



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 103403043 A

(43) 申请公布日 2013. 11. 20

(21) 申请号 201180068093. 6

C08F 220/18 (2006. 01)

(22) 申请日 2011. 12. 16

(30) 优先权数据

61/459, 979 2010. 12. 22 US

(85) PCT申请进入国家阶段日

2013. 08. 21

(86) PCT申请的申请数据

PCT/US2011/065473 2011. 12. 16

(87) PCT申请的公布数据

W02012/087821 EN 2012. 06. 28

(71) 申请人 积水精细化工美国有限公司

地址 美国德克萨斯州

(72) 发明人 R·维卡里 B·汗恩

(74) 专利代理机构 北京市中咨律师事务所

11247

代理人 徐国栋 林柏楠

(51) Int. Cl.

C08F 218/08 (2006. 01)

权利要求书2页 说明书11页 附图3页

(54) 发明名称

冷水溶性聚乙烯醇 / 丙烯酸烷基酯共聚物及其膜

(57) 摘要

冷水溶性 PVOH/ 丙烯酸烷基酯共聚物具有单体的基本无规分布,其反映在聚合物的冷水溶解度,GPEC 色谱图中,并可通过 C^{13} NMR 证实。该产物特别用于包装和包封颗粒产物的膜。可提供的包囊产品包括肥料或其它农业产品、药物产品、生物医药产品和化妆产品。

1. 一种通过使乙酸乙烯酯单体 (“VAM”) 和 AA 共聚合而制备的乙烯醇 (“VOH”) 和丙烯酸烷基酯 (“AA”) 的冷水溶性基本无规共聚物, 所述共聚物显示出小于 3 分钟的特征冷水膜溶解时间。

2. 根据权利要求 1 的通过使乙酸乙烯酯单体 (“VAM”) 和 AA 共聚合而制备的乙烯醇 (“VOH”) 和丙烯酸烷基酯 (“AA”) 的冷水溶性基本无规共聚物, 其中共聚物包含 2-25 摩尔 %AA。

3. 根据权利要求 1 的通过使乙酸乙烯酯单体 (“VAM”) 和 AA 共聚合而制备的乙烯醇 (“VOH”) 和丙烯酸烷基酯 (“AA”) 的冷水溶性基本无规共聚物, 其中共聚物包含 3-10 摩尔 %AA。

4. 根据权利要求 1 的通过使乙酸乙烯酯单体 (“VAM”) 和 AA 共聚合而制备的乙烯醇 (“VOH”) 和丙烯酸烷基酯 (“AA”) 的冷水溶性基本无规共聚物, 其中共聚物包含 4-8 摩尔 %AA。

5. 根据权利要求 1 的通过使乙酸乙烯酯单体 (“VAM”) 和 AA 共聚合而制备的乙烯醇 (“VOH”) 和丙烯酸烷基酯 (“AA”) 的冷水溶性基本无规共聚物, 其中共聚物显示出小于 2 分钟的特征冷水膜溶解时间。

6. 根据权利要求 1 的通过使乙酸乙烯酯单体 (“VAM”) 和 AA 共聚合而制备的乙烯醇 (“VOH”) 和丙烯酸烷基酯 (“AA”) 的冷水溶性基本无规共聚物, 其中共聚物显示出 1 分钟或更少的特征冷水膜溶解时间。

7. 根据权利要求 1 的通过使乙酸乙烯酯单体 (“VAM”) 和 AA 共聚合而制备的乙烯醇 (“VOH”) 和丙烯酸烷基酯 (“AA”) 的冷水溶性基本无规共聚物, 其中共聚物显示出小于 1 分钟的特征冷水膜崩解时间。

8. 根据权利要求 1 的通过使乙酸乙烯酯单体 (“VAM”) 和 AA 共聚合而制备的乙烯醇 (“VOH”) 和丙烯酸烷基酯 (“AA”) 的冷水溶性基本无规共聚物, 其中共聚物具有单峰 GPEC 色谱图。

9. 根据权利要求 1 的通过使乙酸乙烯酯单体 (“VAM”) 和 AA 共聚合而制备的乙烯醇 (“VOH”) 和丙烯酸烷基酯 (“AA”) 的冷水溶性基本无规共聚物, 其中 AA 选自丙烯酸甲酯 (AA)、丙烯酸乙酯、甲基丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸乙酯及其混合物。

10. 根据权利要求 1 的通过使乙酸乙烯酯单体 (“VAM”) 和 AA 共聚合而制备的乙烯醇 (“VOH”) 和丙烯酸烷基酯 (“AA”) 的冷水溶性基本无规共聚物, 其中 AA 选自丙烯酸甲酯 (MA) 或丙烯酸乙酯。

11. 由根据权利要求 1 的共聚物制备的膜。

12. 根据权利要求 11 的膜, 其具有 10-400 μm 的厚度。

13. 根据权利要求 11 的膜, 其具有 25-100 μm 的厚度。

14. 一种包含围绕核产物的外部包封膜的包囊产品, 其中包封膜包含通过使乙酸乙烯酯单体 (“VAM”) 和 AA 共聚合而制备的乙烯醇 (“VOH”) 和丙烯酸烷基酯 (“AA”) 的冷水溶性基本无规共聚物, 所述共聚物显示出小于 3 分钟的特征冷水膜溶解时间。

15. 根据权利要求 14 的包含围绕核产物的外部包封膜的包囊产品, 其中包封膜具有 0.05-25 μm 的厚度。

16. 根据权利要求 14 的包含围绕核产物的外部包封膜的包囊产品, 其中包封膜具有

0.25-5 μm 的厚度。

17. 根据权利要求 14 的包含围绕核产物的外部包封膜的包囊产品,其中核产物为颗粒固体。

18. 根据权利要求 14 的包含围绕核产物的外部包封膜的包囊产品,其中冷水溶性基本无规共聚物包含 3-10 摩尔 %AA。

19. 根据权利要求 14 的包含围绕核产物的外部包封膜的包囊产品,其中冷水溶性基本无规共聚物包含 4-8 摩尔 %AA。

20. 根据权利要求 14 的包含围绕核产物的外部包封膜的包囊产品,其中丙烯酸烷基酯选自丙烯酸甲酯 (MA) 或丙烯酸乙酯。

冷水溶性聚乙烯醇 / 丙烯酸烷基酯共聚物及其膜

[0001] 优先权要求

[0002] 该非临时申请要求保护 2010 年 12 月 22 日提交的标题为“形成具有改善水溶解度的聚乙烯醇的方法”的美国临时专利申请序列号 61/459,979 的提交日期的益处。由此要求美国临时专利申请序列号 No. 61/459,979 的优先权并通过引用将其公开内容并入该申请中。

技术领域

[0003] 本发明一般性地涉及水溶性聚乙烯醇 (PVOH) 聚合物和制品,尤其是用于包装和包封颗粒产物的膜。本发明冷水溶性 PVOH/ 丙烯酸烷基酯共聚物具有单体的基本无规分布,这反应在其冷水溶解度和 GPEC 色谱图中。

[0004] 背景

[0005] 聚乙烯醇 (PVOH) 为通常通过将聚乙酸乙烯酯醇解,通常称为水解或皂化而制备的合成树脂。其中基本所有乙酸酯基团转化成醇基团的完全水解 PVOH 为强氢键合的高度结晶聚合物,其仅溶于大于约 140° F (60°C) 的热水中。如果在聚乙酸乙烯酯水解以后容许保留足够数目的乙酸酯基团,则 PVOH 聚合物称为部分水解的,它是更弱氢键合且更少结晶的,且可溶于小于约 50° F. (10°C) 的冷水中。完全和部分水解 PVOH 类型通常称为 PVOH 均聚物,尽管部分水解类型在技术上为乙烯醇 - 乙酸乙烯酯共聚物。

[0006] 术语 PVOH 共聚物通常用于描述聚合物,所述聚合物通过乙酸酯,通常乙酸乙烯酯,和另一单体如烯属不饱和单体如 2- 丙烯酰氨基 -2- 甲基丙烷磺酸的共聚物水解而得到;参见 Vicari 的美国专利 Nos. :7,932,328 ;7,790,815 ;7,786,229 和 6,818,709。可通过改变共聚单体的种类和量来调整 PVOH 共聚物至所需膜特征。

[0007] 本领域中已知许多 PVOH 共聚物由于其结构而可以比部分水解类型的 PVOH 均聚物快得多地溶于冷水中。因此,这类共聚物发现在制造用于各种液体和粉化产品,包括农用化学品、家用和工业清洁化学品、洗衣店洗涤剂、水处理化学品等的单位剂量呈现的包装膜中的相当用途。然而,不是所有 PVOH 共聚物都具有理想和最佳的水溶解度以用于制造用于各种液体和非液体 (例如粉化) 产品的单位剂量呈现或者包封这些产品,包括肥料、农用化学品、家用和工业清洁化学品、洗衣店洗涤剂、水处理化学品等的包装膜。

[0008] 发明概述

[0009] 申请人发现通过控制连续聚合方法中相对于乙酸乙烯酯单体进料的丙烯酸烷基酯 (AA) 单体进料,制备为冷水溶性且基本不含组成偏移的聚合物。共聚方法优选包括将 AA 的量分成两部分,使第一部分 AA 与所有所需乙酸乙烯酯单体 (VAM) 在第一反应器中共聚合,并将仅其余 AA 加入第二反应器中,并与来自第一反应器的共聚物聚合。当皂化时,具有共聚单体组成的基本无规分布的 PVOH 具有在冷水中非常改善的溶解度。产物特别用于膜以包装和包封颗粒或液体产品。可提供的包囊产品包括肥料或其它农业产品、药物产品、生物医药产品和化妆产品。

[0010] 本发明聚合物显示出小于 3 分钟,通常小于 2 分钟的特征冷水溶解时间,且优选显

示出 1 分钟或更少的特征冷水溶解时间。类似地,冷水膜崩解时间通常为小于 2 分钟,通常小于 1 分钟,优选 45 秒或更少。

[0011] 特征冷水溶解时间和特征冷水膜崩解时间在 76 μm 膜上测量;然而,应当理解这些参数是制备膜的聚合物的性能。本发明聚合物可制成任何合适的厚度以用作具有通常 10–400 μm 的厚度,通常具有 20–200 μm 的厚度,优选具有 25–100 μm 的厚度的包装膜。本发明聚合物还通过溶液涂覆、乳液涂覆、熔体应用、喷涂、浸涂、流化床涂覆或用超临界 CO_2 应用而用于包封核产物如颗粒固体、液体和 / 或凝胶。合适的技术记录于标题为 COMPOSITIONS COMPRISING ENCAPSULATED MATERIAL 的美国专利 Nos. 7,799,752, 和标题为 ENCAPSULATED COSMETIC COMPOSITION 的 7,622,132, 以及 Yue 等人,“Particle Encapsulation With Polymers Via In Situ-Polymerization in Supercritical CO_2 ”, PowderTechnology146(2004), 第 32–45 页中,通过引用将其公开内容并入本文中。当用作包封材料时,本发明聚合物通常以 0.01–30 μm , 更通常 0.05–25 μm , 仍更通常 0.1–20 μm , 例如 0.25–5 μm 的膜厚度引用。1–3 μm 的膜厚度适用于包封许多产品。

[0012] 本发明的其它特征和优点由以下讨论中获悉。

[0013] 附图简述

[0014] 本发明通过所附梯度极性洗脱色谱 (“GPEC”) 图进一步阐述,所述图精确地绘出到它们各自的轴上的刻度。该图显示当它们从 GPEC 柱中洗脱出时聚合物的极性(通过电响应显示,以毫伏特, mV 表示)相对于洗脱时间(以分钟表示)的图。

[0015] 图 1 为根据本发明由 VAM 和丙烯酸甲酯 (MA) 的 70:30 分流共聚单体添加比得到的聚乙烯醇–丙烯酸甲酯共聚物的 GPEC 迹线,其显示优异的水溶解度。如图所示,洗脱聚合物组成显示 2 分钟间隔内基本近极性(基本随机性),如基本单峰所示,或者换言之,GPEC 色谱图是基本单峰的,即显示出单聚合物峰。

[0016] 图 2 为由 VAM 和 MA 的 50:50 分流共聚单体添加比得到的聚乙烯醇–丙烯酸甲酯共聚物的 GPEC 迹线,其显示出模糊的水溶解度。该峰显示如图 1 中的基本随机性,但组成轻微加宽,如通过相同时间间隔内的一部分的第二峰的外观所示。应当指出两个峰在洗脱时间方面接近并经自其基线起多于 50% 其高度基本重叠;我们称这类 GPEC 色谱图为近极性 GPEC 色谱图。

[0017] 图 3 为由 VAM 和 MA 的 100:0 分流共聚单体添加比得到的聚乙烯醇–丙烯酸甲酯共聚物的 GPEC 迹线,其具有弱水溶解度。离散峰开始消失,这显示出具有不同极性的聚合物组合物的存在,在图 3 的情况下看出双峰 GPEC 色谱图。

[0018] 发明详述

[0019] 下面参考图详细地描述本发明。该讨论仅用于说明。在所附权利要求书中所述本发明精神和范围内的改进会为本领域技术人员容易获悉。在整个本文说明书和权利要求书中所用的术语以其普通含义给出。

[0020] 特征冷水溶解时间和特征冷水膜溶解时间使用 76 μm 膜和用于摄影滑片的一类滑框使用如下文所述美国专利 No. 7,745,517 的程序测量。应当理解这些参数为共聚物本身的特征。

[0021] 在本发明一方面中提供通过使乙酸乙烯酯单体 (“VAM”) 和 AA 共聚合而制备的乙烯醇 (“VOH”) 和丙烯酸烷基酯 (“AA”) 的冷水溶性基本无规共聚物,所述共聚物显示

小于 3 分钟的特征冷水膜溶解时间。一般而言,共聚物包含 2-25 摩尔 %AA;通常,共聚物包含 3-10 摩尔 %AA,在优选的情况下,共聚物包含 4-8 摩尔 %AA。在典型实施方案中,无规共聚物还显示出小于 2 分钟的特征冷水膜溶解时间,优选共聚物显示出小于 1 分钟或更少的特征冷水膜溶解时间。同样,共聚物优选显示出小于 1 分钟的特征冷水膜崩解时间且具有单峰 GPEC 色谱图,例如图 1 所示。

[0022] AA 合适地选自丙烯酸甲酯 (MA)、丙烯酸乙酯、甲基丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸乙酯及其混合物,尤其选自丙烯酸甲酯或丙烯酸乙酯。

[0023] 由共聚物制备的包装膜具有 10-400 μm ,适当地 25-100 μm 的厚度。

[0024] 在一些应用中,本发明提供包含围绕核产物的外部包封膜的包囊产品,其中包封膜包含通过使乙酸乙烯酯单体 (“VAM”) 和 AA 共聚合而制备的乙烯醇 (“VOH”) 和丙烯酸烷基酯 (“AA”) 的冷水溶性基本无规共聚物,所述共聚物显示出小于 3 分钟的特征冷水膜溶解时间。包封膜通常具有 0.05-25 μm ,通常 0.25-5 μm 的厚度,并包封颗粒固体。

[0025] 本发明还包括制备乙酸乙烯酯和丙烯酸甲酯的共聚物的连续方法。

[0026] 用于 VAM 和丙烯酸甲酯 (MA) 共聚合的得到自由基的聚合引发剂可例如为过氧化二碳酸 2-乙基己酯 (Trigonox EHP)、2,2'-偶氮双异丁腈 (AIBN)、过氧化新癸酸叔丁酯、过氧化二碳酸双(4-叔丁基环己基)酯、过氧化二碳酸二-正丙基酯、过氧化二碳酸二-正丁基酯、过氧化二碳酸二-鲸蜡酯、过氧化二碳酸二-正丁基酯。可使用能够产生自由基的基本任何引发剂。

[0027] 本文所述方法涉及 MA 为共聚单体。然而,认为不限于此。事实上,应当理解本发明方法也适用于其它类似的丙烯酸烷基酯。

[0028] 对共聚单体 VAM 和 MA、聚合引发剂和两个反应区中形成的共聚物而言的溶剂通常用于方法中。合适的溶剂例如为甲醇、乙醇和丙醇。优选的溶剂为甲醇。

[0029] 如前文所述,连续供入两个反应区中的所述 MA 的总量分成两部分:第一部分用于第一反应区,其余量(第二部分)用于第二反应区。分别供入第一反应区(第一部分)和第二反应区(第二部分)中的 MA 的量之间的“分流”或比可例如为约 50:50 至约 80:20,优选约 60:40 至约 75:25。

[0030] 供入第一反应区中的聚合引发剂的量可基于供入的 VAM 重量例如为约 0.0001 至约 1 重量%。

[0031] 供入第一反应区中的溶剂的量可基于供入的 VAM 重量例如为约 10 至约 40 重量%。聚合引发剂优选作为在溶剂中的溶液以基于溶液总重量约 0.1 至约 10 重量%的溶剂浓度供入第一反应区中。

[0032] 供入第一反应区中的组分在第一反应区中的平均停留时间可例如为约 30 至约 120 分钟,优选约 45 至约 70 分钟。

[0033] 第一反应区中的反应温度例如为约 55 至约 85°C,优选约 60 至约 80°C。

[0034] 来自第一反应区的流出物中的组分和供入第二反应区中的其它 MA 在第二反应区中的平均停留时间可以为例例如约 30 至约 120 分钟,优选约 45 至约 70 分钟。

[0035] 第二反应区中的反应温度可例如为约 55 至约 85°C,优选约 60 至约 80°C。

[0036] 各反应区中的压力可例如为约 1 至约 30psig,优选约 3 至约 15psig。

[0037] 第一和第二反应区中的停留时间和温度通常足以导致供入系统中的基本所有 MA

聚合,但加入系统中的小百分数的 VAM 可能保持未聚合。

[0038] 来自第二反应区的流出物中的聚合物固体含量可例如为约 30 至约 85%,优选约 55 至约 75%,但由实际聚合物固体含量和等于所加入的单体量的理论聚合物固体含量计算的 % 转化率可以为约 40 至约 99%,优选约 45 至约 50%。来自第二反应区的共聚物的分子量通过 15 重量 % 甲醇溶液的粘度表示,例如为约 20 至约 200cps,优选约 35 至约 70cps。

[0039] 在进行产生 VOH/MA 共聚物的皂化步骤中,可将来自第二反应区的流出物例如供入汽提塔中以从 VAM 和 MA 的共聚物中除去更具挥发性组分如未反应的 VAM。然后将所得“糊”与强碱如氢氧化钠,例如含有约 10 至约 50 重量 % 氢氧化钠的水溶液混合以提供约 0.01 至约 0.1 的苛性碱摩尔比 (CMR, 碱的摩尔数与共聚物中乙酸酯的摩尔数之比) 的碱。任选还可加入一定量的挥发性醇如甲醇以将糊中的固体含量降至约 30 至约 65 重量 %。然后是所得物质在约室温 (RT, 约 22°C) 至约 50°C 的温度下反应例如约 5 分钟至约 24 小时以获得共聚物中乙酸酯基团的 % 水解,例如约 70 至约 99+, 优选约 80 至约 95%。

[0040] VOH 和 MA 的皂化共聚物可具有例如约 1 至约 8 摩尔 % 聚合 MA (聚 MA)、约 0 至约 4 摩尔 % 聚 VAM (PVAc) 和约 75 至约 98 摩尔 % 聚乙烯醇 (PVOH), 优选约 2 至约 7 摩尔 % 聚 MA、约 0 至约 2 摩尔 % PVAc 和约 90 至约 95 摩尔 % PVOH, 通过 C^{13} NMR 表示例如约 70 至约 99+, 优选约 80 至约 95% 的水解度, 和由 VOH 共聚物的 4% 水溶液的粘度表示例如约 5 至约 30cps, 优选约 15 至约 28cps 的相对分子量。

[0041] 以下实施例进一步阐述本发明。实施例 1-10 描述了在变化的工艺条件下通过连续方法制备 VAM 和丙烯酸甲酯的共聚物。

[0042] 聚合使用装配有回流冷凝器、机械搅拌器和进料管线的两个串联的夹套式 2L 玻璃反应器进行。将反应器 1 中各自作为分开的进料管线使用计量泵连续地供入乙酸乙烯酯 (VAM)、含有过氧二碳酸二 (2-乙基己基) 酯 (Trigonox EHP) 引发剂的甲醇和丙烯酸甲酯。为确保精确的进料速率, 将各个进料置于天平上并通过测量随时间过去的重量差检查进料速率。还将丙烯酸甲酯连续地供入第二反应器中以使组成偏移最小化 (反应器 1 (PK1) 与反应器 2 (PK2) 之间的分流为 70:30)。表 1 列出该程的进料速率和引发剂浓度。反应器 1 温度为 60°C, 且反应器 2 温度为 64°C。各反应器中的停留时间为 96 分钟。将来自反应器 2 的聚合物溶液供入 **Oldershaw**[®] 塔中以使用甲醇蒸气除去残余乙酸乙烯酯。各程为 12 小时长以确保聚合迅速移动。

[0043] 表 1: 连续聚合程的进料速率

[0044]

实施例	在 MeOH 中的 %Trigonox EHP	进料速率, g/min				
		VAM	MA	MeOH/EHP	MA PK1	MA PK2
1	0.14	11.28	0.39	3.95	0.273	0.117
2	0.14	11.28	0.39	3.95	0.273	0.117
3	0.18	11.75	0.35	3.53	0.245	0.105
4	0.14	10.85	0.43	4.35	0.301	0.129
5	0.13	11.75	0.35	3.53	0.245	0.105

[0045]

6	0.13	11.66	0.47	3.50	0.329	0.141
7	0.10	10.85	0.43	4.34	0.301	0.129
8	0.14	10.93	0.33	4.38	0.231	0.099
9	0.10	10.93	0.33	4.38	0.231	0.099
10	0.18	11.66	0.47	3.50	0.329	0.141

[0046] VAM= 乙酸乙烯酯, MA= 丙烯酸甲酯, PK= 聚合釜 (polykettle), EHP=Trigonox EHP

[0047] 表 2 显示实施例 3 中丙烯酸甲酯与乙酸乙烯酯聚合的结果, 包括通过 15% 甲醇溶液的粘度表示的聚合物的相对分子量, 反应器 2 中固体的实际百分数和由实际 % 固体和理论 % 固体 (不在括号中的数字) 计算的 % 转化率 (括号中的数字)。

[0048] 表 2 : 丙烯酸甲酯与乙酸乙烯酯聚合的结果

[0049]

实施例	15% 粘度, cps	反应器 2 固体, 重量 %	理论固体, 重量 % (转化率)
1	55.1	38.89	74.1 (52.05)
2	53.1	39.81	74.1 (53.28)
3	61.1	45.08	77.42 (58.23)
4	42.9	39.07	72.17 (54.14)
5	65.8	40.38	77.42 (52.16)
6	75.4	36.90	77.61 (47.55)
7	55.7	33.17	72.22 (45.93)
8	37.1	40.75	71.99 (56.60)
9	37.2	35.71	71.99 (49.60)
10	63.9	42.04	77.61 (54.17)

[0050] 表 2 显示乙酸乙烯酯和丙烯酸甲酯转成聚合物的总转化率。基于这些理论固体含量, 其直接涉及单体向共聚物的转化率, 转化率为 45.93-58.23%。残余丙烯酸甲酯 (50-100ppm) 通过 GC 分析测定。

[0051] VAM/MA 共聚物的皂化通过用 50 重量 % 含水 NaOH 在进一步用甲醇稀释的各苛性碱摩尔比 (CMR) 值下处理由用于从来自反应器 2 的流出物中汽提 VAM 的 **Oldershaw®** 塔得到的糊使得固体含量为 35 重量 % 而实现。实施例 1-10 阐述改变皂化条件对实施例 3 的 VAM/MA 共聚物的影响, 结果显示于表 3 中。

[0052] 表 3 : PVAc-MA 的皂化

[0053]

实施例	CMR	皂化时间	皂化温度	% 水解
1	0.02	8 小时	RT	93.66
2	0.02	8 小时	RT	93.77
3	0.02	8 小时	RT	94.92
4	0.02	8 小时	RT	94.65
5	0.02	8 小时	RT	94.46
6	0.02	8 小时	RT	92.70
7	0.02	8 小时	RT	92.33
8	0.02	8 小时	RT	94.49
9	0.02	8 小时	RT	93.61
10	0.02	8 小时	RT	93.25

[0054]

[0055] RT= 室温

[0056] 苛性碱摩尔比 (CMR) 在假定聚合物为 100%PVAc 下面计算。少量 co-MA 在 CMR 计算中忽略。

[0057] 如所述,当加入糊中时将 50%NaOH 用足够的 MeOH 稀释以将固体稀释至 35%。将 NaOH/MeOH 在室温下手动混入糊中 (混合 10-20 分钟)。40C 皂化在约 1 分钟混合以后胶凝。然后使糊反应上表中所示时间和温度。在实施例 1-10 的聚合物上进行类似于实施例 1-10 中所述那些的皂化程序。

[0058] 表 4 显示关于表 1 和 2 的各个实施例的皂化聚合物的组成和性能,包括聚丙烯酸甲酯、聚 VAM(PVAc) 和聚乙烯醇 (PVOH) 的摩尔 %,通过 C¹³NMR 表示的水解度,通过 4% 水溶液的粘度所表示的相对分子量和滴定表示的水解度。

[0059] 表 4:共聚物的组成和最终粘度

[0060]

实施例	皂化聚合物的组成, 通过 C^{13} NMR			最终结果
	MA, 摩尔%	PVAc, 摩尔%	PVOH, 摩尔%	4%粘度, cps
1	5.5	0.84	93.66	21.2
2	5.2	1.03	93.77	20.9
3	4.3	0.78	94.92	20.1
4	6.3	0	94.65	16
5	4.6	0.94	94.46	23.9
6	6.3	1	92.70	25.5
7	7.6	0.07	92.33	21.2
8	4.1	1.41	94.49	14.3
9	5.2	1.19	93.61	16.1
10	5.3	1.45	93.25	23.3

[0061] C^{13} NMR 光谱可用于测定共聚物组成和共聚物中 MA 的随机性。MA 进料速率是控制共聚物中的 MA 载荷的唯一变量。作为选择, 技术人员可测定共聚物基于如下所述溶解度试验还是 GPEC 分析是基本无规的。

[0062] 所形成共聚物的随机性通过 GPEC 分析测定并显示于图 1-3 中。GPEC 为可用于通过使用溶剂和非溶剂的混合物测量聚合物中的化学组成分布的技术, 并描述于 Cools 等人, “通过梯度聚合物洗脱色谱法测定苯乙烯和丁二烯的共聚物的化学组成分布”, *Journal of Chromatograph A*, 736 (Elsevier Science B. V., 1996), 第 125-130 中, 通过引用将其公开内容并入本文中。对于本发明共聚物, 使用以下条件、材料和设备:

[0063] 柱: Agilent PLRP-S1000A5 μ m 50X4.6mm

[0064] 流动相:

[0065] 1) 以 5% 丙烯腈, 95% 水开始;

[0066] 2) 在 6 分钟内至 60% 丙烯腈, 40% 水的梯度, 保持该比 7.5 分钟;

[0067] 3) 在 12 分钟内至 5% 丙烯腈, 95% 水的梯度;

[0068] 4) 以 5% 丙烯腈, 95% 水的调节柱直至 22 分钟, 停止运行。

[0069] 温度: 65C

[0070] 流速: 1ml/min

[0071] 注射体积: 2 μ l

[0072] 检测器: ELSD

[0073] 试样浓度: 5mg/ml

[0074] 图 1-3 各自所示的聚合物组成显示极性峰, 因为聚合物从柱中洗脱出。越接近峰, 共聚物组成中的组成偏移越小。对于 100:0 分流比单体加入 (图 3), 不仅存在表示基本组成偏移的独特峰, 而且存在大量显示形成独特聚合物嵌段、均聚物等的峰。图 2 中的 50:50 分流比聚合物显示所形成的聚合物的组成变得比 100:0 分流比加入更均匀 (更少的组成偏移), 而图 1 中的 70:30 分流比加入聚合物具有显示基本不存在组成偏移的单峰色谱图。

[0075] 表 1-4 中的数据表明 VOH 和 MA 的共聚物可以在相对高 MA 载荷、高转化率和生产率、高水解度和基本不存在组成偏移下使用本发明连续方法得到。

[0076] 更一般而言, 本发明包括制备乙酸乙烯酯 / 丙烯酸酯或丙烯酸酯衍生物共聚物的连续方法。为了方便, 丙烯酸酯或丙烯酸酯衍生物单体和并入它们的共聚物在本文中分别

称为丙烯酸酯共聚单体和丙烯酸酯共聚物。因此,根据本发明提供制备乙酸乙烯酯/丙烯酸酯共聚物的连续方法,所述方法包括:(a)将包含乙酸乙烯酯和更具反应性的丙烯酸酯共聚单体的反应混合物连续地供入反应区中,在那里乙酸乙烯酯和丙烯酸酯共聚单体至少部分地消耗以形成中间反应混合物;(b)向中间反应混合物中连续地供入富含更具反应性的丙烯酸酯共聚单体的料流,并使其它丙烯酸酯共聚单体与中间反应混合物共聚以形成乙酸乙烯酯/丙烯酸酯共聚物产物;和(c)连续地回收乙酸乙烯酯/丙烯酸酯共聚物产物。

[0077] 膜由通过本发明方法制备的PVOH制备。在典型实验中,制备共聚物的水溶液(4-10重量%固体)并浇铸在玻璃板上。使溶液在室温下干燥整夜,然后从板上剥离。在测量性能以前将所得膜在22℃和50%RH下调整至少24小时。因此制备的膜的性能,包括改善水溶解度显示于表5中。

[0078] 膜的溶解度特征可通过美国专利No. 7,745,517所述滑框试验测定,将其全部内容并入本文中,并如下进行。膜通过将7%水溶液浇铸在玻璃板上,其通过重力流平,并可花费2-7天使其干燥至约6-15%的含水量而由配制剂制备。将一定量的溶液加入板上以提供约76 μ m的目标厚度的膜。将2.3 $\times$ 3.4cm膜试样安装在滑框上并放在填充有400ml水的500ml烧杯30中。将烧杯放在磁力搅拌器上,将水用磁力搅拌棒以通过控制旋钮设置的400rpm搅拌,使得产生涡流。水温保持在21℃ $\pm$ 1℃。将框用夹子固定在烧杯中,其由平台支撑,使得搅拌水排斥膜。膜开始鼓气或波动。当膜气泡破裂时记录崩解时间。在分解以后,将框保持在水中并在残余膜和膜颗粒都不保留在框上时,记录溶解时间作为总时间(包括崩解时间)。

[0079] 表5:物理和溶解度性能

[0080]

实施例编号	拉伸 (psig)	模量 (psig)	伸长率 (%)	计量 (mil)	分解 (s)	溶解 (s)
1	4486	1153	532	3.05	26	52
2	3722	1128	44.3	2.88	22	43
3	4406	1327	496	2.9	22	60
4	4374	1103	554	3.03	20	40
5	4642	1531	515	3.13	31	52
6	4611	1175	510	3.1	29	59
7	4560	953	505	2.93	18	35
8	4760	1413	577	2.75	18	47
9	4669	1361	471	2.8	17	30

[0081]

10	4302	1132	515	3	23	55
----	------	------	-----	---	----	----

[0082] 因此,本发明描述了通过与将所有供入同一反应器中相反,将 MA 共聚单体以两部分供入两个反应器中而制备具有改善水溶性的 PVOH 的方法。作为对比,尝试通过将所有单体和引发剂加入一个反应器中而制备共聚物。尝试通过将所有所需单体加入第一反应器本身中而制备共聚物,仅产生如表 6 所示不溶或显著降低溶解度的 PVOH。认为这是因为共聚物中丙烯酸甲酯嵌段和 / 或丙烯酸甲酯均聚物的形成。在表 6 中,当它未能在 3(3) 分钟或更多中分解或者它具有大于 10(10) 分钟的溶解时间时,认为膜未通过上述溶解试验。

[0083] 表 6. 丙烯酸甲酯的单反应器添加

[0084]

试样 编号	15% 粘度	4% 粘度	DoH	MA 荷载	PK1 固体	PK2 固体	注释
1	29.1	13	95.6	4.18	34	56	未通过溶解试验
2	33	14.4	95.64	3.69	37	62	未通过溶解试验
3	56.3	30.7	91.61	7.35	16	30	未通过溶解试验

[0085] DoH; 水解度

[0086] PK1 :反应器 1

[0087] PK2 ;反应器 2

[0088] 可选实施方案

[0089] 在其各个方面中,本发明还包括如下可选实施方案 :

[0090] 可选实施方案 No. 1 为通过使乙酸乙烯酯单体 (“VAM”) 和 AA 共聚合而制备乙烯醇 (“VOH”) 和烯酸烷基酯 (“AA”) (例如丙烯酸甲酯 (“MA”)) 的共聚物的方法,所述方法包括 :

[0091] (a) 随着搅拌将基本主要量的所需量 VAM 和第一部分的所需量 AA、产生自由基的聚合引发剂以及对两种单体、引发剂和由两种单体共聚合而产生的共聚物而言的溶剂连续供入第一反应区中以形成第一反应物质 ;

[0092] (b) 将第一反应物质在聚合条件下保持在所述第一反应区中足够的停留时间以使供入所述第一反应区中的主要比例的 AA 聚合 ;

[0093] (c) 将来自所述第一反应区的所述第一反应物质连同第二部分 AA 一起连续供入第二反应区中 ;

[0094] (d) 将第一反应物质保持在第二反应区中足够的停留时间以使主要部分的 MA 聚合形成第二反应物质 ;

[0095] (e) 将所述第二反应物质从第二反应区中连续地取出 ;

[0096] (f) 将 VAM 和 AA 的共聚物与第二反应物质分离 ;和

[0097] (g) 通过水解和 / 或醇解将所述共聚物中主要部分的乙酸酯基团皂化以形成 VOH 和 AA 的共聚物,

[0098] 其中所述第一部分 AA 和所述第二部分 MA 一起占所有所需量的 AA。

[0099] 可选实施方案 No. 2 为可选实施方案 No. 1 的方法,其中将 100% 的所需 VAM 供入步骤 (a) 中。

[0100] 可选实施方案 No. 3 为根据前述实施方案中任一项的方法,其中将至少 80% 的所需 VAM 供入步骤 (a) 中。

[0101] 可选实施方案 No. 4 为根据前述实施方案中任一项的方法,其中将至少 90% 的所需 VAM 供入步骤 (a) 中。

[0102] 可选实施方案 No. 5 为根据前述实施方案中任一项的方法,其中所述溶剂为甲醇、乙醇或丙醇。

[0103] 可选实施方案 No. 6 为根据前述实施方案中任一项的方法,其中所述溶剂为甲醇。

[0104] 可选实施方案 No. 7 为根据前述实施方案中任一项的方法,其中第一部分 MA 和第二部分 MA 分别在约 50:50 至约 80:20 的比范围内。

[0105] 可选实施方案 No. 8 为根据前述实施方案中任一项的方法,其中第一部分 MA 和第二部分 MA 分别在约 60:40 至约 75:25 的比范围内。

[0106] 可选实施方案 No. 9 为根据前述实施方案中任一项的方法,其中供入第一反应区中的所述溶剂的量基于供入的 VAM 的重量为约 10 至约 40 重量 %。

[0107] 可选实施方案 No. 10 为根据前述实施方案中任一项的方法,其中供入所述反应区中的组分在第一和第二反应区中的平均停留时间为约 30 至约 120 分钟。

[0108] 可选实施方案 No. 11 为根据前述实施方案中任一项的方法,其中所述平均停留时间为约 45 至约 70 分钟。

[0109] 可选实施方案 No. 12 为根据前述实施方案中任一项的方法,其中所述第一和第二反应区中的反应温度为约 55 至约 85°C。

[0110] 可选实施方案 No. 13 为根据前述实施方案中任一项的方法,其中所述反应温度为约 60-80°C。

[0111] 可选实施方案 No. 14 为根据前述实施方案中任一项的方法,其中各反应区中的平均反应压力为约 1 至约 30psig。

[0112] 可选实施方案 No. 15 为根据前述实施方案中任一项的方法,其中所述反应压力为约 3 至约 15psig。

[0113] 可选实施方案 No. 16 为根据前述实施方案中任一项的方法,其中第一和第二反应区中的停留时间和温度导致供入系统中的基本所有 MA 聚合。

[0114] 可选实施方案 No. 17 为根据前述实施方案中任一项的方法,其中来自所述第二反应区的流出物具有约 35 至约 85% 的实际聚合物固体含量,且由所述实际聚合物固体含量和理论聚合物固体含量计算的 % 转化率为约 45 至约 60%,所述理论聚合物固体含量等于加入系统中的单体的量。

[0115] 可选实施方案 No. 18 为根据前述实施方案中任一项的方法,其中由第二反应区的 VAM/MA 共聚物的相对分子量通过共聚物的 15 重量 % 甲醇溶液的约 35 至约 80cps 的粘度表示。

[0116] 可选实施方案 No. 19 为根据前述实施方案中任一项的方法,其中所述 % 转化率为约 40 至约 60%。

[0117] 可选实施方案 No. 20 为根据前述实施方案中任一项的方法,其中 VOH 和 MA 的皂化共聚物含有约 1 至约 8 摩尔 % 聚 MA、约 85 至约 98 摩尔 % 聚 MA (PVOH)、由 C^{13} NMR 表示的约 70 至至少 99% 的水解度,和由 VOH 共聚物的 4% 水溶液的约 15 至约 30cps 的粘度表示的相

对分子量。

[0118] 可选实施方案 No. 21 为通过前述实施方案中任一项制备的 PVOH。

[0119] 可选实施方案 No. 22 为通过如下方法制备的乙酸乙烯酯和丙烯酸烷基酯的共聚物,所述方法包括:

[0120] (a) 随着搅拌将基本主要量的所需量 VAM 和第一部分的所需量 AA、产生自由基的聚合引发剂以及对两种单体、引发剂和由两种单体共聚合而产生的共聚物而言的溶剂连续供入第一反应区中以形成第一反应物质;

[0121] (b) 将第一反应物质在聚合条件下保持在所述第一反应区中足够的停留时间以使供入所述第一反应区中的主要比例的 AA 聚合;

[0122] (c) 将来自所述第一反应区的所述第一反应物质连同第二部分 AA 一起连续供入第二反应区中;

[0123] (d) 将第一反应物质保持在第二反应区中足够的停留时间以使主要部分的 MA 聚合形成第二反应物质;

[0124] (e) 将所述第二反应物质从第二反应区中连续地取出;和

[0125] (f) 将 VAM 和 AA 的共聚物与第二反应物质分离;

[0126] 其中所述第一部分 AA 和所述第二部分 MA 一起占所有所需量的 AA。

[0127] 可选实施方案 No. 23 为可选实施方案 No. 22 的共聚物,其中第一部分 MA 和第二部分 MA 分别在约 50:50 至约 80:20 的比范围内。

[0128] 可选实施方案 No. 24 为可选实施方案 No. 23 的共聚物,其中第一部分 MA 和第二部分 MA 分别在约 60:40 至约 75:25 的比范围内。

[0129] 尽管详细描述了本发明,在本发明精神和范围内的改进会为本领域技术人员容易获悉。鉴于上述讨论、本领域中的相关知识和以上关于背景和详述所讨论的参考文献,通过引用将其公开内容全部并入本文中,认为不需要进一步描述。另外,应当理解本发明的方面和各个实施方案的部分可全部或部分地组合或互换。此外,本领域技术人员应当理解前述描述仅为示例性的,且不意欲限制本发明。

GPEC 70:30 分流

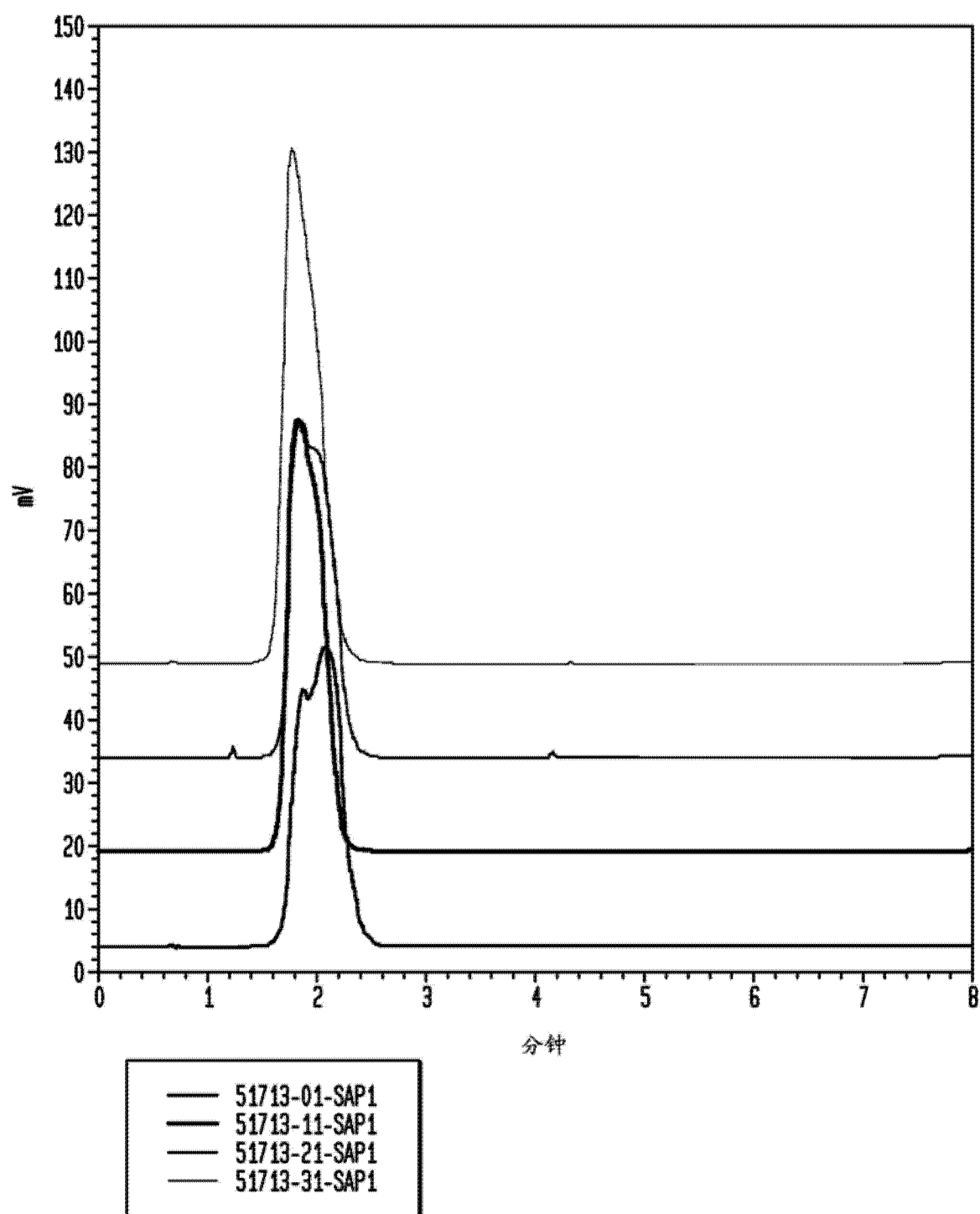


图 1

GPEC 50:50 分流

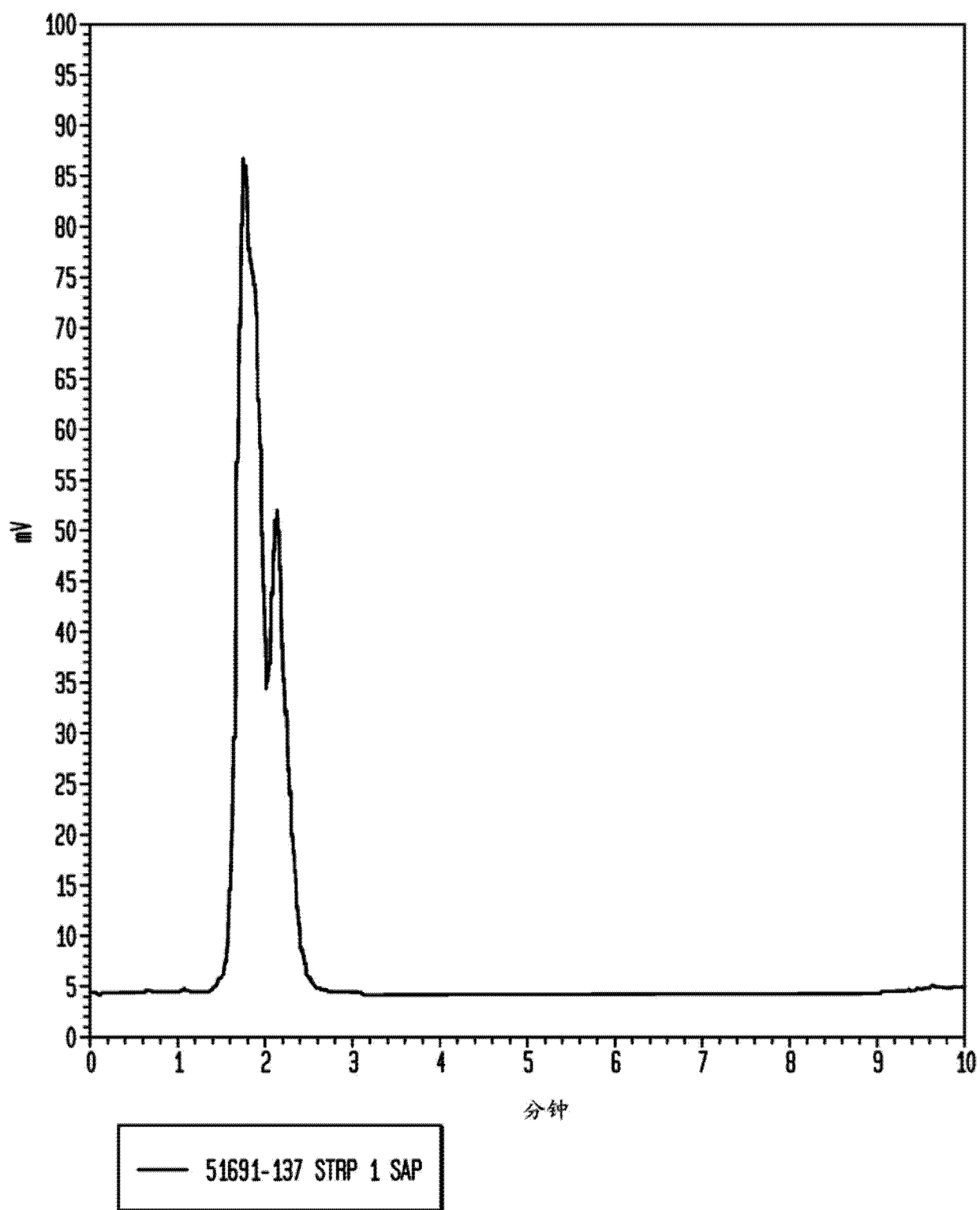


图 2

GPEC 100:0 分流

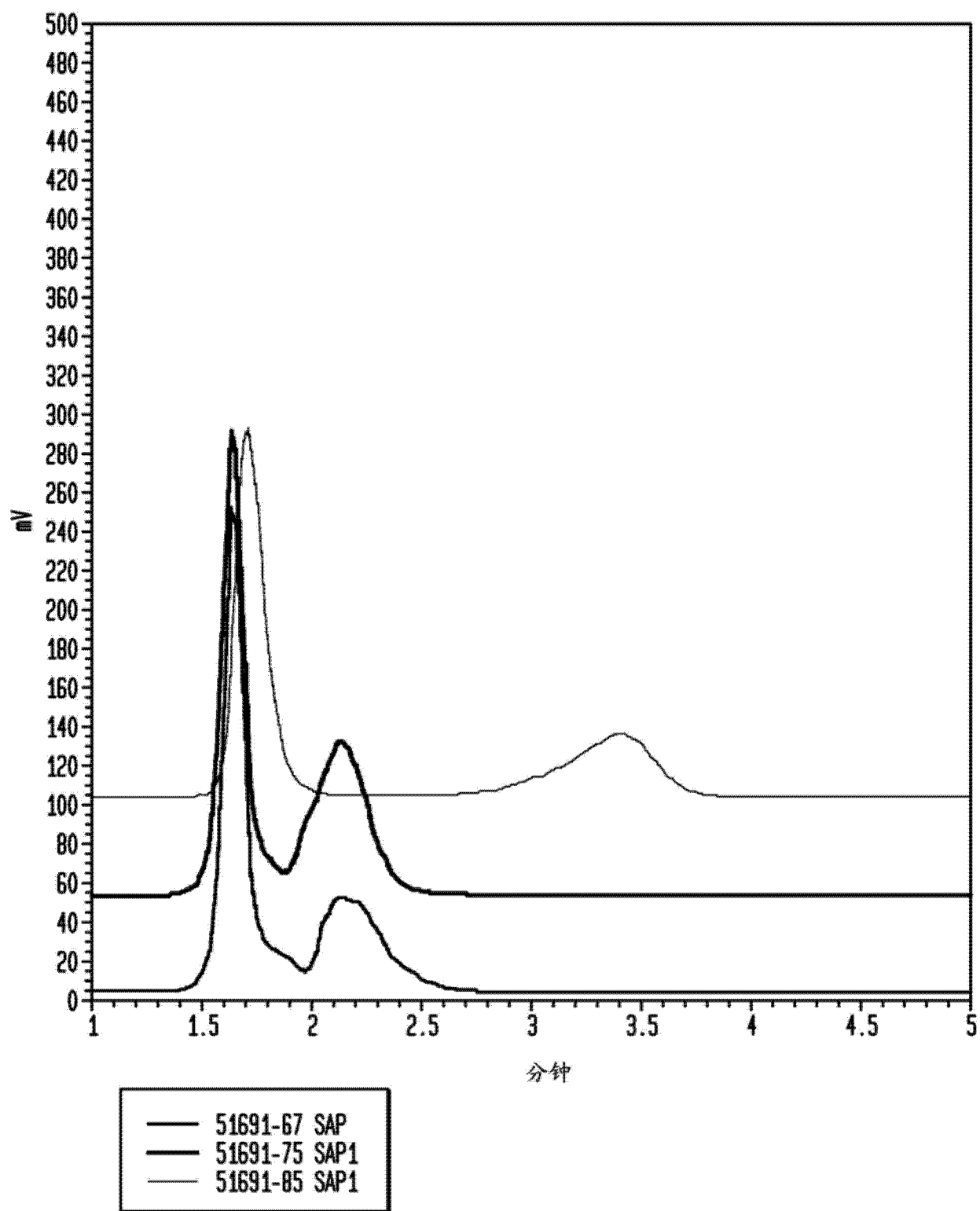


图 3