)

化學式 I 中，n 表示 0 以上且 3 以下之整數，X^1 及 X^2 分別獨立地表示碳數 1 至 12 之烷基、氫原子或金屬原子。

【第5項】 如請求項 1 或 2 所記載之聚乙烯醇之製造方法，其中供至溶解於醇系溶劑之步驟的前述乙烯酯系聚合物根據藉由雷射繞射-散射式粒度分佈測定法所測定之體積基準之粒度分佈，測定以中位直徑 d50 作為基準時的標準偏差 σ50，算出 CV 值，亦即算出 σ50/d50×100，結果 CV 值為 0.4 至 0.9。

【第6項】 如請求項 1 或 2 所記載之聚乙烯醇之製造方法，其中包括以下之步驟：在前述懸浮聚合時添加聚合終止劑而終止乙烯酯系單體之聚合。

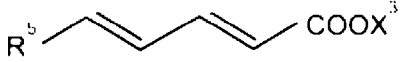
【第7項】 如請求項 6 所記載之聚乙烯醇之製造方法，其中前述聚合終止劑包含具有下述化學式 II 所表示之結構之化合物；



(化學式II)

化學式 II 中，R^1、R^2、R^3 及 R^4 分別獨立地表示氫原子、碳數 1 至 8 之低級烷基、具有羰基及／或醯胺基之碳數 1 至 8 之低級烷基或鹵基。

【第8項】 如請求項 6 所記載之聚乙烯醇之製造方法，其中前述聚合終止劑包含具有下述化學式 III 所表示之共軛二烯結構之不飽和羧酸系化合物；



(化學式III)

化學式 III 中，R^5 表示氫原子、碳數 1 至 4 之低級烷基、具有苯基或碳數 1 至 4 之低級烷基之烷基苯基，X^3 表示碳數 1 至 8 之烷基、氫原子、或金屬原子。

【第9項】 如請求項 6 所記載之聚乙烯醇之製造方法，其中前述聚合終止劑包含亞硝基化合物。

【第10項】如請求項 6 所記載之聚乙烯醇之製造方法，其中使用含氧氣體作為聚合終止劑。

【第11項】如請求項 1 或 2 所記載之聚乙烯醇之製造方法，其中於前述將乙烯酯系聚合物溶解於醇系溶劑之步驟中，具有以不揮發成分成為 30 質量%至 90 質量%之方式進行調整之步驟。