201936655

(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公開本 (11)公開編號：TW 201936655 A

(43)公開日： 中華民國 108 (2019) 年 09 月 16 日

(21)申請案號：108104728 (22)申請日： 中華民國 108 (2019) 年 02 月 13 日

(51)Int. Cl.： *C08F8/34 (2006.01)* *C08F16/06 (2006.01)*

(30)優先權：2018/02/14 日本 2018-023904

(71)申請人：日商可樂麗股份有限公司 (日本) KURARAY CO., LTD. (JP)
日本

(72)發明人：新居真輔 NII, SHINSUKE (JP)

(74)代理人：丁國隆；黃政誠

申請實體審查：有 申請專利範圍項數：10 項 圖式數：0 共 29 頁

(54)名稱

改性乙烯醇系聚合物及其製造方法

(57)摘要

本發明提供一種相較於改性前的乙烯醇系聚合物，其水溶性顯著地提升的具有磺酸基或其鹽之改性乙烯醇系聚合物及其製造方法。一種改性乙烯醇系聚合物(A)，其係於側鏈具有磺酸基或其鹽，上述磺酸基或其鹽之改性量為 0.01 莫耳%以上 10 莫耳%以下，殘存乙烯基酯單元之嵌段特性為 0.55 以上 1 以下。

發明專利說明書

（本說明書格式、順序，請勿任意更動）

【發明名稱】（中文/英文）

改性乙烯醇系聚合物及其製造方法

【技術領域】

【0001】本發明係關於一種於側鏈具有磺酸基或其鹽之改性乙烯醇系聚合物、及其製造方法。

【先前技術】

【0002】具有磺酸基之乙烯醇系聚合物(以下將乙烯醇系聚合物簡稱爲「PVA」)係相較於泛用的PVA，其對水的溶解速度大，因此例如以水溶性薄膜而言爲有用。近年來，開始進行將以農藥、洗滌用洗劑、漂白劑、化粧品製品、工業用藥品等爲首的各種藥品類，藉由水溶性薄膜來密封包裝爲各自相同的一定量，使用時直接以該包裝形態投入水中，使內容物與包裝薄膜一起溶解或分散於水來使用之方法。這樣的包裝形態稱爲單元包裝等。單元包裝的優點是在使用時可以不直接接觸危險的藥品而使用、內容物包裝爲一定量所以在使用時不需要計量、不需要處理使用後的包裝藥品之容器等。

【0003】作爲具有磺酸基之PVA之製造方法，專利文獻1揭示使含有磺酸基之丙烯醯胺系聚合性單體與乙烯基酯之共聚物皂化的方法。作爲具有磺酸基之PVA之其它製造方法，專利文獻2揭示以水使PVA膨潤，在酸觸媒存在下進行使用含有磺酸基之醛的縮醛化反應之方法。專利文獻3揭示混合PVA與含有磺酸基之單體，此

後使含有磺酸基之單體接枝聚合於 PVA，藉此導入磺酸基之方法。

先前技術文獻

專利文獻

【0004】

專利文獻 1　日本特開平 7-118407 號公報

專利文獻 2　日本特開平 10-101729 號公報

專利文獻 3　日本特開 2006-291161 號公報

【發明內容】

發明所欲解決之課題

【0005】然而，在專利文獻 1 之方法中，共聚物所具有的丙烯醯胺骨架進行水解。其結果爲有因磺酸基游離而導入效果降低之缺點。又，在如專利文獻 2 及 3 的方法中，由於在將 PVA 溶解於水後進行與含有磺酸基之化合物的反應，因此直到得到導入有磺酸基之 PVA 的粉末爲止，需要乾燥步驟等多階段的步驟。再者，所得之具有磺酸基之 PVA，相較於導入磺酸基前之 PVA，其水溶性的提升效果不充分。

【0006】本發明係根據如上的情況所完成者，以提供一種相較於改性前的乙烯醇系聚合物，水溶性係顯著地提升的具有磺酸基或其鹽之改性乙烯醇系聚合物作爲目的。又，本發明係以提供一種可輕易得到該改性乙烯醇系聚合物之製造方法作爲目的。

用以解決課題之手段

【0007】本發明者潛心探討，結果發現藉由於側鏈具有特定量的磺酸基或其鹽，殘存乙烯基酯單元之嵌段特性爲特定範圍的改性乙烯醇系聚合物等可解決上述課題，而完成本發明。

【0008】亦即本發明係一種改性乙烯醇系聚合物(A)，其中於側鏈具有磺酸基或其鹽，上述磺酸基或其鹽之改性量爲 0.01 莫耳%以上 10 莫耳%以下，殘存乙烯基酯單元之嵌段特性爲 0.55 以上 1 以下。

【0009】此時，係以進一步具有鍵結於上述磺酸基或其鹽之芳香環爲較佳。又，此時，亦以上述鹽爲鹼金屬鹽爲較佳。

【0010】此時，係以上述改性乙烯醇系聚合物(A)之 4 質量%水溶液黏度爲 2mPa・s 以上 20mPa・s 以下爲較佳。又，此時，亦以上述改性乙烯醇系聚合物(A)之皂化度爲 60 莫耳%以上 99 莫耳%以下爲較佳。

【0011】又，本發明係一種改性乙烯醇系聚合物(A)之製造方法，其具備：在 80℃以上 240℃以下的加熱下混合 4 質量%水溶液黏度爲 20mPa・s 以下的乙烯醇系聚合物(B)與具有磺酸基或其鹽之醛的步驟。

【0012】此時，係以在上述混合步驟中，在熔融狀態下混合上述乙烯醇系聚合物(B)與上述具有磺酸基或其鹽之醛爲較佳。又，此時，係以在上述混合步驟中，在實質上不存在溶媒下進行混合爲較佳。再者，此時，係以在上述混合步驟中，實質上不使用觸媒爲較佳。

【0013】再者，此時，亦以上述乙烯醇系聚合物(B)中的殘存乙烯基酯單元之嵌段特性、與上述改性乙烯醇系聚合物(A)中的殘存乙烯基酯單元之嵌段特性之差爲0.05以上0.4以下爲較佳。

發明之效果

【0014】本發明之改性乙烯醇系聚合物，係相較於改性前的乙烯醇系聚合物，其水溶性顯著地提升。再者，根據本發明之製造方法，可輕易得到這樣的改性乙烯醇系聚合物。

【圖式簡單說明】

無。

【實施方式】

<改性乙烯醇系聚合物(A)>

【0015】本發明之改性乙烯醇系聚合物(A)(以下簡稱「改性PVA(A)」)，其特徵爲於側鏈具有磺酸基(-SO_3H)或其鹽(磺酸基之鹽，例如-SO_3M：M爲鹼金屬原子)，上述磺酸基或其鹽之改性量爲0.01莫耳%以上10莫耳%以下，殘存乙烯基酯單元之嵌段特性爲0.55以上1以下。

【0016】本發明之改性PVA(A)，尤其是殘存乙烯基酯單元之嵌段特性在上述特定範圍，因此相較於改性前的乙烯醇系聚合物，其水溶性顯著地提升。其理由未必明朗，茲推測因殘存乙烯基酯單元的嵌段性降低而改性PVA(A)之結晶性降低，其結果爲水溶性提升。

【0017】此外，改性PVA(A)係具有乙烯醇單元作爲主要的重複單元之聚合物。改性PVA(A)中的全重複單元所

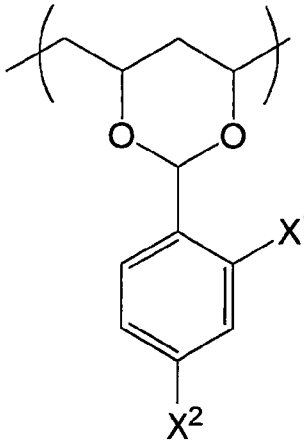
佔之乙烯醇單元的比例之下限係以例如 60 莫耳%爲較佳，70 莫耳%爲更佳，80 莫耳%爲進一步更佳。另一方面，乙烯醇單元的比例之上限係以例如 99.9 莫耳%爲較佳，99 莫耳%爲更佳。

【0018】上述鹽(磺酸基之鹽)係指磺酸基(-SO_3H)的氫離子經金屬離子、銨離子等陽離子所取代之基。作爲上述鹽(磺酸基之鹽)，係以鹼金屬鹽(-SO_3M：M 爲鹼金屬原子)爲較佳，鈉鹽(-SO_3Na)爲更佳。

【0019】本發明之改性 PVA(A)係以進一步具有鍵結於磺酸基或其鹽之芳香環爲較佳。作爲芳香環，可列舉：苯環、萘環等碳環、呋喃環、吡啶環等雜環，而以碳環爲較佳，苯環爲更佳。磺酸基或其鹽與芳香環係以經由磺酸基的硫原子來鍵結爲較佳。此時，磺酸基或其鹽與芳香環可經由磺酸基的硫原子直接鍵結，亦可經由其它鍵結鏈(連結基)。惟磺酸基或其鹽與芳香環係以直接鍵結爲較佳。

【0020】作爲於乙烯醇系聚合物之側鏈導入磺酸基或其鹽之方法，可列舉如後述，使用具有磺酸基或其鹽之醛，使乙烯醇系聚合物(B)(以下簡稱「PVA(B)」)縮醛化之方法。因此，改性 PVA(A)係以具有下述式(I)之結構單元爲較佳。此外，通常於 PVA(B)會微量殘存在製造步驟中的皂化時所使用之鹼觸媒。因此，即使在縮醛化時使用的具有磺酸基之醛不是鹽，所得之改性 PVA(A)的磺酸基亦可成爲鹼金屬鹽等鹽之狀態。

【0021】



(I)

【0022】上述式(I)中，X^1 及 X^2 分別獨立爲氫原子、鹵素原子、羥基、碳數 1～4 的烷基或 $-Z-SO_3Y$，X^1 及 X^2 之至少一者爲 $-Z-SO_3Y$。Y 分別獨立爲氫原子、金屬原子或銨基。Z 分別獨立爲單鍵或連結基。

【0023】作爲上述 Y 所示之金屬原子，例如可列舉：鹼金屬原子(鋰原子、鈉原子、鉀原子等)、鹼土類金屬原子(鈣原子等)等。其中從所得之薄膜等之溶解性的觀點來看，Y 以氫原子及鹼金屬原子爲較佳，氫原子及鈉原子爲更佳，鈉原子爲進一步更佳。此外，當 Y 爲鹼土類金屬原子等 2 價以上的金屬原子時，Y 亦可形成與 2 個以上的 $-SO_3^-$ 鍵結之交聯結構。

【0024】作爲上述 Z 所示之連結基，例如除了 2 價的烴基以外，可列舉：-O-、-CO-、-COCO-、$-CO(CH_2)_mCO-$、-CH(OH)-、-S-、-CS-、-SO-、$-SO_2-$、$-NR^1-$、$-CONR^1-$、$-NR^1CO-$、$-CSNR^1-$、$-NR^1CS-$、$-NR^1NR^1-$、$-HPO_4-$、$-Si(OR^1)_2-$、$-OSi(OR^1)_2-$、$-OSi(OR^1)_2O-$、$-Ti(OR^1)_2-$、$-OTi(OR^1)_2-$、$-OTi(OR^1)_2O-$、$-Al(OR^1)-$、$-OAl(OR^1)-$、$-OAl(OR^1)O-$等。在此，R^1 分別獨立爲任意的取代基，以

氫原子及烷基爲較佳。又，m 爲 1～10 的自然數。又，作爲上述 2 價的烴基，可列舉：伸烷基、伸烯基、伸炔基等 2 價的脂肪族烴基、及伸苯基、伸萘基等 2 價的芳香族烴基。此等烴所具有的氫原子之一部分或全部亦可經氟原子、氯原子、溴原子等鹵素原子等所取代。作爲上述 Z，係以單鍵爲較佳。

【0025】從使用於縮醛化之醛的反應性的觀點來看，上述 X^1 及 X^2 係以 X^1 爲 $-Z-SO_3Y$，X^2 爲氫原子、鹵素原子、羥基、碳數 1～4 的烷基或 $-Z-SO_3Y$ 爲較佳。茲推測上述 X^1 所示之 $-Z-SO_3Y$ 藉由相對於醛所鍵結之芳香環碳原子而言鍵結於鄰位的碳原子，$-Z-SO_3Y$ 作爲分子內酸性觸媒發揮作用，因此醛的反應性進一步提升。作爲鹵素原子，可列舉：氟原子、氯原子、溴原子、碘原子等，其中又以氯原子及溴原子爲較佳。碳數 1～4 的烷基可爲直鏈狀亦可爲分枝狀，例如可列舉：甲基、乙基、正丙基、異丙基、正丁基、異丁基、二級丁基等，其中又以甲基及乙基爲較佳。X^2 係以氫原子、氯原子、羥基、甲基或 $-SO_3Y$ 爲更佳，氫原子爲進一步更佳。

【0026】在改性 PVA(A)中，磺酸基或其鹽之改性量之下限爲 0.01 莫耳%，係以 0.05 莫耳%爲較佳，0.1 莫耳%爲更佳，0.2 莫耳%爲特佳，0.3 莫耳%爲最佳。當磺酸基或其鹽之改性量小於上述下限時，相較於改性前的 PVA(B)，其水溶性之提升不充分。另一方面，磺酸基或其鹽之改性量之上限爲 10 莫耳%，係以 7 莫耳%爲較佳，5 莫耳%爲更佳，3 莫耳%爲特佳。當磺酸基或其鹽之改

性量大於上述上限時，由改性 PVA(A)所形成之薄膜等之機械強度變得不充分。

【0027】在此，磺酸基或其鹽之改性量係指相對於改性 PVA(A)所具有的全重複單元之莫耳數的磺酸基及其鹽之合計莫耳數的比例。此外，在本說明書中，將 $-CR_2-CR_2-$所示之結構設爲 1 個重複單元。上述 R 分別獨立爲氫原子或任意的取代基，分別包含於相同或不同的結構單元之 2 個 R 亦可鍵結。例如上述式(I)所示之結構單元係設爲包含 2 個重複單元。另一方面，乙烯醇單元、殘存乙烯基酯單元、來自其它單體的結構單元等係設爲分別包含 1 個重複單元。換言之，對應於聚合所使用之具有碳-碳雙鍵之單體的結構即爲重複單元。

【0028】磺酸基或其鹽之改性量可藉由改性 PVA(A)之 ^{1}H-NMR 測定來求出。例如使用苯甲醛-2-磺酸鈉來進行縮醛化反應所得之改性 PVA(A)的情形，將該改性 PVA(A)溶解於 DMSO-d_6，使用 400MHz 的 ^{1}H-NMR 來測定。來自乙烯醇單元之次甲基的波峰歸屬於 4.2～5.2ppm(積分值 α)，來自苯甲醛-2-磺酸鈉之苯環的波峰歸屬於 7.0～8.0ppm 附近(積分值 β)，利用下式來算出磺酸基或其鹽之改性量。

磺酸基或其鹽之改性量(莫耳%)＝{(β/4)/α}×100

【0029】在改性 PVA(A)中，殘存乙烯基酯單元之嵌段特性之下限爲 0.55，係以 0.58 爲較佳，0.6 爲更佳。當嵌段特性小於上述下限時，相較於改性前的 PVA(B)，其水溶性之提升變得不充分。另一方面，嵌段特性之上限

爲 1，係以 0.9 爲較佳，0.85 爲更佳，0.8 爲進一步更佳。嵌段特性大於上述上限的改性 PVA(A)爲難以製造。

【0030】此外，上述的嵌段特性係表示殘存酯(通常爲烷氧基羰基)與藉由酯之皂化所產生之羥基的分布之數值，取 0 至 2 之間的值。0 表示殘存酯或羥基完全嵌段地分布，交互性隨著數值增加而增加，1 表示殘存酯與羥基完全隨機存在，2 表示殘存酯與羥基完全交互存在。上述殘存酯係意指：經過皂化處理所得之改性 PVA(A)中的乙烯基酯單元所包含之酯(-O-C(=O)-Q(Q 表示乙烯基酯單體所包含之 CH_2=CH-O-C(=O)部分以外的烴基))。換言之，嵌段特性係表示殘存乙烯基酯單元與乙烯醇單元之分布的數值。此外，嵌段特性可藉由在實施例所後述之 ^{13}C-NMR 測定來求出。當改性 PVA(A)包含乙烯基酯單元及/或乙烯醇單元以外的重複單元時，嵌段特性係以改性 PVA(A)中的乙烯基酯單元及/或乙烯醇單元爲連續的所有部位作爲對象來算出。

【0031】上述的嵌段特性可藉由乙烯基酯單體的種類、觸媒、溶媒等皂化條件、皂化後之熱處理等來調整。其中藉由一般的方法來進行皂化的情形，通常嵌段特性成爲小於 0.55，但藉由此後在加熱下的反應而可將嵌段特性設爲 0.55 以上的值。

【0032】改性 PVA(A)之 4 質量%水溶液黏度之下限係以 2mPa・s 爲較佳，2.5mPa・s 爲更佳，3mPa・s 爲進一步更佳。另一方面，上述 4 質量%水溶液黏度之上限係以 20mPa・s 爲較佳，15mPa・s 爲更佳，10mPa・s 爲

進一步更佳。當上述 4 質量%水溶液黏度小於上述下限時，有使用改性 PVA(A)所得之薄膜等之機械強度降低的傾向。另一方面，當上述 4 質量%水溶液黏度大於上述上限時，有加熱時進行凝膠化的傾向。改性 PVA(A)之 4 質量%水溶液黏度係在轉子轉速 60rpm、溫度 20℃的條件下，使用 B 型黏度計所測定之值。B 型黏度計例如可使用：B 型黏度計 BLII(東機產業股份有限公司製)、數位式 B 型黏度計 BASE(商品名，Atago 股份有限公司製)、數位式 B 型黏度計 PRO(商品名，Atago 股份有限公司製)等市售品。

【0033】改性 PVA(A)之皂化度之下限係以 60 莫耳%爲較佳，65 莫耳%爲更佳，70 莫耳%爲進一步更佳，亦以 80 莫耳%爲特佳，亦以 85 莫耳%爲最佳。另一方面，該改性 PVA(A)之皂化度之上限係以 99 莫耳%爲較佳，98 莫耳%爲更佳，97 莫耳%爲進一步更佳。藉由將改性 PVA(A)之皂化度設爲上述下限以上，相較於改性前的 PVA(B)，可更提高水溶性之提升效果。另一方面，當皂化度大於上述上限時，無法在工業上安定地製造改性 PVA(A)，而有無法由這樣的改性 PVA(A)安定地進行製膜的傾向。改性 PVA(A)之皂化度係藉由 JIS-K6726-1994 所記載之方法來測定。

【0034】改性 PVA(A)可使用於各種用途。以下列舉其例但不限定於此。

(1)氯乙烯分散劑用途：氯乙烯、偏二氯乙烯之懸浮聚合用分散安定劑及分散助劑

(2)被覆劑用途：上漿劑、纖維加工劑、皮革整飾劑、塗料、防霧劑、金屬腐蝕抑制劑、鍍鋅用光澤劑、抗靜電劑

(3)接著劑、黏合劑用途：接著劑、黏著劑、再濕性接著劑、各種黏合劑、水泥和砂漿用添加劑

(4)分散安定劑用途：塗料、接著劑等有機・無機顏料之分散安定劑、各種乙烯基化合物之乳化聚合用分散安定劑、瀝青等之後乳化劑

(5)紙加工用途：紙力增強劑、賦耐油・耐溶劑性劑、平滑性提升劑、表面光澤改良助劑、填充劑、阻隔劑、賦耐光性劑、耐水化劑、染料・顯色劑分散劑、接著力改良劑、黏合劑

(6)農業用途：農藥用黏合劑、農藥用擴撒劑、農業用被覆劑、土壤改良劑、抗侵蝕劑、農藥用分散劑

(7)醫療・化粧品用途：造粒黏合劑、塗布劑、乳化劑、黏貼劑、結合劑、薄膜製劑基材、皮膜形成劑

(8)黏度調整劑用途：增黏劑、流變調整劑

(9)凝集劑用途：水中懸浮物及溶存物之凝集劑、金屬凝集劑

(10)薄膜用途：水溶性薄膜、偏光薄膜、阻隔膜、纖維製品包裝用薄膜、種子養護薄片、植生薄片、種子帶、吸濕性薄膜

(11)成形物用途：纖維、管路(pipe)、管(tube)、防漏膜、水溶蕾絲(chemical lace)用水溶性纖維、海綿

(12)樹脂原料用途：聚乙烯醇縮丁醛用原料、感光性樹脂原料、接枝聚合物原料、各種凝膠原料

(13)後反應用途：與低分子有機化合物、高分子有機化合物、無機化合物之後反應用途

其中又以薄膜用途爲較佳，單元包裝用的薄膜用途爲更佳。又，改性 PVA(A)亦適合作爲水溶性薄膜之形成材料。水溶性薄膜係可爲 40mm×40mm 的尺寸者完全溶解於 20℃ 1 公升的水者。

【0035】

<改性 PVA(A)之製造方法>

改性 PVA(A)例如可藉由使乙烯基酯單體聚合而得到乙烯基酯聚合物；在醇溶液中使用鹼觸媒而使該乙烯基酯聚合物皂化，得到 PVA(B)；及在加熱下混合所得之 PVA(B)與具有磺酸基或其鹽之醛來製造。

【0036】作爲上述乙烯基酯單體，例如可列舉：甲酸乙烯酯、乙酸乙烯酯、丙酸乙烯酯、戊酸乙烯酯、癸酸乙烯酯、十二酸乙烯酯、十八酸乙烯酯、苯甲酸乙烯酯、三甲基乙酸乙烯酯、新癸酸乙烯酯(vinyl versatate)等。其中又以乙酸乙烯酯爲較佳。

【0037】作爲聚合乙烯基酯單體之方法，例如可列舉：塊狀聚合法、溶液聚合法、懸浮聚合法、乳化聚合法等周知的方法。此等方法之中，以在無溶媒下進行之塊狀聚合法及使用醇等溶媒來進行之溶液聚合法爲較佳，從提高本發明之效果的觀點來看，係以在低級醇之存在下進行聚合之溶液聚合法爲更佳。作爲上述低級

醇，係以碳數 3 以下的醇爲較佳，甲醇、乙醇、正丙醇及異丙醇爲更佳，甲醇爲進一步更佳。在利用塊狀聚合法、溶液聚合法進行聚合反應時，反應之方式亦可採用批次式及連續式之任一方式。

【0038】作爲聚合反應所使用之起始劑，例如可列舉：2,2'-偶氮雙異丁腈、2,2'-偶氮雙(2,4-二甲基戊腈)、2,2'-偶氮雙(4-甲氧基-2,4-二甲基戊腈)等偶氮系起始劑；過氧化苯甲醯、過氧碳酸正丙酯等有機過氧化物系起始劑等之周知的起始劑。關於進行聚合反應時之聚合溫度，並未特別限制而以 5℃ 以上 200℃ 以下的範圍爲適當。

【0039】使乙烯基酯單體聚合時，在未損及本發明之宗旨的範圍內，可進一步使可共聚合的單體進行共聚合。作爲這樣的單體，可列舉：乙烯、丙烯、1-丁烯、異丁烯、1-己烯等 α-烯烴；(甲基)丙烯酸及其鹽；(甲基)丙烯酸甲酯、(甲基)丙烯酸乙酯等(甲基)丙烯酸酯；N-甲基丙烯醯胺、N-乙基丙烯醯胺等丙烯醯胺衍生物；N-甲基甲基丙烯醯胺、N-乙基甲基丙烯醯胺等甲基丙烯醯胺衍生物；甲基乙烯基醚、乙基乙烯基醚、正丙基乙烯基醚、異丙基乙烯基醚、正丁基乙烯基醚等乙烯基醚；乙二醇乙烯基醚、1,3-丙二醇乙烯基醚、1,4-丁二醇乙烯基醚等含有羥基之乙烯基醚；乙酸烯丙酯；丙基烯丙基醚、丁基烯丙基醚、己基烯丙基醚等烯丙基醚；具有氧基伸烷基之單體；乙酸異丙烯酯；3-丁烯-1-醇、4-戊烯-1-醇、5-己烯-1-醇、7-辛烯-1-醇、9-癸烯-1-醇、3-甲基

-3-丁烯-1-醇等含有羥基之α-烯烴；馬來酸、伊康酸、富馬酸等不飽和二羧酸及其鹽或其酯；伸乙基磺酸、烯丙基磺酸、甲基烯丙基磺酸、2-丙烯醯胺-2-甲基丙烷磺酸等具有磺酸基之單體；乙烯基三甲氧基矽烷、乙烯基甲基二甲氧基矽烷、乙烯基二甲基甲氧基矽烷、乙烯基三乙氧基矽烷等具有矽基之單體等。作爲此等單體之使用量之上限，亦因其所使用之目的及用途等而異，而以相對於全單體而言爲20莫耳%爲較佳，10莫耳%爲更佳。

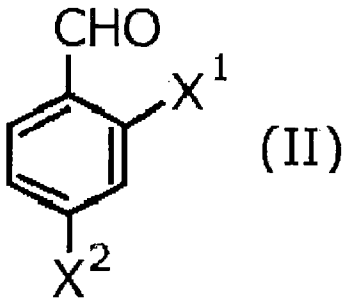
【0040】在上述聚合步驟所得之乙烯基酯聚合物之皂化反應中，可應用：使用以往周知的氫氧化鈉、氫氧化鉀、甲氧鈉等鹼性觸媒之加醇分解或水解反應。作爲皂化反應所使用之溶媒，可列舉：甲醇、乙醇等醇類；乙酸甲酯、乙酸乙酯等酯類；丙酮、甲基乙基酮等酮類；苯、甲苯等芳香族烴等，此等可單獨或組合2種以上來使用。其中又以使用甲醇或甲醇與乙酸甲酯之混合溶液作爲溶媒，在鹼性觸媒的氫氧化鈉之存在下進行皂化反應者爲簡便而爲較佳。藉由這樣的方法，可得到PVA(B)。

【0041】上述皂化反應所得之PVA(B)中的殘存乙烯基酯單元之嵌段特性，係例如爲0.2以上小於0.55，亦可爲0.4以上0.5以下。又，PVA(B)中的磺酸基或其鹽之改性量(相對於PVA(B)所具有的全重複單元之莫耳數的磺酸基及其鹽之合計莫耳數的比例)係以小於0.01莫耳%爲較佳，小於0.001莫耳%爲更佳，亦可爲實質上0莫耳%。

【0042】藉由經過在80℃以上240℃以下的加熱下混合所得之PVA(B)與具有磺酸基或其鹽之醛的步驟(以下有時簡稱爲「混合步驟」),可得到利用上述醛而將PVA(B)縮醛化之改性PVA(A)。此時,從抑制加熱時之凝膠化的觀點來看,PVA(B)之4質量%水溶液黏度爲20mPa・s以下。PVA(B)之理想的4質量%水溶液黏度及皂化度之範圍係與上述的改性PVA(A)之範圍相同。

【0043】作爲具有磺酸基或其鹽(磺酸基之鹽)之醛,並未特別限制,而例如可使用下述式(II)所示之化合物。

【0044】



(II)

【0045】上述式(II)中,X^1及X^2之定義及較佳的範圍係與上述式(I)相同。作爲式(II)所示之化合物,例如可列舉:苯甲醛-2-磺酸、苯甲醛-2,4-二磺酸、4-氯苯甲醛-2-磺酸、4-甲基苯甲醛-2-磺酸、4-羥基苯甲醛-2-磺酸或此等之鹽等。其中從取得容易性的觀點來看,又以苯甲醛-2-磺酸、苯甲醛-2,4-二磺酸爲較佳。作爲鹽,可列舉:鹼金屬鹽、鹼土類金屬鹽、銨鹽等,其中又以鹼金屬鹽爲較佳,鈉鹽爲更佳。亦即,作爲具有磺酸基之鹽之理想的醛,可列舉:苯甲醛-2-磺酸鈉、苯甲醛-2,4-二磺酸二鈉等。

【0046】上述具有磺酸基或其鹽之醛的添加量之下限，係以相對於100質量份的PVA(B)而言爲0.1質量份爲較佳，0.5質量份爲更佳，1質量份爲進一步更佳。另一方面，上述具有磺酸基或其鹽之醛的添加量之上限，係以相對於100質量份的PVA(B)而言爲50質量份爲較佳，40質量份爲更佳，30質量份爲進一步更佳。

【0047】上述加熱溫度之下限爲80℃，係以100℃爲較佳，130℃爲更佳，150℃爲進一步更佳。另一方面，上述加熱溫度之上限爲240℃，係以230℃爲較佳，220℃爲更佳，210℃爲進一步更佳。此時，係以在熔融狀態下混合PVA(B)與具有磺酸基或其鹽之醛爲較佳。當加熱溫度小於上述下限時，反應未充分進行，無法製造滿足本發明所規定之磺酸基或其鹽之改性量的改性PVA(A)。當加熱溫度大於上述上限時，PVA(B)分解，或產生凝膠。此外，熔融狀態只要是至少可確認PVA(B)正在熔融的狀態即可。

【0048】在加熱下混合PVA(B)與具有磺酸基或其鹽之醛的時間並未特別限制，而混合時間之下限係以1分鐘爲較佳，3分鐘爲更佳，4分鐘爲進一步更佳。另一方面，混合時間之上限係以3小時爲較佳，2小時爲更佳，1小時爲進一步更佳，30分鐘爲特佳。藉由將混合時間設爲上述下限以上，可使反應充分進行。藉由將混合時間設爲上述上限以下，可抑制PVA(B)之分解、凝膠之產生。

【0049】混合 PVA(B)與具有磺酸基或其鹽之醛之方法並未特別限制，而例如可在利用帶式摻合機、亨歇爾混合機、V 型摻合機等進行乾摻後，使用捏揉擠製機、單軸或 2 軸的擠製機、混合輥、班布里混合機等已知的混合裝置或混練裝置。其中又以使用具有充分的混練力之單軸或 2 軸的擠製機，在熔融狀態下混合之方法爲較佳。

【0050】在上述混合步驟中，在實質上不存在溶媒下進行混合爲較佳。亦即，以在上述的加熱下混合包含 PVA(B)的粉末與包含具有磺酸基或其鹽之醛的粉末以進行縮醛化之方法爲較佳。此時，根據加熱溫度，包含 PVA(B)的粉末與包含具有磺酸基或其鹽之醛的粉末可在粉末狀態下混合，亦可在熔融狀態下混合，而從反應性提升的觀點來看，係以在熔融狀態下混合爲較佳。根據本發明之製造方法，由於可在實質上不存在溶媒下進行混合，因此不需要去除溶媒等之乾燥步驟，可更輕易地製造改性 PVA(A)。此外，「在實質上不存在溶媒下」係指在 PVA(B)與具有磺酸基或其鹽之醛的混合物中刻意不添加溶媒。

【0051】在上述混合步驟中，係以實質上不使用觸媒爲較佳。通常，在溶液中進行之縮醛化反應，爲了有利於反應進行，會使用如硫酸、鹽酸、磷酸等無機酸或此等之銨鹽的酸觸媒，以反應系統之 pH 成爲 5 以下的方式添加。反應結束後，因應需要而需要利用鹼性物質來中和之步驟。根據本發明之製造方法，由於實質上未使用

觸媒也能進行縮醛化，因此不需要中和步驟等，可更輕易地製造改性 PVA(A)。此外，「實質上不使用觸媒」係指在混合步驟中刻意不添加觸媒。

【0052】在上述混合步驟中，亦可進一步添加塑化劑等來降低熔融軟化溫度。作爲塑化劑，例如可列舉：甘油、二甘油、乙二醇、二乙二醇、三乙二醇、丙二醇、二丙二醇、三羥甲基丙烷、新戊四醇、1,3-丁二醇、2-甲基-1,3-丙二醇等多元醇類；聚乙二醇、聚丙二醇等聚醚類；聚乙烯基吡咯啶酮等聚乙烯基醯胺類；N-甲基吡咯啶酮、二甲基乙醯胺等醯胺化合物；於甘油、新戊四醇、山梨醇等多元醇加成環氧乙烷而得之化合物等。

【0053】塑化劑之添加量並未特別限制，而作爲下限係以相對於 100 質量份的 PVA(B)而言爲 3 質量份爲較佳，5 質量份爲更佳，10 質量份爲進一步更佳。另一方面，作爲塑化劑之添加量之上限，係以相對於 100 質量份的 PVA(B)而言爲 40 質量份爲較佳，30 質量份爲更佳，20 質量份爲進一步更佳。藉由塑化劑之添加量在上述範圍，可製造所得之薄膜等的水溶性與機械強度取得平衡之改性 PVA(A)。

【0054】在改性 PVA(A)之製造方法中，在藉由經過上述的混合步驟而從 PVA(B)成爲改性 PVA(A)的同時，相較於 PVA(B)之嵌段特性，改性 PVA(A)之嵌段特性上升。PVA(B)中的殘存乙烯基酯單元之嵌段特性、與改性 PVA(A)中的殘存乙烯基酯單元之嵌段特性之差之下限係以 0.05 爲較佳，0.08 爲更佳，0.1 爲進一步更佳。上

述嵌段特性之差之上限係以 0.4 爲較佳，0.35 爲更佳，0.3 爲進一步更佳。藉由將殘存乙烯基酯單元之嵌段特性之差設爲上述範圍，可得到相較於改性前的乙烯醇系聚合物，其水溶性更進一步提升之改性 PVA(A)。

[實施例]

【0055】以下使用實施例來更具體地說明本發明。在下述中，只要沒有特別說明，「份」及「%」係意指質量基準。

【0056】

[PVA 之 4 質量%水溶液黏度]

PVA(包含改性 PVA)之 4 質量%水溶液黏度係在轉子轉速 60rpm、溫度 20℃的條件下，使用 B 型黏度計 BLII(東機產業股份有限公司製)來測定。

【0057】

[PVA 之皂化度]

PVA(包含改性 PVA)之皂化度係根據 JIS-K6726-1994 所記載之方法來求出。

【0058】

[改性 PVA(A)中的磺酸基或其鹽之改性量]

改性 PVA(A)中的磺酸基或其鹽之改性量係根據上述使用 ^{1}H-NMR 之方法來求出。

【0059】

[PVA 之嵌段特性]

PVA(包含改性 PVA)的殘存乙烯基酯單元之嵌段特性，係針對使 PVA 溶解於重水/氘化甲醇混合溶媒而得

之試料，在測定溫度 70℃、累積次數 18000 次下進行 ^{13}C-NMR 測定，藉由分析關於在亞甲基區域出現的 2 單元連鎖結構(dyad)之 3 根波峰，從波峰之積分值來求出。上述 3 根波峰係相當於：夾在鍵結於殘存酯(-O-C(=O)-Q(Q 具有與上述相同的意義))之主鏈的碳原子、與鍵結於羥基之主鏈的碳原子之間之亞甲基碳；夾在鍵結於殘存酯之主鏈的碳原子、與接近該碳原子且鍵結於殘存酯之主鏈的碳原子之間之亞甲基碳；及夾在鍵結於羥基之主鏈的碳原子、與接近該碳原子且鍵結於羥基之主鏈的碳原子之間之亞甲基碳。關於測定法、計算法，係記載於 Poval (高分子刊行會，1984 年發行，第 246～249 頁)及 Macromolecules, 10, 532(1977 年)。

【0060】

[薄膜之水溶性提升的評價方法]

將後述的實施例及比較例所得之改性 PVA(A)溶解於水，製備改性 PVA(A)之 10 質量%水溶液。將該水溶液在 20℃下流延及乾燥，得到厚度 76μm 的薄膜。將該薄膜切成 40mm×40mm 的正方形，將其夾在幻燈單片外框。另外在調整爲 20℃之恆溫浴設置裝有 1 公升的蒸餾水之容量 1 公升的玻璃燒杯，使用 5cm 的轉子以 250rpm 進行攪拌。燒杯內的蒸餾水成爲 20℃後，將上述的幻燈單片外框浸漬於攪拌中的冷水中，開始水溶性的測定。此時，目視觀察薄膜的溶解狀態，測定改性 PVA(A)之薄膜完全溶解爲止的時間 δ(秒)。再者，亦以相同方法製作改性前的 PVA(B)之 76μm 厚度的薄膜，針對所得之

PVA(B)的薄膜，利用相同方法測定薄膜完全溶解爲止的時間 γ(秒)。從 γ(秒)與 δ(秒)之差，利用以下的基準進行評價。

A：30 秒以上

B：20 秒以上小於 30 秒

C：10 秒以上小於 20 秒

D：小於 10 秒

【0061】

[實施例 1]

乾摻 100 質量份的 4 質量%水溶液黏度 8mPa・s、皂化度 88 莫耳%及殘存乙烯基酯單元之嵌段特性爲 0.52 的 PVA(B)、與 21.2 質量份的苯甲醛-2-磺酸鈉作爲具有磺酸基或其鹽之醛而得到混合物。此外，上述 PVA(B)係使用：使用鹼觸媒來皂化乙烯基酯聚合物所得者(以下相同)。將所得之混合物進行熔融混練後，冷卻而得到側鏈導入磺酸基之鹽的改性 PVA(A)之顆粒。將熔融混練條件示於以下。所得之 PVA(A)具體而言係具有上述式(I)所示，X^1 爲 $-SO_3Na$、X^2 爲氫原子的結構單元者。所得之改性 PVA(A)之 4 質量%水溶液黏度爲 7.5mPa・s、皂化度爲 88 莫耳%、磺酸基或其鹽之改性量爲 2 莫耳%及殘存乙烯基酯單元之嵌段特性爲 0.65。藉由上述方法來進行薄膜之水溶性提升的評價。將結果示於表 1。

【0062】

(熔融混練條件)

裝置：東洋精機製作所製「Labo Plastomill 4C150」

混練時夾套溫度：180℃

混練時間：5分鐘

【0063】

[實施例 2～4]

除了將使用的 PVA(B)之種類、具有磺酸基或其鹽之醛之種類及其量、熔融混練溫度及時間如表 1 所載改變以外，與實施例 1 同樣地製造改性 PVA(A)。針對所得之改性 PVA(A)，藉由與實施例 1 相同的方法，評價薄膜之水溶性提升。將結果示於表 1。

【0064】

[比較例 1]

使用 100 質量份的 4 質量%水溶液黏度 8mPa・s、皂化度 88 莫耳%及殘存乙烯基酯單元之嵌段特性爲 0.52 的 PVA(B)，製備 10 質量%之水溶液，一邊將水溶液溫度保持在 50℃一邊添加 5.3 質量份的苯甲醛-2-磺酸鈉並且仔細攪拌，然後以水溶液之 pH 成爲 2.0 的方式添加 1.0N 的鹽酸。在此狀態下維持 6 小時而在使其反應後添加氫氧化鈉以中和。精製所得之反應生成物，得到改性 PVA(A)。改性 PVA(A)之 4 質量%水溶液黏度爲 8mPa・s、皂化度爲 92 莫耳%、磺酸基或其鹽之改性量爲 0.5 莫耳%及殘存乙烯基酯單元之嵌段特性爲 0.52。針對所得之改性 PVA(A)，藉由與實施例 1 相同的方法，評價薄膜之水溶性提升。將結果示於表 1。

【0065】

[比較例 2]

除了將使用的 PVA(B)之種類、具有磺酸基或其鹽之醛的量如表 1 所載改變以外，嘗試與實施例 1 同樣地製造改性 PVA(A)，然而 PVA(B)之 4 質量%水溶液黏度大於 20mPa・s，因此在熔融混練中凝膠化，未能得到改性 PVA(A)。

【0066】表 1

	PVA(B)			具有磺酸基或其鹽之醛		製造條件		改性 PVA(A)				物性
	4%黏度 (mPa・s)	皂化度 (莫耳%)	嵌段特性	種類	使用量 (份)	混練溫度 (℃)	混練時間 (分鐘)	4%黏度 (mPa・s)	皂化度 (莫耳%)	改性量 (莫耳%)	嵌段特性	水溶性提升
實施例 1	8	88	0.52	苯甲醛-2-磺酸鈉	21.2	180	5	7.5	88	2	0.65	A
實施例 2	5	74	0.43	苯甲醛-2-磺酸鈉	1.9	180	5	4	74	0.25	0.72	C
實施例 3	5	74	0.43	苯甲醛-2-磺酸鈉	3.8	180	5	4.5	74	0.5	0.70	B
實施例 4	5	74	0.43	苯甲醛-2,4-二磺酸二鈉	5.7	180	5	4.5	74	0.6	0.63	B
比較例 1	8	88	0.52	苯甲醛-2-磺酸鈉	5.3	-	-	8	92	0.5	0.52	D
比較例 2	22	88	0.50	苯甲醛-2-磺酸鈉	4.2	180	5	-	-	-	-	-

【0067】從表 1 之結果，於側鏈具有特定量的磺酸基或其鹽，殘存乙烯基酯單元之嵌段特性在特定範圍的改性 PVA(A)，相較於改性前的 PVA(B)，可得到水溶性顯著地提升之薄膜。另一方面，如比較例 1，在水溶液中進行縮醛化的情形，所得之改性 PVA(A)的殘存乙烯基酯單元之嵌段特性過低，因此相較於改性前的 PVA(B)，看不到水溶性之提升。

產業上之可利用性

【0068】本發明之改性 PVA 可適用作爲水溶性薄膜等之材料。

【符號說明】

無。

201936655

發明摘要

【發明名稱】(中文/英文)

改性乙烯醇系聚合物及其製造方法

【中文】

本發明提供一種相較於改性前的乙烯醇系聚合物，其水溶性顯著地提升的具有磺酸基或其鹽之改性乙烯醇系聚合物及其製造方法。一種改性乙烯醇系聚合物(A)，其係於側鏈具有磺酸基或其鹽，上述磺酸基或其鹽之改性量爲 0.01 莫耳%以上 10 莫耳%以下，殘存乙烯基酯單元之嵌段特性爲 0.55 以上 1 以下。

【英文】

無。

【代表圖】

【本案指定代表圖】：無。

【本代表圖之符號簡單說明】：

無。

【本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式】：

無。

申請專利範圍

1.一種改性乙烯醇系聚合物(A)，其中於側鏈具有磺酸基或其鹽，

該磺酸基或其鹽之改性量爲0.01莫耳%以上10莫耳%以下，

殘存乙烯基酯單元之嵌段特性爲0.55以上1以下。

2.如請求項1之改性乙烯醇系聚合物(A)，其中進一步具有鍵結於該磺酸基或其鹽之芳香環。

3.如請求項1或2之改性乙烯醇系聚合物(A)，其中該鹽爲鹼金屬鹽。

4.如請求項1或2之改性乙烯醇系聚合物(A)，其中4質量%水溶液黏度爲2mPa・s以上20mPa・s以下。

5.如請求項1或2之改性乙烯醇系聚合物(A)，其中皂化度爲60莫耳%以上99莫耳%以下。

6.一種改性乙烯醇系聚合物(A)之製造方法，其係如請求項1至5中任一項之改性乙烯醇系聚合物(A)之製造方法，其具備：在80℃以上240℃以下的加熱下混合4質量%水溶液黏度爲20mPa・s以下的乙烯醇系聚合物(B)與具有磺酸基或其鹽之醛的步驟。

7.如請求項6之改性乙烯醇系聚合物(A)之製造方法，其中在該混合步驟中，在熔融狀態下混合該乙烯醇系聚合物(B)與該具有磺酸基或其鹽之醛。

8.如請求項6或7之改性乙烯醇系聚合物(A)之製造方法，其中在該混合步驟中，在實質上不存在溶媒下進行混合。

9.如請求項 6 或 7 之改性乙烯醇系聚合物(A)之製造方法，其中在該混合步驟中，實質上不使用觸媒。

10.如請求項 6 或 7 之改性乙烯醇系聚合物(A)之製造方法，其中該乙烯醇系聚合物(B)中的殘存乙烯基酯單元之嵌段特性、與該改性乙烯醇系聚合物(A)中的殘存乙烯基酯單元之嵌段特性之差爲 0.05 以上 0.4 以下。