



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 108367255 A

(43)申请公布日 2018.08.03

(21)申请号 201680071726.1

(74)专利代理机构 北京泛华伟业知识产权代理有限公司 11280

(22)申请日 2016.12.15

代理人 徐舒

(30)优先权数据

62/270729 2015.12.22 US

(51)Int.Cl.

B01F 3/08(2006.01)

(85)PCT国际申请进入国家阶段日

C08F 2/20(2006.01)

2018.06.07

C08F 230/06(2006.01)

(86)PCT国际申请的申请数据

PCT/US2016/066863 2016.12.15

(87)PCT国际申请的公布数据

W02017/112516 EN 2017.06.29

(71)申请人 罗门哈斯公司

地址 美国宾夕法尼亚州

(72)发明人 A·M·萨沃 M·D·赖克特

J·D·芬奇 L·H·麦金托什

R·约翰逊 A·K·舒尔茨

权利要求书1页 说明书11页

(54)发明名称

分布在水介质中的液滴

(57)摘要

提供了一种使液滴分布在水介质中的方法,包括使以下接触:(i)按有机溶液的重量计包括0.002重量%或更多的一或多种硼酸的有机溶液,和(ii)包括聚乙烯醇的水溶液。

1. 一种使液滴分布在水介质中的方法,包括使以下接触
 - (i) 包括一或多种硼酸的有机溶液,和
 - (ii) 包括聚乙烯醇的水溶液。
2. 根据权利要求1所述的组合物,其中按所述有机溶液的重量,所述一或多种硼酸以0.0015重量%至0.03重量%的量存在。
3. 根据权利要求1所述的组合物,其中按所述水溶液的重量计,所述聚乙烯醇以0.01重量%至0.5重量%的量存在。
4. 根据权利要求1所述的组合物,其中所述有机溶液另外包括一或多种单体和一或多种引发剂。
5. 根据权利要求1所述的组合物,其中所述有机溶液另外包括一或多种单体和一或多种引发剂,并且其中按所述有机溶液的重量计,所述一或多种单体以95重量%至99.99重量%的量存在。
6. 根据权利要求1所述的组合物,其中所述有机溶液另外包括一或多种致孔剂,并且其中按所述有机溶液的重量计,所述一或多种致孔剂以10重量%至60重量%的量存在。

分布在水介质中的液滴

[0001] 水不溶性化合物液滴于水介质中的悬浮液可用于各种目的。例如,当这样的液滴包含乙烯基单体和引发剂时,单体可以在悬浮聚合的过程中发生聚合以形成聚合物颗粒。这样的聚合物颗粒可用于多种目的,包括例如作为吸附性或被官能化以具有离子交换能力或两者的树脂。这种树脂用于多种目的,包括例如食品和/或饮料的净化。

[0002] 过去,已通过添加一或多种稳定化合物来使水不溶性乙烯基单体液滴于水介质中的悬浮液稳定。一种常见的稳定化合物是明胶。由于明胶是一种来自动物的产品,许多消费者不希望购买或消费使用包括与使用明胶制成的树脂接触的方法加工的食物或饮料。通常,当使用明胶时,悬浮液还含有一或多种助稳定剂。典型的助稳定剂是水溶性聚合物。

[0003] US 8,646,907描述了隐形眼镜,其中镜片表面含有存在于镜片主体的至少一个表面上的至少一种形式的硼酸、硼酸酯、硼酸酐或其组合,并且其中硼酸部分与多元醇络合。

[0004] 期望提供一种产生分布在水介质中的液滴的方法,其中所述方法具有以下益处中的一或多个益处:所述方法在不使用明胶或其它动物产品的情况下进行;所述方法产生分布在水介质中的液滴的稳定悬浮液;分布在水介质中的液滴适用于悬浮聚合;并且进行这种水溶液聚合的结果是均匀尺寸分布的聚合物珠粒。

[0005] 以下是本发明的发明内容。

[0006] 本发明的第一方面是一种使液滴分布在水介质中的方法,包括使以下接触

[0007] (i) 包括一或多种硼酸的有机溶液,和

[0008] (ii) 包括聚乙烯醇的水溶液

[0009] 本发明的第二方面是一种包括分布在水介质中的液滴的组合物,其中所述液滴包括一或多种硼酸,并且其中所述水介质包括聚乙烯醇。

[0010] 本发明的第三方面是一种悬浮聚合方法,包括:

[0011] (I) 提供包括分布在水介质中的液滴的组合物,其中所述液滴包括一或多种硼酸、一或多种单体和一或多种引发剂,并且其中所述水介质包括聚乙烯醇;和

[0012] (II) 加压力于组合物以便引发剂引发单体的聚合。

[0013] 以下为本发明的具体实施方式。

[0014] 除非上下文另外清楚地指示,否则如本文所使用的以下术语都具有指定定义。

[0015] 球形颗粒的特征在于其直径。如果颗粒不是球形的,则其直径被认为是与颗粒具有相同体积的球体的直径。

[0016] 如果组合物在15°C至40°C的温度范围内处于液态,则其在此被认为是液体。

[0017] 这里的环境条件是指环境中通常出现的情况。环境条件包含约23°C的温度和约1个大气压的压力。环境条件还包含例如电离辐射、紫外线辐射、反应性化学品等应激条件不存在或以正常环境中的水平存在的条件。

[0018] 液滴是含有一或多种液体的离散颗粒。按液滴的重量计,液滴中液体的量为80重量%或更多。液滴的集合具有25 μm 至2,000 μm 的调和平均尺寸。

[0019] 水介质是按水介质的重量计含有40重量%或更多水的液体。作为单独分子溶解在水介质中的物质被认为是水介质的一部分。如果按计数离散颗粒的50%或更多被水介质包

围,则以离散颗粒存在的物质被认为是分布在水介质中。分布在水介质中的颗粒可以呈例如悬浮液、分散液、乳液、胶乳或其组合的形式。如果颗粒满足上述标准,则含有颗粒并含有水介质且正经受机械搅拌的容器中的组合物被认为具有分布在水介质中的颗粒,尽管需要机械搅拌以防止颗粒沉降到容器的底部、漂浮到容器的顶部、彼此凝结、彼此凝聚或以其它方式变成非分布式构造。

[0020] 有机溶液是按有机介质的重量计含有20重量%或更少水的液体。有机溶液含有2种或更多种不同的化合物。存在于有机溶液中的所有化合物在分子水平上彼此紧密混合。

[0021] 硼酸是具有结构式I的化合物:



[0023] 其中R是含有一或多个碳原子的化学基团。结构式I中所示的硼原子与基团R中的碳原子键合。硼酸可以呈结构式I中所示的质子化形式,或呈结构式I中所示的一个或两个氢原子被去除的阴离子形式。

[0024] 如本文所用,“树脂”为“聚合物”的同义词。如本文所用,“聚合物”为由较小化学重复单元的反应产物组成的相对较大分子。聚合物可以具有线性、支化、星形、环形、超支化、交联或其组合的结构;聚合物可以具有单一类型的重复单元(“均聚物”)或其可以具有超过一种类型的重复单元(“共聚物”)。共聚物可以具有任意布置、依序布置、嵌段布置、其它布置或其任意混合或组合布置的各种类型的重复单元。聚合物具有2,000或更大的重量平均分子量。

[0025] 可以与彼此反应以形成聚合物的重复单元分子在本文中被称为“单体”。由此形成的重复单元在本文中被称为单体的“聚合单元”。

[0026] 乙烯基单体具有结构式II



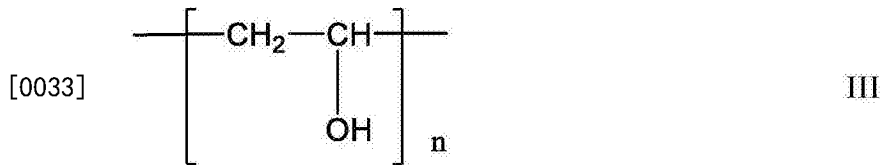
[0028] 其中R¹、R²、R³和R⁴中的每一个独立地为氢、卤素、脂族基团(例如烷基)、经取代的脂族基团、芳基、经取代的芳基、其它经取代或未经取代的有机基团或其任何组合。乙烯基单体的分子量小于1,000。乙烯基单体包含例如苯乙烯、经取代的苯乙烯、二烯、乙烯、乙烯衍生物及其混合物。乙烯衍生物包含例如以下的未经取代和经取代形式:乙酸乙烯酯和丙烯酸单体。丙烯酸单体为选自以下的单体:经取代和未经取代的(甲基)丙烯腈、(甲基)丙烯酸、(甲基)丙烯酸的经取代和未经取代的烷基酯、(甲基)丙烯酸的经取代和未经取代的酰胺及其混合物。如本文所用,前缀“(甲基)丙烯酰基-”意指丙烯酰基-或甲基丙烯酰基-。“经取代的”意指具有至少一个连接的化学基团,例如烷基、烯基、乙烯基、羟基、烷氧基、羧酸基、磷酸基、磺酸基、氨基、经取代的氨基、其它官能团及其组合。

[0029] 如本文所用,乙烯基芳族单体为乙烯基单体,其中R¹、R²、R³和R⁴中的一或多个含有一或多个芳环。

[0030] 单乙烯基单体为每个分子恰好具有一个非芳族碳碳双键的乙烯基单体。多乙烯基单体为每个分子具有两个或更多个非芳族碳碳双键的乙烯基单体。

[0031] 乙烯基聚合物为其中按聚合物的重量计90重量%或更多的聚合单元是一或多种乙烯基单体的聚合单元的聚合物。丙烯酸聚合物为其中按聚合物的重量计50重量%或更多的聚合单元是丙烯酸单体的聚合单元的乙烯基聚合物。乙烯基芳族聚合物为其中按聚合物的重量计50重量%或更多的聚合单元是乙烯基芳族单体的聚合单元的聚合物。

[0032] 聚乙烯醇 (PVOH) 具有名义结构式 III



[0034] 其中n为100或更大。另外,聚合单元之间的0-20摩尔%的键以头-尾构型存在,即 $[-CH_2-C(X)H-]-[-C(X)H-CH_2-]-$,并且聚合单元之间的80摩尔%至100摩尔%的键以头-头构型存在,即 $[-CH_2-C(X)H-]-[-CH_2-C(X)H-]-$,其中每个X独立地为-OH或-OC(O)CH₃。典型地,PVOH通过乙酸乙烯酯的聚合,接着水解75摩尔%至100摩尔%的聚合单元以将乙酸酯基转化成羟基来制备。

[0035] PVOH的特征在于参数“水解%”,其是具有结构式 III 中所示组成的聚合单元的摩尔%,无论是头-头构型还是头-尾构型。PVOH的水解度为75%至100%。认为未水解的聚合单元具有组成 $-CH_2-C(X)H-$,其中X为-OC(O)CH₃。

[0036] 如本文所用,引发剂为在环境条件下稳定但在某些条件下能够产生带有自由基的一或多个片段的分子,并且所述片段能够与单体相互作用以开始自由基聚合过程。引起带有自由基的片段的产生的条件包含例如高温、参与氧化还原反应、暴露于紫外和/或电离辐射或其组合。

[0037] 颗粒集合体由颗粒的直径表征。颗粒集合体在本文中由参数D10、D50和D60表征。D10为使得恰好10体积%的颗粒集合体具有D10或更小的直径的值。D50为使得恰好50体积%的颗粒集合体具有D50或更小的直径的值。D60为使得恰好60体积%的颗粒集合体具有D60或更小的直径的值。参数D10、D50和D60是通过以下方式测定:将颗粒集合体的样品混入水中以形成稀浆并使用激光散射来测定D10、D50和D60。

[0038] 颗粒集合体也可以通过均匀系数 (UC) 来表征,其在本文中定义为 $UC = D60/D10$ 。颗粒集合体的另一个有用的特征是“LT355”,它是直径小于355 μm 的颗粒的体积百分数。

[0039] 颗粒集合体的调和平均尺寸 (HMS) 由下方公式给出

[0040]
$$HMS = N / \sum_{i=1}^N \left(\frac{1}{d_i} \right)$$

[0041] 其中 d_i 是单个颗粒的直径,在单个颗粒上获取求和指数i,并且N是颗粒的数量。

[0042] 本发明涉及一或多种硼酸。优选的硼酸具有上文示出的结构式 I,其中R基团含有一或多个芳环。更优选地,结构式 I 中所示的硼原子与作为R基团中芳环成员的碳原子键合。更优选地,R基团具有结构式 IV



[0044] 其中R⁵为烷基或烯基;优选地,R⁵具有1至6个碳原子。更优选地,R基团为苯基或经取代的苯基。更优选的硼酸为苯基硼酸、丁基苯基硼酸、4-乙烯基苯基硼酸及其混合物;更

优选的是4-乙烯基苯基硼酸。

[0045] 硼酸溶解于有机溶液中。优选地,按有机溶液的重量计,硼酸在有机溶液中以以下量存在:0.002重量%或更多;更优选地0.004重量%或更多;更优选地0.006重量%或更多。优选地,按有机溶液的重量计,硼酸在有机溶液中以以下量存在:0.1重量%或更少;更优选地,0.05重量%或更少;更优选地,0.03重量%或更少;更优选地,0.02重量%或更少。

[0046] 优选地,有机溶液含有一或多种单体。

[0047] 优选的单体为乙烯基单体。优选的乙烯基单体为苯乙烯类单体、丙烯酸单体及其混合物。优选地,所用的全部单体选自乙烯基芳族单体、丙烯酸单体及其混合物;更优选地选自乙烯基芳族单体。更优选地,使用的所有单体选自乙烯基芳族单体。优选地,乙烯基单体包含一或多种单官能乙烯基单体。优选的单官能乙烯基单体为丙烯酸和苯乙烯类单官能单体;更优选地为单官能苯乙烯类单体;更优选地为苯乙烯。优选地,乙烯基单体包含一或多种多官能乙烯基单体。优选的多官能乙烯基单体为多官能苯乙烯类单体;更优选地为二乙烯基苯。

[0048] 优选地,存在很少或不存在氯乙烯。优选地,按所有单体的总重量计,氯乙烯的量为0重量%到0.1重量%;更优选地0重量%到0.01重量%;更优选地0重量%。

[0049] 优选地,按有机溶液的重量计,有机溶液中单乙烯基单体的量为20重量%或更多;更优选地50重量%或更多;更优选地70重量%或更多;更优选地80重量%或更多;更优选地84重量%或更多;更优选地88重量%或更多。优选地,按有机溶液的重量计,有机溶液中单乙烯基单体的量为99.9重量%或更少;更优选地99重量%或更少;更优选地98重量%或更少;更优选地96重量%或更少;更优选地94重量%或更少;更优选地92重量%或更少。

[0050] 优选地,按有机溶液的重量计,有机溶液中多乙烯基单体的量为0.1重量%或更多;更优选地0.5重量%或更多;更优选地1重量%或更多;更优选地2重量%或更多;更优选地4重量%或更多;更优选地6重量%或更多;更优选地8重量%或更多。优选地,按有机溶液的重量计,有机溶液中多乙烯基单体的量为80重量%或更少;更优选地50重量%或更少;更优选地30重量%或更少;更优选地25重量%或更少;更优选地20重量%或更少;更优选地16重量%或更少;更优选地12重量%或更少。

[0051] 有机溶液优选地含有一或多种引发剂。优选的引发剂在25℃下在100mL的水中的溶解度为1克或更小;更优选地0.5克或更小;更优选地0.2克或更小;更优选地0.1克或更小。优选的为过氧化物和氢过氧化物引发剂;更优选的为过氧化物引发剂;更优选的为过氧化苯甲酰和其衍生物;更优选的为过氧化苯甲酰。优选地,按有机溶液的重量计,有机溶液中引发剂的量为0.05重量%或更多;更优选地0.1重量%或更多;更优选地0.2重量%或更多。优选地,按有机溶液的重量计,有机溶液中引发剂的量为2重量%或更少;更优选地1重量%或更少;更优选地0.5重量%或更少。

[0052] 任选地,有机溶液还含有硫。当存在硫时,按有机溶液的重量计,硫的优选量为0.001重量%或更多。当存在硫时,按有机溶液的重量计,硫的优选量为0.02重量%或更少。

[0053] 有机溶液任选地含有一或多种致孔剂。致孔剂是在25℃下为液体并且在25℃下在水中的溶解度小于0.5克/100克水的化合物。致孔剂在有机溶液中在25℃下是可溶的(存在于有机溶液中的量)。当单体和致孔剂均存在于有机溶液中时,优选地选择致孔剂使得将由单体聚合形成的聚合物不溶于致孔剂中。也就是说,这种聚合物在25℃下在致孔剂中的溶

解度小于1克/100克致孔剂。当致孔剂存在时,优选的致孔剂是脂族烃、脂族醇、芳族酯、烷基脂肪酸及其混合物。在一些实施例(此处为“富含致孔剂的”实施例)中,按有机溶液的重量计,致孔剂的量为10重量%或更多。在富含致孔剂的实施例中,按有机溶液的重量计,致孔剂的量为10重量%或更多;优选地20重量%或更多;更优选地30重量%或更多。在富含致孔剂的实施例中,按有机溶液的重量计,致孔剂的量为60重量%或更少;优选地50重量%或更少;更优选地40%重量或更少。在一些实施例(此处为“致孔剂不足的”实施例)中,按有机溶液的重量计,致孔剂的量为5重量%或更少。在致孔剂不足的实施例中,按有机溶液的重量计,致孔剂的量为0重量%至5重量%;优选地0重量%至2重量%;更优选地0重量%至1重量%;更优选地0重量%至0.1重量%;更优选地0重量%。

[0054] 优选地,存在于有机溶液中的所有成分在分子水平上彼此紧密混合。为了说明此陈述,可以考虑含有0.01%硼酸、0.3%引发剂、10%多乙烯基单体并且其余为单乙烯基单体的说明性实施例。在此实施例中,单体全部以所用比例彼此混溶,并且其余成分溶解在单体混合物中。

[0055] 优选地,在有机溶液中,按有机溶液的重量计,所有单体、所有引发剂、所有致孔剂、硫和所有硼酸的重量总和为75重量%至100重量%;更优选地90重量%至100重量%,更优选地95重量%至100重量%;更优选地99重量%至100重量%;更优选地99.5重量%至100重量%。

[0056] 在致孔剂不足的实施例中,优选地,按有机溶液的重量计,有机溶液中单体的量为90重量%或更多;更优选地95重量%或更多;更优选地98重量%或更多;更优选地99重量%或更多。优选地,按有机溶液的重量计,有机溶液中单体的量为99.9重量%或更少。

[0057] 本发明涉及一种含有PVOH的水溶液。优选地,PVOH溶解在水溶液中。优选地,PVOH具有325或更高;更优选地700或更高;更优选地900或更高的聚合度。优选地,PVOH具有5,000或更低的聚合度。

[0058] 优选地,PVOH具有80%或更多;更优选地85%或更多的水解%。优选地,PVOH具有95%或更少;更优选地90%或更少的水解%。

[0059] 优选地,按水溶液的重量计,PVOH的量为0.01重量%或更高;更优选地0.02重量%或更高;更优选地0.04重量%或更高。优选地,按水的重量计,PVOH的总量为0.5重量%或更少;更优选地0.2重量%或更少;更优选地0.1重量%或更少。

[0060] 水溶液任选地含有一或多种溶解于水溶液中的纤维素衍生物。在纤维素衍生物中,优选的是羧甲基甲基纤维素(CMMC)。当CMMC存在时,按水溶液的重量计,其优选量为0.01重量%或更多;更优选地0.02重量%或更多;更优选地0.05重量%或更多;更优选地0.1重量%或更多。当CMMC存在时,按水溶液的重量计,其优选量为1重量%或更少;更优选地0.5重量%或更少;更优选地0.2重量%或更少。

[0061] 水溶液优选地含有一或多种溶解在水溶液中的含氮无机盐。无机盐具有阳离子和阴离子。优选的阳离子为钠、钾及其混合物;更优选的为钠。优选的阴离子为亚硝酸根、硝酸根及其混合物;更优选的为亚硝酸根。按无机溶液的重量计,溶解的无机盐的优选量为0.002重量%或更高;更优选地0.005重量%或更高;更优选地0.01重量%或更高。按无机溶液的重量计,溶解的无机盐的优选量为0.2重量%或更少;更优选地0.1重量%或更少;更优选地0.05重量%或更少;更优选地0.02重量%或更少。

[0062] 优选地,按水溶液的重量计,水溶液中水的量为90重量%或更多;更优选地95重量%或更多;更优选地99重量%或更多;更优选地99.5重量%或更多。优选地,按水溶液的重量计,水溶液中水的量为99.99重量%或更少。

[0063] 在实践本发明时,水溶液和有机溶液彼此接触形成混合物。优选地,按混合物的重量计,有机溶液的量10重量%或更多;更优选地15重量%或更多;更优选地20重量%或更多。优选地,按混合物的重量计,有机溶液的量60重量%或更少;更优选地50重量%或更少;更优选地40重量%或更少;更优选30重量%或更少。

[0064] 优选地,混合物经受机械搅拌。优选地,在机械搅拌之后,混合物具有分布在水介质中的液滴的形式。其中液滴分布在水介质中的所得组合物在本文中被称作悬浮液。优选地,按混合物的体积计,液滴的体积分数为0.2或更大;更优选地0.25或更大;更优选地0.30或更大;更优选地0.35或更大。优选地,按混合物的体积计,液滴的体积分数为0.55或更小;更优选地0.50或更小;更优选地0.45或更小。

[0065] 机械搅拌可以通过任何装置进行。机械搅拌的合适方法包含例如摇动、搅动、均化、通过静态混合器、喷射以及它们的组合。优选的是喷射。US 4,444,960和US 4,623,706中描述了合适的喷射方法。

[0066] 液滴的合适且优选的成分和量与上述有机溶液的成分和量相同。液滴的组成可能与制造悬浮液过程中使用的有机溶液的组成不完全相同。

[0067] 水介质的合适且优选的成分和量与上述水溶液的成分和量相同。水介质的组成可能与制备悬浮液过程中使用的有机溶液的组成不完全相同。

[0068] 优选地,液滴的调和平均尺寸为100 μm 或更大;更优选地200 μm 或更大;更优选地300 μm 或更大;更优选地400 μm 或更大。优选地,液滴的调和平均尺寸为2,000 μm 或更小;更优选地1,500 μm 或更小;更优选地1,000 μm 或更小。

[0069] 明胶可或可不存在于悬浮液中。当明胶存在时,按水的重量计,其量为2重量%或更少;或1重量%或更少;或0.5重量%或更少。优选实施例具有极少或不具有明胶。优选地,明胶的量足够低,按水的重量计,明胶的量为0重量%到0.01重量%;更优选地0重量%到0.001重量%。更优选地,明胶的量为零。

[0070] 悬浮液可含有或可不含有硼酸。当硼酸存在时,按水的重量计,其量可为2重量%或更少,或1重量%或更少,或0.5重量%或更少。优选地,悬浮液含有极少或不含有硼酸。优选地,悬浮液中硼酸的量足够低,按水的重量计,硼酸的量为0重量%到0.01重量%;更优选地0重量%。

[0071] 悬浮液可含有或可不含有任何价态的铬原子。优选地,悬浮液含有极少或不含有铬原子。优选地,悬浮液中铬原子的量足够低,按悬浮液重量计,铬原子的量为0重量%到0.01重量%,更优选地0重量%。

[0072] 悬浮液的优选用途是作为悬浮聚合过程的起始点。

[0073] 聚合条件涉及其中引发剂形成足够的自由基以引发聚合过程的条件。举例来说,当使用热引发剂时,聚合条件涉及建立高于25 $^{\circ}\text{C}$ 的温度,其对于大部分的引发剂分子足够高从而分解以形成自由基。对于另一实例,如果使用光引发剂,那么聚合条件涉及使引发剂暴露于足够低波长和足够高强度的辐射从而大部分的引发剂分子分解以形成自由基。对于另一实例,当引发剂为氧化还原引发剂时,聚合条件涉及足够高浓度的氧化剂和还原剂的

存在,使得产生相当大数目的自由基。优选地,使用热引发剂。优选地,聚合条件涉及50℃或更高;更优选地65℃或更高;更优选地75℃或更高的温度。优选地,当使用热引发剂时,在15℃至30℃范围内的温度或温度范围内提供悬浮液,然后将温度升高至聚合条件。

[0074] 在进行聚合过程中,各种条件,例如机械搅拌、温度、pH或其某一组合,可以在所述过程中改变。

[0075] 优选地,聚合过程为乙烯基聚合过程。优选地,聚合在液滴的内部发生。优选地,聚合过程为悬浮聚合过程。

[0076] 优选地,聚合过程产生聚合物组合物。优选地,聚合物组合物含有聚合物颗粒。聚合物颗粒为在25℃下为固体的颗粒,并且所述颗粒含有按聚合物颗粒的重量计量为80重量%或更多;优选地90重量%或更多;更优选地95重量%或更多的聚合物。

[0077] 优选地,聚合物颗粒的体积平均粒度为100 μm 到1,500 μm 。

[0078] 聚合物颗粒中的优选聚合物为通过上述的优选单体的自由基聚合形成的聚合物。优选地,按聚合物的重量计,聚合物含有量为25重量%或更多;更优选地50重量%或更多;更优选地75重量%或更多;更优选地90重量%或更多的乙烯基单体聚合单元。

[0079] 本发明不限于任何特定的理论。以下论述可以用来说明可能与本发明相关的一些想法。

[0080] 一旦在有机液滴于水介质中的悬浮液中设定液滴尺寸分布,通常期望并且有时需要在聚合过程中保持所述尺寸分布。这在悬浮液滴尺寸分布非常均匀的系统尤其重要,例如当通过喷射工艺形成液滴时。

[0081] 保持悬浮液尺寸分布所需的水相的关键属性是1)对液滴表面的充分保护以防止液滴之间的直接有机-有机接触并由此聚结,和2)足够的界面能和表面特性以在剪切场下形成最小化的‘新’表面,且由此将给定液滴剪切成更小的液滴。

[0082] 对于任何给定的系统,这两个属性之间通常有一个平衡。随着更多的聚合物进入液滴表面,随着水溶性保护性聚合物的浓度增加,防聚结通常得到改善。这通过对直接的液滴-液滴接触提供更多的空间阻力来改善保护。但与此同时,保护性聚合物表面浓度的增加趋于降低界面能,导致更多的剪切可能性。

[0083] 搅拌系统设计可对此平衡产生影响,因为具有最大‘流量’(流量越多,液滴‘分离’将越多,从而使碰撞频率最小化且由此使聚结最少化)和最小剪切(使剪切最小化)的系统是合乎需要的。但这种方法存在实际限制,因为搅拌系统除了尺寸分布之外还有其它要求(主要是传热和产品质量)。对于希望和/或需要保持悬浮液尺寸分布(特别是均匀尺寸分布)的系统来说,化学品需要尽可能最大程度地在最小化聚结与最小化剪切之间优化。

[0084] 发展表面‘结构’是实现这种优化平衡的一种方法。在整个液滴周围形成‘交联的’或‘络合的’层应相对于液滴表面处单个聚合物链的未交联系统提高保护性与聚结性,聚合物在给定位置处的移动性将受到网络的限制,导致直接的液滴-液滴接触的可能性较小。同时,如果网络形态使得聚合物具有柔性(相对于刚性),可以设想剪切场下的表面将更可能变形而不是‘分开’。

[0085] 现在已知通过聚乙烯醇和硼酸/硼酸酯的相互作用发生这种聚合物网络的发展。这种在水中进行的化学反应似乎导致可变形的‘粘性’聚合物相沉淀。本发明的方法是产生这种类型的聚合物,但是在液滴的表面处而不是在大量的水相中。实现这一目的的手段是

向有机相添加有机可溶性硼酸。预计硼酸的一部分会存在于可发生PV0H交联的液滴界面处。

[0086] 以下是本发明的实例。

[0087] 使用以下材料：

[0088] DI水=去离子水

[0089] CMMC=羧甲基甲基纤维素

[0090] PV0H1=SeIVol™ 523聚乙烯醇,87%至89%水解,聚合度1000至1500,购自积水化学工业株式会社(Sekisui Specialty Chemicals)

[0091] PV0H2=SeIVol™540聚乙烯醇,87%至89%水解,聚合度1600至2200,购自积水化学工业株式会社

[0092] DVB=二乙烯基苯(纯度63重量%)

[0093] BPO=过氧化苯甲酰(纯度75重量%)

[0094] 苯乙烯(纯度>99%)

[0095] VPBA=4-乙烯基苯基硼酸

[0096] 界面张力测试

[0097] 如下使组合物经受界面张力测试(IFT)。

[0098] 用Kruss EasyDyne Model K20张力计(DuNuoy环法)进行界面张力测试。提供直径至少是仪器测试环直径两倍的盘子。将深度足以完全覆盖测试环的水溶液层放置在盘子中,并且将测试环降低直到其几乎不浸入水溶液中。将有机溶液缓慢倒入水溶液的顶部以产生一层在水溶液顶部的有机溶液。使样品平衡,然后降低盘子。维持环的位置所需的力用于测量界面张力,其以达因(dynes)每厘米或d/cm报告。此外,还观察了样品在降低盘子期间的性状。观察到的性状类别如下:

[0099] a) 正常:IFT测试的正常性状;环穿过水/有机界面,然后界面以非常短的距离从环中脱离进入有机层。当有机层的顶部表面下降到环下方时,没有结构附着在环上。

[0100] b) 膜:当盘子降低时,水溶液与有机溶液之间的界面表现得像没有破裂的膜。当环穿过有机溶液层时,表面上的膜保持附着在环上并覆盖在环上以保持与水溶液和有机溶液之间的界面接触。此情形即使有机层下降到环水平以下也会继续。“IFT”值(施加在环上的力)在环穿过有机溶液层时保持相对较低(在下表中报告为“IFT”),然后在环穿过有机溶液层与空气之间的界面时跳跃到相对较高的值(在下文“观察报告”中报告为“空气IFT”)。

[0101] c) 表层:测试结束时,当盘子被降低时,可看到一根或有时几根线状物粘在环上。这些线状物非常细(估计小于100 μ m),但长度可能长达3cm至4cm。线状物有时从环延伸到容纳水溶液和有机溶液的容器的边缘。在进行IFT测定时观察到‘膜’性状时,几乎总能看到线状物的存在。

[0102] d) 沉淀物:在开始测试之前在水层中形成白色沉淀物。在某些情况下,环没有穿过单体层。

[0103] 膜/表层性状是理想的,因为它表明高度‘可拉伸’的可变形表面,其将通过高分子量聚合物的强粘附层(或多层)抵抗液滴聚结。同样可以预料,这种性状会导致在压力下产生抗剪切力,液滴表面会拉伸,而不是由一个较大液滴破裂形成两个或更多个较小液滴。

[0104] 制备实例1:有机溶液

[0105] 通过合并下列成分来制备有机溶液：

[0106] 有机溶液成分：

[0107]

成分	量 ⁽¹⁾
苯乙烯	剩余部分 ⁽²⁾
DVB	9.6%
BPO	0.3%
硫	0.0052
硼酸	变量

[0108] 附注(1)：重量%，按液滴成分的总重量计。

[0109] 附注(2)：以构成100重量%

[0110] 制备实例2：水溶液

[0111] 通过合并以下成分来制备水溶液：

[0112] 水溶液成分

[0113]

成分	量 ⁽³⁾
DI水	剩余部分 ⁽⁵⁾
CMMC	变量
PVOH ⁽⁴⁾	0.06%
NaNO ₂	0.016%

[0114] 附注(3)：重量%，按水相成分的总重量计

[0115] 附注(4)：PVOH1或PVOH2

[0116] 附注(5)：以构成100重量%

[0117] 实例3：界面张力测试

[0118] 使用上述IFT程序测试有机溶液层与水溶液层之间的界面。预期在所述测试中的强界面将表明水溶液和有机溶液的相同组合将形成有机溶液液滴于水溶液中的良好悬浮液。“约(approx.)”意思是“大约(approximately)”。

结果如下：

[0119]

实例	%VPBA	IFT (d/cm)	观察结果
3-2	0.0001	约12	正常
3-3	0.001	约12	正常
3-4	0.003	7.2	形成表层
3-5	0.005	6.7	膜和表层；空气IFT 46.8d/cm
3-6	0.0075	4.8	膜和表层；空气IFT 41.9d/cm
3-7	0.01	4.9	膜和表层；空气IFT约48d/cm

[0120] 其它IFT测试结果如下：

[0121]

实例	%VPBA	IFT (d/cm)	观察结果
3-8	0.015	6.5	膜和表层；空气IFT 45.3d/cm

3-9	0.02	10.5	沉淀物;环没有穿过单层
3-10	0.025	11.3	沉淀物;环没有穿过单层
3-11	0.03	11.4	沉淀物;环没有穿过单层
3-12	0.05	12.2	沉淀物
3-13	0.1	10.2	沉淀物

[0122] 实例3-2和3-3表明,硼酸用量太少时,不会出现所需的界面强化。所有其它实例展现了有用的性状,至少在最初时。实例3-4至3-11展现出特别理想的性状,其中有机溶液与水溶液之间的界面形成非常强的膜状层。

[0123] 实施例4:不含CMMC的悬浮液的制备

[0124] 在悬浮液的制备期间,视需要,一些个别成分或部分混合物暂时加热以实现良好混合,但悬浮液在约25℃下提供。

[0125] 使用实例1和2中描述的有机溶液和水溶液,使用US 4,444,960和US 4,623,706中描述的喷射程序制备有机溶液液滴悬浮在水溶液介质中的悬浮液。所述过程始终如一地产生体积平均直径为480μm且均匀系数小于1.1的液滴。在得到的悬浮液中,有机溶液液滴的体积分数为0.4。

[0126] 将每种悬浮液的薄层置于载玻片上并通过光学显微镜检查以产生显微照片。显微照片通过人工检查。对直径约为400μm至600μm的液滴(“正常”液滴)进行计数,直径小于约250μm的液滴(“小”液滴)也被计数。本文中将每100个正常液滴的小液滴的数量报告为“小计数”。未使用CMMC。PVOH类型为PVOH1。“实例(Ex.)”意味着“实例(example)”。以“C”结尾的实例是比较例。结果如下:

[0127]

实例	%VPBA	直径 ⁽¹⁾ (μm)	小计数
4-1C	0	480	118
4-2	0.01	480	3

[0128] 注释(1):体积平均直径,由喷射程序的一致结果可知。

[0129] 如小计数显示,实施例5-2相较于对比例5-1C具有更均匀的液滴尺寸分布。

[0130] 实例5:具有CMMC的悬浮液

[0131] 在悬浮液的制备期间,视需要,一些个别成分或部分混合物暂时加热以实现良好混合,但悬浮液在约25℃下提供。

[0132] 使用实例1和2中描述的有机溶液和水溶液,使用US 4,444,960和US 4,623,706中描述的喷射程序制备有机溶液液滴悬浮在水溶液介质中的悬浮液。在得到的悬浮液中,有机溶液液滴的体积分数为0.4。

[0133] 单体液滴尺寸是由喷射程序产生的480μm的体积平均直径。

[0134] 在约25℃下进行喷射,并在搅拌下将悬浮液保持约20小时。然后将温度升至80℃并在80℃与100℃之间的温度下保持10小时,然后将所述组合物冷却至约25℃。所述组合物进行悬浮聚合过程,从而将单体液滴转化为聚合物颗粒。

[0135] 通过进行光学显微镜来分析聚合物颗粒的尺寸以形成颗粒的数字图像,然后进行图像分析以确定每个颗粒的直径,然后根据所观测直径的数据库计算所需的统计量。结果如下:

[0136]

实例	%VPBA	%CMMC	PVOH类型	HMS (μm)	UC	LT355
5-1	0.01	0.15	PVOH2	468	1.06	1.66
5-2	0.01	0.15	PVOH2	466	1.06	3.45
5-3	0.01	0.15	PVOH2	477	1.07	0.41
5-4	0.0025	0.15	PVOH2	469	1.11	4.35
5-5C	0	0.23	PVOH1	443	1.7	15.6
5-6C	0	0.23	PVOH1	407	1.37	12.2

[0137] 实例5-1、5-2和5-3是重复样品。而且,实例5-5C和5-6C是重复样品。与对比例5-5C和5-6C相比,所有本发明实例5-1至5-4具有更均匀的粒度分布(即,UC的值更小,且LT355的值更低)。本发明实例与比较例之间的均匀性差异被认为是非常显著的;在生产规模上,这种差异可能意味着本发明方法在经济上可行,而比较例方法昂贵得多。