



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 106632797 A

(43)申请公布日 2017.05.10

(21)申请号 201610921719.8

(22)申请日 2016.10.21

(30)优先权数据

62/249422 2015.11.02 US

(71)申请人 罗门哈斯公司

地址 美国宾夕法尼亚州

(72)发明人 K·贝沙 J·C·勃林 P·罗

(74)专利代理机构 上海专利商标事务所有限公司
31100

代理人 胡嘉倩 陈哲锋

(51)Int.Cl.

C08F 218/08(2006.01)

C08F 220/18(2006.01)

C08F 230/02(2006.01)

C08F 2/38(2006.01)

权利要求书1页 说明书7页

(54)发明名称

聚乙酸乙烯酯乳胶

(57)摘要

本发明涉及用于制备乙酸乙烯酯聚合物的水性分散液的方法,其包含以下步骤:在链转移剂存在下,在乳液聚合条件下使乙酸乙烯酯聚合,所述链转移剂为次磷酸盐或 $X-R^1-SH$,其中 R^1 为 C_1-C_4 烷基且 X 为磺酸酯、羟基、硫酸酯、磷酸酯、膦酸酯、羧酸或其盐,或羧酸 C_1-C_3 烷酯。所述方法提供在既定固体含量下降低所述乙酸乙烯酯聚合物的粘度的方法。

1. 一种包含分散于水相中的乙酸乙烯酯聚合物粒子的组合物,其中所述水相包含1) 链转移剂;和2) 乙酸乙烯酯寡聚物;其中所述链转移剂为次磷酸钠或 $X-R^1-SH$,其中 R^1 为 C_1-C_4 烷基且 X 为磺酸酯、羟基、硫酸酯、磷酸酯、膦酸酯、羧酸或其盐,或羧酸 C_1-C_3 烷酯;且其中所述乙酸乙烯酯寡聚物的重量平均分子量(M_w)在1000到7000道尔顿范围内。

2. 根据权利要求1所述的组合物,其中所述乙酸乙烯酯聚合物为包含乙酸乙烯酯和至少一种选自以下组成的群组的其它单体的结构单元的共聚物:丙烯酸酯、甲基丙烯酸酯、磷酸单体、丙烯酰胺、磺酸酯单体和分支链羧酸单体的乙烯酯,其中所述乙酸乙烯酯寡聚物的浓度在按所述水相的重量计的0.05到2.5重量%范围内。

3. 根据权利要求2所述的组合物,其中所述链转移剂为次磷酸钠、次磷酸钾、巯基乙磺酸酯、巯基丙酸或其盐或巯基乙醇,且所述乙酸乙烯酯寡聚物的浓度在按所述水相的重量计的0.1到1重量%范围内。

4. 根据权利要求2或3中任一项所述的组合物,其中按所述共聚物的重量计,所述共聚物包含50到95重量%乙酸乙烯酯的结构单元和5到50重量%丙烯酸丁酯、丙烯酸乙酯或丙烯酸乙基己酯或其组合的结构单元。

5. 根据权利要求4所述的组合物,其中按所述共聚物的重量计,所述共聚物包含5到90重量%乙酸乙烯酯的结构单元、10到40重量%丙烯酸丁酯的结构单元、0.2到3重量%甲基丙烯酸磷酸乙酯的结构单元和0.1到3重量%2-丙烯酰胺基-2-甲基丙烷磺酸或其盐的结构单元。

6. 根据权利要求1到5中任一项所述的方法,其中所述链转移剂为次磷酸钠或次磷酸钾,其中所述寡聚物的重量平均分子量为2000到5500道尔顿。

7. 根据权利要求1到5中任一项所述的方法,其中所述链转移剂为巯基丙酸或其盐,其中所述寡聚物的重量平均分子量为2000到4000道尔顿。

8. 根据权利要求1到5中任一项所述的方法,其中所述链转移剂为巯基乙磺酸酯,其中所述寡聚物的重量平均分子量为2000到5500道尔顿。

9. 根据权利要求1到5中任一项所述的方法,其中所述链转移剂为巯基乙醇,其中所述寡聚物的重量平均分子量为2000到5500道尔顿。

聚乙酸乙烯酯乳胶

技术领域

[0001] 本发明涉及聚乙酸乙烯酯乳胶组合物,更具体地说,涉及相对低粘度聚乙酸乙烯酯乳胶组合物。

背景技术

[0002] 历史上,含有聚乙酸乙烯酯的乳胶显示较高的过程中粘度(in-process viscosity),其对加工和制造造成极大挑战。无法降低过程中粘度通常迫使乳胶制造商使用极端搅拌,其可在设备中产生安全性问题,或减少聚合物固体,其增加不必要的装运和操作成本。此外,低固体含量乳胶限制乳胶的可销售性。因此,宜研发具有较高固体和/或较低粘度的聚乙酸乙烯酯乳胶。

发明内容

[0003] 本发明为包含分散于水相中的乙酸乙烯酯聚合物粒子的组合物,其中水相包含1)链转移剂;和2)乙酸乙烯酯寡聚物;其中链转移剂为次磷酸钠或 $X-R^1-SH$,其中 R^1 为 C_1-C_4 烷基且 X 为磺酸酯、羟基、硫酸酯、磷酸酯、膦酸酯、羧酸或其盐,或羧酸 C_1-C_3 烷酯;且其中乙酸乙烯酯寡聚物的重量平均分子量(M_w) 在1000到7000道尔顿范围内。本发明组合物提供在既定固体含量下具有较低进料端粘度的乙酸乙烯酯聚合物。

具体实施方式

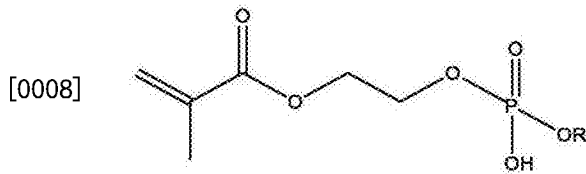
[0004] 本发明为包含分散于水相中的乙酸乙烯酯聚合物粒子的组合物,其中水相包含1)链转移剂;和2)乙酸乙烯酯寡聚物;其中链转移剂为次磷酸钠或 $X-R^1-SH$,其中 R^1 为 C_1-C_4 烷基且 X 为磺酸酯、羟基、硫酸酯、磷酸酯、膦酸酯、羧酸或其盐,或羧酸 C_1-C_3 烷酯;且其中乙酸乙烯酯寡聚物的重量平均分子量(M_w) 在1000到7000道尔顿范围内。乙酸乙烯酯聚合物可以是均聚物或共聚物;因此,可在一或多种其它单体存在下,通过均聚或共聚制备聚合物,所述一或多种其它单体为如丙烯酸酯和甲基丙烯酸酯,包括甲基丙烯酸甲酯、丙烯酸丁酯、丙烯酸乙酯、丙烯酸乙基己酯和甲基丙烯酸脲酯;分支链羧酸单体的乙烯基酯,包括叔碳酸乙烯酯;和磷酸单体,如甲基丙烯酸磷酸乙酯(PEM)、甲基丙烯酸磷酸丙酯和 $CH_2=CH-CH_2-(OCH_2CH_2)_n(O)_m-P(O)(OH)_2$,或其盐,其中 n 是1到5并且 m 是0或1;以及丙烯酰胺单体和磺酸单体以及其盐和其组合,包括丙烯酰胺、2-丙烯酰胺基-2-甲基丙烷磺酸或其盐,和乙烯基磺酸或其盐。

[0005] 优选地,以全部单体的重量计,乙酸乙烯酯的浓度是40重量%、更优选50重量%并且最优选60重量%到优选95重量%并且更优选90重量%。

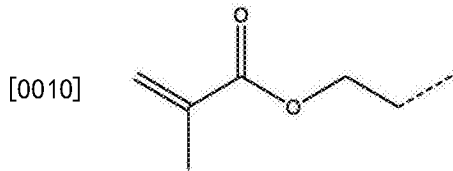
[0006] 以按全部单体的重量计优选地5重量%、更优选地8重量%且最优选地到10重量%、50重量%、更优选地40重量%且最优选地35重量%范围内的浓度包括低 T_g 丙烯酸酯,如丙烯酸丁酯、丙烯酸乙酯或丙烯酸乙基己酯作为共聚单体。

[0007] 当使用磷酸单体时,以全部单体的重量计,其浓度优选在0.1、更优选0.2重量%到

优选5、更优选3并且最优选2重量%范围内。优选的磷酸单体为PEM,其通过下式表征:



[0009] 其中R为H或



[0011] 其中虚线表示与氧原子的连接点。

[0012] 以全部单体的重量计,优选包括0.1、更优选0.5重量%到5、更优选3并且最优选2重量%范围内的浓度的2-丙烯酰胺基-2-甲基丙烷磺酸或其盐或乙烯基磺酸或其盐(优选地2-丙烯酰胺基-2-甲基丙烷磺酸或其盐)作为共聚单体。

[0013] 以全部单体的重量计,还可以包括0.1、更优选0.2并且最优选0.5重量%到5、更优选3并且最优选2重量%范围内的浓度的甲基丙烯酸脲酯。

[0014] 优选的链转移剂的实例包括钠和钾的次磷酸盐、β-巯基乙磺酸酯的钠盐和钾盐;γ-巯基丙酸以及其钠盐和钾盐;以及β-巯基乙醇。

[0015] 优选地以按单体或水的总重量计0.01重量%、更优选地0.02重量%且最优选地0.05重量%到优选地2重量%、更优选地1重量%且最优选地0.5重量%的浓度使用链转移剂(CTA),因为乳胶的固体含量以50重量%为目标。

[0016] 如本文所用,术语“乙酸乙烯酯寡聚物”包括化学结合CTA的乙酸乙烯酯聚合(或共聚)反应的水溶性产物。也可存在一些量的不化学结合到CTA的乙酸乙烯酯寡聚物。乙酸乙烯酯寡聚物可在分散液的水相中鉴别和定量且如下测量。水溶性寡聚物和CTA可便利地以离心方式分离(例如100,000rpm,持续25分钟)。一部分上清液可接着转移到皮氏培养皿且可在室温下在真空中去除水。固体经测量且通常发现在按水相重量计的1到10重量%范围内。另一部分的上清液转移到NMR管中,接着进行定量质子或³¹P NMR光谱法以鉴别上清液固体中的寡聚物%,其一般在总上清液固体的5到25重量%范围内。因此,以分散液的水相的重量计,水相中的寡聚物的浓度优选地为0.05到2.5重量%;更优选地,血清相中的寡聚物的浓度为0.1到1重量%。标准¹H和梯度扩散实验可用于选择性地检测寡聚物,如Beshah等人在《巨分子(Macromolecules)》2001,46,2216-27中所描述。2D NMR光谱技术也有利地用于鉴别由CTA产生的端基物质,如Beshah在《大分子化学(Makromol.Chem.)》1993,194,3311-3321中所描述。聚合之后的血清相中的CTA的量一般在按水的重量计的0.002重量%到1重量%范围内。未反应的次磷酸钠可例如通过约6.2ppm处的³¹P NMR光谱法(使用正磷酸作为内标)鉴别。

[0017] 寡聚物的重量平均分子量(M_w)通过首先通过NMR光谱法测量水相的扩散系数测定,如C.S.Johnson在《核磁共振光谱研究进展(Prog.NMR Spectrosc.)》1999,34,203中所描述接着使用聚苯乙烯标准物测量M_w,如Weibin等人在《巨分子》2012 45(24),9595-9603中所描述。优选地,寡聚物(具有或不具有化学结合CTA)的M_w为1500道尔顿、更优选地2000

道尔顿到6000道尔顿、更优选地5500道尔顿且最优选地4000道尔顿。

[0018] 已发现乙酸乙烯酯聚合物(PVA乳胶),优选地乙酸乙烯酯共聚物的水性分散液相比于不使用这些CTA制备的乙酸乙烯酯聚合物的类似水性分散液在水相中展现较低粘度。已发现次磷酸和水溶性烷基硫醇当在聚合反应中用作CTA时,减小水溶性聚合物的重量平均分子量(M_w)和水相中的高分子寡聚物的百分比,其解释相对于不使用指定类别内的CTA的多种PVA乳胶所测量以恒定固体含量减小的过程内乳胶粘度(或类似粘度下增加的固体含量)。降低乳胶调配物中的粘度而不降低固体含量可提供水在乳胶调配物中的更有效使用。

[0019] PVA乳胶适用作涂层组合物、粘着剂或建筑材料的粘结剂。对于涂层组合物,乳胶可与选自由以下组成的群组的一种或多种成分组合:颜料(如 TiO_2)、分散剂、消泡剂、表面活性剂、溶剂、其它粘合剂、增稠剂、增量剂、聚结剂、杀生物剂和着色剂。

[0020] 缩写

[0021]

缩写	名称
BA	丙烯酸丁酯
VA	乙酸乙烯酯
AMPS	2-丙烯酰胺基-2-甲基丙烷磺酸
PEM	甲基丙烯酸磷酸乙酯
t-BHP	叔丁基过氧化氢
IAA	异抗坏血酸

[0022]

UMA	甲基丙烯酸脲酯
EA	丙烯酸乙酯
MMA	甲基丙烯酸甲酯
MAA	甲基丙烯酸
NaPS	过硫酸钠
PS	粒度

[0023] 实例

[0024] 在以下实例中,用Brookhaven 90Plus粒度分析器,在 90° 处使用动态光散射测量平均粒度。用Brookfield DV-II Pro粘度计或Brookfield LVTD粘度计测量粘度。

[0025] 比较实例1-制备无任何CTA的PVA共聚物

[0026] 通过首先混合去离子水(2258g)、PEM(60%活性,230.85g)、NaOH(50%,151g)、Disponil FES-77表面活性剂(185.37g)、TERGITOL™ 15-S-40表面活性剂(169.2g)和十二烷基苯磺酸(22.5%水溶液,220.35g),接着混合BA(1370.63g)、VA(9810.90g)和Lubrizol AMPS 2405(259.7g)来制备单体乳液。

[0027] 将去离子水(9386.8g)馈入配备有机械搅拌器、氮气层、温度计、冷凝器、加热套和温度控制器的5盖尔(19L)反应器中并且在 N_2 下加热到 $71^\circ C$ 。向此烧瓶中添加Disponil FES-32表面活性剂(250.08g)、TERGITOL™ 15-S-40表面活性剂(169.2g)和七水合硫酸亚铁(0.36g)于水(20g)中的溶液。将含共馈料催化剂溶液t-BHP(37.1g)的水(222.6g)以及含共馈料活化剂溶液IAA(51.08g)和乙酸钠(35.67g)的水(482.18g)分别以1.44g/min和2.96g/

min的速率供应到烧瓶中。两分钟之后,将单体乳液以64.78g/min的速率馈入烧瓶中。十分钟之后,单体乳液馈入速率增加到129.55g/min并且反应温度控制于71℃。在单体乳液添加完成之后,用去离子水(160g)冲洗单体乳液容器,并且共馈料溶液继续额外60分钟直到完成。在共馈料溶液完成之后,将t-BHP(12.36g)于水(74.21g)中的溶液和亚硫酸氢钠(15.38g)于水(161.56g)中的溶液分别以1.44g/min和2.95g/min馈入烧瓶中以减少残余单体。在所有馈料完成之后,烧瓶冷却到室温。当烧瓶冷却到50℃时,经5分钟以10.49g/min向烧瓶中添加NH₃(52.46g,28%水溶液),接着冷却到40℃,接着经5分钟以16.95g/min的速率添加KATHON™ LX杀菌剂(24.74g,1.5%)于水(60g)中的溶液。在冷却到室温之后,过滤内含物以去除凝胶。发现经过滤的分散液的固体含量是44.0%并且pH是6。

[0028] 实例1-制备具有次磷酸钠CTA的PVA共聚物

[0029] 通过首先混合去离子水(2258g)、次磷酸钠溶液(26.5g,45%水溶液)、甲基丙烯酸磷酸乙酯(60%活性,230.85g)、NaOH(50%,151g)、Disponil FES-77表面活性剂(185.37g)、TERGITOL™ 15-S-40表面活性剂(169.2g)和十二烷基苯磺酸(22.5%水溶液,220.35g),接着混合BA(1255.21g)、VA(9810.90g)和Lubrizol AMPS 2405(259.7g)来制备单体乳液。

[0030] 将去离子水(9160g)馈入配备有机械搅拌器、氮气层、温度计、冷凝器、加热套和温度控制器的5盖尔(19L)反应器中并且加热到71℃,同时用N₂吹扫。向此烧瓶中添加Disponil FES-32表面活性剂(250.08g)、TERGITOL™ 15-S-40表面活性剂(169.2g)和七水合硫酸亚铁(0.36g)于水(20g)中的溶液。将含共馈料催化剂溶液t-BHP(37.1g)的水(449g)以及IAA(51.08g)和乙酸钠(35.67g)于水(482.18g)中的共馈料溶液分别以2.7g/min和2.96g/min的速率馈入烧瓶中。两分钟之后,将单体乳液以64.78g/min的速率馈入烧瓶中。十分钟之后,单体乳液馈入速率增加到129.55g/min并且反应温度控制于71℃。在开始单体乳液馈入之后60分钟,将UMA(50%活性,230.84g)添加到单体乳液中。在单体乳液添加完成之后,用去离子水(160g)冲洗单体乳液容器,并且共馈料溶液继续额外60分钟直到完成。在共馈料溶液完成之后,将t-BHP(12.36g)于水(74.21g)中的溶液和亚硫酸氢钠(15.38g)于水(161.56g)中的溶液分别以1.44g/min和2.95g/min馈入烧瓶中以减少残余单体。在所有馈料完成之后,烧瓶冷却到室温。当烧瓶冷却到50℃时,经5分钟以10.49g/min向烧瓶中添加NH₃(52.46g,28%水溶液)。将反应器冷却到40℃,接着经5分钟以16.95g/min的速率添加KATHON™ LX杀菌剂(24.74g,1.5%)于水(60g)中的溶液。在反应器冷却到室温之后,过滤内含物以去除凝胶。发现经过滤的分散液的固体含量是44.3%并且pH是6。

[0031] 实例2-制备具有次磷酸钠CTA的PVA共聚物

[0032] 通过首先混合去离子水(2258g)、次磷酸钠溶液(26.5g,45%水溶液)、PEM(60%活性,230.85g)、NaOH(50%,151g)、Disponil FES-77表面活性剂(185.37g)、TERGITOL™ 15-S-40表面活性剂(169.2g)和十二烷基苯磺酸(22.5%水溶液,220.35g),接着混合BA(1255.21g)、VA(9810.90g)和Lubrizol AMPS 2405(259.7g)来制备单体乳液。

[0033] 将去离子水(8100g)馈入配备有机械搅拌器、氮气层、温度计、冷凝器、加热套和温度控制器的5盖尔(19L)反应器中并且加热到71℃,同时用N₂吹扫。向此烧瓶中添加Disponil FES-32表面活性剂(250.08g)、TERGITOL™ 15-S-40表面活性剂(169.2g)和七水合硫酸亚铁(0.36g)于水(20g)中的溶液。将含共馈料催化剂溶液t-BHP(37.1g)的水(449g)

以及IAA (51.08g) 和乙酸钠 (35.67g) 于水 (482.18g) 中的共馈料溶液分别以2.7g/min和2.96g/min的速率馈入烧瓶中。两分钟之后,将单体乳液以64.78g/min的速率馈入烧瓶中。十分钟之后,单体乳液馈入速率增加到129.55g/min并且反应温度控制于71℃。在单体乳液添加完成之后,用去离子水 (160g) 冲洗单体乳液容器,并且共馈料溶液继续额外60分钟直到完成。在共馈料溶液完成之后,将t-BHP (12.36g) 于水 (74.21g) 中的溶液和亚硫酸氢钠 (15.38g) 于水 (161.56g) 中的溶液分别以1.44g/min和2.95g/min馈入烧瓶中以减少残余单体。在所有馈料完成之后,烧瓶冷却到室温。当烧瓶冷却到50℃时,经5分钟以10.49g/min向烧瓶中添加NH₃ (52.46g, 28%水溶液)。将反应器冷却到40℃,接着经5分钟以16.95g/min的速率添加KATHON™ LX杀菌剂 (24.74g, 1.5%) 于水 (60g) 中的溶液。在反应器冷却到室温之后,过滤内含物以去除凝胶。发现经过滤的分散液的固体含量是46.1%并且pH是6。

[0034] 表1说明在聚合反应温度下,固体含量与单体乳液馈料粘度(EOF)端值之间的关系。C1是指比较实例1,并且1和2分别是指实例1和实例2。PS是指胶乳粒子的粒度;EOF是指馈料粘度的端值(厘泊(cP))并且是使用Brookfield DV-II Pro粘度计测量。

[0035] 表1-次磷酸钠CTA对PVA乳胶共聚物粘度的作用

[0036]

实例编号	固体 (%)	PS (nm)	NaH ₂ PO ₃ (%)	EOF (cP)	组成
C1	44	117	0	2500	85 VA/11.88 BA/2 PEM/1.12 AMPS
1	44.3	122	0.1%	768	85 VA/10.88 BA/2 PEM/1.12 AMPS
2	46.1	124	0.1%	2240	86 VA/10.88 BA/2 PEM/1.12 AMPS

[0037] 表1展示添加少量次磷酸钠可引起相同固体含量下EOF的显著降低和大致相同的粒度,以及甚至EOF降低10%和显著改良的固体含量(46.1%相对于44%固体)。

[0038] 还在具有和不具有次磷酸钠(NaH₂PO₃)的情况下评估含有VA、BA和AMPS结构单元,但不含PEM结构单元的PVA乳胶(如表2中所示)。比较实例2可通过如关于比较实例1所描述的常规方法制备。

[0039] 表2-次磷酸钠CTA对PVA乳胶共聚物粘度的作用

[0040]

实例编号	固体 (%)	PS (nm)	NaH ₂ PO ₃ (%)	EOF (cP)	组成
C2	56.2	223	0	22800	65.4 VA/34 BA/0.6 AMPS
3	56.4	218	0.1	9400	65.4 VA/34 BA/0.6 AMPS

[0041] 表2说明观察到不含磷酸功能化的PVA乳胶共聚物在恒定固体含量下的粘度降低。

[0042] 比较实例3-制备无CTA的VA共聚物

[0043] 通过首先混合去离子水 (368.8g)、PEM (60%活性, 8.53g)、NaOH (50%, 5.29g)、TERGITOL™ 15-S-9表面活性剂(陶氏化学公司或其附属公司(The Dow Chemical Company or Its Affiliates)的商标, 17.1g)、Disponil FES-77表面活性剂(27.38g)、TERGITOL™ 15-S-40表面活性剂(49.93g)和十二烷基苯磺酸(22.5%水溶液, 32.55g),接着混合BA (570.15g)、VA (1116.78g)和Na-AMPS (19.1g)来制备单体乳液。

[0044] 将去离子水 (900g) 馈入配备有机械搅拌器、氮气层、温度计、冷凝器、加热套和温度控制器的5L 4颈圆底烧瓶中并且加热到71℃,同时用N₂吹扫。向此烧瓶中添加七水合亚

硫酸钠 (0.1%，于水中，18g)、氨基三乙酸 (0.1%，于水中，15g) 和EA/MMA/MAA预成形晶种 (52/47/1, 40nm粒度, 103.83g) 的溶液。将含共饲料催化剂 (t-BHP, 1.51g) 和NaPS (2.27g) 的水 (49.5g) 以及含共饲料活化剂 (IAA, 2.26g) 和NaOH (1.02g, 50%水溶液) 的水 (50g) 以 0.34g/min 的速率馈入烧瓶中。五分钟之后，将单体乳液以 9.6g/min 的速率馈入烧瓶中。十五分钟之后，单体乳液馈入速率增加到 19.2g/min 并且反应温度控制于 71℃。在单体乳液添加完成之后，用去离子水 (40g) 冲洗单体乳液容器，并且共饲料溶液馈入速率降低到 0.25g/min。继续饲料额外 45 分钟直到完成。将 t-BHP (0.48g) 和 H₂O₂ (8.25g) 于水 (42g) 中的溶液以及 IAA (5.12g) 和 NaOH (2.3g, 50%水溶液) 于水 (42g) 中的溶液分别以 0.85g/min 馈入烧瓶中以减少残余单体。在所有饲料添加完成之后，将烧瓶冷却到室温。当烧瓶温度达到 50℃ 时，向烧瓶中逐滴添加 NH₃ (2.9g, 28%水溶液) 于水 (8g) 中的溶液。将烧瓶冷却到 45℃，接着逐滴添加 ROCIMA™ BT 2S 杀菌剂 (陶氏化学公司或其附属公司的商标, 1.87g, 19.3%水溶液) 于水 (10g) 中的溶液和 KORDEK™ LX5000 杀菌剂溶液 (陶氏化学公司或其附属公司的商标, 50%，于 10g 水中)。在烧瓶冷却到室温之后，过滤内含物以去除凝胶。发现经过滤的分散液的固体含量是 51.42% 并且 pH 是 6。

[0045] 大体上如关于比较实例 3 所描述来进行实例 4-8 和比较实例 4-6，除了单体乳液包含表 3 中所描述的量的 CTA。比较实例 4-6 显示 CTA 的实例不在本发明的范围内。

[0046] 表 3-不同类型的 CTA 对 PVA 共聚物乳胶粘度的作用

[0047]

实例编号	固体 (%)	PS (nm)	CTA/浓度	EOF (cP)	组成
4	51.8	163.4	巯基乙磺酸酯, 0.13%, 13 mmol	1200	65.5 VA/33.44 BA/ 0.56 AMPS/0.5 PEM
5	51.4	163.9	巯基丙酸, 0.1%, 17 mmol	2480	65.5 VA/33.44 BA/ 0.56 AMPS/0.5 PEM
6	51.3	164.5	次磷酸钠, 0.08%, 13 mmol	3020	65.5 VA/33.44 BA/ 0.56 AMPS/0.5 PEM
7	50.8	169.1	巯基乙醇, 0.07%, 13 mmol	2440	65.5 VA/33.44 BA/ 0.56 AMPS/0.5 PEM
C3	51.4	168.1	0	4200	65.5 VA/33.44 BA/ 0.56 AMPS/0.5 PEM

[0048]

C4	51.6	164	正十二烷基硫醇, 0.15%, 12 mmol	3880	65.5 VA/33.44 BA/ 0.56 AMPS/0.5 PEM
C5	51.0	166.9	氯乙酸, 钠盐, 0.1%, 15.4 mmol	5100	65.5 VA/33.44 BA/ 0.56 AMPS/0.5 PEM
C6	51.0	166.7	溴乙酸, 0.1%, 13 mmol	5920	65.5 VA/33.44 BA/ 0.56 AMPS/0.5 PEM

[0049] 数据展示本发明的范围内的使用 CTA 制备的 PVA 乳胶共聚物与不含 CTA (比较实例 3) 或正十二烷基硫醇 (比较实例 4) 或氯乙酸, 钠盐 (比较实例 5) 或溴乙酸的类似共聚物相比, 呈现较低并且在一些情况下, 显著较低的饲料粘度端值。

[0050] 所选寡聚物的 M_w 经测量且显示于表 4 中。测量的寡聚物扩散系数 (ODC) 相比于具有介于 1300 到 200,000 道尔顿范围内的 M_w 的聚苯乙烯标准物的扩散系数。水相寡聚物的 M_w 相对于标准物的扩散系数重对数坐标图直接获自 M_w。

[0051] 表4-所选寡聚物的 M_w

[0052]

实例编号	CTA, 浓度	ODC	M_w
5	巯基丙酸, 0.1%, 17mmol	1.2×10^{-10}	3160
6	次磷酸钠, 0.08%, 13mmol	1.0×10^{-10}	5010
C3	0	7.8×10^{-11}	6300
C4	正十二烷基硫醇, 0.15%, 12mmol	6.4×10^{-11}	12500

[0053] 数据显示由本发明的CTA产生的寡聚物相比于由包括正十二烷基硫醇或不包括CTA的聚合反应形成的寡聚物具有较低 M_w 。