



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101454354 B

(45) 授权公告日 2013.08.21

(21) 申请号 200780019970.4

(22) 申请日 2007.05.25

(30) 优先权数据

102006025707.3 2006.06.01 DE

(85) PCT申请进入国家阶段日

2008.11.28

(86) PCT申请的申请数据

PCT/EP2007/055079 2007.05.25

(87) PCT申请的公布数据

W02007/137999 DE 2007.12.06

(73) 专利权人 可乐丽欧洲有限责任公司

地址 德国法兰克福

(72) 发明人 W·鲍尔

(74) 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公

司 72001

代理人 周铁 林森

(51) Int. Cl.

C08F 8/28(2006.01)

(56) 对比文件

US 20040024137 A1, 2004.02.05, 摘要, 实施例.

CN 1040800 A, 1990.03.28, 实施例 3.

JP 1318009 A, 1989.12.22, 摘要, 实施例.

施昌亚. 聚乙烯醇缩醛树脂的制备. 浙江化工. 1992, 1992年(04), 64.

审查员 周芳宇

权利要求书1页 说明书8页

(54) 发明名称

高度缩醛化的粗粒状聚乙烯醇缩乙醛

(57) 摘要

本发明涉及可通过具有 $\geq 70\text{mol}\%$ 的水解度的部分或完全皂化聚乙烯基酯与乙醛的缩醛化所获得的具有 $>80\text{mol}\%$ 的缩醛化度和 $\geq 100\mu\text{m}$ 的平均粒度的高度缩醛化、粗粒状的聚乙烯醇缩乙醛,其特征在于该缩醛化是在 $0^\circ\text{C} \leq T_1 \leq +20^\circ\text{C}$ 的温度 T_1 下开始和随后在 $>+40^\circ\text{C}$ 的温度 T_2 下继续进行,该温度 T_2 在0.05-4小时的时间中维持和该缩醛化是在封闭的反应器中进行。

1. 通过具有 $\geq 70\text{mol}\%$ 的水解度的部分或完全皂化聚乙烯基酯与乙醛的缩醛化制备具有 $> 80\text{mol}\%$ 的缩醛化度和 $\geq 100\ \mu\text{m}$ 的平均粒度的高度缩醛化、粗粒状的聚乙烯醇缩醛的方法,其特征在于,所述缩醛化在 $0^\circ\text{C} \leq T_1 \leq +20^\circ\text{C}$ 的温度 T_1 下开始,并且物料在这一温度下维持0.5-4小时,和随后在 $+40^\circ\text{C} < T_2 < +55^\circ\text{C}$ 的温度 T_2 下继续进行,该温度 T_2 维持0.05-4小时,且所述缩醛化在封闭的反应器中进行,盐酸作为酸催化剂,其用量以整个反应物料计为大于2重量%但低于12重量%。

高度缩醛化的粗粒状聚乙烯醇缩乙醛

[0001] 本发明涉及高度缩醛化、粗粒状的聚乙烯醇缩乙醛 (Polyvinylacetacetal), 它的生产方法和它们的用途。

[0002] 通过与相应醛之间的聚合物类似反应从相应的聚乙烯醇获得的聚乙烯醇缩醛的生产自 1924 年以来是已知的, 从那时以后许多的醛已用于相应聚乙烯醇缩醛的生产中。聚乙烯醇缩醛一般是在三步骤方法中制备的 (聚乙酸乙烯酯 → 聚乙烯醇 → 聚乙烯醇缩醛), 从该方法得到的产物除了含有乙烯基缩醛基团外, 还含有乙烯醇和乙酸乙烯酯单元。尤其聚乙烯醇缩甲醛、聚乙烯醇乙酰缩乙醛和聚乙烯醇缩丁醛 (PVB) 已经获得商业重要性。聚乙烯醇缩醛用于层压安全玻璃和玻璃层压体, 高安全玻璃, 或窗户膜。尤其是由于它们的良好颜料粘结强度, 聚乙烯醇缩丁醛尤其也用作漆中的粘结剂和尤其用于印刷油墨。

[0003] 在生产聚乙烯醇缩醛的最后步骤中, 相应的部分或完全皂化的聚乙烯基酯 (聚乙烯醇) 用相应的醛在酸存在下缩醛化。通常, 该缩醛化反应在较低温度 T_1 下开始, 随后在更高的温度 T_2 下继续和完成。

[0004] 在 EP 0 271 861 A2 和 EP 0 513 857 A1 中建议在两个不同温度范围内使用乙醛进行缩醛化形成聚乙烯醇缩乙醛, 并在规定的时间中维持这些温度。具体地说, 建议在 +8°C 至 +17°C 的 T_1 下开始缩醛化并将这一温度优选维持 1-6 小时, 随后在 +25°C 至 +40°C 的 T_2 下继续缩醛化并将这一温度维持 2-8 小时。通过维持在较低的温度 T_1 下, 确保了高度缩醛化, 且通过维持在相对适当的更高温度等级 T_2 下, 反应产物的均匀缩醛化度应该得到确保。在大于 +40°C 的温度 T_2 下, 缩醛化度用这一方法再次降低。对比实施例 B-5 例如表明, 在 +50°C 的温度等级 T_2 下, 只能够实现 71.5mol% 的缩醛化度。另外, 在 >+40°C 的温度下生产的产物显示了在非醇溶剂例如甲基乙基酮 (MEK) 中不充分的溶解度。

[0005] 此外, 在 EP 0 271 861 A2 中也已描述, 聚乙烯醇缩乙醛的颗粒尺寸主要由在缩醛化的开始时的温度 T_1 来决定。+19°C 和更高的温度 T_1 得到非常粗糙的和不均匀的晶粒。此外, 在 EP 0 271 861 A2 中的实施例没有显示颗粒尺寸与为了使反应继续进行的温度 T_2 之间的任何可确认的依赖性。因此这一方法的缺点是, 以 >70mol% 的缩醛化度和 25-75 μm 平均颗粒尺寸的较细晶粒得到产物, 而只能在 <70mol% 的低缩醛化度时实现大于 100 μm 的平均颗粒尺寸。

[0006] 在 EP 1 384 731 A1 中, 建议在 -10°C 至 +30°C 的温度范围 T_1 内开始缩醛化, 然后调节温度 T_2 至 50°C -80°C。然而, 用这一方法无法实现 >80mol% 的缩醛化度。在 EP 1 284 274 A1, EP 1 369 439 A1, 和 WO 2004/026917 A1 中, 描述了一些方法, 其中在 -10°C 至 +30°C 范围内的温度 T_1 下开始缩醛化, 和在 +20°C 至 +60°C 范围内的温度 T_2 下继续进行缩醛化。然而, 这里也没有获得 >80mol% 的缩醛化度。当使用乙醛时这一方法的缺点是, 按照在 EP 0 271 861 A2 中所述, 通过在 +20°C 至 +40°C 范围内的温度 T_2 下继续反应, 以 >70mol% 的缩醛化度, 仅仅获得较细的颗粒, 而在 >+40°C 的温度下, 只能够实现 <80mol% 的较低缩醛化度。

[0007] 在 EP 1 270 608 A1 中描述一种方法, 其中缩醛化在 +12°C 或 +20°C 的温度 T_1 下开始并且在 +60°C 或 +30°C 的温度 T_2 下继续进行。然而, 仅仅获得具有 <80mol% 的缩醛化

度的产物。

[0008] 当使用乙醛时,如在 EP 0 271 861 A2 中所述,缺点同样在于,在 +30°C 的温度 T_2 下,以 >70mol% 的缩醛化度,形成非常细的产物颗粒,而在 +60°C 的温度下,无法实现 >80mol% 的缩醛化度。

[0009] 在 EP 1 384 732 A1 中,建议在 0°C 的温度 T_1 下开始缩醛化和然后在 +25°C 的温度 T_2 下继续进行缩醛化,而在 EP 0 150 293 中,建议在 +14.4°C 的温度 T_1 下开始缩醛化和在 +40°C 的温度下继续缩醛化。这些方法的缺点时,以 >70mol% 的缩醛化度,在 EP 1 384 732 A1 的情况下,产物沉淀不会发生,而在 EP 0 150 293 的情况下,获得在 25-75 μm 平均粒度的范围内的较细碎的产物。

[0010] 在 EP 1 557 261 A1 中描述一些方法,其中缩醛化是在 -10°C 至 +30°C 的温度 T_1 下开始和在 +50°C 至 +80°C 的温度 T_2 下继续进行。其中记载了用不同醛和以 40-90mol% 的缩醛化度获得的聚乙烯醇缩醛,但早已从 EP 0 271 861 A2 和 EP 0 513 857 A1 中已知,在 >+40°C 的温度下用乙醛无法实现 >80mol% 的高缩醛化度。

[0011] 本发明目的因此是提供具有 >80mol% 的高缩醛化度和 $\geq 100 \mu\text{m}$ 的平均粒度的聚乙烯醇缩乙醛。

[0012] 本发明的主题是可通过具有 $\geq 70\text{mol}\%$ 的水解度的部分或完全皂化聚乙烯基酯利用乙醛的缩醛化获得的具有 >80mol% 的缩醛化度和 $\geq 100 \mu\text{m}$ 的平均粒度的高度缩醛化、粗粒状的聚乙烯醇缩乙醛,其特征在于该缩醛化是在 $0^\circ\text{C} \leq T_1 \leq +20^\circ\text{C}$ 的温度 T_1 下开始和随后在 >+40°C 的温度 T_2 下继续进行,该温度 T_2 在 0.05-4 小时的时间中维持和该缩醛化是在封闭的反应器中进行。

[0013] 本发明的另一主题是通过具有 $\geq 70\text{mol}\%$ 的水解度的部分或完全皂化聚乙烯基酯利用乙醛的缩醛化而制备具有 >80mol% 的缩醛化度和 $\geq 100 \mu\text{m}$ 的平均粒度的高度缩醛化、粗粒状的聚乙烯醇缩乙醛的方法,其特征在于该缩醛化是在 $0^\circ\text{C} \leq T_1 \leq +20^\circ\text{C}$ 的温度 T_1 下开始和随后在 >+40°C 的温度 T_2 下继续进行,该温度 T_2 在 0.05-4 小时的时间中维持和该缩醛化是在封闭的反应器中进行。

[0014] 合适的部分皂化或完全皂化的聚乙烯基酯是从含有 70-100mol% 的乙烯基酯单元的乙烯基酯聚合物形成的。合适的乙烯基酯是具有 1-15 个 C 原子的未支化或支化羧酸类的乙烯基酯。优选的乙烯基酯是乙酸乙烯酯,丙酸乙烯酯,丁酸乙烯酯,2-乙基己酸乙烯酯,月桂酸乙烯酯,乙酸 1-甲基乙烯酯(乙酸异丙烯酯),新戊酸乙烯酯,和具有 5-11 个 C 原子的 α -支化单羧酸的乙烯基酯,例如 Ve0 **Va9**[®] 或 Ve0 **Va10**[®] (Resolution 公司的商品名称)。乙酸乙烯酯是尤其优选的。

[0015] 除乙烯基酯单元之外,选自包括具有 1-15 个 C 原子的醇类的甲基丙烯酸酯和丙烯酸酯、烯炔、二烯炔、乙烯基芳族化合物和卤乙烯的组中的一种或多种单体也可任选地进行共聚合。选自丙烯酸或甲基丙烯酸的酯中的合适单体是具有 1-15 个 C 原子的未支化或支化醇的酯。优选的甲基丙烯酸酯或丙烯酸酯是丙烯酸甲酯;甲基丙烯酸甲酯;丙烯酸乙酯;甲基丙烯酸乙酯;丙烯酸丙酯;甲基丙烯酸丙酯;丙烯酸正丁酯、异丁酯和叔丁酯;甲基丙烯酸正丁酯、异丁酯和叔丁酯;丙烯酸 2-乙基己酯;丙烯酸降冰片酯。尤其优选的是丙烯酸甲酯;甲基丙烯酸甲酯;丙烯酸正丁酯、异丁酯和叔丁酯;丙烯酸 2-乙基己酯;和丙烯酸降冰片酯。合适的二烯炔是 1,3-丁二烯和异戊二烯。可聚合的烯炔的例子是乙烯和丙烯。

作为乙烯基芳族化合物,苯乙烯和乙烯基甲苯可以聚合进去。在卤乙烯类中,典型地使用氯乙烯,偏二氯乙烯,或氟乙烯,优选氯乙烯。这些共聚用单体的比例的计量应使得在乙烯基酯聚合物中乙烯基酯单体的比例是 $\geq 70\text{mol}\%$ 。

[0016] 任选地,还可包括优选 0.02-20 重量%的用量的其他共聚用单体,以乙烯基酯聚合物的总重量为基础计。此类共聚用单体的例子是烯属不饱和的单和二羧酸,优选巴豆酸,衣康酸,富马酸,和马来酸;其它烯属不饱和的羧酰胺和腈,优选 N- 乙烯基甲酰胺;以及在氮原子上携带不饱和基团的环酰胺,如 N- 乙烯基吡咯烷酮;富马酸和马来酸的单和二酯,如二乙酯和二异丙酯,以及马来酸酐,烯属不饱和磺酸或它们的盐,优选乙烯基磺酸。适合作为共聚用单体的还有阳离子单体,如二烯丙基二甲基氯化铵 (DADMAC), 3- 三甲基铵丙基(甲基)丙烯酰胺氯化物 (MAPTAC), 和 2- 三甲基铵甲基(甲基)丙烯酸酯氯化物。此外,乙烯基醚和乙烯基酮类适合作为辅助单体。

[0017] 合适的共聚用单体还有可聚合的硅烷和巯基硅烷。优选的是 γ - 丙烯酰基- 和 γ - 甲基丙烯酰氧基丙基三(烷氧基)硅烷, α - 甲基丙烯酰氧基甲基三(烷氧基)硅烷, γ - 甲基丙烯酰氧基丙基甲基二(烷氧基)硅烷, 乙烯基烷基二(烷氧基)硅烷, 和乙烯基三(烷氧基)硅烷, 其中例如甲氧基, 乙氧基, 甲氧基乙二醇醚基, 乙氧基乙二醇醚基, 甲氧基丙二醇醚基, 和乙氧基丙二醇醚基可用作烷氧基。例子是乙烯基三甲氧基硅烷, 乙烯基三乙氧基硅烷, 乙烯基三丙氧基硅烷, 乙烯基三异丙氧基硅烷, 乙烯基三-(1- 甲氧基)- 异丙氧基硅烷, 乙烯基三丁氧基硅烷, 乙烯基三乙酰氧基硅烷, 3- 甲基丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷, 3- 甲基丙烯酰氧基丙基甲基二甲氧基硅烷, 甲基丙烯酰氧基甲基三甲氧基硅烷, 3- 甲基丙烯酰氧基丙基- 三(2- 甲氧基乙氧基)硅烷, 乙烯基三氯硅烷, 乙烯基甲基二氯硅烷, 乙烯基三-(2- 甲氧基乙氧基)硅烷, 三乙酰氧基乙烯基硅烷, 和 3-(三乙氧基甲硅烷基)丙基(琥珀酸酐)硅烷。3- 巯基丙基三乙氧基硅烷, 3- 巯基丙基三甲氧基硅烷, 和 3- 巯基丙基甲基二甲氧基硅烷也是优选的。

[0018] 其它例子是预交联共聚用单体如烯属多不饱和的共聚用单体, 例如己二酸二乙烯酯, 马来酸二烯丙酯, 甲基丙烯酸烯丙酯, 二丙烯酸丁二醇酯, 或氰脲酸三烯丙酯; 或后交联共聚用单体, 例如丙烯酰胺基乙醇酸 (AGA), 甲基丙烯酰胺基乙醇酸甲酯 (MAGME), N- 羟甲基丙烯酰胺 (NMA), N- 羟甲基甲基丙烯酰胺, N- 羟甲基烯丙基氨基甲酸酯, 烷基醚类, 如 N- 羟甲基丙烯酰胺的异丁氧基醚或酯, N- 羟甲基甲基丙烯酰胺的异丁氧基醚或酯和 N- 羟甲基烯丙基氨基甲酸酯的异丁氧基醚或酯。

[0019] 这些乙烯基酯聚合物是可商购的或可以按照已知方式通过聚合反应制备; 优选通过本体聚合反应, 悬浮聚合反应, 或通过有机溶剂中、特别优选在醇溶液中的聚合反应来制备。合适的溶剂和改性剂例如是甲醇, 乙醇, 丙醇, 异丙醇。聚合反应是通过在 40°C - 100°C 的温度下回流而进行, 并通过添加通常的引发剂进行自由基引发。常用引发剂的例子是过碳酸盐, 如过氧二碳酸环己酯, 偶氮引发剂, 或过酸酯, 如过新癸酸叔丁酯或过新戊酸叔丁酯。分子量的调节可以按照已知方式, 通过添加改性剂, 利用溶剂含量, 通过引发剂浓度的变化, 和通过温度的变化来进行。在聚合反应完成后, 溶剂和任何过量的单体和改性剂能够通过蒸馏被除去。

[0020] 乙烯基酯聚合物的酯基转移或皂化按照本身已知的方法, 例如根据传送带或捏合机方法, 在碱性或酸性介质中添加酸或碱来进行。优选地, 乙烯基酯固体树脂被吸收在醇例

如甲醇中,固体含量被调节到 15-70 重量%。该酯基转移或水解优选是在碱性介质中,例如通过添加 NaOH、KOH 或 NaOCH₃ 来进行。碱一般以 1-5mol% 每 mol 的酯单元的量使用。酯基转移或水解是在 20°C -70°C 的温度下进行的。在酯基转移或水解的完成后,如果需要的话反应混合物被中和;溶剂通过蒸馏被除去;聚乙烯醇是作为粉末或粒状材料获得的。然而,聚乙烯醇也可在由蒸馏除去溶剂的同时通过水的相继添加作为水溶液来获得。

[0021] 该聚合物被称为完全皂化的聚乙烯基酯,它的水解度 >96mol%。部分皂化的聚乙烯基酯是指具有 ≥ 70mol% 和 ≤ 96mol% 的水解度的那些。部分或完全皂化聚乙烯基酯聚合物优选具有 70mol% -99.9mol%, 特别优选 90mol% -99.9mol% 的水解度。聚乙烯醇的粘度 (DIN53015, 根据 H ö ppler 的方法; 4% 水溶液) 是 1-40mPas, 优选 1-30mPas, 并且作为部分或完全皂化聚乙烯基酯的分子量和聚合度的量度。所使用的聚乙烯醇的聚合度优选是至少 100。

[0022] 用于缩醛化的乙醛也能够以其半缩醛或完全缩醛或其水合醛的形式使用。乙醛的添加量取决于所希望的缩醛化度。典型地,在根据本发明的方法中使用相对于理论值而言过量的乙醛。优选缩醛化度 >83mol%。

[0023] 为进行缩醛化,部分或完全皂化的聚乙烯基酯优选包含在含水介质中。典型地,调定 4-30 重量%的水溶液固体含量。缩醛化是在酸性催化剂如盐酸,硫酸,硝酸或磷酸存在下进行。酸性催化剂的含量取决于所需的反应速度,催化剂的催化作用,所希望的缩醛化度,和所要达到的产品纯度。当使用盐酸时,以整个反应物料计大于 2 重量%但低于 12 重量%的盐酸的酸性催化剂的含量已证明是有利的。基于整个反应物料计,3-8 重量%的盐酸含量对于根据本发明的方法是特别有利的。

[0024] 缩醛化可以按照不同的方式进行:可预先提供聚乙烯醇,酸性催化剂,和水,并以不同的剂量率添加乙醛来开始反应。另外,还有可能只预先提供部分聚乙烯醇和 / 或水和 / 或酸性催化剂,以及以不同的剂量率和在不同的时间添加醛和剩余量的聚乙烯醇和 / 或水和 / 或酸性催化剂。为了引发该缩醛化,该酸性催化剂也能够以不同的剂量率被添加到反应物聚乙烯醇、水和乙醛的一部分中或被添加到全部量的反应物聚乙烯醇、水和乙醛中。

[0025] 为了开始反应,反应混合物被冷却到 $0^{\circ}\text{C} \leq T_1 \leq +20^{\circ}\text{C}$, 优选 $+2^{\circ}\text{C} \leq T_1 \leq +16^{\circ}\text{C}$ 的温度 T_1 。缩醛化反应通过添加乙醛或它的半缩醛或完全缩醛来开始。优选物料在这一温度范围维持 0.5-4 小时。

[0026] 随后,物料被加热至 $>+40^{\circ}\text{C}$, 优选 $\geq +45^{\circ}\text{C}$, 特别优选 $+40^{\circ}\text{C} < T_2 < +55^{\circ}\text{C}$ 或 $+45^{\circ}\text{C} \leq T_2 \leq +50^{\circ}\text{C}$ 的温度 T_2 , 并且在这一温度下维持 0.05-4 小时。在我们的研究中,能够确定当用乙醛进行缩醛化时,颗粒尺寸实际上可通过温度 T_2 来影响。在大于 $+40^{\circ}\text{C}$ 的温度 T_2 下,成功地获得具有 $>80\text{mol}\%$, 优选 $>83\text{mol}\%$ 的缩醛化度,和具有 $\geq 100 \mu\text{m}$ 的平均粒度的产物,与温度 T_1 的设定值无关。重要的是该缩醛化是在与环境之间没有气体交换的封闭系统中进行的。

[0027] 固体反应产物由过滤和下游的洗涤步骤被分离出来。此外,为了稳定和中和所存在的酸残留物,可添加碱。在沉淀和后处理过程中,乳化剂可用来稳定聚乙烯醇缩乙醛的水悬浮液。以这一方法获得的聚乙烯醇缩乙醛的平均粒度是 $\geq 100 \mu\text{m}$, 优选 $100-300 \mu\text{m}$ 。

[0028] 由于更粗的晶粒形状,根据本发明的聚乙烯醇缩乙醛显示出更高的堆积密度,显著更低的粉尘含量,和改进的流动性。所有这些对于更低的运输成本,更好的储存容量利用

率,和简化装卸(当配制聚乙烯醇缩乙醛的溶液时)是有利的。更粗的产物颗粒不太容易在溶剂中团聚,因此聚乙烯醇缩乙醛的溶解速度显著改进。

[0029] 高度缩醛化、粗粒状的聚乙烯醇缩乙醛特别适合用作印刷油墨中的粘结剂。合适的印刷油墨配制剂是本领域中的那些技术人员已知的并且一般含有 5-50 重量%的颜料成分,例如重氮颜料或酞花青颜料,4-25 重量%的聚乙烯醇缩乙醛粘结剂,和溶剂,例如醇类如乙醇,或酯类如乙酸乙酯。任选地,还可包含其它添加剂如延迟剂,粘附促进剂,增塑剂,和其它添加剂例如填料和蜡。

[0030] 高度缩醛化、粗粒状的聚乙烯醇缩乙醛也非常适合于层压安全玻璃和玻璃层压体,高安全玻璃,或窗户膜。

[0031] 此外,该高度缩醛化、粗粒状的聚乙烯醇缩乙醛可以有利地用作在水基或有机溶剂基的漆中的粘结剂,例如作为罐的内部涂层的粘结剂。高度缩醛化、粗粒状的聚乙烯醇缩乙醛的其它应用领域是在抗腐蚀剂中用作粘结剂。此外,高度缩醛化、粗粒状的聚乙烯醇缩乙醛也适合作为陶瓷工业中的粘结剂,具体地说作为陶瓷坯体的粘结剂。在注塑(粉末注塑)中作为陶瓷粉末和金属粉末的粘结剂的用途也应该提到。

[0032] 此外,高度缩醛化、粗粒状的聚乙烯醇缩乙醛可以用作照相胶片的粘结剂。尤其,它们可以有益地用作光热敏感材料如热转移片的粘结剂。此类膜一般由基材膜和热转移层组成,其中聚乙烯醇缩乙醛用作粘结剂。

[0033] 下列实施例被提供来进一步解释本发明,但无论如何不限制本发明:全部实施例都标称化到 100kg 的总反应物料量。

[0034] 实施例 1:

[0035] 在封闭的反应器中,提供由 5.2kg 的完全皂化聚乙烯醇(DIN 53015;根据 H ö ppler 的方法;4%水溶液;聚合度 320;Mw 为约 14000;水解度 97.8mol%) 在 73.7kg 的水与 18kg 的 20% 盐酸溶液中形成的水溶液,粘度为 2.9mPas。在搅拌的同时所提供的溶液被冷却到 +10°C (温度 T₁)。随后,经过 30 分钟的时间添加 3.2kg 的乙醛。在 +10°C 下 40 分钟的附加反应时间后,温度经过 180 分钟的时间提高至 50°C,然后这一温度 T₂ 保持另外 180 分钟。在此之后,产物被过滤和用蒸馏水洗涤,直至滤液变中性为止。然后,干燥到至少 98 重量%的固体含量。

[0036] 获得具有 11.9 重量%的乙烯醇单元的白色、粉末状的聚乙烯醇缩乙醛。缩醛化度是 83.7mol%,平均粒度是 120 μ m。该产物明显可溶于 95%乙醇和甲基乙基酮(MEK)中。

[0037] 实施例 2:

[0038] 在封闭的反应器中,提供由 6.5kg 的完全皂化聚乙烯醇(DIN 53015;根据 H ö ppler 的方法;4%水溶液;聚合度 400;Mw 约 18000;水解度 97.9mol%) 在 55.2kg 的水与 34.5kg 的 20% 盐酸溶液中形成的水溶液,粘度 3.4mPas。在搅拌的同时所提供的溶液被冷却到 +16°C (温度 T₁)。随后,经过 30 分钟的时间添加 3.8kg 的乙醛。在 +16°C 下 60 分钟的附加反应时间后,温度经过 300 分钟的时间提高至 50°C,然后这一温度 T₂ 保持另外 5 分钟。在此之后,该产物被过滤,用蒸馏水洗涤,和再悬浮在水中。所存在的酸性催化剂的剩余部分用 NaOH 中和。最终,产物再次过滤;再次用蒸馏水洗涤;和随后干燥至至少 98.5 重量%的固体含量。

[0039] 获得具有 11.0%重量%的乙烯醇单元的白色、粉末状的聚乙烯醇缩乙醛。缩醛化

度是 84.8mol%，平均粒度是 110 μ m。该产物明显可溶于 95%乙醇和甲基乙基酮 (MEK) 中。

[0040] 实施例 3:

[0041] 在封闭的反应器中,提供由 5.5kg 的完全皂化聚乙烯醇 (DIN 53015;根据 H ö ppler 的方法;4%水溶液;聚合度 850;Mw 约 38000;水解度 98.1mol%) 在 56.2kg 的水与 34.5kg 的 20%盐酸溶液中形成的水溶液,粘度 5.4mPas。在搅拌的同时所提供的溶液被冷却到 +14°C (温度 T₁)。随后,经过 30 分钟的时间添加 3.8kg 的乙醛。在 +14°C 下 60 分钟的附加反应时间后,温度经过 300 分钟的时间提高至 50°C,然后这一温度 T₂ 保持另外 5 分钟。在此之后,该产物被过滤,用蒸馏水洗涤,和再悬浮在水中。所存在的酸性催化剂的剩余部分用 NaOH 中和。最终,产物再次过滤;再次用蒸馏水洗涤;和随后干燥至至少 98.5 重量%的固体含量。

[0042] 获得具有 10.2%重量%的乙烯醇单元的白色、粉末状的聚乙烯醇缩乙醛。缩醛化度是 85.8mol%，平均粒度是 110 μ m。该产物明显可溶于 95%乙醇和甲基乙基酮 (MEK) 中。

[0043] 实施例 4:

[0044] 在封闭的反应器中,提供由 5.4kg 的完全皂化聚乙烯醇 (DIN 53015;根据 H ö ppler 的方法;4%水溶液;聚合度 850;Mw 约 38000;水解度 98.1mol%) 在 58.4kg 的水与 32.5kg 的 20%盐酸溶液中形成的水溶液,粘度 5.4mPas。在搅拌的同时所提供的溶液被冷却到 +7°C (温度 T₁)。随后,经过 30 分钟的时间添加 3.7kg 的乙醛。在 40 分钟的附加反应时间后,温度经过 280 分钟的时间提高至 50°C,然后这一温度 T₂ 保持另外 10 分钟。在此之后,该产物被过滤,用蒸馏水洗涤,和再悬浮在水中。所存在的酸性催化剂的剩余部分用 NaOH 中和。最终,产物再次过滤;再次用蒸馏水洗涤;和随后干燥至至少 98.5 重量%的固体含量。

[0045] 获得具有 11.6%重量%的乙烯醇单元的白色、粉末状的聚乙烯醇缩乙醛。缩醛化度是 84.1mol%，平均粒度是 155 μ m。该产物明显可溶于 95%乙醇和甲基乙基酮 (MEK) 中。

[0046] 对比实施例 1:

[0047] 在封闭的反应器中,提供由 5.8kg 的完全皂化聚乙烯醇 (DIN 53015;根据 H ö ppler 的方法;4%水溶液;聚合度 400;Mw 约 18000;水解度 97.9mol%) 在 60.4kg 的水与 30kg 的 20%盐酸溶液中形成的水溶液,粘度 3.4mPas。在搅拌的同时所提供的溶液被冷却到 +10°C (温度 T₁)。随后,经过 30 分钟的时间添加 3.8kg 的乙醛。在 40 分钟的附加反应时间后,温度经过 180 分钟的时间提高至 30°C,然后这一温度 T₂ 保持另外 150 分钟。在此之后,该产物被过滤和用蒸馏水洗涤,直至滤液变中性为止。然后,干燥到至少 98 重量%的固体含量。

[0048] 获得具有 11.5%重量%的乙烯醇单元的白色、粉末状的聚乙烯醇缩乙醛。缩醛化度是 84.2mol%，平均粒度是 40 μ m。该产物明显可溶于 95%乙醇和甲基乙基酮 (MEK) 中。

[0049] 对比实施例 2(在 EP 0 271 861 A2 中的实施例 B-8):

[0050] 在反应器中,提供由 6.2kg 的完全皂化聚乙烯醇 (聚合度 500,水解度 98.8mol%) 在 78.1kg 的水与 11.7kg 的 35%盐酸溶液中的水溶液。所提供的溶液被冷却到 +11°C (温度 T₁)。随后,添加 4.0kg 的乙醛。在 30 分钟后,发生沉淀,反应在 +30°C 的温度 T₂ 下继续进行 180 分钟。在此之后,该产物用水洗涤和进行中和。

[0051] 获得具有 75.0mol%的缩醛化度的聚乙烯醇缩乙醛,平均粒度是 40 μ m。

[0052] 对比实施例 3(在 EP 0 271 861 A2 中对比实施例 B-5) :

[0053] 在反应器中,提供由 5.8kg 的完全皂化聚乙烯醇(聚合度 2400,水解度 98.8mol%) 在 78.1kg 的水与 17.2kg 的 35% 盐酸溶液中的水溶液。所提供的溶液被冷却到 +11°C (温度 T_1)。随后,添加 3.8kg 的乙醛。在 120 分钟后,发生沉淀,反应在 +50°C 的温度 T_2 下继续进行 180 分钟。在此之后,该产物用水洗涤和进行中和。

[0054] 获得具有 71.5mol% 的缩醛化度的聚乙烯醇缩乙醛,平均粒度是 60 μm 。产物不溶于甲基乙基酮 (MEK) 中。

[0055] 在下表 1 中,为了更清楚,概括了实施例和对比实施例的最重要的配方数据和最重要的分析结果。

[0056] 实施例 1-4 证明在聚乙烯醇缩乙醛的生产中,与缩醛化开始的温度 T_1 无关,通过在封闭反应器中在 $>+40^\circ\text{C}$ 的温度 T_2 下继续进行反应,能够实现 $\geq 100 \mu\text{m}$ 的平均粒度和 $>80\text{mol}\%$ 的缩醛化度。产物全部明显可溶于甲基乙基酮中。

[0057] 对比实施例 1 表明,对于在封闭反应器中与在实施例 1、2 和 4 中相当的配方和类似的反应程序,但在 +30°C 的温度 T_2 下,虽能够实现 84.2mol% 的高缩醛化度,但仅可获得 40 μm 平均粒度的较细晶粒。

[0058] 对比实施例 2(=在 EP 0 271 861 A2 中的实施例 B-8) 表明,在未封闭的反应器中,对于与在实施例 1、2、4 和对比实施例 1 中相当的配方和类似的反应程序,不能实现 $>80\text{mol}\%$ 的缩醛化度,并且 +30°C 的温度 T_2 得到 40 μm 的较细晶粒形状。

[0059] 对比实施例 3(=在 EP 0 271 861 A2 中的对比实施例 B-5) 表明,在未封闭的反应器中,在 +50°C 的温度 T_2 下,既无法达到 $>80\text{mol}\%$ 的高缩醛化度,也无法达到 $\geq 100 \mu\text{m}$ 的平均粒度。

[0060] 表 1 :

[0061] 实施例和对比实施例的结果概括

[0062]

	PVOH		PVOH	HCl	AA	T_1	T_2	t_2	AG	KG	MEK
	PG	HG	重量%	重量%	重量%	$^\circ\text{C}$	$^\circ\text{C}$	min	mol%	μm	
实施例1	320	97.8	5.2	3.6	3.2	10	50	180	83.7	120	L
实施例2	400	97.9	6.5	6.9	3.8	16	50	5	84.8	110	L
实施例3	850	98.1	5.5	6.9	3.8	14	50	5	85.8	110	L
实施例4	850	98.1	5.4	6.5	3.7	7	50	10	84.1	155	L
对比实施例1	400	97.9	5.8	6.0	3.8	10	30	150	84.2	40	L
对比实施例2	500	98.8	6.2	4.1	4.0	11	30	180	70.8	40	未给出
对比实施例3	2400	98.8	5.8	6.0	3.8	11	50	180	71.5	60	UL

[0063] PVOH = 聚乙烯醇

[0064] PG = 聚合度

[0065] HG = 水解度, mol%

[0066] AA = 乙醛

[0067] t_2 = 在 T_2 下的时间

[0068] AG = 缩醛化度

[0069] KG = 平均颗粒尺寸

[0070] MEK = 在 MEK 中的溶解度 (L = 可溶, UL = 不溶)