



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 1626557 B

(45) 授权公告日 2010.05.26

(21) 申请号 200410092133.2

审查员 寿建宏

(22) 申请日 2004.09.17

(30) 优先权数据

324828/03 2003.09.17 JP

(73) 专利权人 可乐丽股份有限公司

地址 日本冈山县

(72) 发明人 柳井久道 德田佳弘 德安仁

宫田希美子 藤原直树 楠藤健

(74) 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公

司 72001

代理人 郭煜 庞立志

(51) Int. Cl.

C08F 8/00 (2006.01)

C08F 116/06 (2006.01)

(56) 对比文件

US 5310790, 1994.05.10,

EP 0810254, 1997.12.03,

权利要求书 2 页 说明书 21 页

(54) 发明名称

聚乙烯醇类聚合物及其制备方法

(57) 摘要

本发明提供在很小的温度变动下,水中的溶解特性发生足够大变化的聚乙烯醇(PVA)。在本发明中,在含有聚乙烯酯类聚合物、醇以及碱性化合物的反应混合液中,使聚乙烯酯类聚合物和醇进行酯交换反应,使至少一部分发生酯交换的上述聚合物从反应混合液中析出,并在含有析出的上述聚合物的反应混合液中进一步进行酯交换反应而制造聚乙烯醇类聚合物的过程中,将至少一部分发生酯交换反应的上述聚合物开始析出时的反应混合液的温度控制在 75℃-150℃。

1. 一种聚乙烯醇类聚合物的制造方法,该方法是在含有聚乙烯酯类聚合物、醇以及碱性化合物的反应混合液中,使上述聚乙烯酯类聚合物和上述醇进行酯交换反应,使至少一部分经过酯交换的所述聚合物从上述反应混合液中析出,在含有析出的上述聚合物的上述反应混合液中,进一步进行上述酯交换反应的聚乙烯醇类聚合物的制造方法,其特征在于:将从酯交换反应开始进行直到聚合物开始析出的上述反应混合液的温度控制在 40°C – 165°C ,将上述至少一部分经过酯交换反应的聚合物开始析出时的上述反应混合液的温度控制在 75°C – 150°C ,将从聚合物开始析出后直到酯交换反应结束的上述反应混合液的温度控制在 75°C – 150°C 。

2. 如权利要求1所述的聚乙烯醇类聚合物的制造方法,其中,聚乙烯酯类聚合物的酯交换度A和上述反应混合液的温度T满足下式的关系,

$$145+20\times\exp(-0.05\times A)\geq T\geq 85-45\times\exp(-0.05\times A)$$

其中A的单位为摩尔%,T的单位为 $^{\circ}\text{C}$ 。

3. 如权利要求1所述的聚乙烯醇类聚合物的制造方法,其中,在进行酯交换反应期间,将从反应混合液中除去溶于该反应混合液的和从该反应混合液析出的聚乙烯酯类聚合物以及聚乙烯醇类聚合物后的部分在 20°C 的介电常数控制在20–35的范围内。

4. 如权利要求1所述的聚乙烯醇类聚合物的制造方法,其中,使用相对于聚乙烯酯类聚合物中所含酯基为3摩尔倍以上的醇。

5. 如权利要求1所述的聚乙烯醇类聚合物的制造方法,其中,碱性化合物包括至少一种选自氢氧化钠、氢氧化钾、氢氧化锂、甲醇钠、甲醇钾以及乙醇钠的化合物。

6. 如权利要求1所述的聚乙烯醇类聚合物的制造方法,其中,醇包括甲醇或乙醇。

7. 如权利要求1所述的聚乙烯醇类聚合物的制造方法,其中,碱性化合物的使用量相对于聚乙烯酯类聚合物中所存在的乙烯酯基为0.0005摩尔倍–0.2摩尔倍。

8. 如权利要求1所述的聚乙烯醇类聚合物的制造方法,其中,反应混合液中所含的水分为2重量%以下。

9. 一种多孔性聚乙烯醇类聚合物,该聚合物的

(1) 聚合度为800至不到8000,皂化度为99.0摩尔%以上,在水中的升温溶解度 80°C 时不到15重量%, 90°C 时为90重量%以上;或

(2) 聚合度为800至不到8000,皂化度为80.0摩尔%至不到99.0摩尔%,在水中的升温溶解度 80°C 时不到15重量%, 90°C 时为90重量%以上;或者

(3) 聚合度为120至不到800,皂化度为80.0摩尔%至不到95.0摩尔%,其在水中的升温溶解度于 20°C 时不到50重量%,

其中,所谓升温溶解度,是指将预定量的聚乙烯醇类聚合物投入 20°C 的水中,制成上述预定量相当于总量的4重量%的悬浮液,一边对该悬浮液进行搅拌,一边以 0.8°C /分钟的升温速度使该悬浮液的温度上升至预定温度,将此时在该预定温度下的上述聚乙烯醇类聚合物的溶解量记作S1,将上述预定量记作S2,通过公式 $(S1/S2)\times 100$ (重量%)而确定的数值。

10. 如权利要求9所述的聚乙烯醇类聚合物,其中,按细孔容积为 0.2cc/g – 1.0cc/g 的比例含有平均径为 $0.01\mu\text{m}$ – $10\mu\text{m}$ 的细孔。

11. 如权利要求9所述的聚乙烯醇类聚合物,其中,沸点为 200°C 以下的挥发性有机化

合物的含量为 0.5 重量%以下。

12. 如权利要求 9 所述的聚乙烯醇类聚合物,其中,以碱金属离子的重量为基准,碱金属盐的含量为 2500ppm 以下。

13. 如权利要求 9 所述的聚乙烯醇类聚合物,其中,聚乙烯醇类聚合物的算术平均粒径为 100 μm -2000 μm 。

14. 如权利要求 9 所述的聚乙烯醇类聚合物,其中,聚乙烯醇类聚合物的堆积比重为 0.20-0.60。

15. 如权利要求 9 所述的聚乙烯醇类聚合物,该聚合物满足 (1) 或 (2) 所述的条件,并且,在水中的升温溶解度于 80℃时不到 15 重量%,在水中的升温溶解度于 90℃时为 90 重量%以上。

聚乙烯醇类聚合物及其制备方法

【技术领域】

[0001] 本发明涉及聚乙烯醇类聚合物及其制备方法。更详细地讲,本发明涉及对于低温水的溶解度低的多孔聚乙烯醇类聚合物、以及在碱性化合物存在下在特定的条件下,使聚乙烯酯类聚合物和醇进行酯交换反应(以下称为皂化反应)而制造聚乙烯醇类聚合物的制备方法。

【背景技术】

[0002] 作为代表性的水溶性高分子的聚乙烯醇类聚合物(以下简称 PVA),除了是水溶性以外,在强度特性以及成膜性方面也很优异,由于具有上述特性,聚乙烯醇类聚合物正被广泛地用作普通维尼纶纤维或高强度维尼纶纤维的原料,或者正被广泛地应用于纤维加工材料、纸用涂布材料、纸用内添加剂、胶粘剂、乳化稳定剂、薄膜、丁缩醛树脂、化妆品、医药以及陶瓷粘合剂等用途。

[0003] 根据想要采用 PVA 的用途,需要具有如下性质的 PVA:对低温水的溶解度低,在高温水中迅速溶解。

[0004] 通常,以水溶液的形式使用 PVA,由于以高剪切速度在纸等底材上进行涂布时,会发生涂布液的粘度上升、涂布液发生条纹化或者涂布液发生飞散等问题,已经开始进行如下的研究:减小 PVA 的粒径,并以含水浆液的形式使用 PVA。然而,在利用成片法成形水泥那样的无机物的情况下,如果以含水浆液的形式使用 PVA,部分 PVA 会向水中洗脱,在成形物中的有效利用性会下降或者 PVA 会流出至排水中,由于产生上述等问题,因此,需要对于低温水的溶解性低的 PVA。另外,使用喷射蒸锅等连续式溶解装置,使 PVA 溶解于高温水时,必需使 PVA 在单位时间内大量地溶于水中,因而需要具有快速溶解性的 PVA。从如上所述的观点来看,迫切地需要具有如下性质的 PVA:对于低温水的溶解度低,很难形成粉团形态,而且,迅速地溶于高温水。

[0005] 通常,通过在碱性催化剂存在下,使聚乙烯酯类聚合物(以下简称 PVE)与醇发生酯交换反应,从而制备 PVA。下文列举了目前已知的 PVA 的制备方法。

[0006] 在美国专利 US2642419 的说明书中,公开了如下的 PVA 粉末的制造方法(即所谓的带式皂化法):连续地向带式输送机上供应浓度 24-40 重量%的 PVE 甲醇溶液与苛性钠的甲醇溶液的混合物,并对通过甲醇解反应而得到的凝胶状物进行粉碎以及干燥。通过这种方法而获得的 PVA 粉末,在低温下也溶于水,因此,只有 PVA 粉末的表面溶解,发生凝聚,从而结块。因此,不适于使用连续溶解装置等使之溶于水。另外,通过这种方法而获得的 PVA 粉末,含有相当数量的如下化合物:在制备时使用的甲醇、通过甲醇解反应而生成的羧酸酯等挥发性有机化合物以及乙酸钠等非挥发性化合物。一旦在 PVA 粉末中含有较多的挥发性有机化合物,操作 PVA 粉末时的操作环境质量会下降,而且,还需要对 PVA 水溶液进行废水处理。此外,当 PVA 粉末含有乙酸钠等非挥发性化合物时,在将 PVA 粉末应用于电气部件、电子部件、陶瓷粘合剂等用途的情况下,担心产生绝缘不良等问题。

[0007] 在特公昭 40-3700 号公报中,公开了如下的 PVA 粉末的制备方法:在使 PVE 与醇进

行酯交换反应时,向该反应体系间歇地供应 PVE 的甲醇溶液。如果使通过上述方法获得的 PVA 粉末溶解于温水或热水,也会产生粉团,不能制得均匀的水溶液,因此,采用通过将粉末投入低温水后,缓慢升高水温而使粉末溶于水的方法,存在需要较长溶解时间的问题。此外,由于这种 PVA 粉末中细粉末的比率很大,因此,存在开封时细粉容易飞散的问题。

[0008] 在特公昭 45-33191 号公报中,公开了如下的 PVA 粉末的制造方法:在使 PVE 与醇进行酯交换反应时,以反应混合物中的可溶性聚合物的浓度不超过 1 重量%的比率,连续地供应 PVE 的甲醇溶液,并连续地从反应混合物中回收 PVA 浆液。对于通过这种方法获得的 PVA 粉末,也被指出存在有关专利文献 2 所述的相同问题。

[0009] 在特公昭 46-9826 号公报中,公开了如下的 PVA 粉末的制备方法:以反应混合物中的可溶性聚合物的浓度不超过 1 重量%的比率,连续地向皂化度 97-98.5 摩尔%的 PVA 的乙酸甲酯·甲醇混合溶剂的浆液中,供应皂化度 10-40 摩尔%的部分皂化 PVA 的乙酸甲酯·甲醇混合溶剂以及皂化催化剂的甲醇溶液,同时连续地从反应混合物中取出 PVA 浆液,进行脱水以及干燥。对于通过这种方法获得的 PVA 粉末,也被指出存在有关专利文献 2 所述的相同的问题。

[0010] 还提出了以解决溶于水时产生的结块或粉团的问题为目的的 PVA 粉末的制造方法。

[0011] 在特公昭 54-7311 公报中,公开了如下 PVA 粉末的制造方法:在甲醇、水等混合溶剂中,以 50℃或以上的温度,加热皂化度 93-100 摩尔%的 PVA,通过这样使之在冷水中的溶解度降低。但是,很难认为所得 PVA 粉末在高温水中的溶解性得到改善。此外,由于该方法对一度制造的 PVA 进行加热处理,因此,工序变得很复杂,不但另外需要为此所用的装置,而且能量效率也低。

[0012] 在特开 2002-53616 号公报中,公开了如下的 PVA 的制造方法:一边使特定的偶氮类聚合引发剂保持低温,一边通过供应线将其导入乙酸乙烯酯的聚合体系中,对通过乙酸乙烯酯聚合而获得的聚乙酸乙烯酯进行皂化,通过这样改善水中的溶解性。根据这种方法,可以制得结晶度高的 PVA,但是,并不能制得在低温下难溶、在高温下迅速溶解的 PVA。此外,很难通过干燥来降低这种 PVA 中的挥发性有机化合物的含量,挥发性有机化合物残留时会引起操作环境的恶化。另外,在这种方法中,为了使聚合催化剂的供应线保持低温,因此,需要对温度进行充分的控制。

[0013] 在特开 2000-265026 号公报中,公开了含有 20 重量%或以上、粒径为 500-1000 μm 的粒子,且溶解性优异的 PVA 粉末。在专利文献 7 中建议的 PVA 粉末,具有在溶解于低温水中时很难形成粉团的性质,但是,由于粒径大,因此,需要很长时间进行溶解,从而缺乏实用性。

[0014] 在特开平 8-301936 号公报中,公开了如下方法:在 140℃的温度、无溶剂的条件下,对通过公知的方法制得的 PVA 加热 2 小时。通过这种方法,PVA 粉末的溶解特性的温度依赖性增大,但与有关专利文献 5 所述的问题一样,由于对一度制造的 PVA 进行加热处理,因此,工序变得复杂,另外,不但另外需要为此所用的装置,而且能量效率也低。

[0015] 还提出了对于水的溶解性得到改善的 PVA 的制造方法。

[0016] 在特开平 9-316272 号公报中,公开了如下的多孔 PVA 粉末的制造方法:使皂化度 20-60 摩尔%的部分皂化 PVA 与 PVE 的混合溶液发生皂化。通过这种方法制得的 PVA 粉末,

在抑制在低温水中的溶解性方面获得了改良,在提高水温时的溶解性方面还存在改善的余地。另外,在这种方法中,由于使用部分皂化的 PVA,因此需要对 PVE 进行预皂化的工序。

[0017] 在特开平 8-188619 号公报中,公开了如下的 PVA 微粒的制造方法:使 PVE 分散在该 PVE、PVA 以及醇中的任何一种都不溶的液体石蜡等分散介质中,并进行皂化。通过这种方法制得的 PVA 微粒,在抑制低温水中的溶解性方面获得了改良,由于不是多孔性的,因此,存在很难除去 PVA 中含有的挥发性有机化合物的问题。另外,在这种方法中,必需使用聚乙烯吡咯烷酮等分散剂,为了从 PVA 中除去之,需要复杂的工艺。

【发明内容】

[0018] 迫切地需要具有下列性质的 PVA:对于低温水的溶解性低,难于形成粉团状态,而且迅速溶于高温水。以前虽提出了在低温水中溶解性被抑制的 PVA,但是,还没有获得在很小的温度变动下,水中的溶解特性发生足够大变化的 PVA。此外,以前为了抑制低温水中的溶解性,需要额外的工序或者操作。

[0019] 因而,本发明目的是提供如下的 PVA 及其制造方法:例如,为了对于低温水的溶解度低,但迅速溶于高温水,而在很小的温度变动下,在水中的溶解特性发生足够大变化的 PVA。

[0020] 本发明人进行了精心地研究,结果发现了适于制造具有对于低温水的溶解度低,但迅速溶于高温水这种特性的 PVA 的方法。即,本发明提供如下特征的 PVA 的制造方法:在含有 PVE、醇以及碱性化合物的反应混合液中,使 PVE 和醇进行酯交换反应,使至少一部分发生酯交换的 PVE 从反应混合液中析出,并在含有析出的上述 PVE 的反应混合液中,进一步进行酯交换反应,其中,在上述至少一部分发生酯交换反应的 PVE 开始析出时,使反应混合液的温度为 75℃ -150℃。

[0021] 根据本发明的制造方法,可以获得水中的溶解特性获得改善的 PVA,而不增加进一步对通过酯交换而制得的 PVA 进行加热等后续工序(后续操作)。与必须对聚合物进行粉碎操作的方法,即,带式皂化法进行比较,本发明的制造方法在生产效率方面也很优异。

[0022] 而且,通过本发明的制造方法,可以制得:在很小的温度变动下,水中的溶解特性比以前的 PVA 发生更大变化的 PVA。即,本发明提供多孔性 PVA,其中:

[0023] (1) 聚合度为 800 至不到 8000,皂化度为 9.0 摩尔%或以上,水中的升温溶解度成为不到 15 重量%时的温度与水中的升温溶解度成为 90 重量%或以上时的温度的差值为 10℃或以内;或,

[0024] (2) 聚合度为 800 至不到 8000,皂化度为 80.0 摩尔%至不到 99.0 摩尔%,水中的升温溶解度成为不到 15 重量%时的温度与水中的升温溶解度成为 90 重量%或以上时的温度的差值不大于 20℃;或,

[0025] (3) 聚合度为 120 至不到 800,皂化度为 95.0 摩尔%或以上,在 50℃下,水中的升温溶解度为不到 40 重量%,水中的升温溶解度成为不到 15 重量%时的温度与水中的升温溶解度成为 90 重量%或以上时的温度的差值不大于 30℃;或者

[0026] (4) 聚合度为 120 至不到 800,皂化度为 80.0 摩尔%至不到 95.0 摩尔%,在 20℃下,水中的升温溶解度为不到 50 重量%。

[0027] 在这里,所谓升温溶解度,是指:将规定量的 PVA 投入 20℃水中,制备上述规定量

相当于总量的 4 重量%的悬浮液,一边对该悬浮液进行搅拌,一边以 0.8℃ / 分的升温速度使悬浮液的温度上升至规定温度,将此时该规定温度下的上述 PVA 的溶解量记作 S1,将上述规定量记作 S2,通过以下的公式而确定的数值。

[0028] 升温溶解度 (重量%) = $(S1/S2) \times 100$

[0029] 而且,在上述 (4) 中,只对 20℃ 下的溶解度进行了特殊规定。但是,具有如 (4) 中所记载的范围的聚合度和皂化度的 PVA,本质上具有容易在 40℃ 左右或以上的水中溶解的特性 (例如,40℃ 的升温溶解度为 90% 或以上),因此,只要 20℃ 下的升温溶解度在上述范围内,该 PVA 就会具有在很小的温度变动下,水中的溶解特性发生足够大变化的特性。

[0030] 由于本发明的 PVA 是多孔的,因此具有挥发性有机化合物的含量少的优点。

[0031] 通过本发明,可以提供如下的 PVA:例如,在低温水中难溶,在高温水中表现出快速溶解性,而且在很小的温度变动下,水中的溶解特性发生足够大变化。这种 PVA 适合在溶于水而使用的各种工业用途中应用。通过本发明,还可以提供有机挥发成分含量低,且来自碱性催化剂的羧酸盐等非挥发性成分含量低的 PVA 粉末。这种 PVA 的工业操作性优异。通过本发明,可以制造这些特性优异的 PVA,而无需增加新的工序。

【具体实施方式】

[0032] 本发明的聚乙烯醇类聚合物 (PVA) 可以通过使聚合乙烯酯类单体而得到的聚乙烯酯类聚合物 (PVE) 与醇进行酯交换反应而获得。

[0033] 作为乙烯酯类单体的具体例子,可以列举乙酸酯、甲酸酯、丙酸酯、硬脂酸酯、叔碳酸酯和新戊酸酯等。这些化合物可以单独使用,也可以是 2 种或以上组合使用。如果考虑获得的容易性,优选使用乙酸酯。

[0034] 作为乙烯酯类单体的聚合方法,可以采用溶液聚合法、本体聚合法、悬浮聚合法以及乳液聚合法等任何一种方法。

[0035] 在乙烯酯类单体进行聚合时,也可以使乙烯酯类单体和烯属不饱和单体发生共聚合。作为烯属不饱和单体的具体例子,可以列举乙烯、丙烯、异丁烯、1-丁烯、1-己烯、1-辛烯、1-十二碳烯、1-十八碳烯等烯烃类;丙烯酸、甲基丙烯酸、丁烯酸、马来酸、马来酸酐、衣康酸、衣康酸酐等不饱和酸类及其盐或者其单或二烷基酯;丙烯腈、甲基丙烯腈等腈类;丙烯酰胺、甲基丙烯酰胺、双丙酮丙烯酰胺等酰胺类;乙烯磺酸、烯丙基磺酸、甲代烯丙基磺酸等烯烴磺酸及其盐。此外,还可以列举烷基乙烯基醚类、N-丙烯酰胺甲基三甲基氯化铵、烯丙基三甲基氯化铵、N-乙烯基吡咯烷酮、N-乙烯基-ε-己内酰胺、N-乙烯基-乙酰胺、N-乙烯基-甲酰胺、氯乙烯、偏二氯乙烯、聚氧乙烯(甲代)烯丙基醚和聚氧丙烯(甲代)烯丙基醚等聚烯化氧(甲代)烯丙基醚、聚氧乙烯(甲基)丙烯酸酯和聚氧丙烯(甲基)丙烯酸酯等聚烯化氧(甲基)丙烯酸酯、聚氧乙烯(甲基)丙烯酰胺和聚氧丙烯(甲基)丙烯酰胺等聚烯化氧(甲基)丙烯酰胺、聚氧乙烯(1-(甲基)丙烯酰胺-1,1-二甲基丙基)酯、聚氧乙烯乙烯基醚、聚氧丙烯乙烯基醚、聚氧乙烯烯丙基胺、聚氧丙烯烯丙基胺、聚氧乙烯乙烯基胺、聚氧丙烯乙烯基胺等。这些烯属不饱和单体可以单独使用,也可以是 2 种或以上组合使用。以构成 PVE 的单体为基准,烯属不饱和单体的用量优选为 0.01 摩尔%至不到 25 摩尔%,更优选为 0.02 摩尔%至不到 20 摩尔%。

[0036] 对于本发明中所使用的 PVE 的聚合度,没有特别地限制,优选为 100 至不到 10000,

更优选为 120 至不到 8000。

[0037] 在想要通过使 PVE 与醇进行酯交换反应而制得 PVA 的情况下,如果 PVA 的皂化度过低,就会妨碍该 PVE 的一部分发生酯交换而产生的聚合物从反应混合液中析出,从而有时很难制备在本发明中的目标 PVA。由于这些理由,本发明的 PVA 的皂化度优选为 80 摩尔% -100 摩尔%,更优选为 85 摩尔% -100 摩尔%。

[0038] 本发明的 PVA 具有在低温水中的溶解度低,在高温水中快速溶解的优异特性,在特别小的温度变动下,溶解度会急剧上升。由于 PVA 在水中的溶解特性受 PVA 的聚合度以及皂化度的影响,因此,根据聚合度、皂化度,对本发明的 PVA 的优异溶解特性进行描述是合当的。

[0039] 本发明的 PVA, (1) 聚合度可以为 800 至不到 8000,皂化度可以为 99.0 摩尔%或以上,这样的 PVA 在水中的升温溶解度成为不到 15 重量%、优选 12 重量%或以下时的温度与在水中的升温溶解度成为 90 重量%或以上、优选 95 重量%或以上时的温度的差值在 10℃或以内。这种 PVA 适用于,例如聚乙烯醇缩醛原材料、纸加工、胶粘剂、各种粘结剂、薄膜原料、维尼纶纤维原料等用途。

[0040] 本发明的 PVA, (2) 聚合度可以为 800 至不到 8000,皂化度可以为 80.0 摩尔%至不到 99.0 摩尔%,这样的 PVA 在水中的升温溶解度成为不到 15 重量%、优选 12 重量%或以下时的温度与在水中的升温溶解度成为 90 重量%或以上、优选 95 重量%或以上时的温度的差值在 20℃或以内,优选为 15℃或以内。这种 PVA 适用于,例如聚乙烯醇缩醛原料、纸加工、乳液保护胶体、胶粘剂、经纱纤维浆料、悬浮聚合用分散剂、无机物分散剂、各种粘结剂、薄膜原料、维尼纶纤维原料等用途。

[0041] 对于满足上述 (1) 或 (2) 所述条件的 PVA,进一步可赋予以下特性:对温度相当高的水中的溶解度进行抑制,使 80℃下的水中的升温溶解度为不到 15 重量%、优选为 12 重量%或以下,同时,只给以 10℃的温度差,使其大部分溶于水使 90℃下的水中的升温溶解度为 90 重量%或以上、优选为 95 重量%或以上。如果采用直至相当的高温之前都抑制在水中的溶解,进一步升温至高温时就迅速溶解的 PVA,在所谓的喷射蒸锅的连续溶解设备中的溶解性是优异的。

[0042] 此外,本发明的 PVA, (3) 聚合度可以为 120 至不到 800,皂化度可以为 95.0 摩尔%或以上,这样的 PVA 在水中的升温溶解度在 50℃下不到 40 重量%、优选为 20 重量%或以下,水中的升温溶解度成为不到 15 重量%、优选为 12 重量%或以下时的温度与水中的升温溶解度成为 90 重量%或以上、优选为 95 重量%或以上时的温度的差值为 30℃或以内、优选为 25℃或以内。这种 PVA 适用于,例如聚乙烯醇缩醛原料、纸加工、乳液保护胶体、胶粘剂、经纱纤维浆料、悬浮聚合用分散剂、无机物分散剂、各种粘结剂、薄膜原料、维尼纶纤维原料等用途。

[0043] 此外,本发明的 PVA, (4) 聚合度可以为 120 至不到 800,皂化度为 80.0 摩尔%至不到 95.0 摩尔%,这样的 PVA 的水中的升温溶解度在 20℃下不到 50 重量%。这种 PVA 适用于,例如聚乙烯醇缩醛原料、纸加工、乳液保护胶体、胶粘剂、经纱纤维浆料、悬浮聚合用分散剂、无机物分散剂、各种粘结剂、薄膜原料、维尼纶纤维原料等用途。

[0044] 在本发明中,升温溶解度是在 0.8℃/分的升温速度下测定的。如果该升温速度过快,即使在温度较高的区域,溶解度也较低,此外,如果升温速度过慢,即使在温度较低的

区域,溶解度也较高,因此,很难判断由 PVA 的性质不同而引起的升温溶解度的差别。本发明的升温溶解度测定的升温速度是考虑这些因素而制定的,如果升温速度为 $0.5^{\circ}\text{C}/\text{分}$ 至 $1^{\circ}\text{C}/\text{分}$,可以获得大致同样的结果。

[0045] 本发明的 PVA 还具有多孔性的特性。本发明的 PVA 具有平均直径为 $0.01\mu\text{m}$ – $10\mu\text{m}$ 的细孔,而且,这些平均直径为 $0.01\mu\text{m}$ – $10\mu\text{m}$ 的细孔的细孔体积优选为 0.2cc/g – 1.0cc/g 。平均直径为 $0.01\mu\text{m}$ – $10\mu\text{m}$ 的细孔的细孔体积可以通过利用细孔分布测定器(水银孔度计)的水银压入法进行测定。

[0046] 由于本发明的 PVA 是多孔性的,因此,可以降低在其制造过程中残留的、沸点 200°C 或以下的挥发性有机化合物的量。在本发明的 PVA 中所含的沸点为 200°C 或以下的挥发性有机化合物的含量优选为 0.5 重量%或以下。作为挥发性有机化合物的例子,可以列举用于酯交换反应的醇、由酯交换反应副生成的挥发性酯化合物等。根据本发明,可以通过对 PVA 进行过滤或者干燥而有效地除去 PVA 中所含的挥发性有机化合物。

[0047] 根据本发明,可以显著地降低来源于 PVE 和醇的酯交换反应中使用的碱性化合物而残留于 PVA 中的碱金属盐的量。以碱金属离子的重量为基准,在本发明的 PVA 中所含的碱金属盐的含量优选为 2500ppm 或以下,更优选为 2000ppm 或以下。作为碱金属的例子,可以列举钠、锂以及钾。

[0048] 本发明的 PVA,其算术平均粒径优选为 $100\mu\text{m}$ – $2000\mu\text{m}$,更优选为 $150\mu\text{m}$ – $1500\mu\text{m}$ 。本发明 PVA 的堆积比重优选为 0.20 – 0.60 。

[0049] 在本发明的制造方法中,当从反应混合液形成析出物(至少一部分经过酯交换的 PVE)时的温度为不到 75°C 时,就不能实现低温水中的低溶解度,所得 PVA 容易变成粉团的状态。另一方面,如果超过 150°C ,所得 PVA 不会变成多孔性。另外,如果超过 150°C ,会产生下列问题:由于催化剂很快失活,因此,为了使皂化度深入,需要大量的催化剂,以及会看到着色等问题。

[0050] 在本发明的方法中,至少一部分发生酯交换的聚合物(PVE)开始析出时的反应混合液的温度,精确地说是指如下状态:从溶于反应混合液的 PVE 的酯交换反应进行到不管什么程度,经过酯交换的聚合物变成凝胶状而变得不可溶,开始从反应混合液中发生相分离后,直到皂化的不溶物在反应混合液中形成数十微米级粒径的粒子的状态。更具体地讲,是指从均匀透明的反应混合液由于相分离的凝胶化物(不溶物)而开始浑浊,直到主要形成粒径为 $20\mu\text{m}$ – $50\mu\text{m}$ 左右的凝胶化物的状态。

[0051] 在本发明的方法中,可以考虑将 PVE 和醇的酯交换反应分成如下 3 个阶段:(i) 从酯交换反应的进行开始,直到至少一部分发生酯交换的聚合物(PVE)从反应混合液析出的阶段、(ii) 析出物(至少一部分经过酯交换的 PVE)从反应混合液中显现的阶段,以及 (iii) 在含有析出物的反应混合液中进一步进行酯交换反应的阶段。

[0052] 在本发明的方法中,阶段(ii)的反应混合液的温度优选为 75°C – 150°C ,而且,阶段(i)的反应混合液的温度优选为 40°C – 165°C 。在阶段(iii)中,析出物的粒径增大,从而形成最终所得的 PVA。阶段(iii)的反应混合液的温度优选为 75°C – 150°C 。

[0053] 可以利用例如使用 1 个反应槽的间歇方式而进行 PVE 与醇的酯交换反应。此时,还可以将上述(i)、(ii)以及(iii)3个阶段的酯交换反应作为一系列反应逐步深入而进行。作为其他方法,例如,使用管式反应器,将该反应器内部分成 3 个反应区域,可以在每个

反应区域内进行上述 (i)、(ii) 以及 (iii) 3 个阶段的酯交换反应。此外,也可以使用多个反应槽进行上述 (i)、(ii) 以及 (iii) 3 个阶段的酯交换反应,使 3 个阶段的酯交换反应在每个反应槽内逐步深入进行。

[0054] 在本发明的方法中,也可以一边向含有部分经过酯交换的 PVE (PVE-PVA) 析出物的反应混合液中连续或者间断地添加未反应的 PVE 溶液或者 PVE-PVA 溶液,一边进行。此时,添加的未反应的 PVE 或者 PVE-PVA 的一部分在反应混合液中进行酯交换反应,形成凝胶状,变得不溶,从而形成粒径为 $20\ \mu\text{m}$ – $50\ \mu\text{m}$ 左右的析出物。此外,添加的未反应的 PVE 或者 PVE-PVA 的其余部分在已经析出的 PVE-PVA 粒子上进行酯交换反应,从而有助于粒子的生长。在这种方法中,有时含有阶段 (i)–(iii) 同时进行的期间,但在这种情况下,为了使制造的所有 PVA 具有优选的特性,最好只要进行阶段 (ii),就使反应混合液的温度在上述范围内。

[0055] 在本发明的方法中,PVE 的酯交换度 A(皂化度;摩尔%) 和反应混合液的温度 $T(^{\circ}\text{C})$ 优选存在满足下式的关系。

[0056] $145+20\times\exp(-0.05\times A)\geq T\geq 85-45\times\exp(-0.05\times A)$

[0057] 而且,A 是针对溶解于反应混合液或者反应混合液中析出的总体 PVE 的酯交换度。

[0058] 对于本发明方法中使用的醇,没有特别地限制,可以同时作为反应剂和反应溶剂,而且优选均匀溶解 PVE。具体地讲,满足该条件的醇是碳原子数 1–5 的一元伯醇以及具有碳原子数 2–4 的伯醇的多元醇。作为碳原子数 1–5 的一元伯醇,可以列举甲醇、乙醇、正丙醇、正丁醇、异丁醇、正戊醇、异戊醇等。作为具有碳原子数 2–4 的伯醇的多元醇,可以列举乙二醇、1,2-丙二醇、1,3-丙二醇、2-甲基-1,3-丙二醇、1,2-丁二醇、1,3-丁二醇、1,4-丁二醇。从反应速度、PVE 的溶解性等观点来看,醇最好包括甲醇或者乙醇,特别优选包括甲醇。这些醇可以单独使用,或者也可以是 2 种或以上组合使用。

[0059] 在本发明的方法中,在与 PVE 的酯交换反应中使用的醇可以兼具反应溶剂的作用,除了该醇以外还可以使用其他反应溶剂。为了这种目的而使用的反应溶剂优选与 PVA 以及后述的碱性化合物之间的反应性低,而且均匀地溶解 PVE。特别在想要制造聚合度为 800 或以下、皂化度为 80%–95% 的 PVA 的情况下,存在通过酯交换反应而获得的 PVA 的一部分(2%至不到 30%) 以未析出的状态残留于该酯交换反应中使用的醇中的情况。为了不使该未析出的 PVA 残留于醇中而进行酯交换反应,有时使用醇以外的反应溶剂是有利的。从以上的观点来看,如果列举可以使用的反应溶剂的具体例子,例如为乙基醚、异丙基醚、四氢呋喃、1,4-二噁烷、乙二醇二甲基醚、N,N-二甲基甲酰胺、N,N-二甲基乙酰胺、二甲亚砜、环丁砜、N-甲基吡咯烷酮、甲酸甲酯、甲酸乙酯、甲酸丙酯、甲酸异丙酯、甲酸丁酯、甲酸戊酯、乙酸甲酯、乙酸乙酯、乙酸丙酯、乙酸异丙酯、乙酸丁酯、乙酸戊酯、丙酸甲酯、丙酸乙酯、丙酸丙酯、丙酸异丙酯、丙酸丁酯、丙酸戊酯等。这些反应溶剂可以单独使用,或者还可以组合 2 种或以上使用。使用这些反应溶剂而进行 PVE 与醇的酯交换反应的情况下,最好在酯交换反应后对反应溶剂进行回收。以对于反应混合液重量的比例计,反应溶剂的优选用量为 0.01 重量%至不到 50 重量%。

[0060] 作为反应溶剂,当使用属于 PVE 的羧酸部位与用于酯交换反应的醇的反应产物的酯化合物时,酯交换反应后无需对反应溶剂进行回收,从而可以节省该回收所需的工序,因此,推荐使用这种反应溶剂。如果列举这样的酯化合物的具体例子,例如为甲酸甲酯、甲酸

乙酯、甲酸丙酯、甲酸异丙酯、甲酸丁酯、甲酸戊酯、乙酸甲酯、乙酸乙酯、乙酸丙酯、乙酸异丙酯、乙酸丁酯、乙酸戊酯、丙酸甲酯、丙酸乙酯、丙酸丙酯、丙酸异丙酯、丙酸丁酯、丙酸戊酯等。其中,优选乙酸甲酯以及乙酸乙酯,特别优选乙酸甲酯。这些酯化合物可以单独使用,还可以组合 2 种或以上使用。按对于反应混合液的重量的比例,酯化合物的优选用量为 0.01 重量%至不到 50 重量%。

[0061] 在本发明的方法中,在进行酯交换反应期间,优选将从反应混合液中除去溶于该反应混合液或者从该反应混合液析出的聚乙烯酯类聚合物以及聚乙烯醇类聚合物的部分在 20℃下的介电常数控制在 20-35 的范围内。从反应混合液中除去聚合物的溶液部分,例如主要由醇、通过该醇和 PVE 的羧酸部位的酯交换反应而生成的酯化合物以及根据需要而使用的上述反应溶剂构成,除此之外,比如还含有作为次要量成分的后述碱性化合物以及水等。当该溶液部分的介电常数小于 20 时,PVA 的平均粒径变小,从而微粉容易增多。另一方面,当介电常数大于 35 时,PVA 的细孔体积容易变小。

[0062] 在本发明的方法中,在与 PVE 的酯交换反应中所使用的醇的量优选相对于存在于 PVE 中的酯基为 3 摩尔倍或以上。该醇量的上限优选为 200 摩尔倍,特别优选为 50 摩尔倍。如果低于 3 摩尔倍,很难深入进行反应,从而很难获得期望的皂化度。如果超过 200 摩尔倍,生产率会下降,还需要花费用于分离、回收过量醇的劳力和费用。

[0063] 作为碱性化合物,可以使用一直以来用于 PVE 和醇的酯交换反应的碱性化合物。作为这些碱性化合物,可以列举氢氧化钠、氢氧化钾、氢氧化锂等碱金属氢氧化物;甲醇钠、叔丁氧基钾等碱金属醇盐;1,8-二氮杂双环[5,4,0]十一碳烯-7(DBU)、氨等强碱性胺;碱金属碳酸盐、碱金属碳酸氢盐等。其中,从操作性以及获得的容易性等观点来看,优选氢氧化钠、氢氧化钾、氢氧化锂、甲醇钠、甲醇钾以及乙醇钠,特别优选氢氧化钠以及甲醇钠。这些碱性化合物可以单独使用,还可以组合 2 种或以上使用。

[0064] 碱性化合物的用量优选为相对于存在于 PVE 中的酯基为 0.0005 摩尔倍-0.2 摩尔倍,更优选为 0.001 摩尔倍-0.1 摩尔倍。如果碱性化合物的用量达不到存在于 PVE 中的酯基的 0.0005 摩尔倍,就不能获得足够的反应速度,很难制造具有目标皂化度的 PVA。如果碱性化合物的用量超过存在于 PVE 中的酯基的 0.2 摩尔倍,碱性化合物的用量会增加,在成本方面变得不利,或者会引起 PVA 的着色。在酯化反应的过程中,可以追加碱性化合物。

[0065] 在本发明的方法中,优选使反应混合液中所含的水分为 2 重量%或以下,更优选为 0.5 重量%或以下,从抑制由水引起的碱性化合物反应活性下降的观点来看是优选的。

[0066] 想要制造皂化度为 80 摩尔%-95 摩尔%的 PVA 的情况下,为了防止酯交换反应过度地进行,还可以向反应体系中添加额外的水,此时,优选使反应混合液中所含的水量为 2 重量%或以下,更优选为 0.5 重量%或以下。如果水量超过 2 重量%,需要在酯交换反应中使用大量的碱性化合物,因此,是不经济的,而且会引起 PVA 的着色。

[0067] 根据醇的种类,反应混合液中形成析出物的阶段的酯交换反应的温度(75℃-150℃)有时高于醇在常压下的沸点。在这样的情况下,推荐使用具有耐压结构的装置进行酯交换反应。使用具有耐压结构的装置而进行酯交换反应的情况下,最好根据设定的温度和反应混合液中所含的醇以及生成的酯化合物等的蒸汽压等,在不妨碍进行酯交换反应的范围内,对装置内的压力进行适当设定。

[0068] 在本发明的方法中,可以在对 PVE、碱性化合物、醇、反应溶剂等呈惰性的气氛中进行酯交换反应。作为惰性气体,没有特别地限制,作为具体例子,可以列举氮、氦、氩、氢等。其中,最优选廉价的、且容易获得的氮。

[0069] 在本发明中,溶于反应混合液的 PVE 在进行酯交换反应的同时,形成对醇非溶解性的 PVA 而析出,形成粒子。PVA 粒子的粒度分布尖锐是理想的,为了获得粒度分布尖锐的 PVA 粒子,一边搅拌反应混合液,一边进行酯交换反应是有利的。虽然也有赖于反应混合液中所含的 PVE 的聚合度,但反应混合液的粘度大多较高,因此,从这样的观点来看,最好一边搅拌反应混合液,一边进行酯交换反应。作为适用于酯交换反应的反应器的具体例子,可以列举装有搅拌机的反应槽、双轴挤出机、管路混合器等,这些反应器也可以具有耐压结构。

[0070] 在本发明方法中的酯交换反应可以通过采用间歇式、连续式、半连续式等公知的反应方式而进行。无论采用这些中的任一反应方式,都可以将酯交换反应分成多个反应工序而进行,在这种情况下,在包括析出物从反应混合液出现的工序中的反应混合液的温度最好满足 75℃ 至不到 150℃ 的条件。

[0071] 当以间歇式进行酯交换反应时,可以采用任意的反应方法,作为其例子,可以列举下列方法:在常温下,向装有搅拌机的反应槽内,添加醇、PVE 和根据情况添加反应溶剂以及水,将反应体系内部设定成规定的温度,此外,搅拌机设定成规定的搅拌速度后,添加碱性化合物而开始进行酯交换反应的方法;在常温下,向装有搅拌机的反应槽内,添加醇、PVE、碱性化合物和根据情况添加反应溶剂以及水后,将反应体系内部设定成规定温度,此外,将搅拌机设定成规定的搅拌速度而开始进行反应的方法等。

[0072] 虽然取决于反应混合液中的 PVE 的浓度、反应温度、碱性化合物的用量、反应混合液中所含的水量,但反应时间通常为 1 分钟-10 小时,优选为 2 分钟-5 小时。

[0073] 酯交换反应结束后,可以直接收取生成的 PVA 粒子,或者,还可以根据情况添加甲酸、乙酸、丙酸、苯酚、马来酸、富马酸、安息香酸、盐酸、硫酸、硝酸、三氟乙酸等酸性化合物,使碱性化合物的反应活性丧失后,收取含有 PVA 粒子的悬浮液。也可以投入酸性化合物而终止酯交换反应的进行。使用酸性化合物时,其用量优选为所用碱性化合物的 0.01 摩尔倍-10 摩尔倍,更优选 0.1 摩尔倍-5 摩尔倍。

[0074] 当以连续方式进行酯交换反应时,可以采用任意的反应方法,作为其例子,可以列举下列方法:向反应槽内连续添加 PVE、醇、碱性化合物和根据需要添加反应溶剂以及水,并从液相部分连续地收取含有 PVA 粒子的悬浮液的方法;串联地连结 2 个或以上的反应槽,向第 1 个反应槽内连续供应 PVE、醇、碱性化合物和根据需要供给反应溶剂以及水,使反应进行到部分 PVE 发生酯交换的状态,依次连续地将含有部分酯交换的 PVE 的反应混合液输送至第 2 及以后的反应槽,在最后的反应槽内,使反应深入进行至 PVA 的皂化度为期望的值,连续地收取含有生成的 PVA 粒子的反应混合液的方法;以公知的方法进行酯交换反应后,在反应的最后阶段,进行按照本发明方法的酯交换反应的方法等。

[0075] 此外,也可以与以间歇方式进行酯交换反应的情况同样地,添加酸性化合物,使碱性化合物的反应活性丧失后,收取含有 PVA 粒子的悬浮液。当使用酸性化合物时,其用量优选为所用碱性化合物的 0.01 摩尔倍-10 摩尔倍,更优选为 0.1 摩尔倍-5 摩尔倍。

[0076] 当以半连续方式进行酯交换反应的情况下,可以采用任意的反应方法,作为其例

子,可以列举下列方法,向装有搅拌机的反应槽内,添加醇、碱性化合物和根据情况添加反应溶剂以及水的一部分或全部,并将反应体系内部设定成规定的温度,此外,将搅拌机设定成规定的搅拌速度,而连续地或者间断地向反应槽内提供含有 PVE 的醇溶液、余量的碱性化合物、反应溶剂以及水的方法;向装有搅拌机的反应槽内,事先添加含 PVE 的醇溶液、根据情况添加反应溶剂以及水的一部分或全部,将反应体系设定成规定的温度,此外,将搅拌机设定成规定的搅拌速度,并向反应槽内连续地或者间断地提供碱性化合物、余下的含 PVE 的醇溶液、反应溶剂以及水的方法等。

[0077] 利用作为现有方法之一的带式皂化法进行 PVE 和醇的酯交换反应的情况下,需要对通过反应而获得的 PVA 进行粉碎的操作。相对而言,如果利用本发明的方法,对从反应槽收取的含有 PVA 的悬浮液进行过滤后,只要经过干燥就可以获得颗粒状的 PVA 粒子,从而可以省略粉碎工序。在对含有 PVA 的悬浮液进行过滤时,可以使用 Nutsche 过滤器、叶滤器、间歇式离心分离器、压滤器、tray 过滤器、带式过滤器、压带式过滤器、螺旋离心机、螺旋压机、液体旋流分离器、旋转过滤器等。此外,在对过滤后所得的 PVA 粒子的干燥中,可以使用分室干燥机、隧道或带式干燥机、旋转干燥机、流化床干燥机、多级圆盘式干燥机、急流干燥机、转鼓式干燥机、筒式干燥机、振动干燥机等。

[0078] 以下,通过实施例,对本发明进行更具体地描述,但是,本发明并不限于这些实施例。而且,在以下的实施例中,如果没有特别注释,“%”表示重量百分比。首先,对特性的测定方法进行说明。

[0079] [挥发性有机化合物的含量测定]

[0080] 均匀地混合通过干燥而获得的 PVA 0.5g、作为内标物的二噁烷 10mg、离子交换水 49.5g,制成 1 重量%的 PVA 溶液。通过利用气相色谱法对所得溶液进行直接分析,从而测定挥发性有机化合物的含量(柱:HR-20(信和化工株式会社生产)、温度程序:50℃(保持 1 分钟)→以 5℃/分的速度升温→100℃(恒定),检测器 FID)。

[0081] [细孔体积的测定]

[0082] 使用孔度计(岛津制造所生产,オートポア-9200),通过水银压入法进行测定。

[0083] [平均粒径的测定]

[0084] 从上部依次叠放目数为 3350 μm 、2000 μm 、1000 μm 、600 μm 、425 μm 、250 μm 、100 μm 、45 μm 的 JIS 标准筛,将经过重量测定的 PVA 放在最上面,利用振荡器进行 20 分钟的筛分后,测定留在各个筛目尺寸的筛子中的 PVA 的重量,将残留有 PVA 的筛子和位于其上部的筛子的筛目的平均值作为平均筛目尺寸,由重量和平均筛目尺寸的算数平均计算出平均粒径。

[0085] [水中溶解度的测定]

[0086] 向装有搅拌机、回流冷却机以及温度计的 500ml 的可分烧瓶中,加入 288g 的蒸馏水后,放入油浴中。以 300rpm 的速度进行搅拌,将水温调节至 20℃。在温度恒定时,一边搅拌,一边添加 12gPVA,以 0.8℃/分钟的速率稳定地升高烧瓶内温。从最初的 20℃开始升温,每升温 10℃或者较合适的每升温 5℃,一边尽力不将微粉吸上来,一边小心地收集约 5g 可分烧瓶的内容液体,并测定其重量。利用重量法(蒸干溶液,测定固形分量)对这样获得的液体中所含的 PVA 进行定量。由收取的液体的重量和液体中所含 PVA 的重量,计算出溶解于可分离烧瓶内的水溶液的 PVA 的溶解量,并记作 S1。将最初投入的 PVA 的量记作 S2,

并通过下式求得该温度下的水中的溶解度。

[0087] 溶解度 (重量%) = $S1/S2$

[0088] [介电常数的测定]

[0089] 对除去反应混合液的聚合物部分的溶液部分的组成进行分析,制成不含聚合物的模型组成溶液。使用介电常数测定装置(ヒューレットパツカード社生产,阻抗分析器-4192A),对该模型组成溶液测定 20℃ 的介电常数。

[0090] (实施例 1)

[0091] 向装有电磁搅拌装置,且可以观察内部的 1 立升玻璃制高压釜中,添加 86g 聚合度 2000 的聚乙酸乙烯酯 (PVAc)、316g 甲醇。对该混合液的水份进行测定,测得为 760ppm。利用 0.5MPa 的氮气对气相部分进行 3 次置换后,返回至常压。一边以 1000 转 / 分钟的速度进行搅拌混合、一边对容器进行升温,使容器的内温(等于混合液的温度)为 55℃。

[0092] 一边继续搅拌(以后,继续搅拌直至反应结束),一边利用氮气将含有 0.162g(3 毫摩尔,为 PVAc 中的酯基的 0.003 摩尔倍)甲醇钠的 4g 甲醇压入高压釜中,形成混合反应液(压入后的甲醇量是 PVAc 中的酯基的 10 摩尔倍)。压入甲醇钠之后,在反应混合液中,一边进行酯交换反应(皂化反应),一边以约 10℃ / 分的速度使高压釜的内温上升。压入甲醇钠 6 分钟之后,当高压釜内温达到 110℃ 时,反应混合液开始浑浊。另外确认了:在开始浑浊的反应混合液中,析出粒径为 20-50 μm 左右的 PVAc(部分皂化的颗粒状 PVAc)。

[0093] 再继续升温 2 分钟,在内温达到 125℃ 时,一边保持温度恒定,一边继续反应 15 分钟,通过向高压釜压入 0.5g(8.3 毫摩尔)的乙酸而使反应停止。容器冷却后,进行释压,并对反应混合液的液体部分进行分析,乙酸甲酯占液体部分的 20 重量%。而且,反应混合液的介电常数在反应开始时为 32,在反应结束时为 26。

[0094] 收取反应结束后的反应混合液(PVA 悬浮液),利用水泵进行减压过滤,从而获得湿的颗粒状 PVA。在 80℃ 下,对所得颗粒干燥 8 个小时,得到 43.8g 白色、多孔、颗粒状的 PVA。对该 PVA 的皂化度进行测定,其皂化度为 99.32%。

[0095] 求得所得颗粒的挥发性有机化合物量(甲醇、乙酸甲酯、乙酸的总量)为痕量(在干燥 PVA 中为 0.1 重量%或以下)。求得所得颗粒的碱金属离子量为:在干燥 PVA 中的钠是 350ppm,没有检测出其他碱金属离子。对所得颗粒的细孔体积进行测定,0.01-10 μm 的细孔为 0.82cc/g,求得所得颗粒的堆积比重为 0.38g/cc。求得所得颗粒的算术平均粒径为 855 μm 。

[0096] 对所得颗粒 PVA 进行升温溶解度测定的结果示于表 1。PVA 的制造条件、PVA 的特性分别示于表 20、表 21。

[0097] 【表 1】

[0098]

温度(℃)	20	30	40	50	60	70	80	85	90
溶解量(wt%)	0.0	0.2	0.2	0.2	0.2	0.5	6.7	38	100

[0099] (实施例 2)

[0100] 与实施例 1 同样地制得白色、多孔、颗粒状的 PVA。但是,甲醇钠的量为 0.108g(2 毫摩尔,为 PVAc 中的酯基的 0.002 摩尔倍)。此外,从压入甲醇钠的时候(反应开始时)开

始,将高压釜内温维持在 125℃,从酯交换反应开始,经过压入甲醇钠 3 分钟后开始的反应混合液的浑浊,直到通过压入乙酸而停止反应为止,均保持该温度。反应开始 20 分钟后压入乙酸。干燥后,所得 PVA 为 43.5g。反应结束后的乙酸甲酯的浓度与实施例 1 相同。

[0101] 对所得颗粒 PVA 进行与实施例 1 相同的特性测定。升温溶解度示于表 2。PVA 的制造条件、PVA 的特性分别示于表 20、表 21。

[0102] 【表 2】

[0103]

温度 (℃)	20	30	40	50	60	70	80	85	90
溶解量 (wt%)	0.0	0.1	0.2	0.2	0.3	0.9	9.5	42	100

[0104] (实施例 3)

[0105] 与实施例 1 同样地制得白色、多孔、颗粒状的 PVA。但是,甲醇钠的量为 0.27g(5 毫摩尔,为 PVAc 中的酯基的 0.005 摩尔倍)。此外,将压入甲醇钠时的高压釜内温保持在 35℃,而不是 55℃。从该温度开始,以与实施例 1 同样的升温速度(约 10℃/分钟)进行升温,压入甲醇钠 6 分钟后,在 90℃下,反应混合液变浑浊。以后,与实施例 1 同样地升温至 125℃,并使反应继续进行 15 分钟后,压入乙酸,从而停止反应。在本实施例中,乙酸的量为 0.75g(12.5 毫摩尔)。干燥后,所得 PVA 为 43.6g。反应结束后的乙酸甲酯的浓度与实施例 1 相同。

[0106] 对所得颗粒 PVA 进行与实施例 1 相同的特性测定。升温溶解度示于表 3。PVA 的制造条件、PVA 的特性分别示于表 20、表 21。

[0107] 【表 3】

[0108]

温度 (℃)	20	30	40	50	60	70	80	85	90
溶解量 (wt%)	0.0	0.2	0.3	0.4	0.6	1.5	11.5	57	100

[0109] (实施例 4)

[0110] 与实施例 1 同样地制得白色、多孔、颗粒状的 PVA。但是,将压入甲醇钠时的高压釜内温保持在 168℃,而不是 55℃。由该温度开始,使用油浴对高压釜进行冷却,压入甲醇钠 1 分钟后,在 135℃下,反应混合液发生浑浊。以后,保持 135℃,并使反应继续进行 15 分钟后,压入乙酸而使反应停止。干燥后,所得 PVA 为 43.2g。反应结束后的乙酸甲酯的浓度与实施例 1 相同。

[0111] 对所得颗粒 PVA 进行与实施例 1 相同的特性测定。升温溶解度示于表 4。PVA 的制造条件、PVA 的特性分别示于表 20、表 21。

[0112] 【表 4】

[0113]

温度 (℃)	20	30	40	50	60	70	80	85	90
溶解量 (wt%)	0.0	0.2	0.2	0.2	0.2	0.4	9.7	45	100

[0114] (实施例 5)

[0115] 与实施例 1 同样地制得白色、多孔、颗粒状的 PVA。但是,压入甲醇钠 6 分钟后,在 110℃下,反应混合液发生浑浊后,利用油浴对高压釜进行冷却。冷却开始后 7 分钟后,内温在 70℃下保持恒定后,使反应继续进行 15 分钟后,压入乙酸使反应结束。干燥后,所得 PVA 为 43.2g。反应结束后的乙酸甲酯的浓度与实施例 1 相同。

[0116] 对所得颗粒 PVA 进行与实施例 1 相同的特性测定。升温溶解度示于表 5。PVA 的制造条件、PVA 的特性分别示于表 20、表 21。

[0117] 【表 5】

[0118]

温度(℃)	20	30	40	50	60	70	80	85	90
溶解量(wt%)	0.0	0.2	0.2	0.4	0.5	1.1	11.8	65	100

[0119] (实施例 6)

[0120] 与实施例 1 同样地制得白色、多孔、颗粒状的 PVA。但是,压入甲醇钠 6 分钟后,在 110℃下,反应混合液发生浑浊后,将升温时间延长至 5 分钟,并使高压釜内温为 155℃。在这样的状态下,使反应继续进行 15 分钟,然后压入乙酸而使反应停止。干燥后,所得 PVA 为 43.5g。反应结束后的乙酸甲酯的浓度与实施例 1 相同。

[0121] 对所得颗粒 PVA 进行与实施例 1 相同的特性测定。升温溶解度示于表 6。PVA 的制造条件、PVA 的特性分别示于表 20、表 21。

[0122] 【表 6】

[0123]

温度(℃)	20	30	40	50	60	70	80	85	90
溶解量(wt%)	0.0	0.2	0.2	0.3	0.3	0.7	8.9	44	100

[0124] (比较例 1)

[0125] 与实施例 1 同样地制得白色、多孔、颗粒状的 PVA。但是,使甲醇钠的量为 1.62g(30 毫摩尔,为 PVAc 中酯基的 0.03 摩尔倍)。以与实施例 1 同样的升温速度(约 10℃/分钟)进行升温,在压入甲醇钠 2 分钟后,在 70℃下,反应混合液发生浑浊。以后,与实施例 1 同样地升温至 125℃,并使反应继续进行 15 分钟后,压入乙酸而使反应结束。在该例中,乙酸的量为 5g(83 毫摩尔)。干燥后,所得 PVA 为 43.4g。反应结束后的乙酸甲酯的浓度与实施例 1 相同。

[0126] 对所得颗粒 PVA 进行与实施例 1 相同的特性测定。升温溶解度示于表 7。PVA 的制造条件、PVA 的特性分别示于表 20、表 21。

[0127] 【表 7】

[0128]

温度(℃)	20	30	40	50	60	70	80	90
溶解量(wt%)	0.0	0.2	0.2	0.5	4.5	16.2	21.5	100

[0129] (比较例 2)

[0130] 与实施例 1 同样地制得 PVA。但是,从压入甲醇钠引起酯交换反应开始,经过压入 1 分钟后开始的反应混合液浑浊,直到压入乙酸而使反应结束为止,将高压釜内温保持在 155℃。反应开始 15 分钟后压入乙酸。

[0131] 生成的 PVA 附着在搅拌机上,不能制得颗粒状的 PVA。收集该 PVA,在与实施例 1 同样的条件下使之干燥。由于不能制得颗粒,因此,不对升温溶解度、堆积比重、平均粒径进行测定,与实施例 1 同样的对其他特性进行测定。反应结束后的乙酸甲酯的浓度与实施例 1 相同。PVA 的制造条件、PVA 的特性分别示于表 20、表 21。

[0132] (实施例 7)

[0133] 与实施例 1 同样地制得白色、多孔、颗粒状的 PVA。但是,向高压釜投入 86g 聚合度 2000 的 PVAc 的同时,还投入 196g 甲醇、120g 乙酸甲酯。通过添加乙酸甲酯,混合液的介电常数降低。该混合液的水分为 600ppm。在该混合液中,压入甲醇钠后,甲醇量为 PVAc 中酯基的 6.3 摩尔倍。以与实施例 1 同样的升温速度(约 10℃/分)进行升温,压入甲醇钠 7 分钟后,在 120℃下,反应混合液发生浑浊。以后,与实施例 1 同样地升温至 125℃,使反应继续进行 15 分钟。干燥后,所得 PVA 为 43.6g。反应混合液的介电常数在反应开始时为 23,在反应结束时为 18。乙酸甲酯占液体部分的 54 重量%。

[0134] 对所得颗粒 PVA 进行与实施例 1 相同的特性测定。升温溶解度示于表 8。PVA 的制造条件、PVA 的特性分别示于表 20、表 21。

[0135] 【表 8】

[0136]

温度(℃)	20	30	40	50	60	70	80	85	90
溶解量(wt%)	0.0	0.2	0.3	0.3	0.4	1.0	11.8	54	100

[0137] (实施例 8)

[0138] 与实施例 1 同样地制得白色、多孔、颗粒状的 PVA。但是,向高压釜投入 86g 聚合度 2000 的 PVAc 的同时,还投入 166g 甲醇、150g 乙二醇。由于添加乙二醇,混合液的介电常数上升。该混合液的水分为 1000ppm。在该混合液中,压入甲醇钠后,甲醇量为 PVAc 中酯基的 5.2 摩尔倍。之后,采用与实施例 1 相同的操作。干燥后,所得 PVA 为 43.9g。反应混合液的介电常数在反应开始时为 36,在反应结束时为 29。乙酸甲酯占液体部分的 21 重量%。

[0139] 对所得颗粒 PVA 进行与实施例 1 相同的特性测定。升温溶解度示于表 9。PVA 的制造条件、PVA 的特性分别示于表 20、表 21。

[0140] 【表 9】

[0141]

温度(℃)	20	30	40	50	60	70	80	85	90
溶解量(wt%)	0.0	0.2	0.2	0.2	0.3	0.7	9.9	41	100

[0142] (实施例 9)

[0143] 与实施例 1 同样地制得白色、多孔、颗粒状的 PVA。但是,利用氮气将含有 0.24g(6

毫摩尔,相对 PVAc 中的酯基 0.006 摩尔倍) 氢氧化钠而不是甲醇钠的 4g 甲醇压入高压釜,并开始进行反应。以与实施例 1 同样的速度(约 10℃/分)进行升温,压入氢氧化钠 5 分钟后,在 100℃下,反应混合液发生浑浊。之后,与实施例 1 同样地升温至 125℃,并继续反应 15 分钟,压入乙酸而使反应结束。干燥后,所得 PVA 为 43.4g。反应混合液的介电常数在反应开始时为 32,反应结束时为 26。在反应混合液的液体部分中所含的乙酸甲酯的浓度与实施例 1 相同。

[0144] 对所得颗粒 PVA 进行与实施例 1 相同的特性测定。升温溶解度示于表 10。PVA 的制造条件、所得 PVA 的特性分别示于表 20、表 21。

[0145] 【表 10】

[0146]

温度(℃)	20	30	40	50	60	70	80	90
溶解量(wt%)	0.0	0.0	0.0	0.1	0.2	0.9	7.9	100

[0147] (实施例 10)

[0148] 与实施例 1 同样地制得白色、多孔、颗粒状的 PVA。但是,向高压釜投入 86g 聚合度 2000 的 PVAc 的同时,还投入 316g 乙醇来替代甲醇。该混合液的水分为 700ppm。在该混合液中,压入甲醇钠后,乙醇量为 PVAc 中酯基的 7.0 摩尔倍。以与实施例 1 同样的升温速度(约 10℃/分)进行升温,压入甲醇钠 7 分钟后,在 120℃下,反应混合液发生浑浊。以后,与实施例 1 同样地升温至 125℃,并使反应继续进行 15 分钟,压入乙酸,使反应停止。干燥后,所得 PVA 为 43.5g。反应混合液的介电常数在反应开始时为 26,在反应结束时为 22。乙酸甲酯占液体部分的 24 重量%。

[0149] 对所得颗粒 PVA 进行与实施例 1 相同的特性测定。升温溶解度示于表 11。PVA 的制造条件、所得 PVA 的特性分别示于表 20、表 21。

[0150] 【表 11】

[0151]

温度(℃)	20	30	40	50	60	70	80	85	90
溶解量(wt%)	0.0	0.0	0.1	0.2	0.2	0.4	7.5	46	100

[0152] (实施例 11)

[0153] 向装有电磁搅拌装置的 1 立升高压釜中,加入 238g 甲醇、24g 乙酸甲酯、0.093g 甲醇钠,将高压釜内温调节至 100℃。一边以旋转速度 1000rpm 搅拌混合液,一边以 3g/分的速度加入含有另外制造的皂化度 20 摩尔% PVAc(聚合度 2000)的 30 重量%甲醇溶液、以 0.25g/分的速度加入 1 重量%甲醇钠的甲醇溶液,在 100℃下使之反应,并连续地取出反应物,通过这样制得颗粒状 PVA。平均停留时间为 8 小时。此时,反应混合液中的水分为 600ppm,相对供给的 PVAc 的酯基的催化剂的摩尔比为 0.0055,相对供给的 PVAc 的酯基的甲醇的摩尔比为 8.8。另外,除去连续取出的反应混合液的 PVAc 和 PVA 的液体部分的介电常数为 27。通过在 100℃下,对所得 PVA 干燥 4 个小时,从而获得 PVA 的颗粒。

[0154] 对所得颗粒 PVA 进行与实施例 1 相同的特性测定。升温溶解度示于表 12。PVA 的

制造条件、所得 PVA 的特性分别示于表 20、表 21。

[0155] 【表 12】

[0156]

温度 (°C)	20	30	40	50	60	70	80	85	90
溶解量 (wt%)	0.5	0.7	1.0	1.2	2.5	3.3	9.1	50	100

[0157] (比较例 3)

[0158] 向 3 立升的可分离烧瓶中,加入 730g 的由 10 重量%乙酸甲酯以及 90 重量%甲醇组成的混合液和 56g 的含有 5.6g 甲醇钠的甲醇溶液,调节至 45°C。一边均匀地对此搅拌,一边以 9g/ 分的速度加入由另外制造的皂化度 20 摩尔%的 PVA(聚合度 2000)30 重量%、7 重量%的乙酸甲酯以及 63 重量%的甲醇组成的混合溶液,以 1.5g/ 分的速度加入 10 重量%甲醇钠的甲醇溶液,并连续地取出反应物,通过这样制得颗粒状 PVA。平均停留时间为 8 个小时。通过在 100°C 下,对所得 PVA 干燥 4 个小时,从而获得 PVA 的颗粒。

[0159] 对所得颗粒 PVA 进行与实施例 1 相同的特性测定(除了堆积比重、平均粒径)。升温溶解度示于表 13。PVA 的制造条件、所得 PVA 的特性分别示于表 20、表 21。

[0160] 【表 13】

[0161]

温度 (°C)	20	30	40	50	60	65	70	80	90
溶解量 (wt%)	1.0	1.6	1.6	2.2	2.8	12.8	34	88	97

[0162] (比较例 4)

[0163] 向装有搅拌翼的反应器内,装入 35 重量%的聚合度 2000 的 PVAc、65 重量%的甲醇(水分含量 0.1%)、氢氧化钠(摩尔比 0.001),并进行混合,在 40°C 下,进行 60 分钟的皂化反应后,通过添加乙酸而停止反应,从而制得皂化度为 41.0 摩尔%的部分皂化 PVA(A)的甲醇溶液。以固形分换算的重量混合比率计为 45 : 55 的比例,使该部分皂化的 PVA(A)甲醇溶液和 35 重量%未皂化 PVAc(B)与 65 重量%甲醇的混合液进行混合,并调节温度至 50°C。独立地向连续式瞬间型混合机内,装入该混合溶液以及氢氧化钠(摩尔比 0.01)的甲醇溶液,连续地取出混合物。平均停留时间为 2 秒钟。接着,通过将混合物在 50°C 的反应器内静置 20 分钟,进行醇解反应,从而制得凝胶状的 PVA。对凝胶状 PVA 进行粉碎后,通过在 100°C 下干燥 4 个小时,获得 PVA 的粉末。

[0164] 对所得颗粒 PVA 进行与实施例 1 相同的特性测定(除了堆积比重、平均粒径)。升温溶解度示于表 14。PVA 的制造条件、所得 PVA 的特性分别示于表 20、表 21。

[0165] 【表 14】

[0166]

温度 (°C)	20	30	40	50	60	70	80	90
溶解量 (wt%)	3.0	6.8	17	38	86	100	100	100

[0167] (比较例 5)

[0168] 将 35 重量%的聚合度 2000 的 PVAc、65 重量%的甲醇、0.3 重量%的氢氧化钠（甲醇量为 PVAc 中酯基的 5.0 摩尔倍，氢氧化钠量为 PVAc 中酯基的 0.018 摩尔倍，测得的上述混合液的水分为 2100ppm）进行混合，将上述混合液供给至保持 45℃的带式皂化机，在带上进行 20 分钟的皂化处理。对所得的块状 PVA 进行粉碎，用甲醇进行洗涤后，在 100℃下，进行 4 小时的干燥，从而制得 PVA 粉末。

[0169] 对所得颗粒 PVA 进行与实施例 1 相同的特性测定（除了堆积比重、平均粒径）。升温溶解度示于表 15。PVA 的制造条件、所得 PVA 的特性分别示于表 20、表 21。

[0170] 【表 15】

[0171]

温度（℃）	20	30	40	50	60	70	80	90
溶解量（wt%）	7.0	11	18	36	83	100	100	100

[0172] （实施例 12）

[0173] 与实施例 1 同样地制得白色、多孔、颗粒状的 PVA。但是，向高压釜中投入 86g 的聚合度 200 的 PVAc、204g 的甲醇。该混合液的水分为 950ppm。与实施例 1 同样地升温至 55℃，利用氮气将 4g 含有 0.216g（4 毫摩尔，为 PVAc 中的酯基的 0.004 摩尔倍）甲醇钠的甲醇压入高压釜。在该混合液中，压入甲醇钠后，甲醇量为 PVAc 中的酯基的 6.5 摩尔倍。以与实施例 1 同样的升温速度（约 10℃ / 分）进行升温，压入甲醇钠 6 分钟后，在 110℃下，反应混合液发生浑浊。之后，与实施例 1 同样地升温至 125℃，并继续反应 15 分钟，压入乙酸而使反应结束。压入的乙酸的量为 0.6g。干燥后，所得 PVA 为 43.7g。反应混合液的介电常数在反应开始时为 32，反应结束时为 24。反应结束后的乙酸甲酯的浓度与实施例 1 相同。

[0174] 对所得颗粒 PVA 进行与实施例 1 相同的特性测定。升温溶解度示于表 16。PVA 的制造条件、所得 PVA 的特性分别示于表 20、表 21。

[0175] 【表 16】

[0176]

温度（℃）	20	30	40	50	60	65	70	80	90
溶解量（wt%）	1.0	1.8	2.7	5.8	9.0	12	20	61	100

[0177] （实施例 13）

[0178] 与实施例 1 同样地制得白色、多孔、颗粒状的 PVA。但是，向高压釜中投入 86g 的聚合度 200 的 PVAc、252g 的甲醇。该混合液的水分为 920ppm。与实施例 1 同样地升温至 55℃，利用氮气将 4g 含有 0.27g（5 毫摩尔，为 PVAc 中的酯基的 0.005 摩尔倍）甲醇钠的甲醇压入高压釜。在该混合液中，压入甲醇钠后，甲醇量为 PVAc 中的酯基的 8 摩尔倍。以与实施例 1 同样的升温速度（约 10℃ / 分）进行升温，压入甲醇钠 6 分钟后，在 110℃下，反应混合液发生浑浊。之后，与实施例 1 同样地升温至 125℃，并继续反应 15 分钟，压入乙酸而使反应结束。压入的乙酸量为 0.83g。干燥后，所得 PVA 为 27.5g。由皂化度计算的颗粒状 PVA 的获得量相当于根据所用的 PVAc 而计算的理论量的 57%。反应混合液的介电常数

在反应开始时为 32,反应结束时为 25。反应结束后的乙酸甲酯的浓度与实施例 1 相同。

[0179] 对所得颗粒 PVA 进行与实施例 1 相同的特性测定。升温溶解度示于表 17。PVA 的制造条件、所得 PVA 的特性分别示于表 20、表 21。

[0180] 【表 17】

[0181]

温度 (°C)	20	30	40	50	60	70	80	90
溶解量 (wt%)	48	84	92	95	98	99	100	100

[0182] (实施例 14)

[0183] 与实施例 1 同样地制得白色、多孔、颗粒状的 PVA。但是,向高压釜中投入 87.3g 由 2 摩尔%衣康酸改性的聚合度 200 的 PVAc、200g 的甲醇、38g 的乙酸甲酯。该混合液的水分为 910ppm。与实施例 1 同样地升温至 55°C,利用氮气将 18g 含有 2.54g(47 毫摩尔,为 PVAc 中的酯基的 0.048 摩尔倍)甲醇钠的甲醇压入高压釜。在该混合液中,压入甲醇钠后,甲醇量为 PVAc 中酯基的 0.048 摩尔倍。以与实施例 1 同样的升温速度(约 10°C/分)进行升温,压入甲醇钠 5 分钟后,在 100°C 下,反应混合液发生浑浊。之后,与实施例 1 同样地升温至 125°C,并继续反应 15 分钟,压入乙酸而使反应结束。压入的乙酸量为 5g(83 毫摩尔)。干燥后,所得 PVA 为 40.8g。反应混合液的介电常数在反应开始时为 27,反应结束时为 22。乙酸乙酯占液体部分的 37 重量%。

[0184] 对所得颗粒 PVA 进行与实施例 1 相同的特性测定。升温溶解度示于表 18。PVA 的制造条件、所得 PVA 的特性分别示于表 20、表 21。

[0185] 【表 18】

[0186]

温度 (°C)	20	30	40	50	60	70	80	90
溶解量 (wt%)	30	88	98	99	100	100	100	100

[0187] (实施例 15)

[0188] 与实施例 1 同样地制得白色、多孔、颗粒状的 PVA。但是,向高压釜中投入 80.8g 由 9 摩尔%乙烯改性的聚合度 200 的 PVAc、316g 的甲醇。该混合液的水分为 900ppm。与实施例 1 同样地升温至 55°C,利用氮气将 4g 含有 0.162g(3 毫摩尔,为 PVAc 中的酯基的 0.0035 摩尔倍)甲醇钠的甲醇压入高压釜。在该混合液中,压入甲醇钠后,甲醇量为 PVAc 中酯基的 11.7 摩尔倍。以与实施例 1 同样的升温速度(约 10°C/分)进行升温,压入甲醇钠 7 分钟后,在 120°C 下,反应混合液发生浑浊。之后,与实施例 1 同样地升温至 125°C,并继续反应 15 分钟,压入乙酸而使反应结束。干燥后,所得 PVA 为 42.6g。反应结束后乙酸甲酯的浓度与实施例 1 相同。

[0189] 对所得颗粒 PVA 进行与实施例 1 相同的特性测定。升温溶解度示于表 19。PVA 的制造条件、所得 PVA 的特性分别示于表 20、表 21。

[0190] 【表 19】

[0191]

温度 (°C)	20	30	40	50	60	70	80	90
溶解量 (wt%)	2.4	2.8	3.6	4.8	6.0	10	36	97

[0192] 【产业实用性】

[0193] 通过本发明,可以在工业上制造特性优异的 PVA,而不增加新的工序。

[0194]

【表 20】

	反应方式	聚合度	水分 (ppm)	混合液的温度 (°C) 开始→析出→最后	介电常数 开始→最后	催化剂量 (摩尔倍相对于酯)	醇量 (摩尔倍相对于酯)	备注
实施例 1	间歇式	2000	760	55→110→125	32→26	0.003	10	基本升温条件
实施例 2	间歇式	2000	760	125→125→125	32→26	0.002	10	125°C 恒定
实施例 3	间歇式	2000	760	35→90→125	32→26	0.005	10	35°C 开始
实施例 4	间歇式	2000	760	168→135→135	32→26	0.003	10	168°C 开始
实施例 5	间歇式	2000	760	55→110→70	32→26	0.003	10	最后 70°C
实施例 6	间歇式	2000	760	55→110→155	32→26	0.003	10	最后 155°C
实施例 7	间歇式	2000	600	55→120→125	23→18	0.003	6.3	降低介电常数
实施例 8	间歇式	2000	1000	55→110→125	36→29	0.003	5.2	升高介电常数
实施例 9	间歇式	2000	760	55→100→125	32→26	0.006	10	NaOH 催化剂
实施例 10	间歇式	2000	700	55→120→125	26→22	0.003	7.0	乙醇
实施例 11	连续式	2000	600	100	27	0.0055	8.8	连续法、100°C
实施例 12	间歇式	200	950	55→110→125	32→24	0.004	6.5	聚合度 200
实施例 13	间歇式	200	920	55→110→125	32→25	0.005	8	聚合度 200
实施例 14	间歇式	200	910	55→100→125	27→22	0.048	7.0	衣康酸改性
实施例 15	间歇式	500	900	55→120→125	32→26	0.0035	7.7	乙烯改性
比较例 1	间歇式	2000	760	55→70→125	32→26	0.03	10	析出 70°C
比较例 2	间歇式	2000	760	155→155→155	32→26	0.003	10	155°C 恒定
比较例 3	连续式	2000		45				连续法、温度低
比较例 4		2000		50				
比较例 5	带式	2000	2100	45		0.018	5.0	带式皂化法

[0195]

【表 2 1】

	皂化度 (%)	挥发性有机化合物量 (重量%)	残留 Na 量 (ppm)	细孔容积 (cc/g)	堆积比重 (g/cc)	平均粒径 (μm)	水中的溶解度 (温度:℃/重量%)
实施例 1	99.32	<0.1	350	0.82	0.38	855	80℃/6.7、85℃/38 → 90℃/100
实施例 2	99.45	<0.1	390	0.73	0.40	750	80℃/9.5、85℃/42 → 90℃/100
实施例 3	99.33	<0.1	400	0.79	0.31	890	80℃/11.5、85℃/57 → 90℃/100
实施例 4	99.23	<0.1	1500	0.35	0.51	950	80℃/9.7、85℃/45 → 90℃/100
实施例 5	99.21	<0.1	380	0.66	0.29	950	80℃/11.8、85℃/65 → 90℃/100
实施例 6	99.66	<0.1	1350	0.37	0.45	897	80℃/8.9、85℃/44 → 90℃/100
实施例 7	99.10	<0.1	885	0.40	0.40	215	80℃/11.8、85℃/54 → 90℃/100
实施例 8	99.28	<0.1	1420	0.30	0.53	1090	80℃/9.9、85℃/41 → 90℃/100
实施例 9	98.22	<0.1	500	0.62	0.29	1220	80℃/7.9 → 90℃/100
实施例 10	99.32	<0.1	390	0.70	0.30	953	80℃/7.5、85℃/46 → 90℃/100
实施例 11	99.14	<0.1	300	0.68	0.41	880	80℃/9.1、85℃/50 → 90℃/100
实施例 12	99.20	<0.1	450	0.36	0.38	409	60℃/9.0、65℃/12 → 90℃/100
实施例 13	90.11	<0.1	400	0.39	0.39	233	20℃/48、30℃/84
实施例 14	90.39	<0.1	1860	0.26	0.35	284	20℃/30、30℃/88
实施例 15	98.22	<0.1	120	0.38	0.31	639	70℃/10 → 90℃/97
比较例 1	99.30	<0.1	1000	0.57	0.30	1100	70℃/16.2、80℃/21.5 → 90℃/100
比较例 2	94.70	<0.1	3000	0.10			
比较例 3	99.42	<0.1	3500	0.56			65℃/12.8、70℃/34 → 80℃/88
比较例 4	98.41	<0.1	2900	0.15			40℃/17 → 60℃/86
比较例 5	96.30	1.6	5200	0.02			40℃/18 → 60℃/83