



(12) BẢN MÔ TẢ SÁNG CHẾ THUỘC BẰNG ĐỘC QUYỀN SÁNG CHẾ

(19) Cộng hòa xã hội chủ nghĩa Việt Nam (VN)
CỤC SỞ HỮU TRÍ TUỆ

(11)



1-0031836

(51)⁷ C08F 216/06; C09J 175/04; C09J 129/04; C09J 157/00; C08F 8/12; C09J 11/08 (13) B

(21) 1-2017-00477 (22) 10/07/2015
(86) PCT/JP2015/003514 10/07/2015 (87) WO 2016/009631 A1 21/01/2016
(30) 2014-144564 14/07/2014 JP; 2014-144563 14/07/2014 JP
(45) 25/05/2022 410 (43) 25/04/2017 349A
(73) KURARAY CO., LTD. (JP)
1621, Sakazu, Kurashiki-shi, Okayama 710-0801 Japan
(72) KATO, Masaki (JP); NAKANO, Yoko (JP); NAKAMAE, Masato (JP).
(74) Công ty TNHH một thành viên Sở hữu trí tuệ VCCI (VCCI-IP CO.,LTD)

(54) RƯỢU POLYVINYLIC, NHỮ TƯƠNG NƯỚC, CHẤT KẾT DÍNH, CHẤT PHÂN TÁN POLYME HÓA NHỮ TƯƠNG CHỨA RƯỢU POLYVINYLIC, VÀ PHƯƠNG PHÁP SẢN XUẤT RƯỢU POLYVINYLIC

(57) Sáng chế đề cập đến rượu polyvinyllic đặc trưng có hệ số đối xứng thỏa mãn công thức (1) dưới đây như được xác định theo JIS K 0124 (2011) và do đó có độ trong và độ ổn định độ nhớt tuyệt vời ở dạng dung dịch chứa nước:

$$0,70 \leq W_{0,05 \text{ giờ}}/2f \leq 1,10 \quad (1),$$

trong đó $W_{0,05 \text{ giờ}}$ là chiều rộng đỉnh ở 5% chiều cao đỉnh, và f là khoảng cách từ điểm ở mép trước a ở 5% chiều cao đỉnh đến điểm giao cắt b giữa đường nằm ngang bao gồm điểm ở mép trước a và đường thẳng đứng bao gồm đỉnh của đỉnh phổ. Sáng chế cũng đề xuất chất phân tán polyme hóa nhũ tương chứa rượu polyvinyllic này và do đó có độ ổn định polyme hóa tốt. Sáng chế cũng đề cập đến nhũ tương nước và chất kết dính, mỗi loại chứa rượu polyvinyllic này và do đó không chỉ thể hiện độ lỏng tuyệt vời mà còn tạo ra màng phủ chống nước.

Lĩnh vực kỹ thuật được đề cập

Sáng chế đề cập đến rượu polyvinyllic có hệ số đối xứng đặc trưng trên phổ sắc ký thu được bằng sắc ký lỏng hiệu năng cao (dưới đây có thể được viết tắt dưới dạng “HPLC”), và nhũ tương nước, chất kết dính và chất phân tán polyme hóa nhũ tương, mỗi loại này chứa rượu polyvinyllic nêu trên.

Tình trạng kỹ thuật của sáng chế

Các polyme rượu vinyllic (dưới đây có thể được viết tắt dưới dạng “PVA”) như rượu polyvinyllic là đã biết dưới dạng polyme tổng hợp tan trong nước, và đã được sử dụng rộng rãi trong các ứng dụng như vật liệu vinylon sợi tổng hợp, các chế phẩm xử lý giấy, các chế phẩm xử lý sợi, các chất kết dính, các chất làm ổn định cho quy trình polyme hóa nhũ tương và polyme hóa huyền phù, các chất kết dính vô cơ, và các màng phủ. Cụ thể, PVA đã biết là keo bảo vệ để polyme hóa nhũ tương các monome vinyl este như vinyl axetat. Các nhũ tương nước trên cơ sở vinyl este thu được bằng cách polyme hóa nhũ tương sử dụng PVA làm chất phân tán polyme hóa nhũ tương đã được sử dụng rộng rãi trong các ứng dụng như các chất kết dính khác nhau cho giấy, xử lý gỗ, và chất dẻo, các chất kết dính khác nhau dùng cho giấy được tẩm và các sản phẩm không dệt, các chất phụ gia, các vật liệu đệm liên kết, sơn, xử lý giấy, và xử lý sợi.

Khi PVA được dùng làm chất phân tán polyme hóa nhũ tương, cần phải ức chế sự tích tụ của nhũ tương trong khi polyme hóa nhũ tương và cho phép nhũ tương thể hiện được sự ổn định polyme hóa tuyệt vời. Tuy nhiên, do độ tan trong nước của chúng, các PVA có các nhược điểm dưới đây. Ví dụ, màng phủ được tạo ra từ nhũ tương PVA có tính chống thấm nước thấp, và nhũ tương PVA có độ lỏng thấp (sự phụ thuộc tốc độ dòng). Do đó đã biết rằng các tính chất này phụ thuộc đáng kể vào loại PVA được sử dụng. Trong các trường hợp này, những nỗ lực khác nhau, như điều chỉnh sự kết tinh của PVA và đưa nhóm chức vào PVA, đã được thực hiện để cải thiện các tính chất đặc trưng của PVA, và các PVA được biến đổi khác nhau đã được phát triển. Việc sử dụng các PVA được biến đổi này

đã được đề xuất. Ví dụ, đã có đề xuất chất kết dính chứa hợp chất isoxyanat đa hóa trị và nhũ tương nước thu được bằng cách polyme hóa nhũ tương monome không no kiểu etylen và/hoặc monome dien sử dụng PVA được biến đổi bằng etylen làm chất phân tán polyme hóa nhũ tương, và đã được thông báo rằng chất kết dính này có độ ổn định, độ kết dính và khả năng chống nước cao (xem tài liệu sáng chế 1). Nhũ tương thu được sử dụng PVA được biến đổi cũng đã được đề xuất. Ví dụ, đã có đề xuất nhũ tương nước thu được sử dụng, làm chất phân tán polyme hóa nhũ tương, PVA được biến đổi chứa lượng cụ thể của các đơn vị monome không no có nhóm silyl và sử dụng, làm thể phân tán, polyme bao gồm một hoặc hai hoặc nhiều monome được chọn từ monome không no kiểu etylen, và đã được thấy rằng nhũ tương nước này có khả năng chống nước và độ ổn định độ nhớt cao (xem tài liệu sáng chế 2).

Như được mô tả trên đây, PVA được sử dụng làm chất phân tán polyme hóa nhũ tương cần có độ ổn định polyme hóa tốt. Ngoài ra, khi nhũ tương thu được sử dụng PVA được dùng làm chất kết dính, ví dụ, chất kết dính cần phải có độ lỏng cao và do đó dễ dàng trải rộng khắp vật liệu nền để phủ trên đó, và tạo ra màng phủ chống nước. Tuy nhiên, các nhũ tương thông thường được đề cập trên đây hoặc là không có độ lỏng cao, cũng không có khả năng chống nước cao, và do đó có nhu cầu đối với nhũ tương có các hiệu quả được nêu trên đây và các PVA có khả năng tạo ra các nhũ tương hữu ích này.

Tài liệu trích dẫn

Tài liệu sáng chế

Tài liệu sáng chế 1: JP 8-259659 A

Tài liệu sáng chế 2: JP 2007-23148 A

Bản chất kỹ thuật của sáng chế

Vấn đề kỹ thuật của sáng chế

Sáng chế đã được tạo ra khi xem xét các vấn đề trên đây, và mục đích của sáng chế là đề xuất rượu polyvinyllic đặc trưng có độ trong và độ ổn định độ nhớt

tuyệt vời ở dạng dung dịch chứa nước, và đề xuất chất phân tán polyme hóa nhũ tương chứa rượu polyvinyllic này và do đó có độ ổn định polyme hóa tốt. Mục đích khác của sáng chế là đề xuất nhũ tương nước và chất kết dính, mỗi loại chứa rượu polyvinyllic này và do đó có độ lỏng tuyệt vời và tạo ra màng phủ chống nước.

Giải quyết vấn đề

Là kết quả của các nghiên cứu sâu rộng, các tác giả sáng chế đã phát hiện ra rằng rượu polyvinyllic, cụ thể, có hệ số đối xứng nằm trong khoảng đặc trưng như được xác định bởi HPLC theo JIS K 0124 (2011), và nhũ tương nước, chất kết dính và chất phân tán polyme hóa nhũ tương, mỗi loại chứa rượu polyvinyllic này có thể giải quyết các vấn đề được đề cập trên đây, và đã hoàn thành sáng chế.

Cụ thể, sáng chế liên quan đến các sáng chế sau:

[1] Rượu polyvinyllic (A) có độ xà phòng hóa từ 80 đến 99,5 mol%, độ nhớt trung bình polyme hóa từ 200 đến 5000, và hệ số đối xứng mà thỏa mãn công thức (1) dưới đây như được xác định bởi sắc ký lỏng hiệu năng cao theo gradien để tách pha đảo theo JIS K 0124 (2011):

$$0,70 \leq W_{0,05 \text{ giờ}}/2f \leq 1,10 \quad (1)$$

, trong đó $W_{0,05 \text{ giờ}}$ là chiều rộng đỉnh ở 5% chiều cao đỉnh, và f là khoảng cách từ điểm ở mép trước a ở 5% chiều cao đỉnh đến điểm giao cắt b giữa đường nằm ngang bao gồm điểm ở mép trước a và đường thẳng đứng bao gồm đỉnh của đỉnh phổ;

[2] Rượu polyvinyllic (A) theo mục [1] nêu trên, trong đó:

dung môi rửa giải trong sắc ký lỏng hiệu năng cao theo gradien để tách pha đảo là dung môi rửa giải nước-axeton, và

rượu polyvinyllic (A) là rượu polyvinyllic chưa được biến đổi (A-1);

[3] Rượu polyvinyllic (A) theo mục [2] nêu trên, trong đó độ xà phòng hóa là 85 đến 98,5 mol%;

[4] Rượu polyvinyllic (A) theo mục [1] nêu trên, trong đó:

dung môi rửa giải trong sắc ký lỏng hiệu năng cao theo gradien để tách pha đảo là dung môi rửa giải nước-1-propanol, và

rượu polyvinyllic (A) là rượu polyvinyllic được biến đổi bằng etylen(A-2) chứa 1 đến 15 mol% đơn vị etylen;

[5] Rượu polyvinyllic (A) theo mục [4] nêu trên, trong đó độ xà phòng hóa là 85 đến 98,5 mol%;

[6] Nhũ tương nước chứa:

chất phân tán chứa rượu polyvinyllic (A) theo mục bất kỳ trong số các mục từ [1] đến [5]; và

thể phân tán bao gồm polyme (B) chủ yếu chứa đơn vị monome không no kiểu etylen;

[7] Nhũ tương nước theo mục [6] nêu trên, trong đó:

polyme (B) chứa đơn vị monome không no kiểu etylen là polyme có đơn vị đặc trưng thu được từ ít nhất một nhóm được chọn từ nhóm bao gồm monome vinyl este, monome este của axit (met)acrylic, monome styren, và monome dien, và

polyme (B) chứa 70% khối lượng hoặc lớn hơn các đơn vị đặc trưng so với tổng lượng đơn vị monome trong polyme (B);

[8] Nhũ tương nước theo mục [6] hoặc [7], nhũ tương này còn chứa hợp chất isoxyanat đa hóa trị (C);

[9] Chất kết dính chứa nhũ tương nước theo mục [8] trên đây; và

[10] Chất phân tán polyme hóa nhũ tương chứa rượu polyvinyllic (A) theo mục bất kỳ trong số các mục từ [1] đến [5].

Hiệu quả đạt được bởi sáng chế

Như được mô tả trên đây, rượu polyvinyllic (A) theo sáng chế có độ trong và độ ổn định độ nhớt tuyệt vời ở dạng dung dịch chứa nước. Chất phân tán polyme hóa nhũ tương chứa thành phần rượu polyvinyllic như vậy có thể thể hiện độ ổn định polyme hóa nhũ tương tuyệt vời. Hơn thế nữa, nhũ tương nước chứa thành phần rượu polyvinyllic như vậy không chỉ thể hiện độ lỏng tuyệt vời mà còn tạo ra màng phủ chống nước. Do đó, nhũ tương nước này được sử dụng thích hợp cho các chất kết dính khác nhau, sơn, các chế phẩm xử lý sợi, các chế phẩm xử lý giấy, các chất kết dính vô cơ, các hỗn hợp xi măng, nền cho vữa, v.v..

Mô tả vắn tắt các hình vẽ

FIG. 1 là sơ đồ thể hiện ví dụ về đồ thị thu được bằng phép phân tích sắc ký lỏng hiệu năng cao (HPLC) theo phương án của sáng chế.

FIG. 2 là sơ đồ thể hiện cấu trúc minh họa của thiết bị xạ phòng hóa để sử dụng trong phương pháp sản xuất nhựa PVA theo phương án của sáng chế.

FIG. 3A là hình vẽ mặt cắt thể hiện ví dụ về cấu trúc của cơ cấu nạp chất xúc tác của thiết bị xạ phòng hóa được thể hiện trong FIG. 2.

FIG. 3B là hình vẽ mặt cắt dọc theo đường A-A trong FIG. 3A.

Mô tả chi tiết sáng chế

<PVA (A)>

PVA (A) theo sáng chế có độ xạ phòng hóa từ 80 đến 99,5 mol%, độ nhớt trung bình polyme hóa từ 200 đến 5000, và hệ số đối xứng mà thỏa mãn công thức (1) dưới đây như được xác định bởi sắc ký lỏng hiệu năng cao theo gradien để tách pha đảo theo JIS K 0124 (2011):

$$0,70 \leq W_{0,05 \text{ giờ}}/2f \leq 1,10 \quad (1)$$

, trong đó $W_{0,05 \text{ giờ}}$ là chiều rộng đỉnh ở 5% chiều cao đỉnh, và f là khoảng cách từ điểm ở mép trước a ở 5% chiều cao đỉnh đến điểm giao cắt b giữa đường nằm ngang bao gồm điểm ở mép trước a và đường thẳng đứng bao gồm đỉnh của đỉnh phổ. Lý do kỹ thuật là chưa rõ ràng, nhưng PVA (A) theo sáng chế có hệ số đối

xúng đặc trưng được đưa ra bởi công thức (1) nêu trên có thể thể hiện độ trong và độ ổn định độ nhớt tuyệt vời ở dạng dung dịch chứa nước. Nhũ tương nước chứa PVA (A) có hệ số đối xứng đặc trưng như vậy có độ lỏng tuyệt vời và tạo ra màng phủ chống nước. Hơn thế nữa, chất phân tán polyme hóa nhũ tương chứa PVA (A) này có thể ức chế sự tạo thành các hạt kích thước lớn và do đó có độ ổn định polyme hóa nhũ tương tuyệt vời.

Các ví dụ về PVA (A) theo sáng chế bao gồm: PVA chưa được biến đổi (A-1), mà được trải qua quá trình tách sắc ký lỏng hiệu năng cao theo gradien được đề cập trên đây để tách pha đảo sử dụng dung môi rửa giải nước-axeton; và PVA được biến đổi bằng etylen (A-2) chứa 1 đến 15 mol% đơn vị etylen, mà được trải qua quá trình tách sắc ký lỏng hiệu năng cao theo gradien như được đề cập trên đây để tách pha đảo sử dụng dung môi rửa giải nước-1-propanol.

PVA (A) theo sáng chế có hệ số đối xứng ($W_{0,05 \text{ giờ}/2f}$) mà thỏa mãn công thức (1) nêu trên, như được xác định bởi sắc ký lỏng hiệu năng cao theo gradien để tách pha đảo theo JIS K 0124 (2011). Ví dụ, trong trường hợp nếu PVA (A) là PVA chưa được biến đổi (A-1), cột silicagel ODS được dùng làm cột HPLC, và các điều kiện theo gradien của dung môi rửa giải nước-axeton được xác định trong các ví dụ được đưa ra dưới đây. Trong trường hợp nếu PVA (A) là PVA được biến đổi bằng etylen (A-2) chứa 1 đến 15 mol% đơn vị etylen, cột copolyme styren-divinylbenzen được dùng làm cột HPLC, và các điều kiện theo gradien của dung môi rửa giải nước-1-propanol được xác định trong các ví dụ được đưa ra dưới đây. Trong trường hợp PVA (A) có hệ số đối xứng nhỏ hơn 0,70, độ ổn định độ nhớt và độ ổn định polyme hóa nhũ tương của dung dịch PVA chứa nước thu được là không đủ và độ lỏng của chế phẩm nhũ tương nước thu được là cũng không đủ. Hệ số đối xứng tốt hơn là 0,75 hoặc lớn hơn, tốt hơn nữa là 0,80 hoặc lớn hơn, và thậm chí tốt hơn nữa là 0,83 hoặc lớn hơn. Mặt khác, trong trường hợp PVA (A) có hệ số đối xứng lớn hơn 1,10, độ trong và độ ổn định polyme hóa nhũ tương của dung dịch PVA chứa nước thu được là không đủ và khả năng chống nước của màng phủ của nhũ tương nước thu được là cũng không đủ. Hệ số đối xứng tốt hơn là 1,05 hoặc nhỏ hơn, tốt hơn nữa là 1,00 hoặc nhỏ hơn, và thậm chí tốt hơn nữa là 0,99 hoặc nhỏ hơn. Như được sử dụng ở đây, hệ số đối xứng là thông số thể hiện mức độ đối xứng của đỉnh thu được bằng sắc

ký lỏng hiệu năng cao. FIG. 1 thể hiện ví dụ về kết quả đo HPLC. Trong FIG. 1, hệ số đối xứng ($W_{0,05 \text{ giờ}}/2f$) được tính sử dụng độ rộng đỉnh ($W_{0,05 \text{ giờ}}$) của đỉnh ở 5% chiều cao đỉnh và khoảng cách (f) từ điểm ở mép trước a ở 5% chiều cao đỉnh đến điểm giao cắt b giữa đường nằm ngang bao gồm điểm ở mép trước a và đường thẳng đứng bao gồm đỉnh trên cùng của đỉnh. Trong phần mô tả này, “5% chiều cao đỉnh” đề cập đến chiều cao của một phần hai mươi chiều cao đỉnh bên trên đường nền thu được bằng phép sắc ký HPLC dưới các điều kiện được mô tả dưới đây. Trong phần mô tả này, f đề cập đến khoảng cách giữa a và b được thể hiện trong FIG. 1, đó là, khoảng cách từ điểm ở mép trước a ở 5% chiều cao đỉnh, được xác định bằng phép phân tích HPLC trong điều kiện được mô tả dưới đây, đến điểm giao cắt b giữa đường nằm ngang bao gồm điểm ở mép trước a và đường thẳng đứng bao gồm đỉnh trên cùng của đỉnh (theo cách khác, khoảng cách từ mép trước đến điểm mà ở đó đường thẳng đứng được vẽ từ đỉnh trên cùng của đỉnh chia đôi độ rộng đỉnh ở 5% chiều cao đỉnh). Trong FIG. 1, đường nét đứt song song với trục nằm ngang là đường nền, và a là điểm ở mép trước bên trên đường nền. $W_{0,05 \text{ giờ}}$ và f được thể hiện với cùng đơn vị. Giá trị hệ số đối xứng càng gần đến 1, độ đối xứng của đỉnh càng cao.

Theo sáng chế, PVA (A), ví dụ, PVA chưa được biến đổi (A-1) được đánh giá bằng phép phân tích HPLC trong các điều kiện đo cụ thể dưới đây.

Nồng độ mẫu: 0,5 mg/mL

Dung môi mẫu: Nước (trong trường hợp nếu độ xà phòng hóa là 80 mol% hoặc lớn hơn)

Lượng được phun: 15 μ L

Bộ dò: Bộ dò tán xạ ánh sáng bay hơi PL-ELS 1000 (được sản xuất bởi Polyme Laboratories)

Cột silicagel ODS: “TSKgel ODS-80TM” (đường kính trong: 4,6 mm, chiều dài: 15 cm, đường kính hạt được nhồi: 5 μ m) được sản xuất bởi Tosoh Corporation

Nhiệt độ cột: 40°C

Tốc độ dòng của chất lỏng được phân phối: 0,8 mL/phút (tốc độ dòng tổng)

Phép phân tích HPLC đối với PVA chưa được biến đổi (A-1) của sáng chế được tiến hành bằng phương pháp dưới đây. Hỗn hợp của các chất lỏng có độ phân cực khác nhau được dùng làm pha động. Nước được dùng làm pha động phân cực cao A, và axeton được dùng làm pha động có độ phân cực thấp B. Trước khi mẫu được phun, cột của hệ HPLC được nạp dung môi hỗn hợp chứa pha động A và pha động B ở tỷ lệ thể tích tổng 9/1. Ở trạng thái này, mẫu được phun. Sau đó, ngay sau khi mẫu được phun, tỷ lệ của pha động B trong hỗn hợp pha động tăng lên ở tốc độ không đổi (3% thể tích/phút) trong 30 phút. 30 phút sau khi phun mẫu (theo thời gian này, pha động A được thay thế hoàn toàn bằng pha động B), pha động B được cho phép chảy trong 5 phút.

PVA được biến đổi bằng etylen (A-2) được đánh giá bằng phép phân tích HPLC trong các điều kiện đo cụ thể dưới đây.

Nồng độ mẫu: 0,5 mg/mL

Dung môi mẫu: nước / 1-propanol ở tỷ lệ thể tích tổng 8/2

Lượng được phun: 20 μ L

Bộ dò: Bộ dò tán xạ ánh sáng bay hơi PL-EMD 960 (được sản xuất bởi Polyme Laboratories)

Cột copolyme styren-divinylbenzen: “PLRP-S 4000 Å Lot No. 8M-PPS40-171-311” (đường kính trong: 4,6 mm, chiều dài: 5 cm, đường kính hạt được nhồi: 8 μ m) được sản xuất bởi Polyme Laboratories

Nhiệt độ cột: 60°C

Tốc độ dòng của chất lỏng được phân phối: 0,8 mL/phút (tốc độ dòng tổng)

Phép phân tích HPLC đối với PVA được biến đổi bằng etylen (A-2) của sáng chế được tiến hành bằng phương pháp dưới đây. Hỗn hợp của các chất lỏng

có độ phân cực khác nhau được sử dụng làm pha động. Nước được dùng làm pha động phân cực cao A, và 1-propanol được dùng làm pha động có độ phân cực thấp B. Trước khi mẫu được phun, cột của hệ HPLC được nạp pha động A. Mẫu được phun ở trạng thái này. Sau đó, ngay sau khi mẫu được phun, tỷ lệ của pha động B trong hỗn hợp pha động tăng lên ở tốc độ không đổi (2,5% thể tích/phút) trong 30 phút. 30 phút sau khi phun mẫu (theo thời gian này, pha động A được thay thế hoàn toàn bằng pha động B), pha động B được cho phép chảy trong 2 phút.

Hàm lượng của các đơn vị etylen trong PVA được biến đổi bằng etylen (A-2) của sáng chế là 1 đến 15 mol%, tốt hơn là 1,5 đến 12 mol%, tốt hơn nữa là 2 đến 10 mol%, và đặc biệt tốt hơn là 2 đến 8,5 mol%. Khi hàm lượng của các đơn vị etylen nhỏ hơn 1 mol%, khả năng chống nước của màng phủ của nhũ tương nước thu được có thể không đủ. Khi hàm lượng của các đơn vị etylen lớn hơn 15 mol%, PVA được biến đổi bằng etylen có thể không hòa tan trong nước, mà điều này khiến cho khó điều chế được nhũ tương nước.

Hàm lượng được đề cập trên đây của các đơn vị etylen được xác định, ví dụ, bằng phổ $^1\text{H-NMR}$ của polyvinyl este chứa các đơn vị etylen, mà là tiền chất hoặc sản phẩm được axetyl hóa lại của PVA được biến đổi bằng etylen (A-2). Đặc biệt, polyvinyl este được biến đổi bằng etylen thu được được tinh chế bằng cách tái kết tinh trong dung môi hỗn hợp của n-hexan và axeton ít nhất ba lần, và sau đó được làm khô trong áp suất giảm ở 80°C trong 3 ngày để tạo ra polyvinyl este được biến đổi bằng etylen để phân tích. Polyme này được hòa tan trong DMSO-D_6 và được tách $^1\text{H-NMR}$ (ví dụ, 500 MHz) ở 80°C . Hàm lượng của các đơn vị etylen có thể được tính từ đỉnh (4,7 đến 5,2 ppm) thu được từ metylen mạch chính của vinyl este và các đỉnh (0,8 đến 1,6 ppm) thu được từ metylen mạch chính của etylen, vinyl este, và thành phần thứ ba.

Độ xà phòng hóa của PVA (A) theo sáng chế được đo theo JIS K 6726 (1994). Độ xà phòng hóa của PVA (A) được đề cập trên đây là 80 đến 99,5 mol%. Khi độ xà phòng hóa là nhỏ hơn 80 mol%, độ trong của dung dịch nước chứa PVA này và độ ổn định polyme hóa nhũ tương của PVA này là không đủ. Độ xà phòng hóa là tốt hơn là 82 mol% hoặc lớn hơn, và tốt hơn nữa là 85% hoặc lớn

hơn. Mặt khác, khi độ xà phòng hóa là lớn hơn 99,5%, PVA (A) được đề cập trên đây không thể được tạo ra ổn định. Độ xà phòng hóa là tốt hơn là 99 mol% hoặc nhỏ hơn, và tốt hơn nữa là 98,5 mol% hoặc nhỏ hơn.

Độ nhớt trung bình polyme hóa (dưới đây có thể được đề cập dưới dạng “độ polyme hóa”) của PVA (A) theo sáng chế được đo theo JIS K 6726 (1994). Cụ thể, PVA (A) được tái xà phòng hóa đến độ xà phòng hóa từ 99,5 mol% hoặc lớn hơn, được tinh chế, và sau đó được trải qua bước đo độ nhớt trong $[\eta]$ (it/g) trong nước ở 30°C, mà từ đó độ polyme hóa được xác định bằng phương trình sau:

$$P = ([\eta] \times 10000/8,29)^{(1/0,62)}$$

Độ nhớt trung bình polyme hóa của PVA (A) theo sáng chế là từ 200 đến 5000. Khi độ nhớt trung bình polyme hóa nhỏ hơn 200, khả năng chống nước của màng phủ của nhũ tương nước thu được là không đủ. Độ nhớt trung bình polyme hóa tốt hơn là 250 hoặc lớn hơn, tốt hơn nữa là 300 hoặc lớn hơn, và thậm chí tốt hơn nữa là 400 hoặc lớn hơn. Mặt khác, khi độ nhớt trung bình polyme hóa lớn hơn 5000, độ nhớt của dung dịch chứa nước mà trong đó PVA (A) được đề cập trên đây được hòa tan là quá cao, mà điều này khiến khó xử lý nhũ tương nước thu được. Độ nhớt trung bình polyme hóa tốt hơn là 4500 hoặc nhỏ hơn, tốt hơn nữa là 4000 hoặc nhỏ hơn, và thậm chí tốt hơn nữa là 3500 hoặc nhỏ hơn.

Theo sáng chế, PVA (A) thu được bằng phản ứng xà phòng hóa của nhựa vinyl este cụ thể sử dụng kiềm. Ví dụ, PVA chưa được biến đổi (A-1) thu được bằng phản ứng xà phòng hóa của nhựa vinyl este sử dụng kiềm, và PVA được biến đổi bằng etylen (A-2) thu được bằng phản ứng xà phòng hóa của nhựa vinyl este được biến đổi bằng etylen sử dụng kiềm, như được mô tả dưới đây. Đó là, PVA (A) có, trong phân tử, các phần phân cực thấp thu được từ monome vinyl este và các phần phân cực cao thu được từ đơn vị rượu vinylic được xà phòng hóa. PVA được biến đổi bằng etylen (A-2) có, trong phân tử, các phần phân cực thấp thu được từ đơn vị etylen và monome vinyl este và các phần phân cực cao thu được từ đơn vị rượu vinylic được xà phòng hóa. Do đó, các phần phân cực

thấp và các phần phân cực cao được phân bố trong phân tử PVA của PVA (A), và các tính chất vật lý của dung dịch PVA chứa nước phụ thuộc đáng kể vào sự phân bố này. Ở đây, hệ số đối xứng thu được bằng phép phân tích HPLC là hữu ích làm giá trị đo để xác định sự phân bố của các phần phân cực thấp và các phần phân cực cao trong PVA của PVA (A). Sự phân bố của các phần phân cực thấp và các phần phân cực cao trong PVA (A) có thể được kiểm soát ở chừng mực nhất định bằng cách lựa chọn các điều kiện xà phòng hóa.

Các ví dụ về phương pháp kiểm soát sự phân bố của các phần phân cực thấp (các phần thu được từ monome vinyl este và đơn vị etylen) và các phần phân cực cao (đơn vị vinylic) trong PVA của PVA (A) để điều chỉnh hệ số đối xứng bao gồm: 1) phương pháp mà trong đó dung dịch xà phòng hóa thô chứa polyvinyl este và dung môi hữu cơ được trộn với dung dịch chứa chất xúc tác xà phòng hóa để cho phép hỗn hợp tạo gel và thời gian gel hóa được điều chỉnh trong bước xà phòng hóa; 2) phương pháp mà trong đó quá trình xà phòng hóa các phần este được tiến hành ngẫu nhiên hơn trong bước xà phòng hóa; và 3) phương pháp mà trong đó phản ứng trao đổi được cho phép diễn ra giữa các phần phân cực thấp và các phần phân cực cao trong PVA để phân bố các phần này ngẫu nhiên hơn. Trong phương pháp 1), ví dụ, khi các dung dịch được trộn sử dụng thiết bị trộn tĩnh trong bước xà phòng hóa, tốc độ trượt được tối ưu hóa để đảm bảo trạng thái hỗn hợp và độ lỏng mong muốn. Trong phương pháp 2), ví dụ, lượng định trước của nước được bổ sung vào dung dịch xà phòng hóa thô chứa polyvinyl este và dung môi hữu cơ và dung dịch chứa chất xúc tác xà phòng hóa để cho phép quá trình xà phòng hóa trực tiếp diễn ra trong bước xà phòng hóa. Trong phương pháp 3), ví dụ, bột PVA được xử lý nhiệt ở nhiệt độ nằm trong khoảng từ 100 đến 180°C trong thời gian định trước.

<Phương pháp sản xuất PVA (A)>

Phương pháp sản xuất PVA của sáng chế được mô tả chi tiết dưới đây. Sáng chế không chỉ giới hạn ở các phương án được mô tả dưới đây. Ví dụ, như được thể hiện trong FIG. 2, PVA (A) theo sáng chế có thể thu được bằng cách cho phép phản ứng xà phòng hóa diễn ra để tiến hành các điều kiện cụ thể sử dụng thiết bị trộn tĩnh 2 trong bước xà phòng hóa polyvinyl este ở dạng tiền chất

của PVA (A).

PVA (A) theo sáng chế có thể được tạo ra bằng, ví dụ, phương pháp sản xuất bao gồm: bước polyme hóa để polyme hóa monome vinyl este để thu được polyvinyl este; và bước xà phòng hóa tiến hành trộn dung dịch xà phòng hóa thô chứa polyvinyl este với dung dịch chứa chất xúc tác xà phòng hóa sử dụng thiết bị trộn tĩnh ở tốc độ trượt 5 đến 90 giây⁻¹ để xà phòng hóa polyvinyl este. Ví dụ, trong trường hợp nếu PVA (A) là PVA chưa được biến đổi (A-1), PVA chưa được biến đổi (A-1) có thể được tạo ra bằng phương pháp tương tự như được mô tả trên đây, ngoại trừ rằng chỉ monome vinyl este được polyme hóa.

Trong phương pháp sản xuất PVA (A) theo sáng chế, quy trình polyme hóa tốt hơn là được tiến hành bằng phương pháp polyme hóa dung dịch, polyme hóa nhũ tương, hoặc polyme hóa huyền phù từ quan điểm sản xuất trong công nghiệp. Trong quy trình polyme hóa này, quy trình polyme hóa như polyme hóa theo mẻ, polyme hóa bán mẻ, hoặc polyme hóa liên tục có thể được sử dụng. Để làm lò phản ứng polyme hóa, lò phản ứng theo mẻ, lò phản ứng ống, lò phản ứng thùng khuấy liên tục, hoặc lò phản ứng tương tự có thể được sử dụng. Dung môi để polyme hóa dung dịch là không bị giới hạn cụ thể, và đó là rượu, ví dụ. Các ví dụ về rượu mà có thể được sử dụng làm dung môi để polyme hóa dung dịch bao gồm các rượu bậc thấp như metanol, etanol, và propanol. Lượng của dung môi được sử dụng trong hệ polyme hóa có thể được chọn theo độ nhớt trung bình polyme hóa của polyme rượu vinylic khi tính đến sự chuyển mạch của dung môi.

Các ví dụ về monome vinyl este mà được sử dụng trong quy trình polyme hóa bao gồm vinyl axetat, vinyl format, vinyl propionat, vinyl caprylat, và vinyl versatat. Trong số các chất này, vinyl axetat là được ưu tiên từ quan điểm sản xuất trong công nghiệp.

Trong quy trình polyme hóa, monome vinyl este có thể được đồng trùng hợp với các monome khác mà không nằm ngoài phạm vi của sáng chế. Các ví dụ về các monome khác có thể được sử dụng bao gồm: α -olefin như propylen, n-buten, và isobutylen; axit (met)acrylic và các muối của nó; axit (met)acrylic este; (met)acrylamit; các dẫn xuất (met)acrylamit như N-metyl(met)acrylamit,

N-etyl(met)acrylamit, N,N-dimetyl(met)acrylamit, diaxeton(met)acrylamit, axit (met)acrylamitpropansulfonic và các muối của nó, (met)acrylamitpropyldimetylamin và các muối của nó hoặc các muối bậc bốn, và N-metylol(met)acrylamit và các dẫn xuất của nó; vinyl ete như metyl vinyl ete, etyl vinyl ete, n-propyl vinyl ete, i-propyl vinyl ete, n-butyl vinyl ete, i-butyl vinyl ete, t-butyl vinyl ete, dodexyl vinyl ete, và stearyl vinyl ete; các nitril như acrylonitril và metacrylonitril; vinyl halogenua như vinyl clorua và vinyl florua; vinyliden halogenua như vinyliden clorua và vinyliden florua; các hợp chất alyl như alyl axetat và alyl clorua; các axit dicarboxylic không no như axit maleic, axit itaconic, và axit fumaric, và các muối hoặc este của chúng; các hợp chất vinylsilyl như vinyltrimetoxysilan; và isopropenyl axetat. Trong phần mô tả này, thuật ngữ “(met)acrylat” cùng đề cập đến acrylat và metacrylat.

Chất khơi mào polyme hóa để sử dụng trong quy trình polyme hóa được chọn từ trong số các chất khơi mào polyme hóa đã biết như các chất khơi mào azo, các chất khơi mào peroxit, và các chất khơi mào redox phụ thuộc vào phương pháp polyme hóa được sử dụng. Các ví dụ về các chất khơi mào azo bao gồm 2,2'-azobisisobutyronitril, 2,2'-azobis(2,4-dimetyvaleronitril), và 2,2'-azobis(4-metoxi-2,4-dimetylvaleronitril). Các ví dụ về các chất khơi mào peroxit bao gồm: các hợp chất percacbonat như diisopropyl peroxydicacbonat, di-2-etylhexyl peroxydicacbonat, và dietoxyetyl peroxydicacbonat; các hợp chất pereste như t-butyl peroxyneodecanoat và α -cumyl peroxyneodecanoat; axetylxcyclohexylsulfonil peroxit; và 2,4,4-trimetylpentyl-2-peroxyphenoxyaxetat. Chất khơi mào bất kỳ trong số các chất này có thể được sử dụng kết hợp với kali persulfat, amoni persulfat, hydro peroxit, hoặc các chất tương tự, để làm chất khơi mào polyme hóa. Các ví dụ về các chất khơi mào redox bao gồm chất khơi mào polyme hóa thu được bằng cách kết hợp chất khơi mào peroxit được đề cập trên đây hoặc chất oxy hóa (như kali persulfat, amoni persulfat, dung dịch hydro peroxit, hoặc các chất tương tự) với chất khử hóa như natri bisulfit, natri bicacbonat, axit tartaric, axit L-ascorbic, Rongalite, hoặc các chất tương tự. Lượng của chất khơi mào polyme hóa được bổ sung không thể xác định được chính xác vì nó phụ thuộc vào chất xúc tác polyme hóa được sử dụng, nhưng lượng này được lựa chọn theo tốc độ polyme

hóa. Ví dụ, khi azobisisobutyronitril hoặc axetyl peroxit được dùng làm chất khơi mào polyme hóa, lượng của chất khơi mào polyme hóa tốt hơn là 0,01 đến 0,2 mol% và tốt hơn nữa là 0,02 đến 0,15 mol% so với monome vinyl este. Ví dụ, khi chất khơi mào polyme hóa được nạp trong khi diễn ra quá trình polyme hóa dung dịch, tốc độ nạp chất khơi mào polyme hóa là không bị giới hạn cụ thể nhưng tốt hơn là 0,1 đến 200 L/giờ và tốt hơn nữa là 0,2 đến 150 L/giờ.

Nhiệt độ polyme hóa là không bị giới hạn cụ thể, nhưng nhiệt độ từ nhiệt độ phòng đến khoảng 180°C là thích hợp, và nhiệt độ tốt hơn là từ 30°C đến 150°C. Khi quá trình polyme hóa được tiến hành ở nhiệt độ sôi của dung môi được sử dụng hoặc thấp hơn, hoặc là polyme hóa ở điểm sôi trong áp suất giảm hoặc polyme hóa không ở điểm sôi ở nhiệt độ có thể được chọn làm điều kiện polyme hóa.

Các điều kiện polyme hóa vinyl este là không bị giới hạn cụ thể mà không nằm ngoài phạm vi của sáng chế. Tốc độ polyme hóa ở cửa xả của thiết bị phản ứng polyme hóa là không bị giới hạn cụ thể, nhưng tốt hơn là từ 10 đến 90% và tốt hơn nữa là từ 15 đến 85%. Ví dụ, trong quy trình polyme hóa dung dịch, tốc độ nạp monome vinyl este là không bị giới hạn cụ thể, nhưng tốt hơn là từ 100 đến 2000 L/giờ và tốt hơn nữa là từ 150 đến 1500 L/giờ. Ví dụ, trong quy trình polyme hóa dung dịch, tốc độ nạp chất xúc tác polyme hóa là không bị giới hạn cụ thể, nhưng tốt hơn là từ 5 đến 800 L/giờ và tốt hơn nữa là từ 10 đến 700 L/giờ.

Quy trình polyme hóa có thể được tiến hành với sự có mặt của tác nhân chuyển mạch để điều chỉnh độ polyme hóa của PVA (A) thu được. Các ví dụ về tác nhân chuyển mạch bao gồm: aldehyt như axetaldehyt, propionaldehyt, butyraldehyt, và benzaldehyt; keton như axeton, metyl etyl keton, hexanon, và xyclohexanon; mercaptan như 2-hydroxyetanthiol; axit thiocarboxylic như axit thioaxetic; và hydrocacbon halogen hóa như tricloetylen và percloetylen. Trong số các chất này, aldehyt và keton được sử dụng một cách thích hợp. Lượng của tác nhân chuyển mạch bổ sung được xác định theo hằng số chuyển mạch của tác nhân chuyển mạch được bổ sung và độ polyme hóa mong muốn của PVA. Nhìn chung, lượng của tác nhân chuyển mạch tốt hơn là từ 0,1 đến 10% khối lượng so

với monome vinyl este được sử dụng.

Polyvinyl este thu được trong bước polyme hóa được xà phòng hóa thông qua phản ứng rượu phân hoặc phản ứng thủy phân với sự có mặt của chất xúc tác trong dung môi hữu cơ. Các ví dụ về chất xúc tác xà phòng hóa bao gồm: chất xúc tác bazơ như natri hydroxit, kali hydroxit, và natri metoxit; và chất xúc tác axit như axit sulfuric, axit clohydric, và axit p-toluensulfonic. Các ví dụ về dung môi hữu cơ mà có thể được sử dụng để xà phòng hóa bao gồm: các rượu như metanol và etanol; các este như metyl axetat và etyl axetat; keton như axeton và metyl etyl keton; và hydrocacbon thơm như benzen và toluen. Các dung môi này có thể được sử dụng riêng rẽ hoặc kết hợp của hai hoặc nhiều hợp chất. Cụ thể, dễ dàng và tốt hơn là tiến hành phản ứng xà phòng hóa sử dụng metanol hoặc dung dịch hỗn hợp bao gồm metanol và metyl axetat làm dung môi với sự có mặt của natri hydroxit làm chất xúc tác bazơ.

Trong bước xà phòng hóa, dung dịch xà phòng hóa thô chứa polyvinyl este thu được trong bước polyme hóa và dung môi hữu cơ được trộn với dung dịch chứa chất xúc tác xà phòng hóa trong thiết bị trộn tĩnh để cho phép phản ứng xà phòng hóa diễn ra. Ví dụ, như được thể hiện trong FIG. 2 và FIG. 3, dung dịch xà phòng hóa thô chứa polyvinyl este thu được trong bước polyme hóa và dung môi hữu cơ được cho phép chảy qua rãnh 1 của thiết bị phản ứng xà phòng hóa, và dung dịch chứa chất xúc tác xà phòng hóa được nạp vào trong phần trung tâm của rãnh 1. Các dung dịch này được trộn trong thiết bị trộn tĩnh 2, và sau đó hỗn hợp thu được 4 được đặt lên băng tải 3 hoặc thiết bị tương tự, ví dụ, để cho phép phản ứng xà phòng hóa của hỗn hợp diễn ra. Nhiệt độ trong khi phản ứng xà phòng hóa diễn ra là không bị giới hạn cụ thể mà không nằm ngoài phạm vi của sáng chế. Nhiệt độ từ nhiệt độ trong phòng đến khoảng 100°C là thích hợp, và nhiệt độ tốt hơn là từ 30°C đến 90°C.

Trong trường hợp này, độ nhớt của dung dịch xà phòng hóa thô là không bị giới hạn cụ thể, và tốt hơn là 0,01 đến 30 Pa•s. Độ nhớt của dung dịch xà phòng hóa thô trong khoảng được đề cập trên đây là được ưu tiên vì chi phí sản xuất có thể được làm giảm và việc vận chuyển dung dịch là dễ dàng. Độ nhớt có thể được đo bằng phương pháp được mô tả trong JIS K 6726 (1994). Thiết bị đo

là, ví dụ, nhớt kế quay loại B.

Hơn thế nữa, nồng độ của polyvinyl este trong dung dịch xà phòng hóa thô tốt hơn là 20 đến 60% khối lượng. Nồng độ của polyvinyl este trong khoảng được đề cập trên đây là được ưu tiên do chi phí sản xuất có thể được làm giảm và việc vận chuyển dung dịch là dễ dàng. Tốc độ nạp dung dịch xà phòng hóa thô là không bị giới hạn cụ thể, và có thể là, ví dụ, 5000 L/giờ hoặc nhỏ hơn.

Mặt khác, nồng độ của chất xúc tác xà phòng hóa trong dung dịch chất xúc tác xà phòng hóa tốt hơn là 0,2 đến 10% khối lượng. Nồng độ của chất xúc tác xà phòng hóa trong khoảng được đề cập trên đây là được ưu tiên do phản ứng xà phòng hóa diễn ra ở tốc độ phản ứng thích hợp. Tốc độ nạp dung dịch chất xúc tác xà phòng hóa là không bị giới hạn cụ thể, và có thể là, ví dụ, từ 50 đến 500 L/giờ hoặc 100 đến 450 L/giờ.

Phương pháp nạp dung dịch chất xúc tác xà phòng hóa vào phần trung tâm của rãnh mà trong đó dung dịch xà phòng hóa thô chảy là, ví dụ, phương pháp mà trong đó đường ống nạp chất xúc tác xà phòng hóa 5 được tạo ra bao gồm cửa nạp 5a được chèn qua thành của rãnh 1 theo chiều trục giao với chiều dòng chảy sao cho cửa nạp 5a mở xuống dưới theo chiều dòng chảy trong phần trung tâm của rãnh 2, như được thể hiện trong FIG. 3A và FIG. 3B.

Hơn thế nữa, tốt hơn là nạp dung dịch chất xúc tác xà phòng hóa vào phần trung tâm của rãnh 1 để cải thiện hiệu quả trộn. Nếu dung dịch chất xúc tác xà phòng hóa được nạp vào điểm ngoài phần trung tâm của rãnh 1, nồng độ biến đổi từ điểm này đến điểm trong mặt cắt trục giao với chiều dòng chảy. Kích thước của cửa nạp 5a là không bị giới hạn cụ thể, nhưng mong muốn là từ 0,05 đến 0,5 lần đường kính của rãnh 1. Với cơ cấu nạp chất xúc tác này được lắp đặt, tốt hơn là nạp dòng chảy rời của dung dịch xà phòng hóa thô và do đó để trộn nguyên liệu thô một cách hiệu quả.

Phương pháp nạp dung dịch chất xúc tác xà phòng hóa là không bị giới hạn như được thể hiện trong FIG. 3, và phương pháp bất kỳ có thể được chọn nếu cần cho hệ thống mong muốn, v.v.. Ví dụ, đường ống nạp chất xúc tác xà phòng hóa 5 có thể là đường ống dạng chữ L dầm chia. Theo cách khác, đường

ống nạp chất xúc tác xà phòng hóa 5 có thể là đường ống có mặt cắt dạng chữ thập được tạo ra bao gồm cửa nạp 5a ở phần trung tâm của chữ thập.

Loại của thiết bị trộn tĩnh 2 hoặc số lượng các vách cản (số các lưỡi cản) trong thiết bị trộn tĩnh 2 là không bị giới hạn cụ thể. Loại hoặc số lượng các vách cản có thể được chọn thích hợp theo các điều kiện khác nhau như tốc độ dòng, vận tốc dòng, và nồng độ. Trong trường hợp này, tốt hơn là thiết bị trộn tĩnh 2 có sự giảm áp suất trên mỗi lưỡi cản nhỏ hơn 0,05 MPa được sử dụng. Do đó có thể bố trí hai hoặc nhiều lưỡi cản mà không sử dụng bơm đẩy tiền có áp suất cho phép cao và để thu được trạng thái trộn tốt.

Tốt hơn nữa là, sự giảm áp suất trên mỗi lưỡi cản trong thiết bị trộn tĩnh 2 nhỏ hơn 0,03 MPa. Do đó có thể làm tăng số lượng các vách cản và làm tăng hơn nữa mức độ trộn. Nếu số lượng các vách cản (số lượng các lưỡi cản) trong thiết bị trộn tĩnh tăng lên, mức độ trộn tăng lên nhưng sự giảm áp suất cũng tăng. Do đó, mong muốn lựa chọn kích thước của thiết bị trộn tĩnh theo áp suất cho phép của bơm cấp vật liệu thô và đường ống cấp.

Số lượng các vách cản, đó là, số lượng các lưỡi cản, trong thiết bị trộn tĩnh thường là 5 đến 40, và tốt hơn là 6 đến 35. Khi số lượng các lưỡi cản nhỏ hơn 5, dung dịch xà phòng hóa thô và chất xúc tác xà phòng hóa không thể được trộn đều và phản ứng xà phòng hóa không diễn ra thuận lợi. Mặt khác, khi số lượng các lưỡi cản lớn hơn 40, sự giảm áp suất tăng lên, mà cần bơm nạp nguyên liệu thô kích thước lớn hơn. Do đó, chi phí sản xuất có xu hướng tăng lên.

Việc sử dụng thiết bị trộn tĩnh như vậy, dung dịch xà phòng hóa thô và chất xúc tác xà phòng hóa được nạp là được trộn ở tốc độ trượt 5 đến 90 giây⁻¹. Trong phương pháp sản xuất để thu được PVA (A) theo sáng chế, đặc biệt quan trọng là sử dụng thiết bị trộn tĩnh để trộn dung dịch xà phòng hóa thô và chất xúc tác xà phòng hóa được nạp ở tốc độ trượt 5 đến 90 giây⁻¹, tốt hơn là 6 đến 70 giây⁻¹, và tốt hơn nữa là 7 đến 50 giây⁻¹. Khi tốc độ trượt nhỏ hơn 5 giây⁻¹, dung dịch xà phòng hóa thô và chất xúc tác xà phòng hóa không thể được trộn đều và phản ứng xà phòng hóa không diễn ra thuận lợi. Mặt khác, khi tốc độ trượt lớn hơn 90 giây⁻¹, PVA (A) mà thỏa mãn các yêu cầu của sáng chế không

thể thu được. Tốc độ trượt có thể được điều chỉnh bằng tốc độ nạp dung dịch xà phòng hóa thô, kích thước của thiết bị trộn tĩnh, v.v.. Tốc độ trượt có thể được đo theo cách tương tự như phương pháp được mô tả trong các ví dụ được đưa ra dưới đây.

Hỗn hợp 4 thu được nhờ quá trình trộn trong thiết bị trộn tĩnh 2 được để yên trong điều kiện nhiệt độ định trước trong thời gian định trước để cho phép phản ứng xà phòng hóa diễn ra. Ví dụ, hỗn hợp 4 được đặt lên băng tải 3 được thể hiện trong FIG. 2 và việc để yên trong điều kiện nhiệt độ từ 20 đến 50°C khi hỗn hợp 4 được tiến hành trên băng tải 3. Thời gian mà hỗn hợp 4 để yên có thể được xác định theo độ xà phòng hóa mong muốn. Ví dụ, thời gian này là khoảng 30 phút nếu độ xà phòng hóa trung bình mong muốn là khoảng 90 mol%. Theo sáng chế, thiết bị phản ứng không chỉ giới hạn ở thiết bị phản ứng dạng băng tải, và thiết bị phản ứng khác thiết bị phản ứng, như thiết bị phản ứng nhào trộn hoặc thiết bị phản ứng dạng tháp, cũng có thể được sử dụng.

Trong bước xà phòng hóa này, một số hoặc toàn bộ các đơn vị vinyl este trong polyvinyl este được xà phòng hóa thành các đơn vị vinylic. Độ xà phòng hóa mong muốn của PVA thu được nhờ bước xà phòng hóa được mô tả trên đây là không bị giới hạn cụ thể, và có thể được xác định nếu thích hợp theo ứng dụng của nó.

Hơn thế nữa, sau khi bước polyme hóa được mô tả trên đây và bước xà phòng hóa được tiến hành, bước rửa để loại bỏ các tạp chất như natri axetat và bước sấy khô có thể được tiến hành, nếu cần.

Như được mô tả chi tiết trên đây, trong phương pháp sản xuất để thu được PVA (A) theo sáng chế, PVA (A) theo sáng chế có thể dễ dàng được tạo ra bằng cách trộn dung dịch xà phòng hóa thô và dung dịch chất xúc tác xà phòng hóa sử dụng thiết bị trộn tĩnh với số lượng cụ thể của các lưỡi cán ở tốc độ trượt nằm trong khoảng đặc trưng. Vì thiết bị trộn tĩnh không sinh ra nhiệt trộn, không có phản ứng xà phòng hóa diễn ra trong khi trộn. Do đó, chất lượng của PVA (A) có thể được duy trì ổn định.

Trong trường hợp nếu PVA (A) theo sáng chế là PVA được biến đổi bằng

etylen (A-2), PVA có thể được tạo ra theo cách tương tự như trong phương pháp sản xuất được mô tả trên đây, ngoại trừ rằng trong bước polyme hóa, quá trình copolyme hóa monome vinyl este với etylen được tiến hành trong các điều kiện được mô tả trong đoạn riêng biệt, thay vì polyme hóa chỉ monome vinyl este.

Trong quy trình copolyme hóa, monome etylen và vinyl este có thể được đồng trùng hợp với các monome khác có thể copolyme hóa trong đó, mà không nằm ngoài phạm vi của sáng chế. Các ví dụ về các monome khác mà có thể được sử dụng là giống như các monome khác được đưa ra trong phương pháp sản xuất PVA chưa được biến đổi (A-1) được mô tả trên đây.

Các điều kiện copolyme hóa của etylen và vinyl este là không bị giới hạn cụ thể mà không nằm ngoài phạm vi của sáng chế. Áp suất etylen trong bình của thiết bị phản ứng polyme hóa trong khi polyme hóa tốt hơn là từ 0,05 đến 0,9 MPa và tốt hơn nữa là từ 0,1 đến 0,7 MPa. Tốc độ polyme hóa ở cửa xả của thiết bị phản ứng polyme hóa là không bị giới hạn cụ thể, nhưng tốt hơn là từ 10 đến 90% và tốt hơn nữa là từ 15 đến 85%. Ví dụ, trong quy trình polyme hóa dung dịch, tốc độ nạp monome vinyl este là không bị giới hạn cụ thể, nhưng tốt hơn là từ 100 đến 2000 L/giờ và tốt hơn nữa là từ 150 đến 1500 L/giờ. Ví dụ, trong quy trình polyme hóa dung dịch, tốc độ nạp chất xúc tác polyme hóa là không bị giới hạn cụ thể, nhưng tốt hơn là từ 5 đến 800 L/giờ và tốt hơn nữa là từ 10 đến 700 L/giờ.

<Nhũ tương nước>

Nhũ tương nước của sáng chế là nhũ tương nước chứa chất phân tán chứa PVA (A) và thể phân tán bao gồm polyme (B) chứa đơn vị monome không no kiểu etylen. ở đây, polyme (B) chứa monome không no kiểu etylen có thể là copolyme của hai hoặc nhiều monome.

Các ví dụ về monome không no kiểu etylen bao gồm: các monome olefin như etylen, propylen, và isobutylen; các monome olefin được halogen hóa như vinyl clorua, vinyl florua, vinyliden clorua, và vinyliden florua; các monome vinyl este như vinyl format, vinyl axetat, vinyl propionat, và vinyl versatat; axit acrylic; axit metacrylic; monome este của axit acrylic như metyl acrylat, etyl

acrylat, butyl acrylat, 2-ethylhexyl acrylat, dodexyl acrylat, và 2-hydroxyetyl acrylat; metmonome este của axit acrylic như metyl metacrylat, etyl metacrylat, butyl metacrylat, 2-ethylhexyl metacrylat, dodexyl metacrylat, và 2-hydroxyetyl metacrylat; dimetylaminoetyl acrylat, dimetylaminoetyl metacrylat, và các muối bậc bốn của chúng; các monome acrylamit như acrylamit, metacrylamit, N-metylolacrylamit, N,N-dimetylacrylamit, axit acrylamit-2-metylpropan sulfonic, và các muối natri của chúng; monome styren như styren, α -metylstyren, axit p-styrenesulfonic, và các muối natri và các muối kali của chúng; monome dien như butadien, isopren, và clopren; và N-vinylpyrrolidon. Các chất này được sử dụng riêng rẽ hoặc ở dạng hỗn hợp của hai hoặc nhiều chất để polyme hóa.

Trong số các ví dụ về polyme (B) chứa đơn vị monome không no kiểu etylen trên đây, polyme (dưới đây cũng được đề cập dưới dạng “polyme đặc trưng”) có đơn vị monome (dưới đây cũng được đề cập dưới dạng “đơn vị đặc trưng”) thu được từ ít nhất một nhóm được chọn từ nhóm bao gồm monome vinyl este, monome este của axit (met)acrylic, monome styren, và monome dien (dưới đây cũng được đề cập dưới dạng “monome đặc trưng”) là được ưu tiên. Lượng của đơn vị đặc trưng trong polyme đặc trưng tốt hơn là 70% khối lượng hoặc lớn hơn so với toàn bộ các đơn vị monome trong polyme này. Khi lượng của đơn vị đặc trưng nhỏ hơn 70% khối lượng, độ ổn định polyme hóa nhũ tương của nhũ tương nước có thể không đủ. Trong số các monome đặc trưng, monome vinyl este là đặc biệt được ưu tiên, và vinyl axetat là được ưu tiên nhất. Điều này có nghĩa là đơn vị đặc trưng tốt hơn là thu được từ monome vinyl este, và tốt hơn nữa là thu được từ vinyl axetat. Trong polyme đặc trưng, tốt hơn nếu lượng của đơn vị monome này thu được từ monome vinyl este tốt hơn là 70% khối lượng hoặc lớn hơn so với toàn bộ các đơn vị monome trong polyme này, và tốt hơn nữa nếu hàm lượng của đơn vị monome thu được từ vinyl axetat là 70% khối lượng hoặc lớn hơn so với toàn bộ các đơn vị monome trong polyme này.

Phương pháp thu được nhũ tương nước của sáng chế là, ví dụ, phương pháp (a) mà trong đó monome không no kiểu etylen là nhũ tương được polyme hóa với sự có mặt của chất phân tán chứa PVA (A) được đề cập trên đây. Nhũ tương nước thu được theo cách này có độ lỏng cao và tạo ra màng phủ chống nước.

Trong trường hợp nếu chất phân tán cho polyme hóa nhũ tương được nạp vào trong hệ polyme hóa trong phương pháp (a) được đề cập trên đây, không có giới hạn cụ thể về việc làm sao để nạp hoặc bổ sung chất phân tán vào hoặc đến hệ polyme hóa. Ví dụ, phương pháp bổ sung chất phân tán polyme hóa nhũ tương vào hệ polyme hóa tất cả trong một lần ở giai đoạn đầu của quy trình polyme hóa hoặc phương pháp bổ sung chất phân tán polyme hóa nhũ tương liên tục trong suốt quá trình polyme hóa có thể được sử dụng. Cụ thể, phương pháp bổ sung chất phân tán polyme hóa nhũ tương vào hệ polyme hóa tất cả trong một lần ở giai đoạn đầu của quy trình polyme hóa là được ưu tiên để làm tăng tỷ lệ của PVA được biến đổi bằng etylen được liên kết với chất phân tán nhũ hóa.

Trong quy trình polyme hóa nhũ tương, lượng của chất phân tán polyme hóa nhũ tương được bổ sung tốt hơn là từ 0,2 đến 40 phần khối lượng, tốt hơn nữa là từ 0,3 đến 20 phần khối lượng, và thậm chí tốt hơn nữa là từ 0,5 đến 15 phần khối lượng so với 100 phần khối lượng của monome không no kiểu etylen. Khi lượng của chất phân tán polyme hóa nhũ tương của sáng chế nhỏ hơn 0,2 phần khối lượng, sự kết tụ của các hạt chất phân tán trong nhũ tương nước có thể diễn ra hoặc độ ổn định polyme hóa có thể giảm. Khi lượng của chất phân tán polyme hóa nhũ tương của sáng chế lớn hơn 40 phần khối lượng, độ nhớt của hệ polyme hóa có thể trở nên quá cao, mà có thể gây cản trở cho sự tiến triển của quá trình polyme hóa đồng nhất hoặc gây ra sự loại bỏ nhiệt không đầy đủ của quá trình polyme hóa.

Trong quy trình polyme hóa nhũ tương sử dụng chất phân tán polyme hóa nhũ tương được đề cập trên đây, để làm chất khơi mào polyme hóa, chất khơi mào tan trong nước thành phần đơn có thể được sử dụng như thường được sử dụng trong quy trình polyme hóa nhũ tương, hoặc chất khơi mào redox tan trong nước có thể được sử dụng. Các ví dụ về chất khơi mào thành phần đơn bao gồm hydro peroxit và persulfat (như kali persulfat, natri persulfat, và amoni persulfat). Các ví dụ về các chất khơi mào redox bao gồm dạng kết hợp của peroxit và ion kim loại và dạng kết hợp của peroxit, ion kim loại, và chất khử hóa. Các ví dụ về peroxit bao gồm hydroperoxit như hydro peroxit, cumen hydroperoxit, và t-butyl hydroperoxit, persulfat (như kali persulfat, natri persulfat, và amoni persulfat), t-butyl peraxetat, và pereste (như t-butyl

perbenzoat). Các ví dụ về ion kim loại bao gồm ion kim loại có khả năng chấp nhận một electron được vận chuyển, như Fe^{2+} , Cr^{2+} , V^{2+} , Co^{2+} , Ti^{3+} , và Cu^+ . Các ví dụ về chất khử hóa bao gồm Rongalite và axit 1-etyl-ascorbic.

Môi trường phân tán được sử dụng trong quy trình polyme hóa nhũ tương tốt hơn là môi trường nước chứa nước làm thành phần chính. Môi trường nước có thể chứa nước làm thành phần chính và dung môi hữu cơ (như rượu, keton, hoặc các chất tương tự) mà tan trong nước ở tỷ lệ bất kỳ. Như được sử dụng ở đây, “môi trường nước chứa nước làm thành phần chính” đề cập đến môi trường phân tán chứa 50% khối lượng hoặc lớn hơn nước. Từ khía cạnh chi phí và tác động môi trường, môi trường phân tán tốt hơn là môi trường nước chứa 90% khối lượng nước hoặc lớn hơn, và tốt hơn nữa là chỉ bao gồm nước. Trong phương pháp sản xuất (a), tốt hơn là gia nhiệt PVA (A) để hòa tan nó trong môi trường phân tán, làm mát dung dịch thu được, và sau đó đẩy không khí bằng nitơ, trước khi polyme hóa nhũ tương. Nhiệt độ gia nhiệt tốt hơn là 90°C hoặc cao hơn. Nhiệt độ polyme hóa nhũ tương là không bị giới hạn cụ thể, và tốt hơn là nằm trong khoảng từ 20 đến 85°C và tốt hơn nữa là nằm trong khoảng từ 40 đến 80°C .

Phương pháp khác để thu được nhũ tương nước theo sáng chế là, ví dụ, phương pháp (b) mà trong đó monome không no kiểu etylen là nhũ tương được polyme hóa để thu được nhũ tương nước và sau đó chất phân tán chứa PVA (A) được bổ sung vào nhũ tương nước. Nhũ tương nước của sáng chế do đó thu được bằng cách bổ sung chất phân tán chứa PVA (A) vào nhũ tương nước tạo ra màng phủ chống nước cao. Bằng cách bổ sung chất phân tán chứa PVA (A) vào nhũ tương nước, độ ổn định và độ lỏng của nhũ tương nước thu được có thể được cải thiện hơn nữa.

Phương pháp bổ sung chất phân tán chứa PVA (A) vào nhũ tương nước là, ví dụ, phương pháp mà trong đó dung dịch chứa nước được điều chế bằng cách hòa tan chất phân tán trong dung môi như nước được bổ sung vào nhũ tương nước. Trong trường hợp này, dung dịch chứa nước được bổ sung vào nhũ tương nước với việc khuấy ở nhiệt độ trong phòng. Phương pháp khác là, ví dụ, phương pháp mà trong đó chất phân tán chứa PVA (A) được bổ sung trực tiếp.

Nếu chất phân tán chứa PVA (A) ở dạng bột, bột này được bổ sung vào nhũ tương nước với việc khuấy, sau đó bằng cách gia nhiệt từ 50 đến 85°C. Lượng của chất phân tán được bổ sung thường là từ 1 đến 40% khối lượng, và tốt hơn là từ 2 đến 30% khối lượng so với lượng chất rắn của nhũ tương nước thu được bằng cách polyme hóa nhũ tương của monome không no kiểu etylen.

Trong quy trình polyme hóa nhũ tương bằng phương pháp (b), monome không no kiểu etylen bất kỳ được mô tả trong phương pháp (a) có thể được sử dụng. Môi trường phân tán được mô tả trên đây cũng có thể được sử dụng trong quy trình polyme hóa nhũ tương monome không no kiểu etylen. Trong quy trình polyme hóa nhũ tương monome không no kiểu etylen, chất phân tán polyme hóa nhũ tương chứa PVA (A) có thể được sử dụng, hoặc chất phân tán polyme hóa nhũ tương chứa PVA đã biết thông thường có thể được sử dụng.

Lượng chất rắn của nhũ tương nước của sáng chế thu được bằng phương pháp (a) hoặc (b) là không bị giới hạn cụ thể, và thường từ 30 đến 60% khối lượng.

So với nhũ tương nước thu được bằng cách polyme hóa nhũ tương sử dụng PVA đã biết thông thường làm chất phân tán, trong chất phân tán polyme hóa nhũ tương theo sáng chế, các phần phân cực thấp của PVA được hấp thụ ổn định hơn lên thể phân tán nhũ tương và do đó các hạt hữu cơ có độ phân tán cao hơn trong nước và độ ổn định polyme hóa cao hơn. Ngoài ra, màng phủ thu được từ nhũ tương nước thu được có đặc tính chịu nước cao hơn.

Thậm chí nếu PVA (A) được bổ sung vào nhũ tương nước thu được bằng cách polyme hóa nhũ tương monome không no kiểu etylen, nhũ tương nước thu được có thể tạo ra màng phủ có đặc tính chịu nước cao hơn.

Nhũ tương nước theo sáng chế thu được bằng phương pháp được mô tả trên đây có thể được sử dụng chính nó, nhưng có thể được kết hợp với các loại nhũ tương đã biết thông thường và chất phụ gia thường được sử dụng khác nhau, nếu cần, miễn sao hiệu quả của sáng chế không bị suy giảm. Các ví dụ về chất phụ gia bao gồm dung môi hữu cơ (ví dụ, hợp chất thơm như toluen hoặc xylene, rượu, keton, este, dung môi chứa halogen, hoặc các chất tương tự), chất tạo liên

kết ngang, chất hoạt động bề mặt, chất dẻo hóa, chất làm ổn định huyền phù, chất làm đặc, chất cải thiện độ lỏng, chất bảo quản, chất chống gỉ, chất khử bọt, chất độn, chất tạo ẩm, chất tạo màu, chất kết dính, và chất giữ nước.

Các ví dụ về chất tạo liên kết ngang bao gồm hợp chất isoxyanat đa hóa trị (C). Hợp chất isoxyanat đa hóa trị (C) có hai hoặc nhiều nhóm isoxyanat trong phân tử. Các ví dụ về hợp chất isoxyanat đa hóa trị (C) bao gồm trilen diisoxyanat (TDI), TDI được halogen hóa, sản phẩm cộng trimetylolpropan-TDI (ví dụ, “Desmodur L” từ Bayer), triphenylmetan triisoxyanat, metylenbisdiphenyl, xylylen diisoxyanat, 4,4-dicyclohexylmetan diisoxyanat, và isophoron diisoxyanat. Để làm hợp chất isoxyanat đa hóa trị (C), tiền chất polyme mà trong đó nhóm cuối được polyme hóa trước đó với polyisoxyanat dư có nhóm isoxyanat trong polyol có thể được sử dụng. Các chất này có thể được sử dụng riêng rẽ hoặc ở dạng kết hợp của hai hoặc nhiều chất.

<Chất kết dính>

Chất kết dính chứa nhũ tương nước của sáng chế cũng là phương án của sáng chế. Để làm phương pháp sản xuất đối với chất kết dính này theo sáng chế, tốt hơn là bổ sung thành phần thứ hai chứa hợp chất isoxyanat đa hóa trị (C) được đề cập trên đây vào thành phần thứ hai chứa PVA (A) và polyme (B) chủ yếu chứa monome không no kiểu etylen.

Lượng của hợp chất isoxyanat đa hóa trị (C) có thể được chọn khi cần phụ thuộc vào từng trường hợp cụ thể. Lượng của hợp chất isoxyanat đa hóa trị (C) tốt hơn là từ 3 đến 100 phần khối lượng và tốt hơn nữa là từ 5 đến 50 phần khối lượng so với 100 phần khối lượng của lượng chất rắn của thành phần thứ nhất, tính theo hàm lượng chất rắn. Khi lượng của hợp chất isoxyanat đa hóa trị (C) nằm trong khoảng trên đây, nhũ tương nước có độ kết dính tuyệt vời có thể được tạo ra với chi phí thấp. Nhũ tương nước của sáng chế cũng có thể được sử dụng trong nhiều ứng dụng khác nhau như sơn, các chế phẩm xử lý sợi, các chế phẩm xử lý giấy, các chất kết dính vô cơ, các hỗn hợp xi măng, và nền cho vữa. Hơn thế nữa, nhũ tương nước có thể được phun khô để tạo ra cái được gọi là bột nhũ. Bột nhũ này cũng có thể được sử dụng một cách hiệu quả.

<Chất phân tán polyme hóa nhũ tương>

Chất phân tán polyme hóa nhũ tương của sáng chế chứa PVA (A), và khi nó được dùng làm chất phân tán trong polyme hóa nhũ tương, nó có thể thể hiện độ ổn định polyme hóa nhũ tương tuyệt vời. Ngoài ra, khi chất phân tán polyme hóa nhũ tương này được sử dụng, nhũ tương nước có cả độ lỏng tuyệt vời và đặc tính chống nước có thể được tạo ra. Để làm chất phân tán polyme hóa nhũ tương, PVA (A) làm chất phân tán trong nhũ tương nước được đề cập trên đây đã được mô tả. Chất phân tán polyme hóa nhũ tương này có thể chỉ bao gồm PVA (A), hoặc có thể chứa các thành phần khác như chất hoạt động bề mặt, polyme PVA khác PVA (A), và polyme tan trong nước như hydroxyetyl xenluloza ngoài PVA (A).

Sáng chế bao gồm các phương án thu được bằng cách kết hợp các dấu hiệu trên đây theo các cách khác nhau nằm trong phạm vi kỹ thuật của sáng chế cũng như hiệu quả của sáng chế có thể thu được.

Ví dụ thực hiện sáng chế

Tiếp theo, sáng chế sẽ được mô tả cụ thể hơn bằng các ví dụ. Tuy nhiên, sáng chế không chỉ giới hạn ở các ví dụ bất kỳ dưới đây và có thể được biến đổi theo các cách khác nhau bởi người có hiểu biết trung bình trong lĩnh vực kỹ thuật trong phạm vi kỹ thuật của sáng chế. Cần lưu ý rằng trong các ví dụ và ví dụ so sánh dưới đây, “phần” và “%” lần lượt đề cập đến “phần khối lượng” và “% khối lượng”, trừ phi có quy định khác.

[Đo tốc độ trượt]

Trong mỗi phương pháp sản xuất trong các Ví dụ và ví dụ so sánh, tốc độ trượt được xác định từ tốc độ nạp ($\text{m}^3/\text{giờ}$) của dung dịch polyvinyl axetat (PVA), diện tích mặt cắt (m^2) của thiết bị trộn tĩnh, và đường kính (m) của thiết bị trộn tĩnh bằng phương trình sau:

Tốc độ trượt (giờ^{-1}) = Tốc độ nạp dung dịch PVAc / (Diện tích mặt cắt của thiết bị trộn tĩnh $\times$ đường kính của thiết bị trộn tĩnh)

Đường kính đề cập đến đường kính trong của ống của thiết bị trộn tĩnh, và diện tích mặt cắt đề cập đến giá trị tính được từ đường kính trong của ống này.

Các giá trị của các tính chất vật lý của các PVA không được biến đổi (A-1) và các PVA được biến đổi bằng etylen (A-2) thu được trong các ví dụ sản xuất được đưa ra dưới đây được đo bằng các phương pháp dưới đây.

[Độ nhớt trung bình polyme hóa]

Độ nhớt trung bình polyme hóa của các PVA không được biến đổi (A-1) và các PVA được biến đổi bằng etylen (A-2), mỗi giá trị này được tính bằng phương pháp được mô tả trong JIS K 6726 (1994). Cụ thể, khi độ xà phòng hóa của PVA được sử dụng trong mỗi ví dụ hoặc Ví dụ so sánh là nhỏ hơn 99,5 mol%, polyme rượu vinylic được xà phòng hóa để có độ xà phòng hóa từ ít nhất là 99,5 mol%, độ nhớt trong $[\eta]$ (it/g) của nó được đo trong nước ở 30°C, và sau đó độ nhớt trung bình polyme hóa (P) được xác định từ độ nhớt trong $[\eta]$ do đó thu được bằng phương trình sau:

$$P = ([\eta] \times 10000/8,29)^{(1/0,62)}$$

[Độ xà phòng hóa]

Độ xà phòng hóa của các PVA không được biến đổi (A-1) và các PVA được biến đổi bằng etylen (A-2), mỗi giá trị này được tính bằng phương pháp được mô tả trong JIS K 6726 (1994).

[Các điều kiện đo HPLC của PVA không được biến đổi (A-1)]

Nồng độ của các PVA không được biến đổi (A-1) thu được trong các Ví dụ và Ví dụ so sánh được đưa ra dưới đây, mỗi giá trị được điều chỉnh đến 0,5 mg/mL sử dụng nước làm dung môi (trong trường hợp nếu độ xà phòng hóa là 80 mol% hoặc lớn hơn) để thu được mẫu đo. Hệ HPLC “LC-10 ADvp” được sản xuất bởi Shimadzu Corporation, cột silicagel ODS làm cột HPLC “TSKgel ODS-80TM” (đường kính trong: 4,6 mm, chiều dài: 15 cm, đường kính hạt được nhồi: 5 μ m) được sản xuất bởi Tosoh Corporation, và bộ dò tán xạ ánh sáng bay hơi “PL-ELS 1000” được sản xuất bởi Polyme Laboratories được sử dụng. Phép

phân tích được tiến hành theo quy trình sau. Nước và axeton được sử dụng làm pha động A và pha động B. Đầu tiên, hệ HPLC được nạp dung môi hỗn hợp chứa pha động A và pha động B ở tỷ lệ thể tích tổng 9/1. Ở trạng thái này, mẫu được đề cập trên đây được bơm (lượng mẫu được bơm: 15 μ L). Sau đó, ngay sau khi mẫu được bơm, tỷ lệ của pha động B trong hỗn hợp pha động tăng lên ở tốc độ không đổi (3% thể tích/phút) trong 30 phút. 30 phút sau khi phun mẫu (theo thời gian này, pha động A được thay thế hoàn toàn bằng pha động B), pha động B được cho phép chảy trong 5 phút. Nhiệt độ của cột là 40°C, và tốc độ dòng tổng của chất lỏng được phân phối là 0,8 mL/phút. Giá trị đường nền được xác định bằng cách phân tích dung dịch thử nghiệm mẫu trắng điều chế được theo cách tương tự như trong quy trình điều chế mẫu phân tích ngoài trừ độ hòa tan của PVA.

[Các điều kiện đo HPLC của PVA được biến đổi bằng etylen (A-2)]

Nồng độ của các PVA được biến đổi bằng etylen (A-2) thu được trong các Ví dụ và Ví dụ so sánh được đưa ra dưới đây mỗi giá trị này được điều chỉnh ở 0,5 mg/mL sử dụng dung dịch hỗn hợp chứa nước và 1-propanol ở tỷ lệ thể tích tổng 8/2 làm dung môi để thu được mẫu đo. Hệ thống HPLC “LC-10 AT” được sản xuất bởi Shimadzu Corporation, cột copolyme styren-divinylbenzen làm cột HPLC “PLRP-S 4000 Å” (đường kính trong: 4,6 mm, chiều dài: 5 cm, đường kính hạt được nhồi: 8 μ m) được sản xuất bởi Polyme Laboratories, và bộ dò tán xạ ánh sáng bay hơi “PL-EMD 960” được sản xuất bởi Polyme Laboratories được sử dụng. Phép phân tích được tiến hành trong quy trình dưới đây. Nước và 1-propanol được sử dụng làm pha động A và pha động B. Đầu tiên, hệ HPLC được nạp pha động A. Ở trạng thái này, mẫu được đề cập trên đây được bơm (lượng mẫu được bơm: 20 μ L). Sau đó, ngay sau khi mẫu được bơm, tỷ lệ của pha động B trong hỗn hợp pha động tăng lên ở tốc độ không đổi (2,5% thể tích/phút) trong 30 phút. 30 phút sau khi phun mẫu (theo thời gian này, pha động A được thay thế hoàn toàn bằng pha động B), pha động B được cho phép chảy trong 2 phút. Nhiệt độ của cột là 60°C, và tốc độ dòng tổng của chất lỏng được phân phối là 0,8 mL/phút. Giá trị đường nền được xác định bằng cách phân tích dung dịch thử nghiệm mẫu trắng điều chế được theo cách tương tự như trong quy trình điều chế mẫu phân tích ngoài trừ độ hòa tan của PVA được biến đổi bằng

etylen.

[Tính toán hệ số đối xứng của PVA không được biến đổi (A-1)]

Hệ số đối xứng ($W_{0,05 \text{ giờ}}/2f$) của PVA chưa được biến đổi (A-1) được đo bằng sắc ký lỏng hiệu năng cao theo gradien để tách pha đảo sử dụng dung môi rửa giải nước-axeton theo JIS K 0124 (2011). $W_{0,05 \text{ giờ}}$ là độ rộng đỉnh ở 5% chiều cao đỉnh, và f là khoảng cách từ điểm ở mép trước a ở 5% chiều cao đỉnh đến điểm giao cắt b giữa đường nằm ngang bao gồm điểm ở mép trước a và đường thẳng đứng bao gồm đỉnh trên cùng của đỉnh. Cụ thể hơn, hệ số đối xứng ($W_{0,05 \text{ giờ}}/2f$) của đỉnh đối với phép phân tích HPLC được đo trong các điều kiện trên đây được tính sử dụng độ rộng đỉnh ($W_{0,05 \text{ giờ}}$) ở 5% chiều cao đỉnh (1/20 chiều cao đỉnh bên trên đường nền) và khoảng cách (f) từ điểm ở mép trước a ở độ cao bằng 5% độ cao đỉnh đo được đến điểm giao cắt b giữa đường nằm ngang bao gồm điểm ở mép trước a và đường thẳng đứng bao gồm đỉnh trên cùng của đỉnh. FIG. 1 thể hiện ví dụ về kết quả đo HPLC.

[Tính toán hệ số đối xứng của PVA được biến đổi bằng etylen (A-2)]

Hệ số đối xứng được tính theo cách tương tự đối với PVA chưa được biến đổi (A-1) ngoại trừ rằng dung môi rửa giải nước-1-propanol được sử dụng làm dung môi mẫu và dung môi rửa giải.

[Độ trong của dung dịch chứa nước của PVA và dung dịch chứa nước của PVA được biến đổi bằng etylen]

Đối với mỗi PVA và các PVA được biến đổi bằng etylen thu được trong các Ví dụ và Ví dụ so sánh được mô tả dưới đây, lượng định trước của PVA được phân tán trong nước cất sao cho nồng độ của PVA được hòa tan là 10% khối lượng, và sau đó dung dịch thu được được gia nhiệt bằng cách khuấy ở nhiệt độ 95°C trong ba giờ. Do đó, dung dịch chứa nước của các PVA và các PVA được biến đổi bằng etylen được điều chế. Tiếp theo, các dung dịch này được làm mát đến 60°C và độ trong của nó được đánh giá bằng cách kiểm tra bằng mắt thường.

A: Dung dịch chứa nước trong suốt và không màu.

B: Dung dịch chứa nước mờ đục và hơi trắng.

C: Một số PVA còn sót không được hòa tan.

[Độ ổn định độ nhớt của các dung dịch chứa nước của PVA và các PVA được biến đổi bằng etylen]

Đối với mỗi PVA và các PVA được biến đổi bằng etylen thu được trong các Ví dụ và Ví dụ so sánh được mô tả dưới đây, nồng độ của PVA được hòa tan được điều chỉnh đến 10% khối lượng. Do đó, thu được dung dịch chứa nước của các PVA. Tiếp theo, các dung dịch PVA trong nước này, mỗi dung dịch được đặt vào trong cốc thủy tinh mở dung tích 300ml và được để yên ở 20°C trong một ngày. Tỷ số (hệ số làm đặc = $\eta_{1 \text{ ngày}} / \eta_{\text{ban đầu}}$) của độ nhớt sau khi để yên ở 20°C ($\eta_{1 \text{ ngày}}$) với độ nhớt ban đầu ở 20°C ($\eta_{\text{ban đầu}}$) được tính, và độ ổn định độ nhớt được đánh giá theo các tiêu chuẩn sau. Phép đo được tiến hành ở 20°C sử dụng nhớt kế loại B (ở tốc độ quay 12 vòng/phút) theo JIS K 6726 (1994).

A: $\eta_{1 \text{ ngày}} / \eta_{\text{ban đầu}}$ là 1 hoặc lớn hơn và nhỏ hơn 10.

B: $\eta_{1 \text{ ngày}} / \eta_{\text{ban đầu}}$ là 10 hoặc lớn hơn và nhỏ hơn 50.

C: $\eta_{1 \text{ ngày}} / \eta_{\text{ban đầu}}$ là 50 hoặc lớn hơn, hoặc dung dịch chứa nước được gel hóa.

[Độ ổn định polyme hóa nhũ tương của nhũ tương nước]

Sau khi hoàn thành polyme hóa nhũ tương trong các Ví dụ và Ví dụ so sánh được mô tả dưới đây, các nhũ tương thu được mỗi nhũ tương này được lọc qua phễu lọc cỡ lỗ 60 mesh. Cặn lọc được sử dụng để đánh giá độ ổn định polyme hóa nhũ tương theo các tiêu chuẩn sau.

A: Cặn lọc là 0,1 g hoặc nhỏ hơn.

B: Cặn lọc là lớn hơn 0,1 g và 0,5 g hoặc nhỏ hơn.

C: Cặn lọc là lớn hơn 0,5 g và 3,0 g hoặc nhỏ hơn.

D: Cặn lọc là lớn hơn 3,0 g, hoặc nhũ tương không thể thu được.

[Độ lỏng của nhũ tương nước (Sự phụ thuộc tốc độ dòng của độ nhớt của nhũ tương nước)]

Đối với mỗi nhũ tương polyvinyl axetat thu được trong các Ví dụ và Ví dụ so sánh được mô tả dưới đây, 5 phần khối lượng của dibutyl phtalat làm chất dẻo hóa được bổ sung đến 100 phần khối lượng của lượng chất rắn của nhũ tương. Độ nhớt của nhũ tương nước thu được được đo bằng phương pháp được mô tả trên đây. Thu được độ nhớt ở 2 vòng/phút (η_2 vòng/phút) và độ nhớt ở 20 vòng/phút (η_{20} vòng/phút), và tỷ lệ của giá trị trước với giá trị sau (η_2 vòng/phút/ η_{20} vòng/phút) được tính từ đó. Độ lỏng được đánh giá là tốt hơn khi giá trị tỷ lệ này là lớn hơn.

[Đặc tính chống nước của màng phủ nhũ tương nước]

Đối với mỗi nhũ tương polyvinyl axetat thu được sử dụng, làm chất phân tán, các PVA được sử dụng trong các Ví dụ và Ví dụ so sánh của sáng chế, nhũ tương được trải rộng trên khắp màng PET ở nhiệt độ 20°C và độ ẩm bằng 65% RH và được làm khô trong một tuần. Sau đó, màng thu được được loại bỏ ra khỏi màng PET. Do đó, thu được màng độ dày 450 μm . Một phần màng được cắt và được làm khô ở 105°C trong 2 giờ để xác định sự thay đổi khối lượng trước và sau khi làm khô, và hàm lượng chất rắn (i) của màng theo % khối lượng được đo từ sự thay đổi khối lượng này. Mặt khác, mẫu mẫu 10 cm $\times$ 10 cm được cắt từ màng độ dày 450- μm được đề cập trên đây và khối lượng (ii) của mẫu được đo. Sau đó, khối lượng của màng được hiệu chỉnh (ii') dựa trên khối lượng (ii) do đó được đo và hàm lượng chất rắn đo được trước đó (i) của màng tính theo % khối lượng. Mẫu được nhúng trong nước nóng ở 90°C trong 30 phút và sau đó được làm mát đến nhiệt độ trong phòng, sau đó bằng cách ly tâm ở 20000 vòng/phút trong 30 phút sử dụng máy ly tâm ("SCR-20B" được sản xuất bởi Hitachi Koki Co., Ltd.) để thu được chất rắn. Chất rắn được làm khô ở 105°C trong 2 giờ và sau đó khối lượng (iii) của chất rắn khô được đo. ở đây, tốc độ hòa tan được tính từ hàm lượng chất rắn (i) đo được trước khi nhúng, khối lượng (ii) đo được trước khi nhúng và ly tâm, và khối lượng (iii) đo được sau khi nhúng và ly tâm bằng phương trình sau, và khả năng chống nước của màng phủ được đánh giá theo các tiêu chuẩn sau.

Sự hiệu chỉnh màng trước khi nhúng: $(ii') = (ii) \times (i) / 100$

Tốc độ hòa tan (%) = $[\{(ii') - (iii)\} / (ii')] \times 100$

A: Nhỏ hơn 55%

B: 55% hoặc lớn hơn và nhỏ hơn 60%

C: 60% hoặc lớn hơn và nhỏ hơn 65%

D: 65% hoặc lớn hơn và nhỏ hơn 70%

E: 70% hoặc lớn hơn

[Ví dụ 1-1]

(Sản xuất PVA 1-1)

Thùng polyme hóa (bình polyme hóa liên tục) được trang bị sinh hàn hồi lưu, đường nạp nguyên liệu thô, nhiệt kế, cửa nạp nitơ, và cánh khuấy, và thiết bị được trang bị sinh hàn hồi lưu, đường nạp nguyên liệu thô, đường thu hồi dung dịch phản ứng, nhiệt kế, cửa nạp nitơ, và cánh khuấy được sử dụng. Vinyl axetat (437 L/giờ), metanol (97 L/giờ), và dung dịch 1% metanol chứa 2,2'-azobis(4-metoxi-2,4-dimetylvaleronitril) (AMV) (1,1 L/giờ) được cấp liên tục vào bình polyme hóa liên tục sử dụng bơm định lượng. Dung dịch polyme hóa được xả liên tục ra khỏi bình polyme hóa để duy trì mức chất lỏng trong bình polyme hóa một cách không đổi. Tốc độ polyme hóa ở cửa xả của bình polyme hóa được điều chỉnh đến 40,0%. Thời gian lưu trong bình polyme hóa là 5 giờ. Nhiệt độ ở cửa xả của bình polyme hóa là 63°C. Dung dịch polyme hóa được loại bỏ ra khỏi bình polyme hóa, và hơi metanol được nạp vào trong dung dịch polyme hóa để loại bỏ các monome vinyl axetat không phản ứng. Do đó, thu được dung dịch metanol chứa polyme vinyl axetat (nồng độ: 32% khối lượng).

Dung dịch metanol chứa polyvinyl axetat (PVAc) (nồng độ: 32% khối lượng) dùng làm dung dịch xả phòng hóa thô thu được trong bước polyme hóa được nạp ở 4700 L/giờ, trong khi dung dịch metanol chứa natri hydroxit (nồng độ: 4% khối lượng) dùng làm dung dịch chất xúc tác xả phòng hóa được nạp ở

175 L/giờ. Dung dịch xà phòng hóa thô và dung dịch chất xúc tác xà phòng hóa được nạp do đó được trộn ở tốc độ trượt $10,6 \text{ giây}^{-1}$ sử dụng thiết bị trộn tĩnh với 22 lưỡi cạo. Sự giảm áp suất trên mỗi lưỡi cạo là 0,04 MPa. Hỗn hợp thu được được đặt lên trên băng tải và để yên trong điều kiện nhiệt độ định 40°C trong 18 phút. Do đó, phản ứng xà phòng hóa được cho phép diễn ra. Hỗn hợp sau đó được nghiền và làm khô. Do đó, thu được rượu polyvinyl (PVA 1-1). PVA 1-1 thu được có độ nhớt trung bình polyme hóa từ 1700, độ xà phòng hóa từ 88 mol%, và hệ số đối xứng bằng 0,97 được tính bằng công thức (1). Bảng 2 thể hiện các kết quả đánh giá về các tính chất vật lý của dung dịch chứa nước của PVA 1-1.

(Sản xuất nhũ tương nước)

258,1 g nước trao đổi ion và 17,6 g PVA 1-1 được đặt vào thùng polyme hóa bằng thủy tinh có dung tích 1 L được trang bị sinh hàn hồi lưu, phễu nhỏ giọt, nhiệt kế, và cửa nạp nitơ, và được hòa tan hoàn toàn trong đó ở 95°C . Do đó, thu được dung dịch PVA chứa nước. Tiếp theo, dung dịch PVA chứa nước này được làm mát và được đẩy khí bằng nitơ. Sau đó, 25,2 g vinyl axetat được bổ sung vào dung dịch với việc khuấy ở 200 vòng/phút và nhiệt độ của hỗn hợp thu được được nâng lên đến 60°C . Sau đó, các chất khơi mào redox bao gồm 6,9 g 5% dung dịch chứa nước chứa hydro peroxit và 3,0 g dung dịch chứa nước chứa 20% axit tartaric được bổ sung để khơi mào polyme hóa nhũ tương. 15 phút sau khi khơi mào polyme hóa, 226,4 g vinyl axetat được bổ sung liên tục vào hỗn hợp trong 3 giờ, và sau đó 0,9 g dung dịch chứa nước chứa 5% hydro peroxit và 0,3 g dung dịch chứa nước chứa 20% axit tartaric được bổ sung để hoàn thành phản ứng polyme hóa. Do đó, thu được nhũ tương polyvinyl axetat có nồng độ chất rắn 49,5%. Trong nhũ tương này, lượng của vinyl este (đơn vị cụ thể) trong polyme làm chất phân tán là 100% khối lượng so với toàn bộ các đơn vị monome trong polyme. Bảng 2 thể hiện các kết quả đánh giá về các tính chất vật lý của nhũ tương thu được.

[Các Ví dụ 1-2 đến 1-6 và Ví dụ so sánh 1-1 và 1-2]

(Sản xuất PVA 1-2 đến PVA 1-6, PVA 1-7, và PVA 1-8, và đánh giá

chúng)

Các PVA (PVA 1-2 đến PVA 1-8) được sản xuất theo cách tương tự như trong Ví dụ 1-1, ngoại trừ rằng các điều kiện polyme hóa như tốc độ nạp vinyl axetat và metanol, lượng của chất khơi mào bổ sung, và tốc độ polyme hóa, cũng như các điều kiện xà phòng hóa như tốc độ nạp và nồng độ của dung dịch PVAc và dung dịch chất xúc tác xà phòng hóa để xà phòng hóa, số lượng các lưỡi cạo trong thiết bị trộn tĩnh, và tốc độ trượt được thay đổi như được thể hiện trong Bảng 1. Bảng 2 thể hiện các kết quả đánh giá về các tính chất vật lý của dung dịch PVA chứa nước thu được.

Hơn thế nữa, các nhũ tương nước được điều chế theo cách tương tự như trong Ví dụ 1-1, ngoại trừ rằng PVA được thể hiện trong Bảng 2 được sử dụng thay vì PVA 1-1 được sử dụng trong Ví dụ 1-1. Trong mỗi nhũ tương này, lượng của vinyl este (đơn vị cụ thể) trong polyme làm chất phân tán là 100% khối lượng so với toàn bộ các đơn vị monome trong polyme. Các tính chất vật lý của các nhũ tương này được đánh giá. Bảng 2 cũng thể hiện các kết quả đánh giá này. Bảng 2 thể hiện các kết quả đánh giá về các tính chất vật lý của nhũ tương thu được.

[Ví dụ 1-7]

28,4 g PVA 1-1 thu được như trên đây, 47,3 g PVA 1-5 thu được như trên đây, 1451,2 g nước trao đổi ion, 0,85 g Rongalite, 0,5 g natri axetat, và 0,04 g sắt clorua được đặt vào nồi hấp chịu áp dung tích 5 lít được trang bị cửa nạp nitơ, nhiệt kế, và máy khuấy và được hòa tan hoàn toàn ở 95°C. Do đó, thu được dung dịch PVA chứa nước. Sau đó, dung dịch PVA chứa nước này được làm mát đến 60°C và được làm sạch bằng nitơ. Tiếp theo, 1516,1 g vinyl axetat được bổ sung, và sau đó etylen được nén đến 45 kg/cm² và được nạp, 100 g dung dịch chứa nước chứa 4% hydro peroxit được bơm trong 5 giờ, và polyme hóa nhũ tương được cho phép diễn ra ở 60°C. Khi nồng độ của vinyl axetat còn lại đạt đến 10%, etylen được giải phóng để làm giảm áp suất etylen đến 20 kg/cm², và 5 g dung dịch chứa nước chứa 3% hydro peroxit được bơm để hoàn thành quá trình polyme hóa. Hỗn hợp được làm mát và sau đó được lọc qua rây bằng thép không

gỉ có cỡ lỗ 60 mesh. Do đó, thu được nhũ tương nhựa copolyme etylen-vinyl axetat có nồng độ chất rắn 55,3%. Trong nhũ tương này, lượng của vinyl este (đơn vị cụ thể) trong polyme làm chất phân tán là 82% khối lượng (lượng etylen là 18% khối lượng) so với toàn bộ các đơn vị monome trong polyme. Nhũ tương này được đánh giá theo cách tương tự như trong Ví dụ 1-1. Bảng 2 cũng thể hiện các kết quả đánh giá này. Bảng 2 thể hiện các kết quả đánh giá về các tính chất vật lý của nhũ tương thu được.

[Bảng 1]

		Các điều kiện polyme hóa					Các điều kiện xà phòng hóa					Tốc độ trượt (1/giây)
		Vinyl axetat (L/giờ)	Metanol (L/giờ)	Chất khơi mào (L/giờ)	Tốc độ polyme hóa (%)	PVAc		NaOH		Số lượng các lưỡi cùn		
						(L/giờ)	Nồng độ (%)	(L/giờ)	Nồng độ (%)			
Ví dụ 1-1	PVA 1-1	437	97	1,1	40	4700	32	175	4	22	10,6	
Ví dụ 1-2	PVA 1-2	700	122	0,4	25	4200	30	147	4	22	10,6	
Ví dụ 1-3	PVA 1-3	1458	149	0,1	12	4200	26	127	4	22	10,6	
Ví dụ 1-4	PVA 1-4	437	97	1,1	40	4600	32	205	4	36	70	
Ví dụ 1-5	PVA 1-5	250	117	9,3	70	4000	35	163	4	5	6	
Ví dụ 1-6	PVA 1-6	700	122	0,4	25	3500	30	98	4	5	6	
Ví dụ so sánh 1-1	PVA 1-7	500	103	0,8	35	3500	30	98	4	4	4	
Ví dụ so sánh 1-2	PVA 1-8	437	97	1,1	40	4200	32	313	4	45	100	

[Bảng 2]

	PVA				Polyme ¹⁾ (thể phân tán)	Dung dịch chứa nước		Nhũ tương nước		
	Loại	Độ polyme hóa	Mức độ xà phòng hóa (mol%)	Giá trị của công thức (1)		Độ trong	Độ ổn định độ nhớt	Độ ổn định polyme hóa	Độ lỏng	Đặc tính chống nước
Ví dụ 1-1	PVA 1-1	1700	88	0,97	PVAc	A	A	A	3,02	A
Ví dụ 1-2	PVA 1-2	2400	88	0,88	PVAc	A	A	A	4,07	A
Ví dụ 1-3	PVA 1-3	3500	88	0,81	PVAc	A	B	A	5,25	A
Ví dụ 1-4	PVA 1-4	1700	98,5	0,77	PVAc	A	B	B	1,56	A
Ví dụ 1-5	PVA 1-5	500	88	1,03	PVAc	B	A	B	1,91	B
Ví dụ 1-6	PVA 1-6	2400	83	1,01	PVAc	B	B	B	2,81	B
Ví dụ 1-7	PVA 1-1	1700	88	0,97	PVAc-Et	A	A	B	2,63	A
	PVA 1-5	500	88	1,03						
Ví dụ so sánh 1-1	PVA 1-7	2000	80	1,28	PVAc	C	A	C	1,49	E
Ví dụ so sánh 1-2	PVA 1-8	1700	99,95	0,65	PVAc	A	C	C	1,17	A

1) PVAc: Polyvinyl axetat
PVAc-Et: Etylen-vinyl axetat copolyme

Như được thể hiện trong Bảng 2, rõ ràng rằng các PVA của các Ví dụ 1-1 đến 1-7 có độ trong và độ ổn định độ nhớt tuyệt vời ở dạng dung dịch chứa nước. Cũng rõ ràng rằng chất phân tán polyme hóa nhũ tương chứa các PVA này có thể thể hiện độ ổn định polyme hóa nhũ tương tuyệt vời. Cũng rõ ràng rằng các nhũ tương nước điều chế được sử dụng các PVA này không chỉ có độ lỏng tuyệt vời mà còn tạo ra màng phủ chống nước.

Mặt khác, rõ ràng rằng trong trường hợp nếu hệ số đối xứng tính được từ công thức (1) là quá cao (Ví dụ so sánh 1-1), dung dịch PVA chứa nước có độ trong và độ ổn định polyme hóa nhũ tương thấp, và do đó màng phủ của nhũ tương nước thu được có đặc tính chống nước kém. Cũng rõ ràng rằng trong trường hợp nếu hệ số đối xứng được đề cập trên đây là kém (Ví dụ so sánh 1-2), dung dịch PVA chứa nước có độ ổn định độ nhớt thấp và độ ổn định polyme hóa nhũ tương thấp, và do đó nhũ tương nước thu được có độ lỏng thấp.

[Ví dụ 2-1]

(Sản xuất PVA 2-1)

Thùng polyme hóa (bình polyme hóa liên tục) được trang bị sinh hàn hồi lưu, đường nạp nguyên liệu thô, nhiệt kế, cửa nạp nitơ, và cánh khuấy, và thiết bị được trang bị sinh hàn hồi lưu, đường nạp nguyên liệu thô, đường thu hồi dung dịch phản ứng, nhiệt kế, cửa nạp nitơ, cửa nạp etylen, và cánh khuấy được sử dụng. Vinyl axetat (680 L/giờ), metanol (182 L/giờ), và dung dịch 1% metanol chứa 2,2'-azobis(4-metoxi-2,4-dimetylvaleronitril) (AMV) (2,9 L/giờ) được cấp liên tục vào bình polyme hóa liên tục sử dụng bơm định lượng. Áp suất etylen trong bình được điều chỉnh đến 0,15 MPa. Dung dịch polyme hóa được xả liên tục ra khỏi bình polyme hóa để duy trì mức chất lỏng trong bình polyme hóa một cách không đổi. Tốc độ polyme hóa ở cửa xả của bình polyme hóa được điều chỉnh đến 30,0%. Thời gian lưu trong bình polyme hóa là 5 giờ. Nhiệt độ ở cửa xả của bình polyme hóa là 60°C. Dung dịch polyme hóa được loại bỏ ra khỏi bình polyme hóa, và hơi metanol được nạp vào trong dung dịch để loại bỏ các monome vinyl axetat không phản ứng. Do đó, thu được dung dịch metanol chứa polyme vinyl axetat (nồng độ 32%).

Dung dịch metanol chứa etylen-polyvinyl axetat được biến đổi (PVAc) (nồng độ: 32% khối lượng) dùng làm dung dịch xà phòng hóa thô thu được trong bước copolyme hóa được nạp ở 4700 L/giờ, trong khi dung dịch metanol chứa natri hydroxit (nồng độ: 4% khối lượng) dùng làm dung dịch chất xúc tác xà phòng hóa được nạp ở 178 L/giờ. Dung dịch xà phòng hóa thô và dung dịch chất xúc tác xà phòng hóa được cấp được trộn ở tốc độ trượt $10,6 \text{ giây}^{-1}$ sử dụng thiết bị trộn tĩnh có 22 lưỡi cản. Sự giảm áp suất trên mỗi lưỡi cản là 0,04 MPa. Hỗn hợp do đó thu được được đặt lên trên băng tải và được để yên trong điều kiện nhiệt độ định 40°C trong 18 phút. Do đó, phản ứng xà phòng hóa được cho phép diễn ra. Hỗn hợp sau đó được nghiền và được sấy. Do đó, thu được rượu polyvinyl được biến đổi bằng etylen(PVA 2-1). PVA 2-1 do đó thu được chứa 2 mol% đơn vị etylen, có độ nhớt trung bình polyme hóa từ 1700, độ xà phòng hóa từ 93 mol%, và hệ số đối xứng 0,88 như tính được từ công thức (1). Bảng 2 thể hiện các kết quả đánh giá về các tính chất vật lý của dung dịch chứa nước của PVA 2-1.

(Sản xuất nhũ tương nước)

258,1 g nước trao đổi ion và 17,6 g PVA 2-1 được đặt vào thùng polyme hóa bằng thủy tinh có dung tích 1 L được trang bị sinh hàn hồi lưu, phễu nhỏ giọt, nhiệt kế, và cửa nạp nitơ, và được hòa tan hoàn toàn trong đó ở 95°C . Do đó, thu được dung dịch PVA chứa nước. Tiếp theo, dung dịch PVA chứa nước này được làm mát và được đẩy khí bằng nitơ. Sau đó, 25,2 g vinyl axetat được bổ sung vào dung dịch với việc khuấy ở 200 vòng/phút và nhiệt độ của hỗn hợp thu được được nâng lên đến 60°C . Sau đó, các chất khơi mào redox bao gồm 6,9 g dung dịch chứa nước chứa 5% hydro peroxit và 3,0 g dung dịch chứa nước chứa 20% axit tartaric được bổ sung để khơi mào polyme hóa nhũ tương. 15 phút sau khi khơi mào polyme hóa, 226,4 g vinyl axetat được bổ sung liên tục vào hỗn hợp trong 3 giờ, và sau đó 0,9 g dung dịch chứa nước chứa 5% hydro peroxit và 0,3 g dung dịch chứa nước chứa 20% axit tartaric được bổ sung để hoàn thành phản ứng polyme hóa. Do đó, thu được nhũ tương polyvinyl axetat có nồng độ chất rắn 49,5%. Trong nhũ tương này, lượng của vinyl este (đơn vị cụ thể) trong polyme làm chất phân tán là 100% khối lượng so với toàn bộ các đơn vị monome trong polyme. Bảng 2 thể hiện các kết quả đánh giá về các tính chất vật lý của

nhũ tương thu được.

[Các Ví dụ 2-2 đến 2-6 và Ví dụ so sánh 2-1 và 2-2]

(Sản xuất PVA 2-2 đến PVA 2-6, PVA 2-7, và PVA 2-8, và đánh giá chúng)

Các PVA được biến đổi bằng etylen (PVA 2-2 đến PVA 2-8) được sản xuất theo cách tương tự như trong Ví dụ 2-1, ngoại trừ rằng các điều kiện polyme hóa như tốc độ nạp etylen, vinyl axetat, và metanol, lượng của chất khơi mào bổ sung, và tốc độ polyme hóa, cũng như các điều kiện xà phòng hóa như tốc độ nạp và nồng độ của PVA được biến đổi bằng dung dịch etylen và dung dịch chất xúc tác xà phòng hóa để xà phòng hóa, số lượng các lưỡi cạo trong thiết bị trộn tĩnh, và tốc độ trượt được thay đổi như được thể hiện trong Bảng 3. Bảng 2 thể hiện các kết quả đánh giá về các tính chất vật lý của dung dịch PVA chứa nước thu được.

Hơn thế nữa, các nhũ tương nước được điều chế theo cách tương tự như trong Ví dụ 2-1, ngoại trừ rằng các PVA được biến đổi bằng etylen được thể hiện trong Bảng 4 được sử dụng thay vì PVA 2-1 được sử dụng trong Ví dụ 2-1. Trong mỗi nhũ tương này, lượng của vinyl este (đơn vị cụ thể) trong polyme làm chất phân tán là 100% khối lượng so với toàn bộ các đơn vị monome trong polyme. Các tính chất vật lý của các nhũ tương này được đánh giá. Bảng 4 thể hiện các kết quả đánh giá. Bảng 2 thể hiện các kết quả đánh giá về các tính chất vật lý của nhũ tương thu được.

[Ví dụ 2-7]

28,4 g PVA 2-1 thu được như trên đây, 47,3 g PVA 2-3 thu được như trên đây, 1451,2 g nước trao đổi ion, 0,85 g Rongalite, 0,5 g natri axetat, và 0,04 g sắt clorua được đặt vào nồi hấp chịu áp dụng tích 5 lít được trang bị cửa nạp nitơ, nhiệt kế, và máy khuấy và được hòa tan hoàn toàn ở 95°C. Do đó, thu được dung dịch PVA chứa nước. Sau đó, dung dịch PVA chứa nước này được làm mát đến 60°C và được làm sạch bằng nitơ. Tiếp theo, 1516,1 g vinyl axetat được bổ sung, và sau đó etylen được nén đến 45 kg/cm² và được nạp, 100 g dung dịch chứa

nước chứa 4% hydro peroxit được bơm trong 5 giờ, và polyme hóa nhũ tương được cho phép diễn ra ở 60°C. Khi nồng độ của vinyl axetat còn lại đạt đến 10%, etylen được giải phóng để làm giảm áp suất etylen đến 20 kg/cm², và 5 g dung dịch chứa nước chứa 3% hydro peroxit được bơm để hoàn thành quá trình polyme hóa. Hỗn hợp được làm mát và sau đó được lọc qua rây bằng thép không gỉ có cỡ lỗ 60 mesh. Do đó, thu được nhũ tương nhựa copolyme etylen-vinyl axetat có nồng độ chất rắn 55,3%. Trong nhũ tương này, lượng của vinyl este (đơn vị cụ thể) trong polyme làm chất phân tán là 82% khối lượng (lượng etylen là 18% khối lượng) so với toàn bộ các đơn vị monome trong polyme. Nhũ tương này được đánh giá theo cách tương tự như trong Ví dụ 2-1. Bảng 4 cũng thể hiện các kết quả đánh giá này. Bảng 4 thể hiện các kết quả đánh giá về các tính chất vật lý của nhũ tương thu được.

[Bảng 3]

	PVA được biến đổi bằng etylen	Các điều kiện polyme hóa					Các điều kiện xà phòng hóa				
		Các điều kiện polyme hóa				Tốc độ polyme hóa (%)	PVAc			Số lượng các lưới cần	Tốc độ trượt (1/giây)
		Etylen (MPa)	Vinyl axetat (L/giờ)	Metanol (L/giờ)	Chất khơi mào (L/giờ)		(L/giờ)	Nồng độ (%)	NaOH (L/giờ)	Nồng độ (%)	
Ví dụ 2-1	PVA 2-1	0,15	680	182	2,9	30	4700	32	178	4	10,6
Ví dụ 2-2	PVA 2-2	0,39	726	145	2,4	28	4700	30	197	4	10,6
Ví dụ 2-3	PVA 2-3	0,32	417	571	5,6	48	4000	26	123	4	10,6
Ví dụ 2-4	PVA 2-4	0,32	920	115	0,6	22	4200	32	313	4	70
Ví dụ 2-5	PVA 2-5	0,02	258	37	89,9	78	4000	35	163	4	6
Ví dụ 2-6	PVA 2-6	0,20	507	15	4,4	40	4500	30	126	4	6
Ví dụ so sánh 2-1	PVA 2-7	0,15	680	182	2,9	30	4700	30	131	4	4
Ví dụ so sánh 2-2	PVA 2-8	0,15	680	182	2,9	30	4700	32	35	4	100

[Bảng 4]

	PVA được biến đổi bằng etylen					Polyme ¹) (thể phân tán)	Dung dịch chứa nước		Nhũ tương nước		
	Loại	Lượng của các đơn vị etylen (mol%)	Độ polyme hóa	Độ xà phòng hóa (mol%)	Giá trị của công thức (1)		Độ trong	Độ ổn định độ nhớt	Độ ổn định polyme hóa	Độ lỏng	Đặc tính chống nước
Ví dụ 2-1	PVA 2-1	2	1700	93	0,88	PVAc	A	A	A	2,41	A
Ví dụ 2-2	PVA 2-2	4	1700	98,5	0,81	PVAc	A	B	A	1,64	A
Ví dụ 2-3	PVA 2-3	2	400	93	0,92	PVAc	A	A	A	2,19	A
Ví dụ 2-4	PVA 2-4	6	1700	99,2	0,77	PVAc	A	B	B	1,51	A
Ví dụ 2-5	PVA 2-5	2	500	88	1,03	PVAc	B	A	B	2,51	B
Ví dụ 2-6	PVA 2-6	2	2400	83	1,01	PVAc	B	A	B	2,24	B
Ví dụ 2-7	PVA 2-1	2	1700	93	0,88	PVAc-E t	A	A	B	2,57	A
	PVA 2-3	2	400	93	0,92						
Ví dụ so sánh 2-1	PVA 2-7	2	1700	80	1,23	PVAc	C	A	C	1,41	E
Ví dụ so sánh 2-2	PVA 2-8	2	1700	99,95	0,64	PVAc	A	C	C	1,17	A

1) PVAc: Polyvinyl axetat

PVAc-Et: Etylen-vinyl axetat copolyme

Như được thể hiện trong Bảng 4, rõ ràng rằng các PVA được biến đổi bằng etylen của các Ví dụ 2-1 đến 2-7 có độ trong và độ ổn định độ nhớt tuyệt vời ở dạng dung dịch chứa nước. Cũng rõ ràng rằng chất phân tán polyme hóa nhũ tương chứa các PVA được biến đổi bằng etylen này có thể thể hiện độ ổn định polyme hóa nhũ tương tuyệt vời. Cũng rõ ràng rằng các nhũ tương nước được điều chế sử dụng các PVA được biến đổi bằng etylen này không chỉ có độ lỏng tuyệt vời mà còn tạo ra màng phủ chống nước.

Mặt khác, rõ ràng rằng trong trường hợp nếu hệ số đối xứng tính được từ công thức (1) là quá cao (Ví dụ so sánh 2-1), dung dịch chứa nước của PVA được biến đổi bằng etylen có độ trong kém và độ ổn định polyme hóa nhũ tương thấp, và do đó màng phủ của nhũ tương nước thu được có đặc tính chống nước kém. Cũng rõ ràng rằng trong trường hợp nếu hệ số đối xứng được đề cập trên đây là kém (Ví dụ so sánh 2-2), dung dịch chứa nước của PVA được biến đổi bằng etylen có độ ổn định độ nhớt thấp và độ ổn định polyme hóa nhũ tương thấp, và do đó nhũ tương nước thu được có độ lỏng thấp.

PVA (A) theo sáng chế ở dạng dung dịch chứa nước có độ trong và độ ổn định độ nhớt tuyệt vời. Chất phân tán polyme hóa nhũ tương chứa PVA (A) này có thể thể hiện độ ổn định polyme hóa nhũ tương tuyệt vời. Hơn thế nữa, nhũ tương nước chứa PVA (A) này không chỉ thể hiện độ lỏng tuyệt vời mà còn tạo ra màng phủ chống nước. Do đó, nhũ tương nước này được sử dụng thích hợp cho các chất kết dính khác nhau, sơn, các chế phẩm xử lý sợi, các chế phẩm xử lý giấy, các chất kết dính vô cơ, các hỗn hợp xi măng, nền cho vữa, v.v..

Mô tả các số chỉ dẫn

- 1 rãnh
- 2 thiết bị trộn tĩnh
- 3 băng tải
- 4 hỗn hợp
- 5 ống nạp chất xúc tác và phòng hóa
- 5a cửa nạp
- a điểm mép trước bên trên đường nền
- b điểm giao cắt giữa đường nằm ngang bao gồm điểm ở mép trước và đường thẳng đứng bao gồm đỉnh trên cùng của đỉnh.

YÊU CẦU BẢO HỘ

1. Rượu polyvinyllic (A) có độ xà phòng hóa từ 88 đến 98,5 mol%, độ nhớt trung bình polyme hóa từ 400 đến 3500, và hệ số đối xứng được xác định bởi sắc ký lỏng hiệu năng cao theo gradien để tách pha đảo theo JIS K 0124 (2011) thỏa mãn công thức (1) sau đây,

trong đó rượu polyvinyllic (A) thu được bằng cách trộn dung dịch xà phòng hóa thô chứa polyvinyl este với dung dịch chứa chất xúc tác xà phòng hóa ở tốc độ trượt từ 5 đến 90 giây⁻¹ bằng thiết bị trộn tĩnh có số lượng các lưới cản từ 5 đến 40:

$$0,70 \leq W_{0,05 \text{ giờ}}/2f \leq 1,10 \quad (1),$$

trong đó $W_{0,05 \text{ giờ}}$ là chiều rộng đỉnh ở 5% chiều cao đỉnh, và f là khoảng cách từ điểm ở mép trước a ở 5% chiều cao đỉnh đến điểm giao cắt b giữa đường nằm ngang bao gồm điểm ở mép trước a và đường thẳng đứng bao gồm đỉnh của đỉnh phổ.

2. Rượu polyvinyllic (A) theo điểm 1, trong đó:

dung môi rửa giải được sử dụng trong sắc ký lỏng hiệu năng cao theo gradien để tách pha đảo là dung môi rửa giải nước-axeton, và

rượu polyvinyllic (A) là rượu polyvinyllic chưa được biến đổi (A-1).

3. Rượu polyvinyllic (A) theo điểm 2, trong đó hệ số đối xứng mà thỏa mãn công thức (1) dưới đây như được xác định bởi sắc ký lỏng hiệu năng cao theo gradien để tách pha đảo theo JIS K 0124 (2011):

$$0,81 \leq W_{0,05 \text{ giờ}}/2f \leq 1,03 \quad (1),$$

trong đó $W_{0,05 \text{ giờ}}$ là chiều rộng đỉnh ở 5% chiều cao đỉnh, và f là khoảng cách từ điểm ở mép trước a ở 5% chiều cao đỉnh đến điểm giao cắt b giữa đường nằm ngang bao gồm điểm ở mép trước a và đường thẳng đứng bao gồm đỉnh của đỉnh phổ.

4. Rượu polyvinyllic (A) theo điểm 1, trong đó:

dung môi rửa giải được sử dụng trong sắc ký lỏng hiệu năng cao theo gradien để tách pha đảo là dung môi rửa giải nước-1-propanol, và

rượu polyvinyllic (A) là rượu polyvinyllic được biến đổi bằng etylen (A-2) chứa từ 1 đến 15 mol% đơn vị etylen.

5. Rượu polyvinyllic (A) theo điểm 4, trong đó hệ số đối xứng mà thỏa mãn công thức (1) dưới đây như được xác định bởi sắc ký lỏng hiệu năng cao theo gradien để tách pha đảo theo JIS K 0124 (2011):

$$0,81 \leq W_{0,05 \text{ giờ}}/2f \leq 1,03 \quad (1),$$

trong đó $W_{0,05}$ giờ là chiều rộng đỉnh ở 5% chiều cao đỉnh, và f là khoảng cách từ điểm ở mép trước a ở 5% chiều cao đỉnh đến điểm giao cắt b giữa đường nằm ngang bao gồm điểm ở mép trước a và đường thẳng đứng bao gồm đỉnh của đỉnh phổ.

6. Nhũ tương nước chứa:

chất phân tán chứa rượu polyvinyl (A) theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 1 đến 5; và

thể phân tán bao gồm polyme (B) chủ yếu chứa đơn vị monome không no kiểu etylen.

7. Nhũ tương nước theo điểm 6, trong đó:

polyme (B) chứa đơn vị monome không no kiểu etylen là polyme có đơn vị đặc trưng thu được từ ít nhất một loại được chọn từ nhóm bao gồm monome vinyl este, monome este của axit (met)acrylic, monome styren, và monome dien, và

polyme (B) bao gồm 70% khối lượng hoặc lớn hơn các đơn vị đặc trưng so với toàn bộ các đơn vị monome trong polyme (B).

8. Nhũ tương nước theo điểm 6 hoặc 7, nhũ tương này còn bao gồm hợp chất isoxyanat đa hóa trị (C).

9. Chất kết dính chứa nhũ tương nước theo điểm 8.

10. Chất phân tán polyme hóa nhũ tương chứa rượu polyvinyl (A) theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 1 đến 5.

11. Phương pháp sản xuất rượu polyvinyl (A) theo điểm 1, phương pháp này gồm có bước xà phòng hóa bằng cách trộn dung dịch xà phòng hóa thô chứa polyvinyl este với dung dịch chứa chất xúc tác xà phòng hóa ở tốc độ trượt từ 5 đến 90 giây⁻¹ bằng thiết bị trộn tĩnh có các lưới cản, trong đó số lượng các lưới cản từ 5 đến 40.

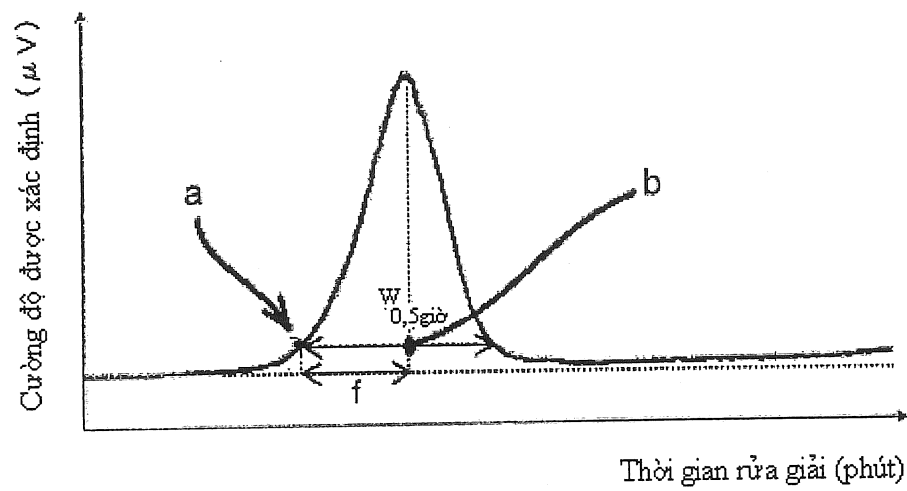


FIG.1

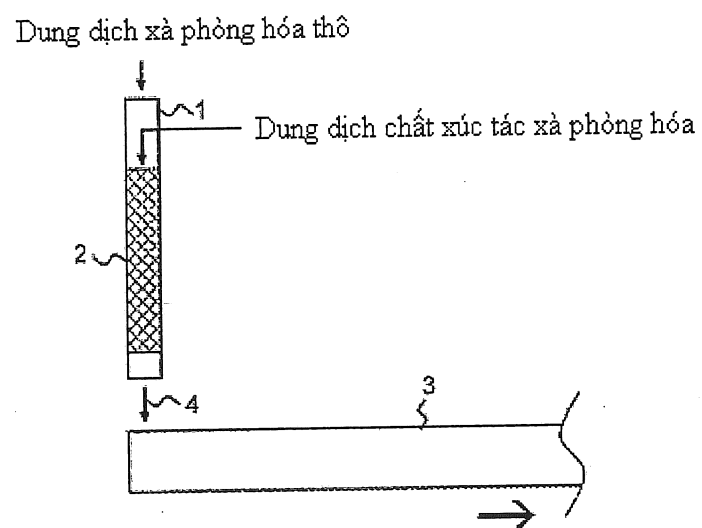


FIG.2

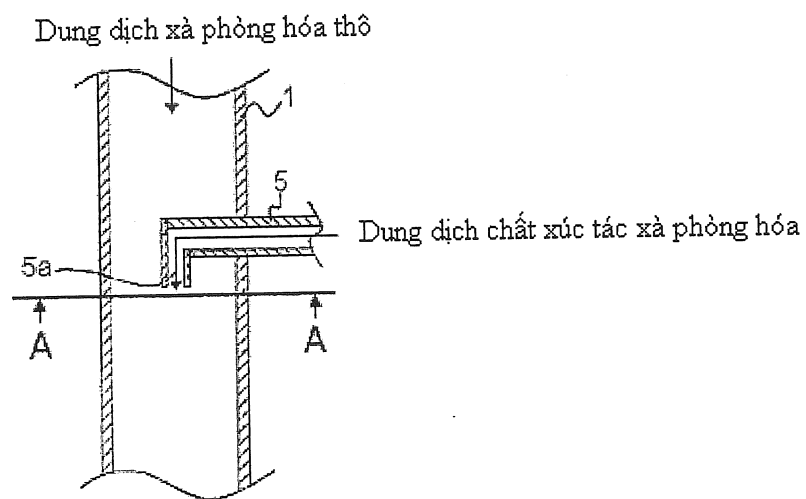


FIG.3A

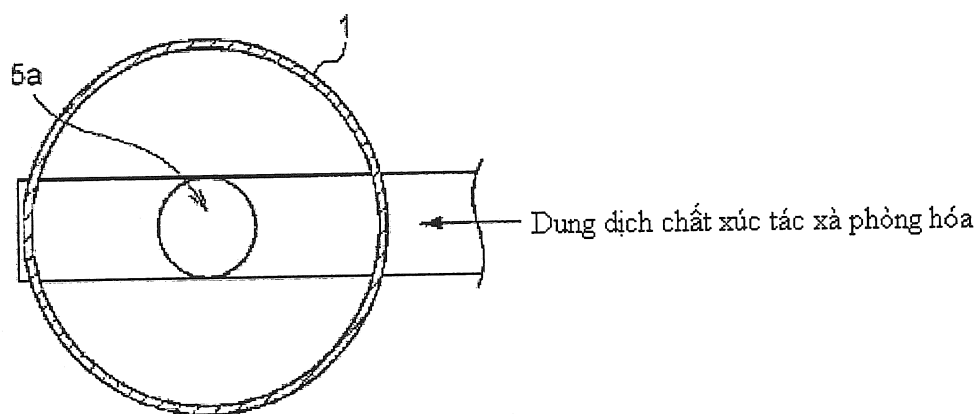


FIG.3B