



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101023109 B

(45) 授权公告日 2010.06.23

(21) 申请号 200580027228.9

(56) 对比文件

(22) 申请日 2005.08.10

EP 0291198 A, 1988.11.17, 全文.

(30) 优先权数据

审查员 陈曦

60/600,483 2004.08.10 US

(85) PCT申请进入国家阶段日

2007.02.12

(86) PCT申请的申请数据

PCT/US2005/028583 2005.08.10

(87) PCT申请的公布数据

W02006/020785 EN 2006.02.23

(73) 专利权人 纳幕尔杜邦公司

地址 美国特拉华州威尔明顿

(72) 发明人 P·A·莫肯

(74) 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公

司 72001

代理人 吕彩霞 邹雪梅

(51) Int. Cl.

C08F 216/06 (2006.01)

C11D 17/04 (2006.01)

权利要求书 1 页 说明书 6 页

(54) 发明名称

乙烯醇和衣康酸的共聚物及其应用

(57) 摘要

本发明是可溶于冷水且适用于作为洗涤剂小包之类应用的薄膜。本发明的薄膜是包含衣康酸的 PVOH 共聚物。

1. 包含三元共聚物组合物的冷水可溶性薄膜,其中所述三元共聚物包含至少 92mol% 乙烯醇部分、至少 1mol%至最高 9mol%丙烯酸烷基酯部分和至少 1mol%至最高 10mol%衣康酸部分,其中所述三元共聚物包含少于 5mol%乙酸乙烯酯部分,并且所述丙烯酸烷基酯为内酯形式。

2. 权利要求 1 的薄膜,其中所述三元共聚物中衣康酸部分的存在量为 1 ~ 9mol%。

3. 权利要求 2 的薄膜,其中所述三元共聚物中衣康酸部分的存在量为 1 ~ 5mol%。

4. 权利要求 3 的薄膜,其中所述三元共聚物中衣康酸部分的存在量为 1 ~ 3mol%。

5. 包含冷水可溶性薄膜的制品,其中所述薄膜包含三元共聚物组合物,所述三元共聚物包含至少 92mol% 乙烯醇部分、至少 1mol%至最高 9mol%丙烯酸烷基酯部分和至少 1mol%至最高 10mol%衣康酸部分,其中所述三元共聚物包含少于 5mol%乙酸乙烯酯部分,并且所述丙烯酸烷基酯为内酯形式。

6. 权利要求 5 的制品,其中所述制品是小包或小袋。

7. 权利要求 6 的制品,其中小袋含洗涤剂。

8. 权利要求 7 的制品,其中洗涤剂是液体。

9. 把洗涤剂分散在冷水中的方法,包含下列步骤:

(1) 把洗涤剂分配在包含冷水可溶性薄膜的小袋内,其中所述薄膜包含三元共聚物组合物,所述三元共聚物包含至少 92mol% 乙烯醇部分、至少 1mol%至最高 9mol%丙烯酸烷基酯部分和至少 1mol%至最高 10mol%衣康酸部分,其中所述三元共聚物包含小于 5mol% 乙酸乙烯酯部分,并且所述丙烯酸烷基酯为内酯形式;

以及

(2) 使小袋与温度低于或等于 25℃的水接触。

乙烯醇和衣康酸的共聚物及其应用

[0001] 本申请要求 2004 年 8 月 10 日提交的 U. S. 临时申请号 60/600, 483 的权益。

[0002] 发明背景

发明领域

[0003] 本发明涉及聚乙烯醇共聚物的应用。

[0004] 现有技术描述

[0005] 消费者需要水溶性包装, 这种包装为消费者提供便利, 而且在包装材料最终在污水处理设备中被微生物降解时, 可减少耐环境的包装废物。这种对消费者的便利性也包括单位剂量包装无需量度或处理包装内容的益处。尤其引起人们兴趣的是以这种方式包装洗衣剂, 而且事实上如今这类包装已用来传递液态洗衣剂和自动洗碗清洁剂。

[0006] 常用于液态洗衣剂的水溶性包装材料通常基于聚乙烯醇 (PVOH) 薄膜。PVOH 的工业制造法是, 聚合乙酸乙烯酯单体 (VAM) 以获得聚乙酸乙烯酯 (PVAc)。然后使 PVAc 发生酯交换——在大多数工业方法中都与甲醇酯交换——以获得 PVOH 和乙酸甲酯。对于这类应用, 水解超过 98% 的 PVOH (即残余乙酸乙烯酯少于 2%) 是不合格的, 因为它在实用温度下不溶解, 通常要超过 50°C 才能溶解。此温度对消费者不方便。对于消费者更重要的应用是溶于冷水, 即 10 ~ 25°C 水的包装材料。这一点可以通过改性 PVOH 以降低聚合物的结晶度和/或提高聚合物的亲水性而实现。降低聚合物结晶度的便利而惯用的方法是, 别让 PVAc 的酯交换进行到完全转化为 PVOH, 由此获得常称之为部分水解 PVOH (phPVOH) 的产物。工业级 phPVOH 包括源自 Celanese Chemicals 的 Celvol 523 和 Kuraray Co., Ltd. 销售的 Kuraray POVALPVA 217。在大多数情况下, 转化度 (工业上粗略地称之为“水解度”) 为 78 ~ 99.8% 不等, 而 88% 的水解度是水溶性包装尤其普遍的等级。PVOH 的后聚合或后共聚合改性可降低结晶度。在聚合物上加上极性基团会提高聚合物的亲水性。这可以通过后聚合反应或共聚法实现。后聚合反应已有综述 (Polyvinyl Alcohol-Developments; Finch, C. A. 编; John Wiley & Sons: New York, 1992)。提高亲水性的一种已知共聚法是使 VAM 与含酸单体, 如丙烯酸或其它酸, 进行共聚, 如 US 4, 885, 105 所述。在这种共聚物酯交换后, 留下亲水羧酸或羧酸盐。加入至多 10mol% 共聚单体可把薄膜的溶解度改进到足以使消费者满意。获得冷水可溶性薄膜的方法是使 VAM 与一种以后经化学反应而使之具有亲水性的单体进行共聚。例如, 已知 VAM/ 丙烯酸甲酯 (MA) 共聚物经酯交换反应会生成 MA 的羧基与相邻醇单元形成内酯结构的 PVOH (Polyvinyl Alcohol-Developments; Finch, C. A. 编; John Wiley & Sons: New York, 1992)。这种含内酯的聚合物不溶于冷水。但是, 在用氢氧化钠之类的碱处理后, 会把内酯转化为开环、可溶于冷水的羧酸钠形式。

[0007] 为便于实用, 薄膜应与它们所含的化学物质相容, 至少在足够长而不会发生包装的过早破裂的时间内。例如, 由 phPVOH 制成的薄膜对高或低 pH 化学物质很敏感, 因为它们会使残留的乙酸乙烯酯水解, 从而变为不溶于冷水的 PVOH。

[0008] 从含羧酸酯基或羧酸酯前体基团的单体制成的 PVOH 共聚物对高 pH 值是稳定的。但是在较低 pH 值下, 羧酸会与薄膜密封中的质子发生离子交换。如果羧酸酯碳与相邻醇基

的氧原子之间的碳原子数等于 3, 则这些基团可发生内酯化反应而生成不溶于水的含内酯共聚物。那么这种包装就不会完全溶解, 从而使消费者不满意。开始出现内酯化反应的 pH 值约 < 8 , 取决于密封中的离子浓度。

[0009] 已经发现, 包括衣康酸 (IA) 的、因在聚合期间转化率高而容易制造的共聚物可以是适用的羧酸酯共聚物。WO 94/04656 描述了在水溶性包装应用中用 2 ~ 8mol% IA 共聚物。这种共聚物比已用苛性碱转化为羧酸钠的丙烯酸甲酯共聚物在更大程度上保持冷水可溶性。例如, 用大于或等于 4mol% IA 的薄膜在长期接触 Ariel 液体洗衣剂后仍有良好的溶解度稳定性。但是, 含 2.8% IA 的薄膜的溶解度稳定性不够, 所以对 WO 94/04656 提出含 2 ~ 8mol% IA 的共聚物具有理想可溶性的这一事实感到意外。但是, IA 单体有些缺点。它是成本高于 VAM 的单体。另外, 大多数工业酯交换法都用碱性催化剂。共聚物中的 IA 在与碱性催化剂的酸-碱反应中被中和, 因此而增加工艺成本。提高的催化剂需求也超过了现存设备的喂料能力, 需高成本改造。因此, 最好能用尽可能低的 IA 含量来制造具有良好冷水可溶性的 IA 共聚物。

[0010] 发明概述

[0011] 本发明涉及以下方面的内容:

[0012] 1. 包含三元共聚物组合物的冷水可溶性薄膜, 所述三元共聚物包含至少 92mol% 乙烯醇部分、至少 1mol% 至最高 9mol% 丙烯酸烷基酯部分和至少 1mol% 至最高 10mol% 衣康酸部分, 其中所述三元共聚物包含少于 5mol% 乙酸乙烯酯部分, 并且所述丙烯酸烷基酯为内酯形式。

[0013] 2. 方面 1 的薄膜, 其中所述薄膜包含少于 3mol% 乙酸乙烯酯部分。

[0014] 3. 方面 2 的薄膜, 其中所述薄膜包含少于 2mol% 乙酸乙烯酯部分。

[0015] 4. 方面 3 的薄膜, 其中衣康酸部分的存在量为 1 ~ 9mol%。

[0016] 5. 方面 4 的薄膜, 其中衣康酸部分的存在量为 1 ~ 5mol%。

[0017] 6. 方面 5 的薄膜, 其中衣康酸部分的存在量为 1 ~ 3mol%。

[0018] 7. 包含冷水可溶性薄膜的制品, 其中所述薄膜包含三元共聚物组合物, 所述三元共聚物包含至少 92mol% 乙烯醇部分、至少 1mol% 至最高 9mol% 丙烯酸烷基酯部分和至少 1mol% 至最高 10mol% 衣康酸部分, 其中所述三元共聚物包含少于 5mol% 乙酸乙烯酯部分, 并且所述丙烯酸烷基酯为内酯形式。

[0019] 8. 方面 7 的制品, 其中所述制品是小包或小袋。

[0020] 9. 方面 8 的制品, 其中小袋含洗涤剂。

[0021] 10. 方面 9 的制品, 其中洗涤剂是液体。

[0022] 11. 把洗涤剂分散在冷水中的方法, 包含下列步骤:

[0023] (1) 把洗涤剂分配在包含冷水可溶性薄膜的小袋内, 其中所述薄膜包含三元共聚物组合物, 所述三元共聚物包含至少 92mol% 乙烯醇部分、至少 1mol% 至最高 9mol% 丙烯酸烷基酯部分和至少 1mol% 至最高 10mol% 衣康酸部分, 其中所述三元共聚物包含小于 5mol% 乙酸乙烯酯部分, 并且所述丙烯酸烷基酯为内酯形式;

[0024] 以及

[0025] (2) 使小袋与温度低于或等于 25℃ 的水接触。

[0026] 发明详述

[0027] 本发明的 PVA 共聚物可以用已知且常用的方法获得。获得 PVA 的一般方法如下：共聚乙烯醇和乙酸乙烯酯共聚单体，然后把乙酸乙烯酯共聚物水解成乙烯醇共聚物。如本文所用，术语“完全水解”或“100%水解”是用来指已加入化学计量上足够的试剂来水解聚乙酸乙烯酯上 100mol% 的乙酸酯基。本发明的 PVA 共聚物可包含一些残留的未水解乙酸酯部分。优选本发明的 PVA 共聚物包含少于约 5mol% 的残留乙酸酯部分，更优选少于约 3mol%，最优选少于约 2mol%。

[0028] 本发明的 PVA/ 酸共聚物包含至少约 1mol% ~ 约 10mol% 衣康酸 (IA)。优选 PVA/ 酸共聚物包含约 1 ~ 约 9mol% 衣康酸，更优选约 1 ~ 约 5mol%，以及最优选约 1 ~ 约 3mol% 衣康酸。在特别优选的实施方案中，衣康酸的存在量为至少约 2mol%。

[0029] PVA/ 酸共聚物的聚合度为约 400 ~ 约 4000。优选 PVA 共聚物的聚合度为约 500 ~ 约 2000。

[0030] 在另一个实施方案中，本发明的 PVA/ 酸共聚物是三元共聚物，它包含乙烯醇和衣康酸组分，此外还包含丙烯酸或丙烯酸甲酯单元的第二酸聚合物组分。在有些情况下，可优选本发明的 PVA/ 混合酸三元共聚物。

[0031] 在还有一个实施方案中，本发明是聚乙烯醇三元共聚物组合物，其中所述三元共聚物包含乙烯醇、丙烯酸甲酯和衣康酸部分，其中乙烯醇的存在量为至少约 90mol%。优选乙烯醇的存在量为至少约 92mol%，最优选至少约 94mol%。

[0032] 在三元共聚物的其余部分中，衣康酸的存在量为至少约 1.0mol% ~ 约 9mol% 以及丙烯酸甲酯的存在量为至少约 1mol% ~ 约 9mol%。

[0033] 为成本原因，最好通过加入更多的丙烯酸甲酯把共聚物中的 IA 含量减少到低于约 2.8% 的水平。加入 MA 或 IA 的官能等价物也被认为落在本发明的范围内。例如，(甲基)丙烯酸烷基酯，如甲基丙烯酸甲酯、丙烯酸丁酯或 (甲基)丙烯酸乙酯 (其中“(甲基)丙烯酸酯”是甲基丙烯酸酯或丙烯酸酯的缩写) 被看成是丙烯酸甲酯的官能等价物。

[0034] 薄膜可以从本发明的组合物用本领域普通技术人员已知的方法制造。例如，可以把薄膜制成浇注薄膜。从本文所述的组合物制造薄膜的其它方法是本领域普通技术人员所熟知的。

[0035] 包含本文所述三元共聚物组合物的薄膜可溶于温度低于或等于约 25℃ 的冷水溶液中。优选薄膜可溶于温度约 10℃ ~ 约 25℃ 的水中。三元共聚物包含基本以内酯形式而非酸或羧酸酯形式存在的丙烯酸甲酯。

[0036] 在本文所述的薄膜的可溶于冷水性适用于例如洗涤剂小包或小袋等实际应用中，这些小包或小袋溶于冷水，以使其中的洗涤剂内容物与水混合而不留下源自包装的不溶性聚合物残渣。本发明的冷水可溶性小袋还可以用来容纳其它清洁化学物质、杀虫剂、除草剂和类似材料，为防误解需说明的是袋内的内容物应与袋组合物相容或不易降解袋组合物或与袋组合物反应的。

实施例

[0037] 下列实施例仅为解释目的而无意限制本发明的范围。

[0038] 实施例 1 ~ 4

[0039] 在 1 个 2L 聚合物釜上配置 1 个塔顶搅拌器、1 个 Claisen 头、1 个塔顶温度计套管

和一块隔片,所述 Claisen 头带有多个入口,与 2 台注射泵和 1 个同时与 N_2 鼓泡器连接的自来水冷凝器相连,所述温度计套管中有热电偶器件。搅拌器是单根 PTFE 搅棒,以及搅拌速度设定为 80rpm。在釜内装进 1000g 乙酸乙烯酯 (Aldrich Chemicalco., Milwaukee, WI, USA)、401g MeOH (EM Science)、1.5g 衣康酸 (Aldrich) 和 0.6g 丙烯酸甲酯 (Aldrich),然后用喷射管脱气 20min.。然后用油浴加热该釜到回流 (约 65°C)。1# 注射泵内已装有净丙烯酸甲酯。2# 注射泵内已装有衣康酸在 MeOH 中浓度为 24.7 重量%的溶液。在反应器内加入 2g 溶解在 100g MeOH 中的 VAZO-64 (杜邦, Wilmington, DE, USA)。然后启动 1# 注射泵以 0.0262CC/min 喂料,启动 2# 注射泵以 0.46CC/min 喂料。让聚合反应回流 159min.,然后一次性加入亚硝酸钠 (Aldrich) 在 80g MeOH 中的溶液以终止聚合反应。此时测得固体含量为 17.8%。因此聚合物中有 4.1mol% 衣康酸和 1.6mol% 丙烯酸甲酯。把该聚乙酸乙烯酯三元共聚物转移到 1 个 3L 圆底烧瓶中。把该烧瓶与转子蒸发器相连并在减压下除去 MeOH/ 乙酸乙烯酯共沸物。加入 500g MeOH 然后共沸蒸馏,重复 3 次,此时判断乙酸乙烯酯已基本全被除去。把该聚乙酸乙烯酯溶于 700g MeOH 中并加入 1 加仑防爆不锈钢共混器 (Eberbach Corp., Ann Arbor, MI)。共混器设定到以 10,000rpm 搅拌,然后经由共混器盖子上的小孔加入 430g 甲醇钠在甲醇 (Aldrich) 中浓度为 25 重量%的溶液。搅拌该多相混合物 10min.,然后慢慢加入 143g 冰醋酸 (EM Science)。搅拌该混合物 2min.,然后过滤。聚合物产物经 MeOH 淋洗 3 次和丙酮淋洗 1 次,然后在 80°C 真空烘箱内干燥过夜。分离出 151g 白色三元共聚物粉末。测得其粘度为 $21.8\text{mPa}\cdot\text{s}$ (cP) (4% 固体水溶液,在 20°C (68°F) 下,用 Hoeppler 落球法测定)。聚合物的 ATR 模式红外分析表明,存在 1745cm^{-1} 处的内酯羰基峰, 1705cm^{-1} 处的酸羧基峰和 1572cm^{-1} 处的羧酸钠峰。实施例 5 ~ 9 用同样方法制备,但聚合时间为 175min. 以及衣康酸 (IA) 和丙烯酸甲酯 (MA) 的预加料和喂料速度如表 1 所示改变。

[0040] 实施例 5 ~ 9

[0041] 表 1

[0042]

实施例号	IA 预加料 (g)	MA 预加料 (g)	MeOH 预加料 (g)	泵 1 (cc/min.)	泵 2 (cc/min.)	IA mol %	MA mol %
5	1.24	0.72	400	0.0314	0.368	2.3	1.4
6	1.51	0.83	400	0.0380	0.442	2.8	1.7
7	1.49	1.47	400	0.064	0.442	3.0	3.0
8	1.00	2.50	400	0.11	0.300	2.1	5.4
9	1.40	1.48	420	0.066	0.425	2.7	2.9

[0043] 对比实施例:

[0044] 衣康酸共聚物用同样方法制成,但只用 1 个注射泵。

[0045]

实施例	IA 预加料 (g)	MeOH 预加料 (g)	IA 泵 (cc/min.)	IA mol%
对比 实施例 1	2.4	400	0.49	4.0
对比 实施例 2	2.0	400	0.46	2.8

[0046] 薄膜制造和试验：

[0047] 把聚合物溶于 80℃ 水中至 13% 固体。加入增塑剂、表面活性剂、防结块剂和其它组分。还加入 Carbowax™ 聚乙二醇 200 (Union Carbide, Danbury, Ct.)。最终组合中,除水之外,聚合物、添加剂包和聚乙二醇的含量比为 65 : 33.7 : 1.3。让溶液冷却至室温,用宽 8 英寸并带 10 密耳堰板 (gate) 的刀 (Gardner Laboratory, Silver Spring, Maryland, USA) 在玻璃板上浇注薄膜。让薄膜在室温下干燥过夜。在 14 盎司直径为 5 英寸的圆塑料容器内装进 100mL Ariel Essential 液态洗涤剂 (Proctor & Gamble Co.; 净洗涤剂的 pH 值为 7.3 以及 5 重量% 水 (自来水) 溶液的 pH 值为 7.9)。将直径比容器直径大约 0.5 英寸的前实施例中的 3 密耳薄膜放在容器顶端,然后在容器上加盖,由此形成密封。然后把容器倒过来并放在 38℃ 烘箱内以加速老化。周期性地取样并测定 8cm² 薄膜溶于 500mL 搅拌室温水中的时间。

[0048]

实施例	IA mol%	MA mol%	溶解时间： 0 周 老化 (sec.)	溶解时间： 4 周 老化 (sec.)
5	2.3	1.4	83	205
6	2.8	1.7	50	120
7	3.0	3.0	44	107
8	2.1	5.4	71	123
9	2.7	2.9	57	121
对比 实施例 1	4.0	0	54	128
对比 实施例 2	2.8	0	110	156

[0049] 如表所见,如果加入 MA 三聚单体,则用较少的 IA 就可以获得比 4mol% IA (对比实

施例 1) 更短的溶解时间。