



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 112218902 A

(43) 申请公布日 2021.01.12

(21) 申请号 201980039266.8

(22) 申请日 2019.04.10

(30) 优先权数据

2018-076449 2018.04.11 JP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2020.12.11

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/JP2019/015612 2019.04.10

(87) PCT国际申请的公布数据

W02019/198754 JA 2019.10.17

(71) 申请人 株式会社可乐丽

地址 日本冈山县仓敷市酒津1621番地

(72) 发明人 福原忠仁

(74) 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司 72001

代理人 高旭轶 林毅斌

(51) Int.Cl.

C08F 290/12 (2006.01)

C08F 2/20 (2006.01)

C08F 8/14 (2006.01)

C08L 29/04 (2006.01)

权利要求书1页 说明书14页

(54) 发明名称

聚乙烯醇组合物和其用途、以及乙烯基系树脂的制备方法

(57) 摘要

组合物(D),其含有改性聚乙烯醇(A)和不饱和单羧酸或其盐(B),其特征在于,改性聚乙烯醇(A)的粘均聚合度为400以上3500以下,皂化度为68摩尔%以上99.9摩尔%以下,在侧链具有0.01摩尔%以上1.50摩尔%以下的丙烯酰基或甲基丙烯酰基,不饱和单羧酸或其盐(B)为选自丙烯酸、甲基丙烯酸、丙烯酸钠和甲基丙烯酸钠中的至少1种,组合物(D)中的改性聚乙烯醇(A)/不饱和单羧酸或其盐(B)的质量比为82/18~99.9/0.1。由此,可提供含有改性聚乙烯醇的组合物,其水溶性和保存稳定性、乙烯基化合物的聚合稳定性优异。

1. 组合物(D), 其含有改性聚乙烯醇(A) 和不饱和单羧酸或其盐(B), 其特征在于,
改性聚乙烯醇(A) 的粘均聚合度为400以上3500以下, 皂化度为68摩尔%以上99.9摩尔%以下, 在侧链具有0.01摩尔%以上1.50摩尔%以下的丙烯酰基或甲基丙烯酰基,
不饱和单羧酸或其盐(B) 为选自丙烯酸、甲基丙烯酸、丙烯酸钠和甲基丙烯酸钠中的至少1种,
组合物(D) 中的改性聚乙烯醇(A) /不饱和单羧酸或其盐(B) 的质量比为82/18~99.9/0.1。
2. 根据权利要求1所述的组合物(D), 其中, 改性聚乙烯醇(A) 在侧链具有甲基丙烯酰基。
3. 根据权利要求1或2所述的组合物(D), 其中, 不饱和单羧酸或其盐(B) 为甲基丙烯酸或甲基丙烯酸钠。
4. 根据权利要求1~3中任一项所述的组合物(D), 其中, 还含有化合物(C), 该化合物(C) 为选自具有共轭双键、且具有2个以上在构成该共轭双键的碳原子上连接的羟基的化合物、或者其盐或其氧化物(C1); 烷氧基苯酚(C2); 和环状硝酰自由基(C3) 中的至少1种。
5. 乙烯基化合物的悬浮聚合用分散稳定剂, 其含有权利要求1~4中任一项所述的组合物(D)。
6. 乙烯基系树脂的制备方法, 其包括在权利要求1~4中任一项所述的组合物(D) 的存在下, 进行乙烯基化合物的悬浮聚合的工序。

聚乙烯醇组合物和其用途、以及乙烯基系树脂的制备方法

技术领域

[0001] 本发明涉及含有改性聚乙烯醇(A)和不饱和单羧酸或其盐(B)的组合物(D)。另外,本发明涉及含有组合物(D)的乙烯基化合物的悬浮聚合用分散稳定剂、和乙烯基系树脂的制备方法。

背景技术

[0002] 聚乙烯醇(以下有时简称为“PVA”)以往被用于乙烯基化合物的悬浮聚合用分散稳定剂、涂敷剂、粘接剂、偏光膜、水溶性膜、药品、化妆品等各种制品、用途。另外,已知通过在PVA中存在双键等的反应性基团,使得各种性能改善,或者起到特殊的效果。

[0003] 双键由于反应性高,因此长期保存PVA时,担心双键反应而凝胶化。因此,与使用刚制备后的PVA的情况相比,各种性能差,或在用作PVA水溶液时凝胶堵塞配管等,有使生产性恶化的情况。另外,PVA具有双键时,在水中的溶解性降低,因此也有不能适用于要求水溶性的用途的情况。

[0004] 作为PVA的要求保存稳定性和水溶性的用途,可以列举乙烯基化合物的悬浮聚合用分散稳定剂。通过使用具有双键的PVA作为乙烯基化合物的悬浮聚合用分散稳定剂,使得乙烯基化合物的聚合反应稳定(专利文献1和2)。

[0005] 在专利文献1中,记载了含有利用具有烯炔系不饱和双键的单醛将聚乙烯醇系聚合物缩醛化而得到的、在侧链具有双键的聚乙烯醇系聚合物的悬浮聚合用分散稳定剂。

[0006] 在专利文献2中,记载了由利用具有不饱和双键的羧酸或其盐将聚乙烯醇系聚合物酯化而得到的、在侧链具有双键的聚乙烯醇系聚合物形成的分散稳定剂。

[0007] 但是,使用这些分散稳定剂进行乙烯基化合物的悬浮聚合的情况下,在聚合稳定性方面不能得到令人满意的效果。另外,分散稳定剂的保存稳定性也不能说是充分的。应予说明,在本说明书中,聚合稳定性是指由于在悬浮聚合时由乙烯基化合物形成的液滴的分散性良好,因此作为结果,可得到粗粒化被抑制、直径均匀的乙烯基系树脂的颗粒。

[0008] 【现有技术文献】

【专利文献】

【专利文献1】国际公开2015/182567号

【专利文献2】国际公开2007/119735号。

发明内容

[0009] 发明要解决的课题

本发明是为了解决上述课题而作出的发明,其目的是提供含有水溶性和保存稳定性优异的聚乙烯醇的组合物。另外,本发明的目的是提供在将乙烯基化合物进行悬浮聚合时,显示非常高的聚合稳定性的悬浮聚合用分散稳定剂的同时,提供平均粒径小、粗大颗粒的生成少、鱼眼被抑制的乙烯基系树脂。

[0010] 为了解决课题的方案

上述课题通过提供组合物(D)而得到解决,所述组合物(D)含有改性聚乙烯醇(A)和不饱和单羧酸或其盐(B),其特征在于,改性聚乙烯醇(A)的粘均聚合度为400以上3500以下,皂化度为68摩尔%以上99.9摩尔%以下,在侧链具有0.01摩尔%以上1.50摩尔%以下的丙烯酰基或甲基丙烯酰基,不饱和单羧酸或其盐(B)为选自丙烯酸、甲基丙烯酸、丙烯酸钠和甲基丙烯酸钠中的至少一种,组合物(D)中的改性聚乙烯醇(A)/不饱和单羧酸或其盐(B)的质量比为82/18~99.9/0.1。

[0011] 改性聚乙烯醇(A)在侧链具有甲基丙烯酰基的组合物(D)也是本发明的合适的实施方式。

[0012] 不饱和单羧酸或其盐(B)为甲基丙烯酸或甲基丙烯酸钠的组合物(D)也是本发明的合适的实施方式。

[0013] 进一步包含化合物(C)的组合物(D)也是本发明的合适的实施方式,所述化合物(C)是选自具有共轭双键、且具有2个以上在构成该共轭双键的碳原子上连接的羟基的化合物、或者其盐或其氧化物(C1);烷氧基苯酚(C2);和环状硝酰自由基(C3)中的至少1种。

[0014] 含有组合物(D)的乙烯基化合物的悬浮聚合用分散稳定剂也是本发明的合适的实施方式。

[0015] 包含在组合物(D)的存在下进行乙烯基化合物的悬浮聚合的工序的、乙烯基系树脂的制备方法也是本发明的合适的实施方式。

[0016] 【发明的效果】

本发明的组合物(D)的水溶性和保存稳定性优异。另外,如果使用包含组合物(D)的悬浮聚合用分散稳定剂,则在将乙烯基化合物进行悬浮聚合时,显示非常高的聚合稳定性,同时可得到平均粒径小、粗大颗粒的生成少、鱼眼被抑制的乙烯基系树脂。

具体实施方式

[0017] (组合物(D))

本发明的组合物(D)的特征在于,以特定量包含粘均聚合度和皂化度处于特定范围、且在侧链具有丙烯酰基或甲基丙烯酰基的改性聚乙烯醇(A)(以下有时记为“改性PVA(A)”)、和不饱和单羧酸或其盐(B)。

[0018] 组合物(D)中的改性PVA(A)/不饱和单羧酸或其盐(B)的质量比为82/18~99.9/0.1。由后述的实施例与比较例的对比明显可知,前述质量比小于82/18的情况下,保存稳定性不是良好的,使用组合物(D)作为乙烯基化合物的悬浮聚合用分散稳定剂的情况下,氯乙烯聚合物的粒径变大,粒度分布变宽,鱼眼变多。因此,前述质量比为82/18~99.9/0.1是重要的。前述质量比优选为90/10~99.8/0.2,更优选为92/8~99.7/0.3。

[0019] (组合物(D)的制备方法)

本发明中的组合物(D)包含改性PVA(A)、和选自丙烯酸、甲基丙烯酸、丙烯酸钠和甲基丙烯酸钠中的至少一种的不饱和单羧酸或其盐(B)。组合物(D)的制备方法没有特别限定,可列举(i)在不饱和单羧酸或其盐(B)的存在下,使聚乙烯醇(E)、与作为酯化剂的不饱和羧酸或其衍生物反应的方法、(ii)在使聚乙烯醇(E)、与作为酯化剂的不饱和羧酸或其衍生物反应后,添加不饱和单羧酸或其盐(B)的方法。在使聚乙烯醇(E)与酯化剂反应时,优选为了促进反应而进行加热。加热温度优选为80~180℃。加热时间基于与加热温度的关系适当设

定,但通常为10分钟~24小时。此处,聚乙烯醇(E)是在侧链不具有双键的PVA(以下有时记载为“PVA(E)”)。

[0020] 作为使PVA(E)、与作为酯化剂的不饱和羧酸或其衍生物反应的方法,优选是得到使不饱和羧酸或其衍生物溶解于溶剂中的溶液,然后在该溶液中加入PVA(E)的粉末而使其溶胀后,通过除去该溶剂而得到混合粉末,将所得的混合粉末进行加热的方法。对于在溶胀状态下的反应、或在溶解状态下的反应,有产生反应的进行差、发生副反应等的问题的情况。这样,通过在作为酯化剂的不饱和羧酸或其衍生物的存在下、在固体中进行反应,可以抑制不期望的交联反应的进行,同时使酯化反应进行。通过该反应方法,可以得到改性PVA(A),与不饱和单羧酸或其盐(B)组合而可以得到由组合物(D)形成的粉末。作为使酯化剂溶解的溶剂,可使用甲醇、乙醇、丙醇等的醇或水、乙酸甲酯等。溶剂的除去可以通过加热或减压进行。

[0021] 在上述反应方法中,加热前的混合粉末中的酯化剂的含量相对于PVA(E)100质量份优选为0.01质量份以上,更优选为0.1质量份以上,特别优选为0.5质量份以上。另一方面,加热前的混合粉末中的酯化剂的含量相对于PVA(E)100质量份优选为40质量份以下,更优选为20质量份以下,进一步优选为10质量份以下,特别优选为7质量份以下。

[0022] 组合物(D)的形式没有特别限定,但从在水中的溶解速度的观点来看,优选为粉末。此时的粉末的粒径通常为50~2000 μm 。粉末的粒径是利用JIS-K6726(1994年)的方法求得平均粒径。

[0023] (改性PVA(A))

改性PVA(A)通过使PVA(E)与酯化剂反应而合成,PVA(E)可以通过将乙烯基酯系单体利用本体聚合法、溶液聚合法、悬浮聚合法、乳液聚合法、分散聚合法等公知的方法聚合来制备。从工业上的观点来看,优选的聚合方法是溶液聚合法、乳液聚合法和分散聚合法。在聚合操作时,也可以采用间歇法、半间歇法和连续法的任意聚合方式。

[0024] 作为用于聚合的乙烯基酯系单体,可以列举例如乙酸乙烯酯、甲酸乙烯酯、丙酸乙烯酯、辛酸乙烯酯、叔碳酸乙烯酯等,其中从工业上的观点来看,优选为乙酸乙烯酯。

[0025] 在乙烯基酯系单体聚合时,在不损害本发明的主旨的范围下,也可以使乙烯基酯系单体与其他单体进行共聚。作为能够使用的单体,可以列举例如乙烯、丙烯、正丁烯、异丁烯等的 α -烯烃;丙烯酸和其盐、丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯、丙烯酸正丙酯、丙烯酸异丙酯、丙烯酸正丁酯、丙烯酸异丁酯、丙烯酸叔丁酯、丙烯酸2-乙基己酯、丙烯酸十二烷基酯、丙烯酸十八烷基酯等的丙烯酸酯类;甲基丙烯酸和其盐;甲基丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸乙酯、甲基丙烯酸正丙酯、甲基丙烯酸异丙酯、甲基丙烯酸正丁酯、甲基丙烯酸异丁酯、甲基丙烯酸叔丁酯、甲基丙烯酸2-乙基己酯、甲基丙烯酸十二烷基酯、甲基丙烯酸十八烷基酯等的甲基丙烯酸酯类;丙烯酰胺;N-甲基丙烯酰胺、N-乙基丙烯酰胺、N,N-二甲基丙烯酰胺、二丙酮丙烯酰胺、丙烯酰胺丙磺酸和其盐、丙烯酰胺丙基二甲胺和其盐或其季铵盐、N-羟甲基丙烯酰胺和其衍生物等丙烯酰胺衍生物;甲基丙烯酰胺;N-甲基甲基丙烯酰胺、N-乙基甲基丙烯酰胺、甲基丙烯酰胺丙磺酸和其盐、甲基丙烯酰胺丙基二甲胺和其盐或其季铵盐、N-羟甲基甲基丙烯酰胺和其衍生物等甲基丙烯酰胺衍生物;甲基乙烯基醚、乙基乙烯基醚、正丙基乙烯基醚、异丙基乙烯基醚、正丁基乙烯基醚、异丁基乙烯基醚、叔丁基乙烯基醚、十二烷基乙烯基醚、硬脂基乙烯基醚等乙烯基醚类;丙烯腈、甲基丙烯腈等腈类;氯乙烯、氟乙烯等卤乙烯

类;偏二氯乙烯、偏二氟乙烯等偏二卤乙烯类;乙酸烯丙酯、烯丙基氯等烯丙基化合物;马来酸、衣康酸、富马酸等不饱和二羧酸和其盐或其酯;乙烯基三甲氧基硅烷等乙烯基甲硅烷基化合物;乙酸异丙烯酯等。这样的其他单体的共聚量通常为10摩尔%以下。

[0026] 另外,在乙烯基酯系单体聚合时,以调节所得的聚乙烯基酯的聚合度等为目的,也可以使链转移剂共存。作为链转移剂,可以列举乙醛、丙醛、丁醛、苯甲醛等的醛类;丙酮、甲基乙基酮、己酮、环己酮等的酮类;2-羟基乙硫醇、十二烷基硫醇等的硫醇类;三氯乙烯、全氯乙烯等的卤代烃类,其中,可合适地使用醛类和酮类。链转移剂的添加量根据添加的链转移剂的链转移常数和目标聚乙烯基酯的聚合度来决定,一般而言,期望相对于乙烯基酯系单体为0.1~10质量%。

[0027] 在聚乙烯基酯的皂化反应中,可以适用使用了以往公知的氢氧化钠、氢氧化钾、甲醇钠等碱性催化剂、或对甲苯磺酸等酸性催化剂的、醇解或水解反应。作为皂化反应中使用的溶剂,可以列举甲醇、乙醇等的醇类;乙酸甲酯、乙酸乙酯等的酯类;丙酮、甲基乙基酮等的酮类;苯、甲苯等的芳香族烃等,这些溶剂可以单独使用、或将2种以上并用。其中,使用甲醇或甲醇与乙酸甲酯的混合溶液作为溶剂、在作为碱性催化剂的氢氧化钠的存在下进行皂化反应是简便的,从而优选。

[0028] 改性PVA(A)在侧链具有0.01摩尔%以上1.50摩尔%以下丙烯酰基或甲基丙烯酰基是重要的。由丙烯酰基或甲基丙烯酰基产生的改性量(以下有时简称为“导入改性基团量”)可以通过丙烯酰基或甲基丙烯酰基中的双键的含量来求得。前述双键是指碳-碳双键。使用包含导入改性基团量小于0.01摩尔%的改性PVA(A)的悬浮聚合用分散稳定剂而将乙烯基化合物进行悬浮聚合的情况下,聚合稳定性降低,粗大颗粒多量地生成,或得到鱼眼多的乙烯基系树脂。导入改性基团量优选为0.03摩尔%以上。另外,导入改性基团量大于1.50摩尔%的情况下,保存稳定性不是良好的,进一步使用组合物(D)作为乙烯基化合物的悬浮聚合用分散稳定剂的情况下,所得的乙烯基系树脂的粒径变大,粒度分布变宽,鱼眼变多。导入改性基团量优选为1.3摩尔%以下,更优选为1摩尔%以下。

[0029] 在改性PVA(A)的侧链具有的双键为丙烯酰基或甲基丙烯酰基是重要的,其中优选甲基丙烯酰基。对于具有双键的其他的官能团,水溶液的稳定性降低,或用作乙烯基化合物的悬浮聚合用分散稳定剂时的性能降低。

[0030] 改性PVA(A)的导入改性基团量、即双键的含量可以利用公知的方法测定。具体而言,利用了¹H-NMR的测定是简便的。测定改性PVA(A)的导入改性基团量的情况下,可以列举在用改性PVA(A)不溶解的溶液洗涤后进行测定的方法,但再沉淀法是简便的且优选的,所述再沉淀法是先将改性PVA(A)制成浓度1~20质量%左右的水溶液后,将水溶液滴加到不溶解改性PVA(A)的溶液中而使改性PVA(A)析出,由此进行洗涤的方法。

[0031] 作为在PVA(E)的酯化中使用的不饱和羧酸或其衍生物,可以列举丙烯酸或其盐、甲基丙烯酸或其盐、甲基丙烯酸酐、丙烯酸酐、丙烯酸烷基酯、甲基丙烯酸烷基酯。不饱和羧酸或其衍生物可以单独使用,或将两种以上并用。

[0032] 其中,从制成改性PVA(A)时的各种用途性能的方面来看,不饱和羧酸或其衍生物优选为丙烯酸酐、甲基丙烯酸酐,从获取性的观点来看,更优选为甲基丙烯酸酐。

[0033] 改性PVA(A)的粘均聚合度为400以上。从生产性的方面来看,优选为500以上。用作乙烯基化合物的悬浮聚合用分散稳定剂的情况下,改性PVA(A)的粘均聚合度更优选为600

以上。另一方面,改性PVA(A)的粘均聚合度为3500以下,优选为2500以下。用作乙烯基化合物的悬浮聚合用分散稳定剂的情况下,改性PVA(A)的粘均聚合度更优选为2000以下,进一步优选为1500以下,特别优选为1000以下。粘均聚合度是根据JIS-K6726(1994年)进行测定而得的值。具体而言,对于皂化度小于99.5摩尔%时皂化至皂化度为99.5摩尔%以上的PVA,使用在水中、30℃下测定的特性粘度 $[\eta]$ (L/g),通过下式求得粘均聚合度(P)。

$$[0034] \quad P = ([\eta] \times 10^4 / 8.29)^{(1/0.62)}。$$

[0035] 改性PVA(A)的皂化度为68摩尔%以上。皂化度小于68摩尔%的情况下,改性PVA(A)在水中的溶解性降低。另外,使用组合物(D)作为乙烯基化合物的悬浮聚合用分散稳定剂的情况下,氯乙烯聚合物的粒径变大,粒度分布变宽,鱼眼变多。另一方面,改性PVA(A)的皂化度通常为99.9摩尔%以下。皂化度大于99.9摩尔%的改性PVA(A)难以制备。用作乙烯基化合物的悬浮聚合用分散稳定剂的情况下,改性PVA(A)的皂化度优选为97摩尔%以下,更优选为90摩尔%以下,进一步优选为85摩尔%以下,特别优选为77摩尔%以下。皂化度是根据JIS-K6726(1994年)进行测定而得的值。

[0036] (不饱和单羧酸或其盐(B))

本发明的组合物(D)含有选自丙烯酸、甲基丙烯酸、丙烯酸钠和甲基丙烯酸钠中的至少一种的不饱和单羧酸或其盐(B),这是重要的。对于其他的不饱和单羧酸或其盐,组合物(D)的水溶性降低,或水溶液的稳定性降低,另外,使用组合物(D)作为乙烯基化合物的悬浮聚合用分散稳定剂的情况下,所得的乙烯基系树脂的粒径变大,粒度分布变宽,鱼眼变多。不饱和单羧酸或其盐(B)适合为甲基丙烯酸或甲基丙烯酸钠。

[0037] (化合物(C))

本发明的组合物(D)优选进一步包含化合物(C),该化合物(C)是选自具有共轭双键、且具有2个以上在构成该共轭双键的碳原子上连接的羟基的化合物、或者其盐或其氧化物(C1);烷氧基苯酚(C2);和环状硝酰自由基(C3)中的至少一种。

[0038] 对于具有共轭双键、且具有2个以上在构成该共轭双键的碳原子上连接的羟基的化合物、或者其盐或其氧化物(C1),其中定义的共轭双键包含由碳-碳双键产生的共轭、由碳-杂原子双键产生的共轭、由芳香族化合物产生的共轭。作为具有共轭双键、且具有2个以上在构成该共轭双键的碳原子上连接的羟基的化合物、或者其盐或其氧化物(C1)的一个例子,可以使用儿茶酚、叔丁基氢醌、2,6-二叔丁基氢醌、焦性没食子酸、1,3,5-三羟基苯、六羟基苯;没食子酸或它们的盐;没食子酸甲酯、没食子酸乙酯、没食子酸丙酯、没食子酸辛酯、没食子酸十二烷基酯等的没食子酸烷基酯;表儿茶素、表棓儿茶素、表棓儿茶素-3-没食子酸酯等的儿茶素;抗坏血酸或它们的盐;苯醌;脱氢抗坏血酸等。其中,优选是具有2个以上在构成共轭双键的碳原子上连接的羟基的化合物,更优选是具有2个以上酚系羟基的化合物。

[0039] 本发明中的烷氧基苯酚(C2)是指苯环的氢原子中的至少1个被烷氧基取代、且至少1个被羟基取代的化合物。其他的氢原子也可以被甲基、乙基等烷基、卤素基取代,其数量、连接位置也没有限定。烷氧基的碳原子数通常为10以下,优选为8以下,更优选为6以下,进一步优选为4以下,特别优选为2以下。烷氧基的碳链可以为直链状,也可以为支链状,从获取性的方面来看,优选为直链状。作为烷氧基,可以列举甲氧基、乙氧基、丙氧基、丁氧基等,其中优选为甲氧基。

[0040] 本发明中使用的烷氧基苯酚(C2)优选是苯环的氢原子中的1个被烷氧基取代、且1个被羟基取代的化合物。此时,烷氧基的连接位置没有特别限定,但从获取性的方面来看,优选为邻位或对位,更优选为对位。

[0041] 作为本发明中适合使用的烷氧基苯酚(C2),可以列举甲氧基苯酚、乙氧基苯酚、丙氧基苯酚、丁氧基苯酚等。其中,从获取性的方面来看,优选为甲氧基苯酚。

[0042] 本发明中的环状硝酰自由基(C3)是指具有由碳原子和杂原子形成的杂环、硝酰自由基($=N-O\cdot$)的氮原子形成该环的一部分的化合物。作为构成该环的杂原子,除了氮原子以外,可以列举氧原子、磷原子、硫原子等。形成环的原子的数量通常为5个或6个。在形成环的原子上,也可以连接烷基、羟基、羧基、磺基、卤素基等的取代基。取代基的个数、取代基的连接位置也没有特别限定,也可以在相同或不同的原子上连接多个取代基。从获取性的观点来看,上述环状硝酰自由基优选为2,2,6,6-四甲基哌啶1-氧化物(TEMPO)或其衍生物。作为TEMPO衍生物,可以合适地使用4-羟基-2,2,6,6-四甲基哌啶1-氧化物。

[0043] 从获取性的观点来看,作为化合物(C),优选是具有共轭双键、且具有2个以上在构成该共轭双键的碳原子上连接的羟基的化合物、或者其盐或其氧化物(C1);或烷氧基苯酚(C2),更优选是具有共轭双键、且具有2个以上在构成该共轭双键的碳原子上连接的羟基的化合物、或者其盐或其氧化物(C1)。

[0044] (用途)

本发明的组合物(D)可用于各种用途。以下对其例子进行列举,但不限于此。

[0045] (1)分散剂用途:涂料、粘接剂等有机/无机颜料的分散稳定剂、氯乙烯、偏二氯乙烯、苯乙烯、(甲基)丙烯酸酯、乙酸乙烯酯等各种乙烯基化合物的悬浮聚合用分散稳定剂和分散助剂;

(2)涂覆剂用途:纸的涂布剂、上胶剂、纤维加工剂、皮革清亮剂、涂料、防雾剂、金属防腐蚀剂、镀锌用光泽剂、抗静电剂;

(3)胶粘剂用途:粘接剂、粘着剂、再湿粘接剂、各种粘合剂、水泥或砂浆用添加剂;

(4)乳化剂用途:乳液聚合用乳化剂、沥青等的后乳化剂;

(5)凝聚剂用途:水中悬浮物和溶存物的凝聚剂、金属凝聚剂;

(6)纸加工用途:纸力增强剂、耐油/耐溶剂赋予剂、平滑性提高剂、表面光泽改良助剂、填缝剂、阻隔剂、耐光性赋予剂、耐水化剂、染料/显色剂分散剂、粘接力改良剂、粘合剂;

(7)农业用途:农药用粘合剂、农药用展着剂、农业用涂覆剂、土壤改良剂、侵蚀防止剂、农药用分散剂;

(8)医疗/化妆品用途:制粒粘合剂、包衣剂、乳化剂、贴剂、粘合剂、膜制剂基材、薄膜形成剂;

(9)粘度调节剂用途:增稠剂、流变改性剂;

(10)膜用途:水溶性膜、偏振膜、阻隔膜、纤维制品包装用膜、种子养护薄板、植被薄板、种子带、吸湿性膜;

(11)成形物用途:纤维、管道(パイプ)、管子(チューブ)、防漏膜、烂花花边用水溶性纤维、海绵;

(12)凝胶用途:医药用凝胶、工业用凝胶;

(13)后反应用途:与低分子有机化合物、高分子有机化合物、无机化合物的后反应用

途;

其中,本发明的组合物(D)如下述那样、可适合用于(1)分散剂用途。

[0046] (乙烯基化合物的悬浮聚合用分散稳定剂)

其中,本发明的组合物(D)的合适的用途是含有该组合物(D)的乙烯基化合物的悬浮聚合用分散稳定剂。本发明的组合物(D)的水溶液稳定性优异,如果用作乙烯基化合物的悬浮聚合时的分散稳定剂,则聚合反应稳定,粗大颗粒的形成变少。另外,可以抑制所得的乙烯基系树脂的鱼眼。

[0047] 上述悬浮聚合用分散稳定剂在不损害本发明主旨的范围下,可含有各种添加剂。作为上述添加剂,可以列举例如醛类、卤代烃类、硫醇类等聚合调节剂;酚化合物、硫化化合物、N-氧化物化合物等阻聚剂;pH调节剂;交联剂;防腐剂;防霉剂、抗粘连剂、消泡剂、相容剂等。悬浮聚合用分散稳定剂中的各种添加剂的含量相对于组合物(D)的总量优选为10质量%以下、更优选为5质量%以下。

[0048] (乙烯基系树脂的制备方法)

本发明的合适的实施方式是在本发明的组合物(D)的存在下,将乙烯基化合物进行悬浮聚合的乙烯基系树脂的制备方法。另外,本发明的合适的实施方式是在本发明的组合物(D)的存在下,并用粘均聚合度为1500以上3500以下、皂化度为78摩尔%以上且小于92摩尔%的聚乙烯醇(F),将乙烯基化合物进行悬浮聚合的乙烯基系树脂的制备方法。具有上述范围的聚合度和皂化度的聚乙烯醇(F)在聚合稳定性高这方面是优选的。应予说明,聚乙烯醇(F)的制备方法可以根据上述PVA(E)的制备方法适当调整。聚乙烯醇(F)的使用量相对于组合物(D)的总计量优选为10~1000质量%。

[0049] 作为在本发明的乙烯基系树脂的制备方法中使用的乙烯基化合物,可以列举氯乙烯等卤乙烯;乙酸乙烯酯、丙酸乙烯酯等乙烯基酯;丙烯酸、甲基丙烯酸、它们的酯和盐;马来酸、富马酸、它们的酯和酸酐;苯乙烯、丙烯腈、偏二氯乙烯、乙烯基醚等。其中,优选单独使用氯乙烯、或将氯乙烯和能够与氯乙烯共聚的单体并用。作为能够与氯乙烯共聚的单体,可以列举乙酸乙烯酯、丙酸乙烯酯等乙烯基酯;(甲基)丙烯酸甲酯、(甲基)丙烯酸乙酯等(甲基)丙烯酸酯;乙烯、丙烯等 α -烯烃;马来酸酐、衣康酸等不饱和二羧酸类;丙烯腈、苯乙烯、偏二氯乙烯、乙烯基醚等。

[0050] 在乙烯基化合物的悬浮聚合中,可以使用一直以来在氯乙烯的聚合中使用的油溶性或水溶性的聚合引发剂。作为油溶性的聚合引发剂,可以列举例如过氧化二碳酸二异丙酯、过氧化二碳酸二(2-乙基己基)酯、过氧化二碳酸二(乙氧基乙基)酯等过碳酸酯化合物;过氧化新癸酸叔丁酯、过氧化特戊酸叔丁酯、过氧化特戊酸叔己酯、过氧化新癸酸异丙苯酯等过酸酯化合物;乙酰基环己基磺酰基过氧化物、2,4,4-三甲基戊基-2-过氧化苯氧基醋酸酯、3,5,5-三甲基己酰过氧化物、月桂酰过氧化物等过氧化物;偶氮双(2,4-二甲基戊腈)、偶氮双(4-乙氧基-2,4-二甲基戊腈)等偶氮化合物等。作为水溶性的聚合引发剂,可以列举例如过硫酸钾、过硫酸铵、过氧化氢、氢过氧化枯烯等。这些聚合引发剂可以单独使用,或将2种以上并用。

[0051] 将乙烯基化合物悬浮聚合时,聚合温度没有特别限制,可以为20℃左右,也可以为超过90℃。另外,为了提高聚合反应体系的除热效率,还可以使用带有回流冷凝器的聚合器。

[0052] 在进行乙烯基化合物的悬浮聚合时,除了组合物(D)以外,也可以并用于水性介质中将乙烯基化合物进行悬浮聚合时通常使用的甲基纤维素、羟乙基纤维素、羟丙基纤维素、羟丙基甲基纤维素等水溶性纤维素醚;明胶等水溶性聚合物;失水山梨糖醇单月桂酸酯、失水山梨糖醇三油酸酯、甘油三硬脂酸酯、环氧乙烷环氧丙烷嵌段共聚物等油性乳化剂;聚氧乙烯失水山梨糖醇单月桂酸酯、聚氧乙烯甘油油酸酯、月桂酸钠等水溶性乳化剂等。其添加量没有特别限制,优选每100质量份乙烯基化合物为0.01质量份以上1.0质量份以下。

实施例

[0053] 以下,通过实施例进而详细地说明本发明。在以下的实施例和比较例中,在没有特别说明的情况下,“份”和“%”分别表示质量份和质量%。

[0054] [PVA的粘均聚合度]

PVA的粘均聚合度根据JIS-K6726(1994年)进行测定。具体而言,对于皂化度小于99.5摩尔%时皂化至皂化度为99.5摩尔%以上的PVA,使用在水中、30℃下测定的特性粘度 $[\eta]$ (L/g),通过下式求得粘均聚合度(P)。应予说明,改性PVA(A)的皂化度是对于将由所得的组合物(D)形成的粉末进行再沉淀纯化并离析而得的改性PVA(A)进行测定的值。

[0055] $P = ([\eta] \times 10^4 / 8.29)^{(1/0.62)}$ 。

[0056] [PVA的皂化度]

PVA的皂化度通过JIS-K6726(1994年)中记载的方法而求得。应予说明,改性PVA(A)的皂化度是对于将由所得的组合物(D)形成的粉末进行再沉淀纯化并离析而得的改性PVA(A)进行测定的值。

[0057] [改性PVA(A)的导入改性基团量]

制备组合物(D)的10%水溶液。向500g乙酸甲酯/水=95/5的溶液中滴加该水溶液5g,使改性PVA(A)析出,回收并使其干燥。对于离析的改性PVA(A),使用 $^1\text{H-NMR}$ 测定在改性PVA(A)中导入的双键的量,求得导入改性基团量。应予说明,该双键的量是相对于改性PVA(A)中的全部单体单元的双键的摩尔数。

[0058] [组合物(D)的水溶液中的不溶于水的成分]

制成组合物(D)的4%水溶液100g后,利用200目的金属网将全部量进行过滤(将过滤前的金属网的质量设为a[g]),连同金属网在105℃干燥3小时(将干燥后的金属网和在金属网上残留的物质的总计质量设为b[g])。使用下式求得不溶于水的成分(ppm)。

[0059] 不溶于水的成分(ppm) = $1000000 \times (b-a) / 4$ 。

[0060] 组合物1的制备

制备将作为酯化剂的甲基丙烯酸酐5.5份、和作为化合物(C)的叔丁基氢醌0.3份以酯化剂的浓度成为40%的方式溶解在乙酸甲酯中而成的溶液,作为PVA(E),加入粘均聚合度800、皂化度72摩尔%的PVA100份,在20℃的温度下进行真空干燥,除去溶剂。接着在120℃的温度下,进行6小时热处理后,加入作为不饱和单羧酸或其盐(B)的甲基丙烯酸1.5份,由此得到含有导入有甲基丙烯酰基的改性PVA(A)、不饱和单羧酸或其盐(B)和化合物(C)的粉末状的组合物1。应予说明,上述不饱和单羧酸或其盐(B)的使用量是相对于改性PVA(A)100份的量。上述改性PVA(A)在6.0~6.5ppm附近确认有导入的双键的峰,导入改性基团量相对于全部单体单元为0.21摩尔%。另外,上述改性PVA(A)的粘均聚合度为800,皂化度为72摩尔%。

组合物1中的改性PVA (A) /不饱和单羧酸或其盐 (B) 的质量比为98.5/1.5。

[0061] 组合物2~13的制备

除了将PVA (E)、酯化剂、化合物 (C)、不饱和单羧酸或其盐 (B) 各自的种类和量、热处理条件如表1和2所示的那样进行改变以外,与组合物1的制备同样地制备组合物2~13。条件和结果示于表1和2。

[表1]

	改性PVA (A)的合成						改性PVA (A)的评价结果					
	PVA(E)		酯化剂		化合物(C)		热处理条件		粘均聚合度	皂化度(摩尔%)	导入改性基团	导入改性基团量(摩尔%)
	粘均聚合度	皂化度(摩尔%)	种类	使用量(份) ¹⁾	种类	使用量(份) ¹⁾	温度(°C)	时间(hr)				
PVA(A1)	800	72	甲基丙烯酸酐	5.5	叔丁基氢醌	0.3	120	6	800	72	甲基丙烯酸酯基	0.21
PVA(A2)	1700	88	丙烯酸酐	9	甲氧基苯酚	0.5	120	6	1700	88	丙烯酸酯基	0.41
PVA(A3)	800	72	丙烯酸酐	4.5	抗坏血酸	3	120	6	800	72	丙烯酸酯基	0.21
PVA(A4)	800	72	甲基丙烯酸酐	1.6	-	-	120	4	800	72	甲基丙烯酸酯基	0.05
PVA(A5)	800	72	甲基丙烯酸酐	35	叔丁基氢醌	1	120	4	800	72	甲基丙烯酸酯基	1.1
PVA(A6)	300	98	丙烯酸酐	4.5	叔丁基氢醌	0.3	120	6	300	98	丙烯酸酯基	0.21
PVA(A7)	2000	65	丙烯酸酐	4.5	叔丁基氢醌	0.3	120	6	2000	65	丙烯酸酯基	0.20
PVA(A8)	800	72	-	-	叔丁基氢醌	0.3	120	6	800	72	-	-
PVA(A9)	800	72	马来酸单甲酯	2	叔丁基氢醌	0.3	120	4	800	72	马来酯基	0.32
PVA(A10)	800	72	甲基丙烯酸酐	40	叔丁基氢醌	0.3	135	6	800	72	甲基丙烯酸酯基	2.23

1)相对于PVA (E) 100份的使用量(份)

[0062] 实施例1

将所得的组合物1在制备后于20℃放置5天后,制备4%水溶液,利用前述的方法测定不溶于水的成分(以下有时称为“不溶于水的成分(P)”),结果为5ppm。另外,制备后于50℃放

置6个月,然后同样地测定不溶于水的成分(以下有时称为“不溶于水的成分(Q)”)时,为5ppm。不溶于水的成分的增加比例(Q/P)为不溶于水的成分(Q)/不溶于水的成分(P)=1.0。

[0063] 另外,使制备后于50℃放置6个月的组合物1作为悬浮聚合用分散稳定剂溶解于去离子水中,在高压釜中装入100份。水溶液中的组合物1的浓度相对于氯乙烯的装料量为400ppm。接着,追加装入去离子水,以使去离子水的总计成为1200份。接着,在高压釜中装入过氧化新癸酸异丙苯酯的70%甲苯溶液0.65份和过氧化新癸酸叔丁酯的70%甲苯溶液1.05份,在高压釜内导入氮,以使压力成为0.2MPa。然后,总计进行5次进行氮清洗的操作,在高压釜内充分进行氮置换,除去氧后,装入氯乙烯940份。将高压釜内的内容物升温至57℃,在搅拌下引发氯乙烯的悬浮聚合。聚合引发时的高压釜内的压力为0.80MPa。引发聚合后经过约3.5小时后,在高压釜内的压力成为0.70MPa的时刻终止聚合,除去未反应的氯乙烯后,取出聚合反应物,在65℃进行16小时干燥,得到氯乙烯聚合物颗粒。

[0064] (氯乙烯聚合物颗粒的评价)

对于所得的氯乙烯聚合物颗粒,按照以下的方法评价(1)平均粒径、(2)粒度分布和(3)鱼眼。评价结果示于表2。

[0065] (1)平均粒径

使用泰勒(Tyler)标准筛的金属网,利用JIS Z 8815(1994年)中记载的干式筛法,测定粒度分布。根据其结果,使用罗辛-拉姆勒(Rosin-Rammler)分布,算出平均粒径。

[0066] (2)粒度分布

将JIS标准筛42目筛上的含量用质量%表示。

[0067] A:小于0.5%

B:0.5%以上且小于1%

C:1%以上。

[0068] 将JIS标准筛60目筛上的含量用质量%表示。

[0069] A:小于5%

B:5%以上且小于10%

C:10%以上。

[0070] 应予说明,42目筛上的含量和60目筛上的含量均是值越小,表示粗大颗粒越少、粒度分布越尖锐、聚合稳定性越优异。

[0071] (3)鱼眼

将所得的氯乙烯聚合物颗粒100份、DOP(邻苯二甲酸二辛酯)50份、三碱式硫酸铅5份和硬脂酸锌1份在150℃辊炼7分钟,制作0.1mm厚的片材,测定每1000cm²的鱼眼的数量。

[0072] 实施例2~5

使用所得的组合物2~5,与实施例1同样地测定不溶于水的成分。不溶于水的成分(P)和不溶于水的成分(Q)都为1000ppm以下,不溶于水的成分的增加比例(Q/P)也为5以下,水溶液的稳定性高。结果示于表2。

[0073] 另外,将组合物(D)如表2中所示的那样改变,对于实施例2,进而并用改性PVA(A)以外的PVA,除此以外,与实施例1同样地进行氯乙烯的悬浮聚合。条件和所得的氯乙烯聚合物颗粒的评价结果示于表2。

[0074] 比较例1

使用所得的组合物6,与实施例1同样地测定不溶于水的成分。在组合物6中不包含不饱和和单羧酸或其盐(B),制备后在50℃放置6个月后的不溶于水的成分(Q)、和不溶于水的成分的增加比例(Q/P)非常高,水溶液的稳定性低。另外,在将组合物6用于乙烯基化合物的悬浮聚合的情况下,氯乙烯聚合物颗粒的粒径大,粒度分布宽,鱼眼多。条件和结果示于表2。

[0075] 比较例2

使用所得的组合物7,与实施例1同样地测定不溶于水的成分。由于组合物7中所含的不饱和和单羧酸或其盐(B)为油酸,因此水溶液白浊,水溶性低。另外,在将组合物7用于乙烯基化合物的悬浮聚合的情况下,氯乙烯聚合物颗粒的粒径大,粒度分布宽,鱼眼多。条件和结果示于表2。

[0076] 比较例3

使用所得的组合物8,与实施例1同样地测定不溶于水的成分。不溶于水的分量、和不溶于水的成分的增加比例(Q/P)的值不差。但是,组合物8中所含的改性PVA(A)的聚合度过于低,因此在将组合物8用于乙烯基化合物的悬浮聚合的情况下,氯乙烯聚合物颗粒的粒径大,粒度分布宽,鱼眼多。条件和结果示于表2。

[0077] 比较例4

使用所得的组合物9,与实施例1同样地测定不溶于水的成分。由于组合物9中所含的改性PVA(A)的皂化度过于低,因此不溶于水。另外,在将组合物9用于乙烯基化合物的悬浮聚合的情况下,氯乙烯聚合物颗粒的粒径大,粒度分布宽,鱼眼多。应予说明,组合物9由于不溶于水,因此将粉末状的组合物9直接用于乙烯基化合物的悬浮聚合。条件和结果示于表2。

[0078] 比较例5

使用所得的组合物10,与实施例1同样地测定不溶于水的成分。不溶于水的分量、和不溶于水的成分的增加比例(Q/P)的值不差。但是,由于在组合物10中不包含改性PVA(A),因此在将组合物10用于乙烯基化合物的悬浮聚合的情况下,氯乙烯聚合物颗粒的粒径大,粒度分布宽,鱼眼多。条件和结果示于表2。

[0079] 比较例6

使用所得的组合物11,与实施例1同样地测定不溶于水的成分。不溶于水的分量、和不溶于水的成分的增加比例(Q/P)的值不差。但是,由于在组合物11中包含的改性PVA(A)的侧链为马来酰基,因此在将组合物11用于乙烯基化合物的悬浮聚合的情况下,氯乙烯聚合物颗粒的粒径大,粒度分布宽,鱼眼多。条件和结果示于表2。

[0080] 比较例7

使用所得的组合物12,与实施例1同样地测定不溶于水的成分。由于组合物12中所含的不饱和和单羧酸或其盐(B)过于多,因此不溶于水的成分(Q)、和不溶于水的成分的增加比例(Q/P)高。另外,将组合物12用于乙烯基化合物的悬浮聚合的情况下,氯乙烯聚合物颗粒的粒径大,粒度分布宽,鱼眼多。条件和结果示于表2。

[0081] 比较例8

使用所得的组合物13,与实施例1同样地测定不溶于水的成分。由于组合物13中所含的改性PVA(A)的改性量过于多,因此不溶于水的成分多。另外,将组合物13用于乙烯基化合物的悬浮聚合的情况下,氯乙烯聚合物颗粒的粒径大,粒度分布宽,鱼眼多。条件和结果示于表2。

[表2]

组合物(D)	制备后在50℃放置6个月后的乙烯基化合物的悬浮聚合物的评价结果					
	悬浮聚合用分散稳定剂			氯乙烯聚合物的评价结果		
	改性PVA(A)	不饱和羧酸或其盐(B)	使用量(份) ¹⁾	质量比(A)/(B)	不溶于水成分(P)(ppm)	不溶于水成分(G)(ppm)
组合物(D)	氯乙烯	氯乙烯	氯乙烯	氯乙烯	氯乙烯	氯乙烯
组合物(D)	氯乙烯	氯乙烯	氯乙烯	氯乙烯	氯乙烯	氯乙烯
实施例1	组合物1	甲基丙烯酸	1.5	98.5/1.5	5	5
实施例2	组合物2	丙烯酸	2	98/2	100	450
实施例3	组合物3	甲基丙烯酸	3.5	98.6/3.4	30	140
实施例4	组合物4	丙烯酸	2	98/2	90	370
实施例5	组合物5	甲基丙烯酸	1.5	98.5/1.5	200	600
比较例1	组合物6	-	-	-	60	2500
比较例2	组合物7	油酸	5	95.2/4.8	白濁	白濁
比较例3	组合物8	甲基丙烯酸	1.5	98.5/1.5	10	40
比较例4	组合物9	甲基丙烯酸	1.5	98.5/1.5	不溶	不溶
比较例5	组合物10	甲基丙烯酸	1.5	98.5/1.5	5	5
比较例6	组合物11	甲基丙烯酸	1.5	98.5/1.5	10	25
比较例7	组合物12	甲基丙烯酸	28	78.1/21.9	50	4000
比较例8	组合物13	甲基丙烯酸	1.5	98.5/1.5	10000	32000

1)相对于改性PVA(A)100份的使用量(份)

2)PVA的聚合度为粘均聚合度。

[0082] 如在实施例中所示的那样,对于本发明的组合物(D)而言,水溶性和保存稳定性优异,特别作为乙烯基化合物的悬浮聚合用分散稳定剂使用时,可以提供即使在制备后经过

长期后聚合稳定性也优异、平均粒径小、粗大颗粒的生成也少、可抑制鱼眼的乙烯基系树脂。因此,本发明的工业上的有用性极高。