



## (12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 101903171 A

(43) 申请公布日 2010. 12. 01

(21) 申请号 200880122101. 9

*C08F 8/12* (2006. 01)

(22) 申请日 2008. 12. 19

*C08F 16/08* (2006. 01)

(30) 优先权数据

61/008, 791 2007. 12. 21 US

(85) PCT申请进入国家阶段日

2010. 06. 21

(86) PCT申请的申请数据

PCT/US2008/013929 2008. 12. 19

(87) PCT申请的公布数据

W02009/142616 EN 2009. 11. 26

(71) 申请人 积水精细化工美国有限公司

地址 美国德克萨斯州

(72) 发明人 F·巴尔桑 J·H·汤普森 K·V·蓬

(74) 专利代理机构 北京市中咨律师事务所

11247

代理人 林柏楠 张蓉琚

(51) Int. Cl.

*B32B 17/00* (2006. 01)

*C07C 67/055* (2006. 01)

权利要求书 1 页 说明书 4 页

(54) 发明名称

制备低色值聚乙烯醇的方法

(57) 摘要

一种通过将乙酸乙烯酯单体聚合以形成聚乙酸乙烯酯,然后将聚乙酸乙烯酯水解以形成聚乙烯醇而制备 APHA 色值等于或小于约 10 的聚乙烯醇的方法,其中乙酸乙烯酯单体的特征在于抑制剂水平为等于或小于约 10ppm,优选小于约 5ppm,更优选小于约 3ppm,甚至更优选小于约 1ppm。

1. 一种制备 APHA 色值等于或小于约 10 的聚乙烯醇的方法,其包括将抑制剂水平为约 10ppm 或更少的乙酸乙烯酯单体聚合以形成聚乙酸乙烯酯,然后将聚乙酸乙烯酯水解以形成聚乙烯醇。

2. 权利要求 1 的方法,其中抑制剂水平为约 5ppm 或更少。

3. 权利要求 2 的方法,其中抑制剂水平为约 3ppm 或更少。

4. 权利要求 3 的方法,其中抑制剂水平为约 1ppm 或更少。

5. 一种制备 APHA 色值等于或小于约 10 的聚乙烯醇的方法,其包括将氢醌抑制剂水平为约 10ppm 或更少的乙酸乙烯酯单体聚合以形成聚乙酸乙烯酯,然后将聚乙酸乙烯酯水解以形成聚乙烯醇。

6. 权利要求 5 的方法,其中氢醌的水平为约 5ppm 或更少。

7. 权利要求 6 的方法,其中氢醌的水平为约 3ppm 或更少。

8. 权利要求 7 的方法,其中氢醌的水平为约 1ppm 或更少。

9. 一种生产要求低色值的层压玻璃产品的方法,其包括使用 APHA 色值等于或小于约 10 的聚乙烯醇。

10. 权利要求 9 的方法,其中玻璃产品的目的应用为汽车挡风玻璃。

11. 权利要求 9 的方法,其中玻璃产品的目的应用选自遮挡风雨的窗户和门。

12. 权利要求 9 的方法,其中玻璃产品的目的应用为防弹窗户。

## 制备低色值聚乙烯醇的方法

[0001] 优先权利

[0002] 此申请基于 2007 年 12 月 21 日以相同标题提交的美国临时专利申请序列 No. 61/008,791 (Attorney Docket No. C-7286), 由此要求其优先权并将其公开内容在此引入作为参考。

[0003] 发明背景

[0004] 乙酸乙烯酯单体为用于制备聚乙烯醇的主要原料。聚乙烯醇可通过乙酸乙烯酯聚合以形成聚乙酸乙烯酯, 然后将其部分水解而制备。水解方法基于用羟基部分置换聚乙酸乙烯酯中的酯基团且可在水性氢氧化钠的存在下完成。在逐步加入皂化剂以后, 可将聚乙烯醇沉淀、洗涤和干燥。水解度通过皂化反应终止的时间点确定。

[0005] 乙酸乙烯酯单体可以以多种不同品级得到, 其又可用于制备多种品级的聚乙烯醇。事实上, 取决于聚乙烯醇产物的目标应用, 实际上可比其他更有利地使用一种品级。

[0006] 在 Dow, “product safety assessment (产品安全性评估) (PSA: 乙酸乙烯酯)” 中提供了乙酸乙烯酯产物和它们的各种用途的一般观点。Dow 安全性评估公开了加入抑制剂氢醌以使环境条件下乙酸乙烯酯的聚合最小, 从而获得更长的储存时间。该小册子还公开了乙酸乙烯酯可在制备用于织物、粘合剂、纸施胶剂和纤维的聚乙烯醇中用作原料。还公开了乙酸乙烯酯在制备用作汽车和建筑应用安全玻璃的中间层的聚乙烯醇缩丁醛中作为原料的用途。

[0007] 聚乙酸乙烯酯原料的一个具体应用为作为层压玻璃的复合中间层, 如 Moran 等的美国专利 No. 6921509 的整体描述, 其公开内容引入作为参考。在适用于层压玻璃的 Moran 复合中间层中, 包括夹在第二和第三聚合物层之间的一层塑化的聚乙烯醇缩丁醛。在优选的实施方案中, 第二和第三层中至少一层, 优选这两层为小于 5mil 厚且由聚氨酯形成。

[0008] 引入作为参考的 Fukatani 等的美国专利 No. 7452608 公开了一种层压玻璃和用于层压玻璃的中间膜, 其特征在于当例如由于发生人身意外而头碰撞时, 具有较高的减轻外部冲击的性能。不特别限制用于层压玻璃的中间层膜, 但它具有每 100 重量份聚乙烯醇缩醛树脂中间层约 30 重量份或更多的增塑剂。

[0009] 然而, 聚乙烯醇的某些应用对聚乙烯醇产品的颜色特别敏感。

[0010] 发明概述

[0011] 这里公开一种通过将含超低水平抑制剂的经提纯的乙酸乙烯酯组合物供入聚乙酸乙烯酯聚合反应器中而制备用于色彩敏感性应用的具有小于或等于约 10 的 APHA 色值的聚乙烯醇的方法。乙酸乙烯酯的提纯通过使用恰在聚合以前从乙酸乙烯酯中除去杂质、副产物, 以及特别是所有或基本所有其余抑制剂的两个蒸馏塔进行。具体而言, 抑制剂的水平降至约 10ppm 或更少, 优选约 5ppm 或更少, 甚至更优选约 3ppm 或更少, 例如约 1ppm 或更少。然而, 值得注意的是可接受大量在用于制备聚乙烯醇以前从乙酸乙烯酯料流中除去杂质, 以及特别是抑制剂的方法。可接受的除去杂质以及特别是抑制剂的其他方法包括用氢氧化钠溶液洗涤乙酸乙烯酯或使用宽范围离子交换树脂中的任一种。

[0012] 在本发明方法中, 将基本不含杂质和抑制剂的新鲜或经提纯的乙酸乙烯酯直接供

入适合的反应器中。通过使用基本不含抑制剂的乙酸乙烯酯,可在制备用于色彩敏感性应用的聚乙烯醇品级中实现显著的质量改善。当与就实现聚乙烯醇中颜色改善而言已知的其他方法控制组合使用时,此工艺变化可特别有利。已发现使用抑制剂水平为等于或小于约 10ppm,优选小于约 5ppm,更优选小于约 3ppm,甚至更优选小于约 1ppm 的乙酸乙烯酯可产生 APHA 色值为约 10 或更小的最终聚乙烯醇产物。

[0013] 已发现用于制备聚乙烯醇的原料可为聚乙烯醇产物中色彩形成的明显来源。特别是抑制剂和来自乙酸乙烯酯原料料流的重尾馏分副产物会促进聚乙烯醇产物中色彩形成。

[0014] 根据本发明制备的聚乙烯醇产物通常特征可为 APHA 色值小于或等于约 10。通过常规方法制备的聚乙烯醇通常平均 APHA 色值可以为约 20-25。APHA 色值越低,聚乙烯醇越无色。

[0015] 测定 APHA 色值的程序描述于 ASTM D1209-62T 和 E202-62T 中。此方法考虑了光的强度并测量在可见光谱黄色区内的吸收。APHA 色值根据蒸馏水标定,其定为 APHA 值为 0 并区别铂-钴 (Pt Co) 储液的稀释物。Pt Co 溶液如起初设计评估 APHA 的废水溶液一样为黄色的。就聚乙烯醇而言,低色值意指具有小于或等于约 10 的稳定 APHA 色值的聚合物。测量聚乙烯醇的 APHA 色值在 4% 聚乙烯醇水溶液上进行。在 APHA 色值的测量中,还考虑比色杯的长度 (10、20 或 50mm)。可使用其他色彩试验且可基于测试固体聚乙烯基聚合物代替聚乙烯醇溶液,且基于标准黄色指数。

[0016] 历史上乙酸乙烯酯以液体形式运输且具有抑制剂如氢醌或一种或多种基于奎宁的抑制剂。对于需要具有低色彩的聚乙烯醇的应用,需要恰在聚合形成聚乙酸乙烯酯以前将乙酸乙烯酯提纯以除去杂质或使杂质的存在最小,其中杂质的存在会导致最终聚乙烯醇产物中不想要的色彩。这种杂质的实例包括抑制剂、重尾馏分、树脂和醇副产物。

[0017] 发明详述

[0018] 用于各种应用的聚乙烯醇产物的质量显著取决于用于制造该产品的聚乙烯醇的色彩。如上所述,聚乙烯醇的色彩又显著取决于可聚合以制备聚乙酸乙烯酯,然后将其水解以制备聚乙烯醇产物的乙酸乙烯酯单体的色彩。

[0019] 就这点而言,过去已研究多种杂质以确定它们对会用于需要低色彩的宽范围应用中的聚乙烯醇产物的色彩的影响。

[0020] 在用作聚乙烯醇制备原料的乙酸乙烯酯单体中通常发现的杂质,除氢醌外,还有乙酸乙酯、乙酸甲酯、丙酮、乙醛、巴豆醛、苯以及甚至水。

[0021] 认为丙酮不是会导致聚乙烯醇产物中色彩或其他问题的杂质。

[0022] 乙酸乙酯在聚乙烯醇方法中基本为“通过”的。它在乙酸乙烯酯单体的聚合中基本为惰性。大多数进入糊剥离器中的乙酸乙酯被送入顶部并在再循环乙酸乙烯酯单体中聚集。在一些点上,它将移动通过糊剥离器并与加入塔中的磷酸反应以转化成乙醇。此乙醇离开塔底部并通过皂化步骤和乙酸回收系统。在大多数或所有常规方法中,它然后在皂化步骤中与聚乙酸乙烯酯聚合物反应 (如甲醇所做到的) 以再次形成乙酸乙酯。任何来自皂化的乙酸乙酯将通入乙酸回收系统中。进入乙酸回收系统中的乙酸乙酯被转化成乙醇并最终在在方法中再循环的甲醇溶剂中构成。

[0023] 由于乙酸甲酯为生产商通常允许在制备过程中随再循环的甲醇而再循环以节约能量消耗的副产物,因此很少关注或不关注存在于转化成聚乙烯醇中的乙酸乙烯酯单体中

的乙酸甲酯。

[0024] 已知乙醛, 含在乙酸乙烯酯单体中的另一种所谓杂质, 为最终聚乙烯醇产物中引起色彩的杂质。然而, 已知可将乙醛转化成巴豆醛和更高级羟醛缩合低聚物, 已知它是良好的链转移剂, 限制需要较低分子量的特殊品级聚乙烯醇所希望的分子量。

[0025] 虽然用于制备聚乙烯醇的乙酸乙烯酯单体中的苯含量是就最终聚乙烯基产物的色彩而言所关注的, 通常已知最终聚乙烯基产物中较高的苯水平是不可忍受的。

[0026] 关于水, 已发现乙酸乙烯酯中的水含量应尽可能地接近乙酸乙烯酯的溶解度限度从而不影响聚乙烯醇的质量。

[0027] 从以上杂质中, 已发现根据本发明, 抑制剂通常用于稳定乙酸乙烯酯以防它在从制备直到将它聚合形成聚乙酸乙烯酯的时间中降解。氢醌可能为用于稳定乙酸乙烯酯的导致主要色彩的抑制剂, 但还经济地使用其他基于奎宁的材料, 包括氢醌单甲基醚和苯醌。通常在乙酸乙烯酯的运输和储存期间存在的这些抑制剂在乙酸乙烯酯聚合形成聚乙酸乙烯酯以前应降至最低可能的水平以将最终聚乙烯醇产物的色值降至最低可能的水平。

[0028] 已公开了各种方法从乙酸乙烯酯中除去杂质, 例如如 Dickerson 的美国专利 No. 4487959 所公开的, 将其引入作为参考。杂质包括乙酸、着色剂、水和或阳离子和阴离子。可通过共沸蒸馏除去乙酸。

[0029] 本发明低色值聚乙烯醇可用于大量需要低色值的应用。例如, 聚乙烯醇为制备聚乙烯醇缩丁醛的主要材料, 所述聚乙烯醇缩丁醛用作制造汽车挡风玻璃、遮挡风雨的窗户和门的层压玻璃的粘合剂, 以及用于防弹窗户中。低色值聚乙烯醇还用作液晶显示器窗应用中的极化膜。聚乙烯醇中的高色值, 例如过量约 10 的 APHA 色值将影响聚乙烯醇缩丁醛和由它制得的产品色彩。高聚乙烯醇色值还将在聚乙烯醇极化膜应用中导致弱审美外观和耐气候性。

[0030] 以下实施例仅为说明性的且认为不以任何方式限制附属权利要求所述的本发明范围。

#### [0031] 实施例 1

[0032] 提供此实施例以说明可如何提纯乙酸乙烯酯以除去任何抑制剂。如以上说明书中提到的, 乙酸乙烯酯单体中的低抑制剂水平对于降低聚乙烯醇中的高色值如 APHA 色值而言是必要的。乙酸乙烯酯和水的沸点分别为 162 °F 和 212 °F。在此实施例中, 形成沸点为 151 °F 的乙酸乙烯酯与水的共沸混合物。乙烯基回收塔在 2psig 和 185 °F 下运行。将乙酸乙烯酯水共沸混合物在聚集器中顶部蒸馏、冷凝并相分离。乙酸乙烯酯作为回流返回塔中。水和低沸点杂质在顶部聚集器中通过水相除去。高沸点杂质通过塔残余物除去。经提纯的乙酸乙烯酯为从乙烯基回收塔底部供入再蒸馏塔中的蒸气。再蒸馏塔确保没有含杂质或抑制剂的夹带液进入聚合反应中。

#### [0033] 实施例 2

[0034] 使用经提纯的乙酸乙烯酯单体制备清洁透明的乙酸乙烯酯糊的料流, 其中组合物为大于 85% 蒸馏的, 使得杂质含量等于或小于约 1ppm。此乙酸乙烯酯料流用于制备对照试样。在研究中, 将四种不同的杂质: 乙醛 (“AH”)、氢醌 (“HQ”)、氢醌乙酸酯 (“HQDA”) 和其他乙酸重馏分如 Triacetene (这里总称 “HE-酸”), 加入清洁透明的糊中以测量最终产品的色值。下表显示与较高抑制剂水平相关的色值。

[0035] 表

[0036]

| 实验编号 | 乙醛<br>ppm | HQ<br>ppm | HQDA<br>ppm | HE- 酸<br>ppm | 20mm<br>APHA |
|------|-----------|-----------|-------------|--------------|--------------|
| 1    | 6         | 10        | 0           | 0            | 46.4         |
| 2    | 6         | 10        | 10          | 13           | 124.1        |
| 3    | 0         | 10        | 0           | 13           | 73.5         |
| 4    | 6         | 0         | 0           | 13           | 24.3         |
| 5    | 0         | 0         | 0           | 13           | 29.2         |
| 6    | 0         | 10        | 10          | 0            | 69.1         |
| 7    | 0         | 0         | 0           | 0            | 5.6          |

[0037] 如上表所示,与对照试样相比,根据本发明制备的聚乙烯醇试样显示非常有利的低色值性能。

[0038] 对具有不同氢醌水平的乙酸乙烯酯料流进行其它实验。通过气相色谱法研究具有高(约 20ppm)、中(约 10ppm)、低(痕量 ppm)水平氢醌和无氢醌的乙酸乙烯酯试样。气相色谱的检测水平为约 1ppm 氢醌。结论是乙酸乙烯酯料流中的氢醌类型抑制剂导致最终聚乙烯醇产物中的色彩或浊雾形成。关于氢醌类型抑制剂引起色彩的作用,我们的结论不排除其他类型抑制剂可导致色彩形成并因此影响聚乙烯醇产物透明性的可能性。

[0039] 这些和本发明的其他改进和变化方案可由本领域技术人员实践,而不偏离本发明精神和范围,这在附属权利要求中更特别地陈述。另外,应当理解各个实施方案方面可整个或部分互换。此外,本领域技术人员将认可前述说明书仅为示例性的,且当在该附属权利要求中进一步描述时不意欲限制本发明。