



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 104045751 A

(43) 申请公布日 2014. 09. 17

(21) 申请号 201410311468. 2

(22) 申请日 2014. 07. 02

(71) 申请人 四川宝利丰科技有限公司

地址 610041 四川省成都市高新区天府大道
1388 号美年广场美库 B766

(72) 发明人 李晶晶 刘明 杨琴 罗琴

(74) 专利代理机构 成都立信专利事务所有限公
司 51100

代理人 濮家蔚

(51) Int. Cl.

C08F 16/06 (2006. 01)

C08F 8/28 (2006. 01)

权利要求书1页 说明书5页 附图2页

(54) 发明名称

聚乙烯醇缩丁醛的制备方法

(57) 摘要

聚乙烯醇缩丁醛(PVB)的制备方法,将质量分数含量为 7~12.5% 的聚乙烯醇水溶液与为聚乙烯醇质量 0.4~0.8 倍的丁醛混合成为聚乙烯醇-丁醛混合溶液后,在 $\leq 35^{\circ}\text{C}$ 和保持体系 pH 值为 0.1~4 条件下,将聚乙烯醇-丁醛混合溶液与酸性水溶液以使其保持为分散状态的方式同时加入反应容器相互混合并进行第一步的低温聚合反应;然后以 $\leq 0.5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的速率将反应体系升温至 $45\sim 75^{\circ}\text{C}$,继续进行第二步的高温聚合反应至反应停止,加入碱性水溶液使反应体系的 pH 值 > 7 后,固液分离,得到聚乙烯醇缩丁醛产物。该方法的 PVB 缩醛度高、丁醛利用率高,所得 PVB 为颗粒均匀的细粉状,反应易于操作和控制,重现性高,且后处理简单,对节约成本和保护环境具有重要的意义,特别适用于连续工业化生产。

1. 聚乙烯醇缩丁醛的制备方法,由聚乙烯醇和丁醛在酸催化下聚合得到,其特征是将质量分数含量为 7~12.5%,优选为 8~12% 的聚乙烯醇水溶液与为聚乙烯醇质量 0.4~0.8 倍,优选 0.5~0.7 倍的丁醛混合成为聚乙烯醇-丁醛混合溶液后,在 $\leq 35^{\circ}\text{C}$ 和保持体系 pH 值为 0.1~4,优选 pH 值 0.2~3 条件下,将聚乙烯醇-丁醛混合溶液与酸性水溶液以使其保持为分散状态的方式同时加入反应容器相互混合并进行第一步的低温聚合反应;反应停止后,以 $\leq 0.5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的速率将反应体系升温至 $45\sim 75^{\circ}\text{C}$,优选升温至 $50\sim 70^{\circ}\text{C}$,继续进行第二步的高温聚合反应至反应停止,加入碱性水溶液使反应体系的 pH 值 > 7 后,固液分离,得到聚乙烯醇缩丁醛产物。

2. 如权利要求 1 所述的制备方法,其特征是所述的聚乙烯醇-丁醛混合溶液采用在 $87\sim 96^{\circ}\text{C}$,优选在 $90\sim 95^{\circ}\text{C}$ 将聚乙烯醇溶解于水后,降温至 $55\sim 67^{\circ}\text{C}$,优选在 $60\sim 65^{\circ}\text{C}$ 加入所述的丁醛并使其完全溶解后得到。

3. 如权利要求 1 所述的制备方法,其特征是所述的酸性水溶液为质量分数 5~20% 的盐酸溶液。

4. 如权利要求 1 所述的制备方法,其特征是所述的聚乙烯醇-丁醛混合溶液与酸性水溶液的物料在保持分散的状态下混合,采用在搅拌条件下将所述聚乙烯醇-丁醛混合溶液同时滴加入与反应体系具有同样 pH 值的所述酸性水溶液的方式相互混合,并进行所述的第一步低温聚合反应。

5. 如权利要求 4 所述的制备方法,其特征是所述对混合物料的混合及两步聚合反应,采用在转速为 $400\sim 1200\text{r}/\text{min}$,优选在 $500\sim 1000\text{r}/\text{min}$ 的搅拌条件下进行。

6. 如权利要求 1 所述的制备方法,其特征是所述聚乙烯醇-丁醛混合溶液与酸性水溶液物料的分散混合及第一步低温聚合反应在 $5\sim 35^{\circ}\text{C}$ 条件下进行。

7. 如权利要求 1 所述的制备方法,其特征是所述第一步的低温聚合反应停止后,以 $0.25\sim 0.5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的升温速率升温至所述的温度,继续进行所述第二步的高温聚合反应。

8. 如权利要求 1 至 7 之一所述的制备方法,其特征是所述第二步高温聚合反应停止后,在反应体系冷却至 $30\sim 45^{\circ}\text{C}$ 后,向反应体系中加入碱性水溶液,使 pH 值达到 9~10。

9. 如权利要求 8 所述的制备方法,其特征是所述反应体系的 pH 值用质量分数为 10~20% 的氨水溶液进行调节。

10. 如权利要求 1 至 7 之一所述的制备方法,其特征是由反应体系经固液分离得到的聚乙烯醇缩丁醛产物,水洗涤后,于 $50\sim 53^{\circ}\text{C}$ 真空干燥。

聚乙烯醇缩丁醛的制备方法

技术领域

[0001] 本发明涉及一种聚乙烯醇缩丁醛(PVB)的制备方法,特别是一种由聚乙烯醇和丁醛通过自分散和逐步聚合,得到颗粒度均匀和缩醛度高的细粉状 PVB 产物的方法。

背景技术

[0002] 聚乙烯醇缩丁醛(PVB)树脂因具有优良的粘结性能和光学性能,目前已广泛用作安全玻璃夹层的主要材料。

[0003] 对 PVB 材料的制备,目前已有报道/使用的以美国孟山都公司为代表的一步法,是由醋酸乙烯酯聚合形成聚醋酸乙烯酯,在得到的其甲醇溶液中加入酸性催化剂进行醇解得到聚乙烯醇(PVA),再将其悬浮在乙酸乙酯和乙醇的混合溶剂中,加入盐酸和丁醛进行缩醛化反应,在回流温度下持续反应 8~10h,使 PVA 慢慢变成 PVB,并溶解在混合溶剂中成为均匀溶液。然后通过调碱,加水,沉淀出 PVB,洗涤、干燥后得到 PVB 树脂粉末。该方法制备得到的 PVB 产物,因结块严重且密实不易粉碎,导致其中包裹的杂质不易被洗出。

[0004] 两步溶解法合成 PVB,是将一定量的 PVA 制成甲醇悬浮液。60℃时加入盐酸和丁醛进行缩醛化反应,得到均匀的溶液。反应完成后用碱调节体系 pH 为 6 后过滤,除去体系中的杂质,加入甲醇-去离子水使 PVB 析出,用 40~45℃去离子水洗涤,除去未反应的丁醛和无机盐等杂质。该方法制备在 PVB 过程中因需大量使用甲醇为溶剂,反应后产物与溶剂的分离纯化困难,PVB 产物中容易夹带溶剂,易被着色和热稳定性差,且溶剂回收困难,生产成本较高。

[0005] 两步沉淀法制备 PVB,是先用去离子水在 90~95℃下将 PVA 溶解,然后将 PVA 水溶液压入缩醛化反应釜,将丁醛和盐酸加入到 PVA 水溶液中进行反应。当产物缩醛基的含量(即缩醛基的质量百分数)约为 30~40%时,PVB 粉末从溶液中析出,反应体系由均相变为非均相。缩聚反应结束后,调节反应体系的 pH 值至中性,并用高速剪切粉碎机将产物进行粉碎,再经过滤、洗涤、干燥,得到粉末状 PVB 树脂。此种方法的问题在于缩醛基的分布不均匀,并容易发生分子间的交联反应和产物团聚等,影响产物的品质。

发明内容

[0006] 针对上述情况,本发明提供了一种聚乙烯醇缩丁醛(PVB)的制备方法,由聚乙烯醇(PVA)和丁醛通过自分散和逐步聚合方式得到颗粒度均匀和缩醛度高的细粉状聚乙烯醇缩丁醛产物,可以满意地解决上述方法存在的问题。

[0007] 本发明聚乙烯醇缩丁醛的制备方法,同样采用由聚乙烯醇(PVA)和丁醛在酸催化下聚合得到。基本过程是,将质量分数含量为 7~12.5%,优选为 8~12%的聚乙烯醇水溶液与为聚乙烯醇质量 0.4~0.8 倍,优选 0.5~0.7 倍的丁醛混合成为聚乙烯醇-丁醛混合溶液后,在 $\leq 35^{\circ}\text{C}$ 和保持体系 pH 值为 0.1~4,优选 pH 值 0.2~3 条件下,将聚乙烯醇-丁醛混合溶液与酸性水溶液以使其保持为分散状态的方式同时加入反应容器相互混合并进行第一步的低温聚合反应;反应停止后,以 $\leq 0.5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的速率将反应体系升温至 45~75℃,优选升

温至 50~70℃,继续进行第二步的高温聚合反应至反应停止,加入碱性水溶液使反应体系的 pH 值 > 7 后,固液分离,得到聚乙烯醇缩丁醛产物。

[0008] 试验表明,本发明上述制备方法中,所述聚乙烯醇-丁醛混合溶液中的丁醛用量比例过大或过小,可影响和导致 PVB 产品的缩醛度出现偏大和偏小的情况。进行聚合反应,特别是在第一步的低温聚合反应中,反应体系的 pH 值过低,因成反应速度变慢会使向反应体系中滴加的 PVA 来不及反应而造成 PVA 在反应体系内富集;pH 过高则会因反应剧烈导致发生分子间缩醛化反应而影响产品的质量。

[0009] 上述制备聚乙烯醇-丁醛混合溶液时所使用的 PVA,可按常规方式选择。特别是可优选目前已有商品化的工业分析纯聚乙烯醇产品,如 PVA899、PVA1099、PVA1799 和 PVA2499 等,以减少杂质的引入,保证 PVB 产品的纯度和质量。为提高 PVA 的溶解速率,同时减少作溶剂水的损失,上述聚乙烯醇-丁醛混合溶液制备的一种优选方式,是采用在 87~96℃,优选在 90~95℃将聚乙烯醇溶解于水后,降温至 55~67℃,优选为 60~65℃后,再加入所述的丁醛并使其完全溶解后得到,可有助于降低 PVA 溶液的粘度而具有较好的流动性,有利于提高丁醛的充分溶解和分散,也能减少丁醛的损失,并提高聚合反应产物 PVB 颗粒的均匀性。

[0010] 在 PVB 的聚合反应过程中,酸作为聚合反应的催化剂是必须的。虽对硫酸、磷酸或硝酸等常用酸的使用并非绝对需要排除,但为减少因不同酸的特点会对反应过程及后处理,甚至对反应设备等可能带来的不同影响,优选使用的酸是盐酸,进一步更优选使用的是质量分数为 5~20% 的盐酸水溶液,以在保证反应顺利进行的同时,避免过低浓度的酸会增大制备过程中的废水排放量,以及避免过大浓度的酸在反应体系中不易混合均匀,可能产生 PVB 聚合的颗粒不均匀,甚至导致反应物团聚和结块等问题。

[0011] 为进一步有利于所述的聚乙烯醇-丁醛混合溶液与酸性水溶液的物料实现在保持充分分散的状态下混合并进行反应,一种优选的方式是采用在充分搅拌,例如可在转速为 400~1200r/min,更好的是在 500~1000r/min 的高速搅拌条件下,将所述聚乙烯醇-丁醛混合溶液同时滴加入与反应体系具有同样 pH 值的所述酸性水溶液的方式相互混合,并进行所述的第一步低温聚合反应。

[0012] 上述第一步的低温聚合反应,优选在 5~35℃条件下进行。第一步低温聚合反应停止后,优选以 0.25~0.5℃/min 的升温速率升温至所述的温度,继续进行所述第二步的高温聚合反应。

[0013] PVB 聚合反应完成后,可以采用目前常规的方式向反应体系中加碱,中和其中的酸,淬灭反应。其中的优选方式,是所述的第二步高温聚合反应停止后,在反应体系的温度为 30~45℃时,向反应体系中加入碱性水溶液,特别是采用质量分数为 10~20% 的氨水溶液,调节反应体系的 pH 值为 9~10。

[0014] 反应完成后,由反应体系经固液分离得到的 PVB 产物,水洗除去未反应的丁醛等杂质,干燥,即得到颗粒粒度均匀和缩醛度高的细粉状 PVB 产物。其中干燥温度不宜太高,优选在 50~53℃条件下真空干燥,以避免温度过高使 PVB 颗粒在干燥过程中的软化,甚至导致 PVB 颗粒间相互粘连,影响 PVB 颗粒的均匀性和性能。

[0015] 本发明上述的 PVB 制备方法,由于不使用任何有机溶剂作为分散剂,通过使聚乙烯醇-丁醛的混合溶液与酸性水溶液在保持充分分散的状态下混合,并分步进行低温聚合反应和高温聚合反应。特别是在以滴加等逐步和缓慢的方式使物料得以在充分分散混合

的状态下进行聚合反应的过程中, PVA 分子链上的缩醛化反应程度可随反应的进行而越来越大, 其部分缩醛化的 PVA 大分子链的因溶解性越来越小而与水形成乳液。这些开始析出且均匀分散在反应体系中的低缩醛化的 PVA 分子链, 即可为后续的聚合反应起到“核”的作用, 使 PVB 的缩醛化聚合反应在这些核的表面继续进行。试验显示, 当 PVA 的缩醛基的含量达 30~40% 后, 部分缩醛化产物将会从体系中析出。因此在本发明方法中, 由 PVA 生成 PVB 的聚合过反应过程可视为是一种核增长的过程, 核由小到大的增长反应速率均匀, PVB 的缩醛度高, 丁醛的利用率也高, 且得到的 PVB 产物颗粒大小均匀。随着反应的逐步进行, 所生成的 PVB 聚合物也是逐步沉淀析出的, 先反应的先析出, 后反应的后析出, 反应过程易于操作和控制, 重现性好, 特别适用于连续工业化生产, 对 PVB 产物的洗涤等后处理也更容易, 因而有效避免了传统方法中因 PVA 和丁醛全部同时反应使体系的粘度急剧升高, 导致尚未反应的丁醛及其它杂质等被包埋于 PVB 产物中所带来的不利。此外, 本发明方法制备过程的废水排放量较少, 也更具有重要的环境保护意义。

[0016] 以下结合附图所示实施例的具体实施方式, 对本发明的上述内容再作进一步的详细说明。但不应将此理解为本发明上述主题的范围仅限于以下的实例。在不脱离本发明上述技术思想情况下, 根据本领域普通技术知识和惯用手段做出的各种替换或变更, 均应包括在本发明的范围内。其中各实施例中所涉及到的用量和含量比例, 除特别说明外均为重量份或重量百分比。

附图说明

[0017] 图 1 是本发明实施例 1 的 PVB 产物红外谱图。

[0018] 图 2 是本发明实施例 1 的 PVB 产物粒径分布图

图 3 是本发明实施例 1 的 PVB 产物 $^1\text{H-NMR}$ 图。

具体实施方式

[0019] 实施例 1

将 100 份 PVA (除特别说明外, 各物料的用量份均为重量份) 和 900 份去离子水加入到带有搅拌器、回流冷凝器和恒温器的三口烧瓶中, 升温至 92℃ 搅拌至 PVA 全部溶解, 冷却到 62℃ 后, 加入 60 份丁醛经充分搅拌得到混合均匀的 PVA- 丁醛混合溶液。向带有搅拌器、回流冷凝器和恒温仪器的四口烧瓶中加入少量 pH 值为 1 的稀盐酸, 恒温至 25℃, 然后用恒压滴液漏斗向四口烧瓶中以基本均匀的速度同时缓慢滴加浓度为 15% 的稀盐酸和 PVA- 丁醛混合溶液, 使两种混合液体在约 1 小时内同时滴加完毕, 继续在搅拌下反应至缩醛度基本不变化 (约 3 小时), 反应停止。然后以 0.5℃ /min 的升温速率升温至 65℃, 继续搅拌反应至缩醛度不再变化 (约 2 小时), 反应停止。向反应体系中加入氨水调节的体系的 pH 值到 9 淬灭反应。固液分离, 并用水反复洗涤得到的 PVB 沉淀物后, 放入 50℃ 的真空烘箱中烘干。

[0020] 对得到的 PVB 产物进行了结构检测。由图 1 的红外谱图和图 3 的 $^1\text{H-NMR}$ 谱可以看到, 其中含有 PVB 特征官能团的吸收峰, 以及 PVB 质子氢的特征伸缩振动峰, 确认了产物的结构应为 PVB。由图 2 的所得产物粒度分布图可以看出, 该 PVB 产物的粒径分布相对较窄, 主要集中在 30~70 μm 之间, 表明得到的 PVB 产物颗粒较细且较为均匀, 说明制备过程中缩醛化反应的速率较平稳, 分子间缩醛化反应较少。

[0021] 实施例 2

将 100 份 PVA 和 800 份去离子水加入到带有搅拌器、回流冷凝器和恒温器的三口烧瓶中,升温至 94℃搅拌至 PVA 全部溶解,冷却到 64℃后,加入 62 份丁醛经充分搅拌得到混合均匀的 PVA-丁醛混合溶液。向带有搅拌器、回流冷凝器和恒温仪器的四口烧瓶中加入少量 pH 值为 2 的稀盐酸,恒温至 27℃,然后用恒压滴液漏斗向四口烧瓶中以基本均匀的速度同时缓慢滴加浓度为 12% 的稀盐酸和 PVA-丁醛混合溶液,使两种混合液体在约 1 小时内同时滴加完毕,继续在搅拌下反应至缩醛度基本不变化(约 3 小时),反应停止。然后以 0.3℃/min 的升温速率升温至 60℃,继续搅拌反应至缩醛度不再变化(约 2 小时),反应停止。向反应体系中加入氨水调节的体系的 pH 值到 9 淬灭反应。固液分离,并用水反复洗涤得到的 PVB 沉淀物后,放入 50℃的真空烘箱中烘干。

[0022] 实施例 3

将 100 份 PVA 和 1000 份去离子水加入到带有搅拌器、回流冷凝器和恒温器的三口烧瓶中,升温至 92℃搅拌至 PVA 全部溶解,冷却到 62℃后,加入 63 份丁醛经充分搅拌得到混合均匀的 PVA-丁醛混合溶液。向带有搅拌器、回流冷凝器和恒温仪器的四口烧瓶中加入少量 pH 值为 0.72 的稀盐酸,恒温至 20℃,然后用恒压滴液漏斗向四口烧瓶中以基本均匀的速度同时缓慢滴加浓度为 7% 的稀盐酸和 PVA-丁醛混合溶液,使两种混合液体在约 1 小时内同时滴加完毕,继续在搅拌下反应至缩醛度基本不变化(约 3 小时),反应停止。然后以 0.3℃/min 的升温速率升温至 70℃,继续搅拌反应至缩醛度不再变化(约 2 小时),反应停止。向反应体系中加入氨水调节的体系的 pH 值到 9.5 淬灭反应。固液分离,并用水反复洗涤得到的 PVB 沉淀物后,放入 50℃的真空烘箱中烘干。

[0023] 实施例 4

将 100 份 PVA 和 950 份去离子水加入到带有搅拌器、回流冷凝器和恒温器的三口烧瓶中,升温至 93℃搅拌至 PVA 全部溶解,冷却到 57℃后,加入 64 份丁醛经充分搅拌得到混合均匀的 PVA-丁醛混合溶液。向带有搅拌器、回流冷凝器和恒温仪器的四口烧瓶中加入少量 pH 值为 0.65 的稀盐酸,恒温至 29℃,然后用恒压滴液漏斗向四口烧瓶中以基本均匀的速度同时缓慢滴加浓度为 10% 的稀盐酸和 PVA-丁醛混合溶液,使两种混合液体在约 1 小时内同时滴加完毕,继续在搅拌下反应至缩醛度基本不变化(约 3 小时),反应停止。然后以 0.4℃/min 的升温速率升温至 60℃,继续搅拌反应至缩醛度不再变化(约 2 小时),反应停止。向反应体系中加入氨水调节的体系的 pH 值到 9.5 淬灭反应。固液分离,并用水反复洗涤得到的 PVB 沉淀物后,放入 50℃的真空烘箱中烘干。

[0024] 实施例 5

将 100 份 PVA 和 850 份去离子水加入到带有搅拌器、回流冷凝器和恒温器的三口烧瓶中,升温至 95℃搅拌至 PVA 全部溶解,冷却到 55℃后,加入 70 份丁醛经充分搅拌得到混合均匀的 PVA-丁醛混合溶液。向带有搅拌器、回流冷凝器和恒温仪器的四口烧瓶中加入少量 pH 值为 1.3 的稀盐酸,恒温至 31℃,然后用恒压滴液漏斗向四口烧瓶中以基本均匀的速度同时缓慢滴加浓度为 8% 的稀盐酸和 PVA-丁醛混合溶液,使两种混合液体在约 1 小时内同时滴加完毕,继续在搅拌下反应至缩醛度基本不变化(约 3 小时),反应停止。然后以 0.45℃/min 的升温速率升温至 55℃,继续搅拌反应至缩醛度不再变化(约 2 小时),反应停止。向反应体系中加入氨水调节的体系的 pH 值到 10 淬灭反应。固液分离,并用水反复洗

涤得到的 PVB 沉淀物后,放入 53℃的真空烘箱中烘干。

[0025] 对照实验例

将 100 份 PVA 和 850 份去离子水加入到带有搅拌器、回流冷凝器和恒温器的四口烧瓶中,升温至 95℃搅拌至 PVA 全部溶解,冷却到 55℃后,加入 70 份丁醛经充分搅拌得到混合均匀的 PVA-丁醛混合溶液。降温并恒温至 5℃,然后用恒压滴液漏斗向四口烧瓶中以基本均匀的速度缓慢滴加浓度为 5% 的稀盐酸,调节体系的 pH 值为 1.2,搅拌下反应至缩醛度基本不变化(约 4 小时),反应停止。然后以 0.45℃/min 的升温速率升温至 65℃,继续搅拌反应至缩醛度不再变化(约 4 小时),反应停止。向反应体系中加入氨水调节的体系的 pH 值到 10 淬灭反应。固液分离,并用水反复洗涤得到的 PVB 沉淀物后,放入 53℃的真空烘箱中烘干。

[0026] 上述各实施例不同方法所得到的 PVB 树脂产物的性能对比结果如表 1 所示。从表中可以看出,各例方法制备得到的 PVB 产物的酸值较小,表明合成 PVB 过程中酸的包埋较少,而且缩醛化反应的进行较为均匀平稳,得到颗粒均匀的产物,由反应不均匀导致的丁醛包埋也相对较少,丁醛的利用率和缩醛度均较高。而且,由于 PVB 的结构较为均匀,分子量分布较窄,产品的微观均一性理想。

[0027] 表 1 不同方法得到的 PVB 产物的性能对比

	酸值(mgKOH/g)	缩醛度	丁醛的利用率	收率	Mn	Mw	Mw/Mn
实施例 1	0.2398	0.7101	0.9556	0.943	124172	183357	1.47664
实施例 2	0.3365	0.7022	0.945	0.941	138665	196534	1.41744
实施例 3	0.3130	0.7241	0.9697	0.8590	161519	243001	1.50447
实施例 4	0.2450	0.7760	0.9206	0.947	137035	203688	1.48639
实施例 5	0.3523	0.8523	0.9786	0.9354	220474	317337	1.43934
对照实验	0.6523	0.7830	0.8091	0.8584	147777	636598	4.30783

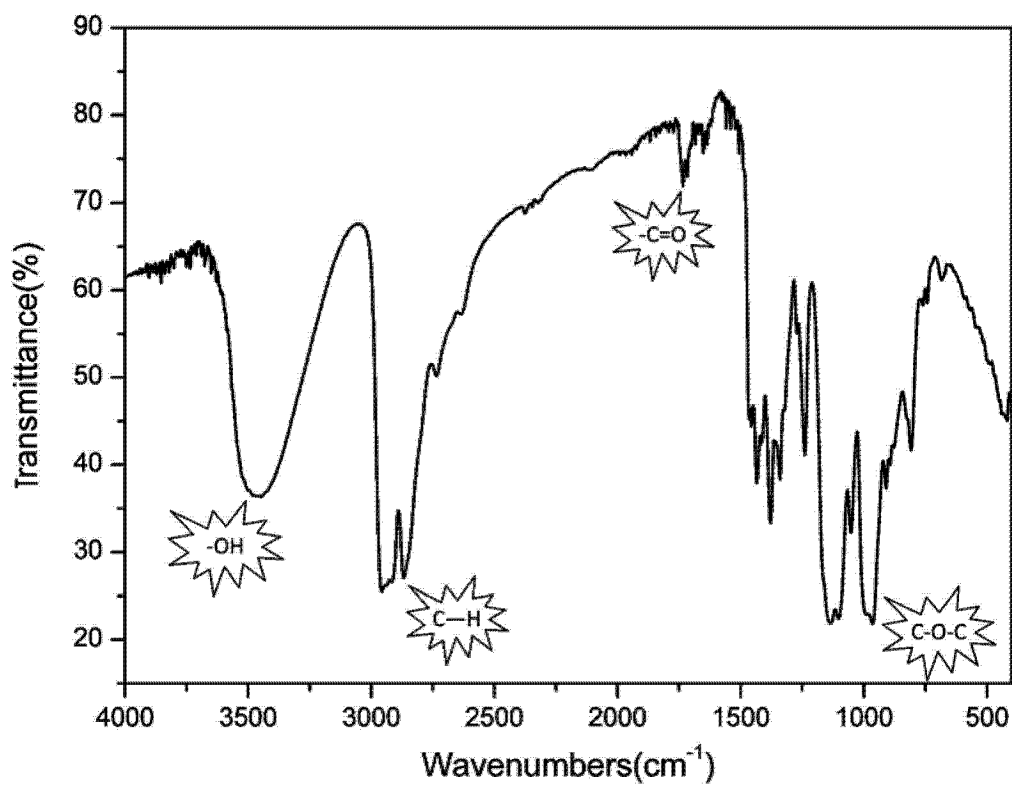


图 1

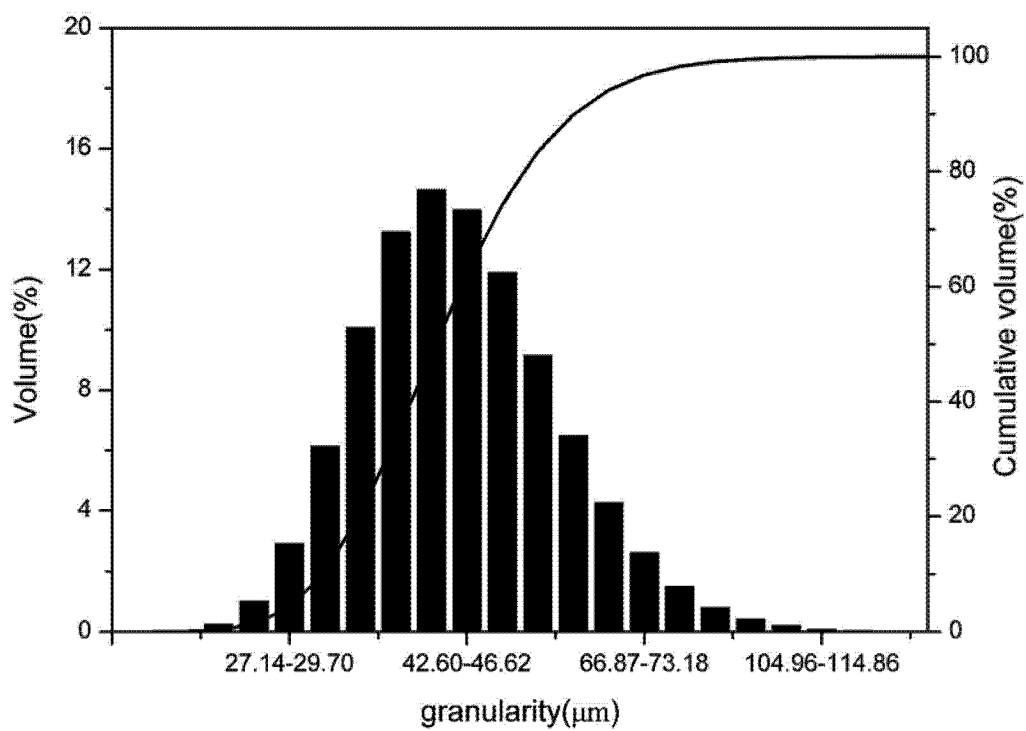


图 2

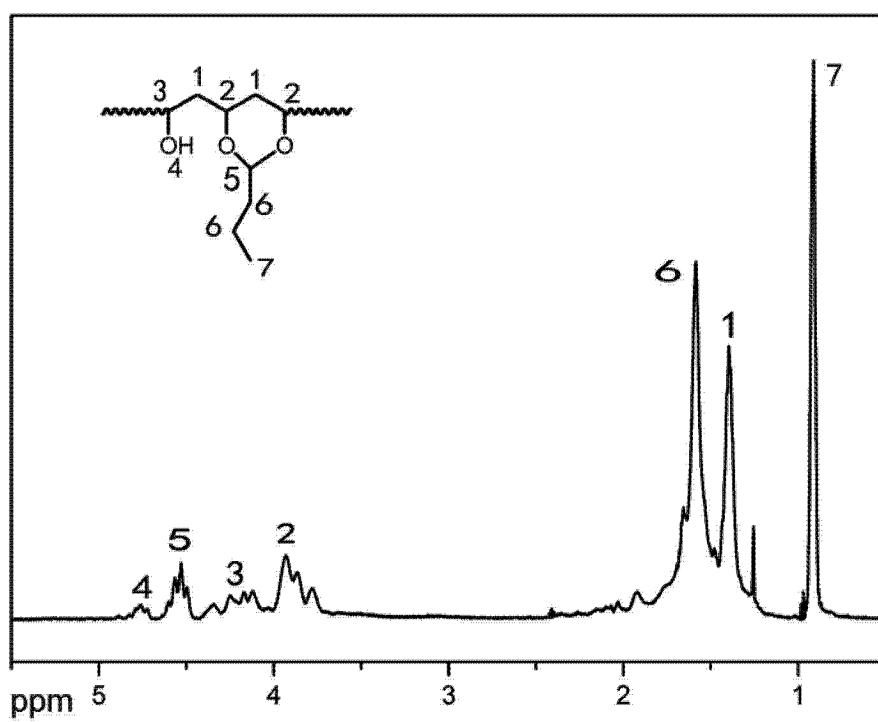


图 3