

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷
C08L 29/04
C08K 3/30



[12] 发 明 专 利 说 明 书

[21] ZL 专利号 97118230.2

[45] 授权公告日 2004 年 2 月 25 日

[11] 授权公告号 CN 1139633C

[22] 申请日 1997.9.8 [21] 申请号 97118230.2
[30] 优先权
[32] 1996. 9. 9 [33] DE [31] 19636510.4
[71] 专利权人 库拉雷特性欧洲有限公司
地址 德国美因河畔法兰克福
[72] 发明人 M·雅克布 R·古特
审查员 张美静

[74] 专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利
商标事务所
代理人 邓 毅

权利要求书 2 页 说明书 8 页

[54] 发明名称 聚乙烯醇组合物
[57] 摘要

一种水溶液形式的聚乙烯醇组合物，包括聚乙烯醇、至少一种具有至少 3 个碳原子且以水溶性亚硫酸氢盐加合物形式完全掩蔽的多醛和至少一种在水中呈酸性的化合物，该组合物适合作为粘合剂和用作流延膜。

I S S N 1 0 0 8 - 4 2 7 4

1. 一种水溶液形式的组合物，它包括聚乙烯醇、至少一种具有至少3个碳原子且以水溶性亚硫酸氢盐加合物形式完全掩蔽的多醛和至少一种在水中呈酸性的化合物。
2. 如权利要求1的组合物，其中聚乙烯醇具有的水解度为80-98 mol-%
3. 如权利要求1的组合物，其中多醛为戊二醛。
4. 如权利要求1的组合物，其中亚硫酸氢盐加合物与乙烯基醇单元的摩尔比为(0.005至0.05):1。
5. 如权利要求1的组合物，其中酸性化合物为多价阳离子的水溶性盐。
6. 如权利要求1的组合物，其中酸性化合物还能够与聚乙烯醇形成配合物。
7. 如权利要求1的组合物，其中按聚乙烯醇重量计，酸性化合物的比例为10至50 wt %。
8. 一种制备权利要求1的组合物的方法，它包括，制备聚乙烯醇水溶液，并将其与至少一种具有至少3个碳原子且以水溶性亚硫酸氢盐加合物形式完全掩蔽的多醛和至少一种在水中呈酸性的化合物混合。
9. 一种制备权利要求1的组合物的方法，它包括，制备聚乙烯醇水溶液，并将其与至少一种具有至少3个碳原子的多醛或其缩醛，至少化学计量上与多醛相当的碱金属亚硫酸氢盐、碱金属二亚硫酸盐或碱金属焦亚硫酸盐和至少一种在水中呈酸性的化合物混合。
10. 一种制备权利要求1的组合物的方法，它包括，将至少部分水解的聚乙烯醇粉末或颗粒与以亚硫酸氢盐加合物形式完全掩蔽的多醛均匀混合以形成固态、均匀水溶性聚乙烯醇预混料，将该聚乙烯醇预混料溶于水中，并加入至少一种在水中呈酸性的化合物。
11. 一种固态、均匀水溶性聚乙烯醇预混料，它包括聚乙烯醇和至少一种具有至少3个碳原子且以水溶性亚硫酸氢盐加合物形式完全掩蔽的多醛。
12. 一种制备权利要求11的固态、均匀聚乙烯醇预混料的方法，它包括，将至少部分水解的聚乙烯醇颗粒与以亚硫酸氢盐加合物形式完全掩蔽的多醛的水溶液混合，然后干燥此混合物。

13. 权利要求 1 所述的组合物用作粘合剂的用途。
14. 权利要求 1 所述的组合物用于流延膜中的用途。

聚乙烯醇组合物

本发明涉及具有延长贮存稳定性的水溶液形式的自交联聚乙烯醇组合物，其制备方法和其用于制备在室温下交联的耐沸水的薄膜（例如用于制备片材和粘合剂）的用途。

基于聚乙烯醇的粘合剂是现有技术中公知的，因其突出的粘结力，它们可以水溶液形式用于粘结纤维素基材如木材、纸张或纸板。这些应用领域的例子是制备特殊的纸层压板和螺旋或平行卷筒（sleeve）。对于其它各种用途，聚乙烯醇还可用作包装材料，对此它们可以其本身使用或作为复合膜层压制备中的一部分。

已知这些应用的缺点在于聚乙烯醇的亲水性，当用作粘结膜时，造成耐水性差的粘结结合，或者在薄膜中在高气体湿度下产生不合适的阻氧效果。通过使用不溶于冷水的完全水解聚乙烯醇，例如用作纸张粘合剂，可具有一定的耐冷水作用的性能；然而，不能获得耐沸水的粘合剂，也不能由容易制备的溶于冷水的部分水解聚乙烯醇水溶液形成耐水粘结膜或流延膜。

原则上知道可借助大量试剂，如使用双官能团醛类降低聚乙烯醇对水的敏感性（参见，C. A. Finch，聚乙烯醇，C. A. Finch 编著；John Wiley and Sons，New York（1992），第9章）。

根据 US-A 4,376,183，可由包括溶于水的聚乙烯醇、能够交联的二醛和分散于此溶液中的金属正磷酸盐（优选铝或铁盐）的含水组合物制备耐沸水且适合作为软质包装材料的聚乙烯醇薄膜。耐热水性能通过随后的热处理实现。

JP-A-117991/77（化学文摘 88:74939）描述了由水溶液通过用具有至少 3 个碳原子的双官能团醛在包括盐的酸性催化剂存在下交联，然后在 50℃ 下进行热处理，制备耐沸水的聚乙烯醇模塑料的方法。

根据 JP-A 163609/93（化学文摘 119:141112），湿纺聚乙烯醇纤维

的耐沸水性可通过用二醛如戊二醛、或二醛的缩醛如四甲氧基丙烷在用硫酸酸化的介质存在下处理改进。聚乙烯醇水溶液包括在纺丝前加入的硼酸。

适合作为粘合剂和上浆料的耐水性聚乙烯醇组合物描述于 JP-A 157860/94 (化学文摘 121:257180) 中。除了聚乙烯醇外,该组合物还包括脱乙酰壳多糖、醛如乙二醛、还原剂和自由基清除剂如氢醌单甲醚。还原剂包括含硫化合物,如亚硫酸氢钠。

尽管事实上所述现有技术原则上提供了获得耐沸水聚乙烯醇薄膜的方法,但对于在酸性介质中通过至少 3 个碳原子的双官能醛交联的情况,比较例 1 证明这种组合物具有快速胶凝的趋势,因此仅具有有限的贮存稳定性。此特性对其作为粘合剂的用途特别不利。

因此本发明目的是提供一种水溶液形式的聚乙烯醇组合物,该组合物具有至少 4 周的延长贮存稳定性,由该组合物可甚至(优选)在室温干燥制备具有高耐沸水性薄膜。

本发明目的通过水溶液形式的聚乙烯醇组合物实现,该组合物除了聚乙烯醇外,包含具有至少 3 个碳原子且被以水溶性亚硫酸氢盐加合物形式完全掩蔽的至少双官能团的醛,借助酸性化合物可由该双醛以控制的方式释放能够交联的醛基。

本发明提供一种水溶液形式的聚乙烯醇组合物,它包括聚乙烯醇、具有至少 3 个碳原子且以水溶性亚硫酸氢盐加合物形式完全掩蔽的多醛和至少一种在水中呈酸性的化合物。

聚乙烯醇通常通过水解聚乙酸乙烯酯制备。合适的聚乙烯醇具有的水解度为 70 至 100 mol-%,粘度为 2 至 70 mPa·s (对于浓度 4 % 的水溶液)。考虑到在水中的溶解性,特别使用水解度为 80 至 98 mol-% 的聚乙烯醇。特别合适的是具有水解度约 88 mol-%,粘度 18-40 mPa·s (对于浓度 4 % 的水溶液)、溶于冷水的部分水解的聚乙烯醇。

水溶液的浓度(其上限由聚乙烯醇的分子量确定)为至少 0.1 wt %。根据其粘度,优选在浓度 2 至 30 wt % 下操作,用浓度 1 至 25 wt % 的溶液操作是优选的,溶液浓度特别优选为 5 至 15 wt %。加入上述添加剂后最终组合物的粘度低于 10,000 mPa·s,优选低于 1000 mPa·s,特别是低于

500 mPa·s。若使用的聚乙烯醇具有使其浓度 4 % 的水溶液在 20 °C 时的粘度为 4 至 30 mPa·s 的分子量, 则组合物的粘度可在所述浓度范围内实现。

具有至少 3 个碳原子并以亚硫酸氢盐加合物形式完全掩蔽的至少双官能团的醛(借助酸性化合物可由其以控制的方式释放能够交联的醛基)的合适例子是丙二醛、丁二醛、2-羟基丁二醛、戊二醛、3-甲基戊二醛、3-羟基戊二醛、己二醛、2-羟基己二醛、庚二醛、辛二醛、壬二醛、癸二醛和顺-和反-2-丁烯二醛或聚丙烯醛以及二醛淀粉的衍生物。这些醛的合适衍生物是其与碱金属亚硫酸氢盐的加合物。特别优选的组分是亚硫酸氢钠或钾与戊二醛或丁二醛的加合物, 特别是戊二醛双(亚硫酸氢钠)和丁二醛双(亚硫酸氢钠)。当然也可以使用不同加合物的混合物。

此组分的用量应使(亚硫酸氢盐加合物与乙烯醇单元的)摩尔比为(0.0001 至 0.5):1, 优选(0.005 至 0.05):1。

本发明聚乙烯醇组合物中的酸性化合物为 Brönsted 酸或 Lewis 酸。合适的 Brönsted 酸优选为硼酸、偏磷酸、正磷酸或正磷酸的酸式盐。同样合适的 Brönsted 酸具有 pKa 值低于 2.5, 其例子为水溶性无机酸如硫酸或盐酸, 或苯磺酸和对甲苯磺酸。它们可单独使用或与上述酸一起使用以建立特定的 pH。使用的 Lewis 酸为在水溶液中建立水解平衡的多价阳离子的盐, 特别是 Cr(III)、Al(III)、Zr(IV) 或 Fe(III) 的盐, 其例子是硝酸铬(III)、氯化铝、硝酸铝、二氯氧化锆或氯化铁。当然也可以使用上述化合物的混合物。

酸性化合物的用量优选应使聚乙烯醇组合物的 pH 低于 6, 特别是低于 4.5, 特别优选 1 至 3.5。优选使用至少 0.001 wt %, 特别是 0.1 至 50 wt % 酸性化合物(按聚乙烯醇的重量计)。

优选使用还可与聚乙烯醇组成配合物的化合物。特别优选使用氯化铝或硝酸铝。可另外与聚乙烯醇组成配合物的酸性化合物的比例优选为至少 5 wt %, 特别优选 10 至 50 wt % (按聚乙烯醇的重量计)。

本发明还提供一种制备水溶液形式的聚乙烯醇组合物的方法, 首先制备在所需浓度范围内的聚乙烯醇水溶液, 然后将此溶液与以水溶性亚硫酸氢盐加合物形式完全掩蔽的多醛和酸性化合物混合, 这些组分优选以水溶液形式加入。加入顺序并不重要。该溶液具有足够低的 pH, 这可通过选取

的酸性化合物实现, 该酸性化合物既可控制亚硫酸氢盐加合物逐渐水解, 也可通过缩醛键使聚乙烯醇交联。此 pH 低于 6, 优选低于 4.5, 特别优选低于 3.5。

还可通过在已有的聚乙烯醇溶液中加入游离醛和至少化学计量上与存在的醛基相当的碱金属亚硫酸氢盐、二亚硫酸盐或焦亚硫酸盐, 现场制备以亚硫酸氢盐加合物形式完全掩蔽的至少双官能团的醛。此步骤优选在加入酸性化合物之前进行。此外, 还可由初始的其它可开裂的醛衍生物, 如由缩醛在酸性介质中、优选 pH 低于 6 下生成游离醛, 并通过加入至少化学计量的碱金属亚硫酸氢盐、二亚硫酸盐或焦亚硫酸盐将这些醛在现场转化为其亚硫酸氢盐加合物。合适缩醛的例子是环状缩醛 2,5-二甲氧基四氢呋喃、2,5-二乙氧基四氢呋喃及 2,6-二甲氧基四氢-2H-吡喃和 2,6-二乙氧基四氢-2H-吡喃。其中特别合适的化合物是丙二醛、丁二醛和戊二醛的双缩二甲醇和双缩二乙醇。

原则上对于后两种情况, 形成的亚硫酸氢盐是否是定量的并不重要, 因为加入上述盐后, 它在酸性溶液中提供平衡浓度的亚硫酸氢根离子, 因此将首先在游离醛与其亚硫酸氢盐加合物之间建立与 pH 值相关的平衡。

本发明用于制备薄膜(该薄膜在室温下交联并拟用于生产耐热水的薄膜和粘合剂)的具有延长贮存稳定性的水溶液形式的聚乙烯醇组合物制备方法的另一实施方案, 包括制备优选贮存稳定的聚乙烯醇颗粒形式的固态、均匀水溶性聚乙烯醇预混料, 该预混料已包括上述具有至少 3 个碳原子且以亚硫酸氢盐加合物形式完全掩蔽的醛作为交联组分, 随后将该预混料转化为其中加入酸性化合物的水溶液。

制备这种聚乙烯醇预混料的起始物是聚乙烯醇的至少部分水溶性粉末或颗粒。合适的聚乙烯醇颗粒优选具有粒径 0.1 至 5 mm。通过惯用混合设备如转鼓式混合器、行星搅拌器或强制混合器将这些颗粒与具有至少 3 个碳原子且以亚硫酸氢盐加合物形式完全掩蔽的醛(优选为水溶液形式)掺混。加入的水(若使用)量应使醛交联组分基本上被颗粒吸收, 使后者在混合期间溶胀, 这样干燥颗粒后基本上得到均匀的产品。在混合过程中不需要加热。在随后的干燥过程中, 温度应不超过醛衍生物的热分解温度。

由这种聚乙烯醇颗粒形式的聚乙烯醇预混料可按本身已知的方式制备

已包括以亚硫酸氢盐形式掩蔽的醛化合物的均相水溶液。然后将此溶液与上述酸性化合物混合得到本发明的聚乙烯醇组合物。

与干燥聚乙烯醇颗粒和具有至少 3 个碳原子的至少双官能团的醛的粉末状亚硫酸氢盐加合物的简单混合物相反, 改性聚乙烯醇颗粒形式的预混料甚至在极端贮存条件下, 如在高环境湿度下可贮存数月, 这样甚至在经过长时间后, 也可以获得均匀水溶液。

本发明还提供了固态均匀水溶性聚乙烯醇预混料和其制备方法。

上述本发明水溶液形式的聚乙烯醇组合物, 有利地得到不用热活化的耐沸水薄膜和粘合剂, 同时与现有组合物相比, 具有至少 4 周的改进贮存稳定性。通过对生产的薄膜进一步进行高温处理还可进一步改进其耐沸水性, 并缩短干燥时间。

本发明水溶液形式的聚乙烯醇组合物特别适合于制备用于纤维素基材如木材、纸张或纸板的粘合剂, 特别是用于木材和纸张的耐水性粘合剂, 用于生产纸层压板和螺旋或平行套筒。由此水溶液可以制备流延膜, 该流延膜本身适合作为具有良好阻气性的包装材料或作为复合膜层压制品的一部分, 或适合用作结构材料的涂布材料, 用于生产电池隔膜或分离水/有机混合物的压力渗透分离膜。其它应用领域是作为纺织品或玻璃纤维的上浆料, 作为无纺布物的粘结剂, 用于生产耐水性纤维, 特别是拟用于增强结构材料的耐水性纤维, 还用作电子照相传输层和作为可渗透水蒸汽的卫生制品基层。

下列实施例用于说明本发明。除非另有说明, 所有份数和百分数都按重量计。

实施例

实施例 1 至 3 和比较例 C1 和 C2

在搅拌下, 将 100 重量份浓度为 10 % 的水解度 88-mol % 和 20 °C 时粘度 18 mPa·s (对于浓度 4 % 的水溶液) 的部分水解聚乙烯醇的溶液与 3.5 份饱和的、浓度约 30 % 的氯化铝均匀水溶液混合, 然后在搅拌下将表 1 中所列的添加组分加入该混合物中。将这些溶液用于生产厚度约 0.25 mm 的流延膜, 将该薄膜在室温下干燥 48 小时。为测定其在沸水中的不溶成分,

每次测量时从该薄膜中切下尺寸约 $2\text{ cm} \times 2\text{ cm}$ 的四部分。将一半用于重复测量干物料量 $T_s(\%)$ (在 $120\text{ }^\circ\text{C}$, 6 小时)。将另一半称重 (m_1 、 m_2) 并在沸水中处理 2 小时。然后从沸水中取出薄膜不溶于沸水的部分并在 $120\text{ }^\circ\text{C}$ 下干燥 6 小时 (m_{1k} 、 m_{2k})。每次根据 $100 \times m_{1k}/(m_1 \times T_s/100)$ 计算表 1 中给出的不溶于沸水部分的百分数, 给出的值为两次测定的平均值。

表 1

实施 例	添加组分	pH	交联剂的 mol / 乙烯基 -OH 的 mol	不溶于 沸水部 分的%	Brookfield 粘度, 2/50mPa.s	4 周后的 Brookfield 粘度 2/50 mPa.s
1	0.5pbw GABNa 20%	3.4	0.0018	28.6	366	535
2	2.5pbw GABNa 20%	3.4	0.009	93.8	322	528
3	5.0pbw GABNa 20%	3.4	0.018	93.9	299	532
C1	0.65 pbw 戊二醛 50%	3.4	0.018	94.9	394	24 小时后 胶凝
C2	无添加组 分	3.4	0	0	364	448

注: GABNa 20 %: 浓度 20 % 的戊二醛双(亚硫酸氢钠)水溶液

实施例 4 和比较例 C3

制备改性聚乙烯醇颗粒形式的预混料

在装有加热/冷却夹套的常用市购强制混合器(容积 35 l)中投入 6 kg 水解度 88 mol-% 和粘度 18 mPa.s (对于浓度 4 % 的水溶液)的部分水解聚乙烯醇。在夹套冷却下, 首先在转速 1200 rpm 下搅拌, 此时温度缓慢升高。当温度得到 $40\text{ }^\circ\text{C}$ 时, 在 45 分钟内加入 240 g 戊二醛双(亚硫酸氢钠)在

960 g 水中的溶液。温度升至最高 49 °C。然后在转速 600 rpm 下将该混合物冷却至 40 °C 以下。将此产品取出并在 120 °C 下干燥 6 小时，得到的固含量为 99.6 %。显微镜图象分析显示，存在无粉化二次组分的均匀颗粒。

比较例 C3

将相同的聚乙烯醇与戊二醛双(亚硫酸氢钠)混合，但不加水。显微镜图象分析显示，得到不但包括聚乙烯醇颗粒而且包括无定形粉化组分的不均匀混合物。

在下列条件下贮存实施例 4 和比较例 3 的产品。

气候 1:	在变化大气湿度和温度的实验室气候条件下敞开贮存
气候 2:	贮存于 25 °C 的干燥环境下 (贮存于硅胶上)
气候 3:	贮存于 25 °C 的湿环境下 (在水上)

在相应气候条件下贮存后，通过目测外观和制备成浓度 10 % 的溶液 (90 °C) 的能力评估。结果全部列于下表 2 中。

表 2

贮存	实施例	目测评估	浓度 10 % 的溶液
4 周 气候 1	4	颗粒无变化	透明溶液
4 周 气候 1	C3	产品无变化	有不溶组分
4 周 气候 2	4	颗粒无变化	透明溶液
4 周 气候 2	C3	产品无变化	有不溶组分
4 周 气候 3	4	由于吸收水分 流动性略微降低	透明溶液
4 周 气候 3	C3	结块	有不溶组分
16 周 气候 1	4	产品无变化	透明溶液
16 周 气候 2	4	产品无变化	透明溶液
16 周 气候 3	4	由于吸收水分 流动性略微降低	透明溶液