(19) Bundesrepublik Deutschland
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 102 42 416 A1** 2004.03.25

(12) # Offenlegungsschrift

(21) Aktenzeichen: **102 42 416.0**
(22) Anmeldetag: **12.09.2002**
(43) Offenlegungstag: **25.03.2004**

(51) Int Cl.[7]: **C08F 16/06**
C08F 2/01

(71) Anmelder:
Wacker Polymer Systems GmbH & Co. KG, 84489 Burghausen, DE

(74) Vertreter:
Schuderer, M., Dr., 81737 München

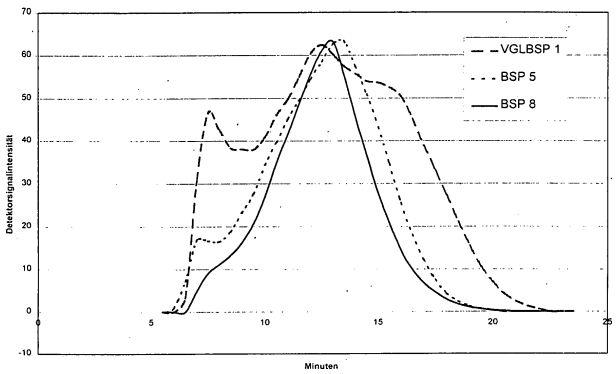
(72) Erfinder:
Wimmer, Helmut, 84543 Winhöring, DE; Lippert, Peter, 84561 Mehring, DE; Valtl, Franz, 84375 Kirchdorf, DE; Grünzinger, Stefan, 84384 Wittibreut, DE; Schmied, Manfred, 84561 Mehring, DE; Tschirner, Peter, Dr., 84547 Emmerting, DE; Bauer, Werner, Dr., 84543 Winhöring, DE

Prüfungsantrag gemäß § 44 PatG ist gestellt.

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

(54) Bezeichnung: **Verfahren zur Herstellung von Polyvinylalkohol**

(57) Zusammenfassung: Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung von Polyvinylalkohol, mittels katalytischer Umsetzung einer alkoholischen Polyvinylesterlösung in schweren Mischaggregaten, dadurch gekennzeichnet, dass die alkoholische Polyvinylesterlösung und der Katalysator vor dem Eintritt in das schwere Mischaggregat in einer vorgeschalteten Mischeinheit vorgemischt werden.



Beschreibung

[0001] Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Polyvinylalkohol mittels katalytischer Umsetzung einer alkoholischen Polyvinylesterlösung in schweren Mischaggregaten wie Knetern oder Planetenzwangsmischern.

[0002] Die Herstellung von Polyvinylalkohol (PVAL) durch Umesterung von Polyvinylestern, welche durch radikalische Polymerisation von Vinylestern erhalten werden, ist seit langem bekannt. Als Vinylester können Ester aliphatischer Carbonsäuren, wie beispielsweise Vinylacetat oder Vinylpropionat, eingesetzt werden. Die Umesterung erfolgt üblicherweise in Gegenwart einwertiger aliphatischer Alkohole, wie Methanol oder Ethanol. Die Reaktion kann entweder basisch oder sauer katalysiert erfolgen. Die erhaltenen Polyvinylalkohole werden hauptsächlich durch ihren Hydrolysegrad und ihre Viskosität in einer 4 Gew.- %-igen wässrigen Lösung beschrieben.

[0003] Anstelle des Hydrolysegrades findet man häufig auch die Angabe der sogenannten Verseifungszahl, welche die Menge an KOH in Milligramm pro Gramm PVAL wiedergibt, die für eine vollständige Spaltung aller übrigen Estergruppen nötig ist. Die Verseifungszahl gibt aber nur den Mittelwert des KOH-Verbrauches zur vollständigen Esterspaltung an. Es können bei gleichen gefundenen makroskopischen Verseifungszahlen deutlich unterschiedliche Verteilungen der Verseifungszahlen über die Anzahl der Polymermoleküle auftreten. Die verschiedenen Polymermoleküle können annähernd die gleichen Hydrolysegrade aufweisen (enge Verseifungszahlverteilung) oder können durch sehr unterschiedliche Hydrolysegrade charakterisiert sein (breite Verseifungszahlverteilung).

[0004] Außerdem gibt es bei teilverseiften Polyvinylalkoholen gleicher Verseifungszahl und Viskosität noch andere deutliche Unterschiede im Aufbau der Polymermoleküle. Die verbliebenen Estergruppierungen können in größeren Blöcken zusammengefasst auftreten oder können eher statistisch verteilt sein. Die Art der Verteilung der verbliebenen Estergruppierungen wird durch die sogenannte Blockigkeit beschrieben. Diese Blockigkeit kann am besten aus ^{13}C-NMR-Spektren bestimmt werden. Dazu werden die Resonanzen in der Methylen-Region des Spektrums ausgewertet. Man findet 3 getrennte Resonanzen für die folgenden Methylengruppierungen -CHOR-CH_2-CHOH- (ca. 45-ppm vom TMS-Signal), -CHOAc-CH_2-CHOH- (ca. 42,5 ppm) und -CHOAc-CH_2-CHOAc- (ca. 39 ppm). Aus den Integralen dieser Resonanzen können die Molfraktionen der Hydroxylgruppierung (OH) und der Acetylgruppierung (OAc) und die Molfraktion der heterogenen Dyaden (OH-OAc) bestimmt werden. Über die folgenden Formeln können damit die durchschnittlichen Sequenzlängen der Hydroxylgruppierungen n_{OH} bzw. der Acetylgruppierungen n_{OAc} berechnet werden.

$$\bar{n}_{OH} = \frac{(OH\text{-}OH) + \frac{1}{2}(OH - OAc)}{\frac{1}{2}(OH\text{-}OAc)} = \frac{2(OH)}{(OH - OAc)}$$

$$\bar{n}_{OAc} = \frac{(OAc\text{-}OAc) + \frac{1}{2}(OH - OAc)}{\frac{1}{2}(OH\text{-}OAc)} = \frac{2(OAc)}{(OH - OAc)}$$

$$\eta = \frac{(OH - OAc)}{2(OAc)(OH)}$$

[0005] Der Wert η wird als Blockigkeits Index bezeichnet. n = 1 wird für statistische Verteilung der Hydroxyl- und Acetylgruppen gefunden. η > 1 beschreibt alternierende, η < 1 blockige Strukturen.

[0006] Beim Einsatz von basischen Katalysatoren werden eher blockige Polyvinylalkohole, beim Einsatz von sauren Katalysatoren werden Polyvinylalkohole mit eher statistischer Verteilung der verbliebenen Estergruppen erhalten. Eine statistische Verteilung der Estergruppierungen wird durch Reacetylierung von vollverseiften Polyvinylalkoholen bewirkt. Auch Zusätze von verschiedenen Lösemitteln während der Herstellung von teilverseiften Polyvinylalkohol, beispielsweise Benzol oder auch Wasser, haben einen starken Einfluss auf die Verteilung der Estergruppen im Polyvinylalkohol. Sowohl die Breite der Verseifungszahlverteilung, als auch die Blockigkeit haben einen großen Einfluß auf die Qualität des PVAL, vor allem für den Einsatz als Schutzkolloid in Emulsions- und Suspensionspolymerisationen.

[0007] Ein etabliertes Verfahren zur Herstellung von Polyvinylalkohol ist das sogenannte Band-Verfahren, welches beispielsweise in der US-A 3,278,505 und der DE-A 2251603 beschrieben wird. Hierbei wird Lauge mit der im allgemeinen methanolischen Polyvinylacetat-Lösung schnell und intensiv gemischt und auf ein fortlaufendes Band aufgetragen. Die Mischung erstarrt zu einem Gel, welches am Ende des Bandes gebrochen und geschnitten wird. Dieses Granulat wird im allgemeinen mit Essigsäure neutralisiert und mit Methanol ge-

waschen. Dieses kontinuierliche Verfahren eignet sich besonders zur Herstellung von Polyvinylalkohol in großen Mengen. Von Vorteil ist die sehr wirtschaftliche Herstellung großer Mengen Polyvinylalkohol in konstanter Produktqualität. Nachteilig ist, dass das granulierte Gel schlecht neutralisierbar ist. Durch die erschwerte Diffusion des Neutralisationsagens in die granularen Polyvinylalkohol-Teilchen ist der Reaktionsabbruch inhomogen, und damit verbunden ist eine geringfügige Verbreiterung der Verseifungszahlverteilung. Darüber hinaus ist das Verfahren nur bei der Produktion von großen Mengen wirtschaftlich und somit prohibitiv bei der Einführung innovativer, neuer und am Anfang der Produktion mengenmäßig kleiner Produkte. Nachteilig sind außerdem die hohen Anschaffungskosten und der große Platzbedarf der Anlage.

[0008] Ein dem Bandverfahren sehr ähnliches Verfahren ist das Extruderverfahren, welches beispielsweise in der EP-B 54716 und der EP-A 942008 beschrieben wird, und bei dem das Band durch einen geeigneten Extruder ersetzt wird. Dabei wird das Gel während der Reaktion im Extruder zerkleinert. Im Vergleich zum Bandverfahren können mit dem Extruder-Verfahren noch höher konzentrierte Polyvinylacetat-Lösungen verarbeitet werden.

[0009] Nachteilig sind die bei gleichen Kapazitäten noch höheren Anschaffungskosten im Vergleich zum Bandverfahren.

[0010] Ein weiteres beschriebenes kontinuierliches Verfahren ist die Suspensionsumesterung von Polyvinylacetat, beispielsweise in der US-A 3,487,060. Hierbei wird die Polyvinylacetat- und die Katalysatorlösung kontinuierlich zu einem bewegten Alkoholysegemisch gegeben und eine Aufschlämmung von Polyvinylalkohol in Methanol und Methylacetat kontinuierlich aus diesem Alkoholysegemisch entfernt. Durch geeignete Prozessführung lässt sich dabei die Gelbildung weitestgehend vermeiden. Im Vergleich zu den anderen kontinuierlichen Verfahren sind die Anschaffungskosten hier sehr gering. Allerdings ist die Einhaltung eines bestimmten Hydrolysegrades sehr schwierig und es werden meist sehr breite Verseifungszahlverteilungen erhalten.

[0011] Als nicht kontinuierliches Verfahren hat sich die Umesterung von Polyvinylacetat zu Polyvinylalkohol in einem normalen Rührkessel etabliert, wie dies beispielsweise in der DE-A 2304684 beschrieben wird. Hierbei werden verdünnte, im allgemeinen methanolische Polyvinylacetatlösungen mit dem Katalysator vermischt. Durch fortwährendes Rühren wird das Gel zerkleinert und es wird eine sehr feinteilige Suspension von Polyvinylalkohol in Methanol/Methylacetat erhalten. Durch die schnelle Verteilung des Katalysators in der alkoholischen Lösung und den gleichmäßigen Abbruch der Reaktion mit einem Neutralisationsreagens in der feinteiligen Suspension können Polyvinylalkohole mit sehr guter Qualität für die Emulsions- und Suspensionsherstellung und mit einer engen Verseifungszahlverteilung erhalten werden. Neben dem, durch Abtrennung des Lösungsmittelgemisches, festen Polyvinylalkohol, kann durch Abdestillieren von Methylacetat/Methanol und gleichzeitiger Zugabe von Wasser, vorzugsweise durch direkte Einspeisung von überhitztem Wasserdampf, eine wässrige Polyvinylalkohol-Lösung erhalten werden (DE-A 10105656).

[0012] Als weiteres nicht kontinuierliches Verfahren wird die Umesterung von Polyvinylacetat zu Polyvinylalkohol in schweren Mischaggregaten wie Knetern oder Planetenzwangsmischern durchgeführt, wie dies beispielsweise in der DE-A 3000750 beschrieben ist. Hierbei wird eine hochkonzentrierte, im allgemeinen methanolische Polyvinylacetat-Lösung mit dem Umesterungskatalysator gemischt. Das entstehende Gel wird während der Reaktion fortwährend zerkleinert. Nach dem Abbruch der Reaktion mit Neutralisationsreagens wird das gebildete Methylacetat und Reste des Methanol im Kneter abdestilliert. Der Kneter ist sehr gut geeignet zur Produktion von mengenmäßig kleinen Polyvinylalkohol-Spezialitäten. Da diese schweren Mischaggregate mit den langsam laufenden Mischorganen (z.B. Schaufeln) nur sehr langsam mischen können, erfolgt sowohl das Einmischen des Umesterungs-Katalysators als auch das Einmischen des Neutralisationsmittels ebenfalls nur sehr langsam. Dadurch ist der Fortschritt der schnellen Umesterungs- bzw. Neutralisationsreaktion über das gesamte Volumen des schweren Mischaggregats inhomogen verteilt. Deshalb werden meist Polyvinylalkohole mit sehr breiten Verseifungszahlverteilungen erhalten. Darüber hinaus werden durch die ungenügend schnelle Durchmischung der Polyvinylacetat- und Katalysatorlösung auch deutlich blockigere Polyvinylalkohole erhalten als dies beim Bandverfahren oder bei der Umesterung im Rührkessel der Fall ist. Dies gilt vor allem für die teilverseiften Polyvinylalkohol-Typen mit Hydrolysegraden im Bereich von 65 bis 95 Mol-%. Gerade diese teilverseiften Typen werden aber bevorzugt in Emulsions- und Suspensionspolymerisationen eingesetzt und die Breite der Verseifungszahlverteilung und die Blockigkeit haben einen großen Einfluss auf die Eigenschaften des Polyvinylalkohols als Schutzkolloid. Dadurch ist z.B. ein Austausch von Polyvinylalkoholen, welche nach dem Bandverfahren hergestellt wurden gegen Polyvinylalkohole aus schweren Mischaggregaten aber auch umgekehrt nicht ohne weiteres möglich.

[0013] Aufgabe der Erfindung war deshalb die Entwicklung eines Verfahrens zur Herstellung von Polyvinylalkohol in schweren Mischaggregaten wie Knetern oder Planetenzwangsmischern, bei dem die Verseifungszahlverteilung und die Blockigkeit des erhaltenen Polyvinylalkohols gezielt gesteuert werden kann.

[0014] Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung von Polyvinylalkohol mittels katalytischer Umsetzung einer alkoholischen Polyvinylesterlösung in schweren Mischaggregaten, dadurch gekennzeichnet, dass die alkoholische Polyvinylesterlösung und der Katalysator vor dem Eintritt in das schwere Mischaggregat in einer vorgeschalteten Mischeinheit vorgemischt werden.

[0015] Als schwere Mischaggregate sind Kneter oder Planetenzwangsmischer geeignet.

[0016] Geeignete Polyvinylester sind die Homo- und Misch-Polymerisate mit Vinylestern von aliphatischen Carbonsäuren mit 1 bis 13 C-Atomen wie Vinylformiat, Vinylacetat, Vinylpropionat, Vinyllaurat sowie Vinylester von alpha-verzweigten Carbonsäuren mit 9 bis 13 C-Atomen (VeoVa **9** oder VeoVa **10**, Handelsnamen der Firma Shell). Gegebenenfalls können die Polymerisate auch noch bis zu 50 Gew.-% Comonomereinheiten enthalten, welche sich von weiteren, mit Vinylestern copolymerisierbaren, ethylenisch ungesättigten Comonomeren ableiten. Beispielsweise Olefine wie Ethylen und Propylen, oder ethylenisch ungesättigten Comonomere wie Isopropenylacetat, N-Vinylpyrrolidon, N-Vinylcaprolactam, Vinylformamid sowie ethylenisch ungesättigte Mono- und Dicarbonsäuren wie Acrylsäure, Methacrylsäure oder Crotonsäure, ethylenisch ungesättigte Carbonsäureamide wie Acrylamid und N-Methylolacrylamid. Am meisten bevorzugt wird Polyvinylacetat.

[0017] Geeignete alkoholische Lösungsmittel für die Polyvinylester sind einwertige, aliphatische Alkohole mit 1 bis 4 C-Atomen oder deren Gemische, vorzugsweise Methanol oder Ethanol, besonders bevorzugt Methanol. Der Gehalt an Polyvinylester in der Lösung wird dabei bevorzugt so gewählt, dass die Viskosität der eingesetzten Polyvinylesterlösung vor der Vermischung mit der Katalysatorlösung ≤ 20000 mPas, besonders bevorzugt ≤ 10000 mPas ist. In Abhängigkeit der Polyvinylesterzusammensetzung und vom Molekulargewicht des eingesetzten Polyvinylesters ergeben sich damit unterschiedliche Gehalte an Polyvinylester in der Lösung. Beispielsweise wird bei vorliegendem Verfahren für ein Polyvinylacetat mit einem gewichtsmittleren Polymerisationsgrad von etwa 800 bis 850 Einheiten ein Gehalt von 62 Gew.-% in Methanol eingesetzt, damit diese methanolische Polyvinylacetatlösung eine Viskosität von etwa 10000 mPas aufweist. Für eine Ausgewogenheit von Polyvinylalkoholqualität und Raum-Zeit-Leistung der Umesterungsreaktion wird der. Gehalt an Polyvinylester in der Reaktionslösung auf 20 bis 80 Gew.-%, vorzugsweise 30 bis 70 Gew.-%, eingestellt.

[0018] Zur Initiierung der Umesterung werden die dabei üblichen sauren oder alkalischen Katalysatoren eingesetzt. Saure Katalysatoren sind beispielweise starke Mineralsäuren, wie Salzsäure oder Schwefelsäure, oder starke organische Säuren, wie aliphatische oder aromatische Sulphonsäuren. Bevorzugt werden alkalische Katalysatoren eingesetzt. Dies sind beispielweise die Hydroxide, Alkoholate und Carbonate von Alkali- oder Drdalkalimetallen. Bevorzugt werden die Hydroxide und Alkoholate von Lithium, Natrium und Kalium; besonders bevorzugt werden Natriumhydroxid und Natriummethanolat.

[0019] Die alkalischen Katalysatoren werden in Form deren wässrigen oder alkoholischen Lösungen eingesetzt, vorzugsweise in alkoholischer Lösung, und besonders bevorzugt im gleichen Alkohol gelöst, welcher zur Lösung des Polyvinylesters eingesetzt wird. Werden wässrige Lösungen des Katalysators eingesetzt, so werden diese bevorzugt mit Alkohol, besonders bevorzugt mit dem gleichen Alkohol, welcher zur Lösung des Polyvinylesters eingesetzt wird, verdünnt. Der Gehalt an Katalysator in der eingesetzten alkoholischen oder alkoholisch-wässrigen Lösung beträgt 0.2 bis 20 Gew.-%, bevorzugt 0.3 bis 15 Gew.-%. Die eingesetzten Mengen an alkalischem Katalysator betragen im allgemeinen 0.05 bis 10.0 Mol-%, bevorzugt 0.2 bis 7 Mol-%, besonders bevorzugt 0.5 bis 4 Mol-% bezogen auf Polyvinylester. Durch die Verwendung alkoholischer, verdünnter Katalysatorlösungen wird die Viskosität der endgültigen Reaktionsmischung nach der Vermischung mit der Polyvinylesterlösung auf vorzugsweise ≤ 7000 mPas, besonders bevorzugt auf ≤ 5000 mPas, am meisten bevorzugt auf ≤ 3000 mPas reduziert.

[0020] Die Umesterung des Polyvinylesters zum Polyvinylalkohol in den schweren Mischaggregaten wird bei Temperaturen unterhalb des Siedepunkts des eingesetzen Lösemittels bzw. Lösemittelgemisches durchgeführt. Je niedriger die Temperatur liegt, desto langsamer verläuft die Umesterungsreaktion und desto homogener können Polyvinylester- und Katalysatorlösung vermischt werden, bevor ein merklicher Fortschritt der Reaktion erfolgt. Dadurch kann die Reaktion homogener über das Reaktionsvolumen verteilt ablaufen und es werden engere Verseifungszahlverteilungen erhalten. Dennoch muss die Temperatur hoch genug gewählt werden, um für genügend Raum-Zeit Leistungen bei der Umesterung zu sorgen und damit die Viskosität der Polyvinylesterlösung den bevorzugten Bereich nicht übersteigt. Bevorzugt werden für die Umesterung Temperaturen von 10°C bis 50°C, besonders bevorzugt 15°C bis 40°C eingestellt.

[0021] Die Vormischung der Polyvinylester- und Katalysatorlösung kann in diskontinuierlicher oder bevorzugt in kontinuierlicher Weise erfolgen.

[0022] Bei der diskontinuierlichen Vormischung wird die Polyvinylesterlösung in der vorgeschalteten Mischeinheit, vorzugsweise in einem Reaktor, vorgelegt und mit einer wässrigen, mit einer mit Alkohol verdünnten wässrigen oder mit einer alkoholischen Lösung des Katalysators, stark und innig vermischt, bis eine homogene Mischung vorliegt. Die dafür nötige Mischzeit wird durch die Mischzeitcharakteristik des verwendeten Rühr- bzw. Mischorgans im Reaktor bestimmt. In Frage kommen dem Fachmann bekannte Rührorgane, wie Anker-, Finger-, Propeller-, Impeller-, MIG-, Schrägblatt-, Alpha- (Fa. Stelzer) und Sigma-Rührer (Fa. Stelzer). Darüber hinaus kann der Reaktor auch mit Mischern nach dem Rotor-Statorprinzip oder mit Leitstrahlmischern ausgerüstet sein.

[0023] Das Mischungsverhältnis aus Polyvinylester- und Katalysatorlösung ergibt sich aus den Gehalten der Lösungen an Polyvinylester bzw. Katalysator, den Molgewichten der Reaktanden und aus dem molaren Einsatzverhältnis von Polyvinylester zu Katalysator. Vorzugsweise beträgt das molare Verhältnis von Polyvinyles-

ter zu alkalischem Katalysator zwischen 2000 / 1 und 10 / 1. Zur Verbesserung der Homogenisierung der Mischung kann die Einstellung der bevorzugten Viskosität der endgültigen Reaktionsmischung vorteilhafterweise wie im folgenden beschrieben durchgeführt werden. Die ursprüngliche Polyvinylesterlösung wird im vorher beschriebenen Reaktor bei stehendem Rührorgan mit einer solchen Menge des Alkohols überschichtet, dass beim Vermischen dieser beiden Phasen und nach Zugabe der Katalysatorlösung die Viskosität der resultierenden Reaktionsmischung ≤ 7000 mPas, bevorzugt ≤ 5000 mPas, besonders bevorzugt < 3000 mPas ist. Die Zugabe der Katalysatorlösung erfolgt dabei vorteilhafterweise sofort nach der Überschichtung bei weiterhin stehendem Rührorgan , so dass sich die Lösung des Katalysators zunächst in der oberen alkoholischen Schicht weiter verdünnen kann, bevor durch Zuschalten des Rührorgans die Vermischung mit der Polyvinylesterlösung erfolgt.

[0024] Dadurch wird eine deutlich homogenere Mischung der beiden Lösungen erreicht und die Breite der Verseifungszahlverteilung nimmt weiter ab. Die fertige Polyvinylester-Katalysator-Mischung wird nach einer aus der Mischzeitcharakteristik des Rührorgans für eine möglichst homogene Vermischung ableitbaren Mischzeit in das schwere Mischaggregat, vorzugsweise einen Kneter, überführt, in dem die Reaktion fortgesetzt wird.

[0025] Bei der kontinuierlichen Vormischung wird der Polyvinylesterlösung während des Befüllens des schweren Mischaggregats kontinuierlich die Katalysatorlösung außerhalb des schweren Mischaggregats in einer vorgeschalteten Mischeinheit zugemischt. Bevorzugt werden als vorgeschaltete Mischeinheit Statik-Mischer (Mischrohr) und Rotor-Stator-Mischer oder Kombinationen aus beidem. Die Mischung der beiden Lösungen kann in einem Statikmischer oder bevorzugt in einem schnell laufenden Mischer vom Rotor-Stator Prinzip, oder besonders bevorzugt in einer Kombination aus Rotor-Stator- und nachfolgendem Statikmischer erfolgen. Dabei werden die beiden Lösungen erst kurz vor dem Mischer (Mischstrecke im Statikmischer oder Rotor im Rotor-Stator-Mischer) zusammengeführt, um Reaktionen an den Grenzflächen der beiden Lösungen ohne eine ausreichende Vermischung der beiden Lösungen zu unterbinden. Die Mengenverhältnisse von Polyvinylester und Katalysator liegen im selben Bereich wie bei der Vormischung im diskontinuierlichen Betrieb. Dabei werden die Durchflussmengen der beiden Lösungen so gewählt, dass während des Befüllens immer Polyvinylester- und Katalysatorlösung vermischt wird. So wird verhindert, dass Katalysator- oder Polyvinylesterlösung alleine in das schwere Mischaggregat gefördert wird. Dabei kann das Verhältnis der Durchflussmengen der beiden Lösungen während des Befüllens konstant gehalten werden, oder die Durchflussmenge an Katalysatorlösung wird bevorzugterweise im Verhältnis zur konstanten Durchflußmenge an Polyvinylesterlösung ständig gesteigert.

[0026] Diese Steigerung der Durchflussmenge an Katalysatorlösung wiederum kann in mehreren diskreten Stufen oder besonders bevorzugt in einem linear ansteigenden Gradienten erfolgen. Die Einstellung der Steigerung der Durchflussmenge an Katalysatorlösung im Bezug auf die Polyvinylesterlösung erfolgt vorzugsweise derart, dass der Zeitraum der Befüllung des schweren Mischaggregats (im folgenden Befüllzeit genannt) ausgeglichen wird. Die geringere Katalysatormenge bezogen auf Polyvinylestermenge zu Beginn der Befüllung des schweren Mischaggregats bewirkt nämlich ein langsameres Fortschreiten der Umesterungsreaktion. Die höhere Katalysatormenge bezogen auf Polyvinylestermenge am Ende der Befüllung des schweren Mischaggregats dagegen bewirkt einen schnelleren Reaktionsfortschritt. Damit wird erreicht, dass nach der Befüllung des schweren Mischaggregats jedes Volumenelement der gesamten Mischung nahezu denselben Reaktionszustand erreicht hat.

[0027] Die molaren Verhältnisse von Katalysator- zu Polyvinylestermengen zu Beginn und am Ende der Befüllzeit des schweren Mischaggregats, zur Erreichung dieser in jedem Volumenelement der gesamten Mischung nahezu identischen Reaktionszustände, hängen dabei von der Reaktionsgeschwindigkeitskonstante der Umesterung und von der Befüllzeit des schweren Mischaggregats ab. Die Mischorgane des schweren Mischaggregats (z.B. Schaufeln des Kneters) können während der Befüllzeit in Bewegung sein oder auch still stehen. Die Befüllung des schweren Mischaggregats bei still stehenden Mischorganen des schweren Mischaggregats begünstigt den gleichmäßigen Reaktionszustand nach der Befüllung des schweren Mischaggregats und wird deshalb bevorzugt.

[0028] Die Befüllzeit des schweren Mischaggregats hängt, wie dem Fachmann bekannt, vor allem von der Förderleistung der verwendeten Pumpen ab. Für die Förderleistung spielen natürlich die in den Lösungen vorliegenden Viskositäten, welche durch das Lösemittel, die Polymerzusammensetzung, die Molekulargewichte, die Gehalte an Polymer bzw. Katalysator und die Temperatur der Lösungen beeinflusst werden, eine bedeutende Rolle. Die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante der Umesterung ist abhängig von der Art und der Zusammensetzung des verwendeten homo- oder copolymeren Polyvinylesters, vom eingesetzten Alkohol und vom verwendeten Katalysator.

[0029] Vorzugsweise erfolgt bei der kontinuierlichen Vormischung die Steigerung der Durchflussmenge an Katalysatorlösung, ob stufenweise oder linear, in der Weise, dass die molaren Verhältnisse von Polyvinylester zu Katalysator zu Beginn der Befüllung des schweren Mischaggregats vorzugsweise zwischen 300 / 1 und 100 / 1 liegen, und am Ende der Befüllung vorzugsweise zwischen 150 / 1 und 55 / 1 liegen.

[0030] Während beim klassischen Kneter-Verfahren durch die langsame Einmischung des Umesterungska-

talysators sehr breite Verseifungszahlverteilungen und stark blockige Produkte erhalten werden (siehe Vergleichsbeispiel 1 und Vergleichsbeispiel 2), wird durch die Vorvermischung der Polyvinylester- und Katalysatorlösungen eine engere Verseifungsverteilung und weniger blockiger Polyvinylalkohol erhalten (siehe Beispiele 3 bis 8). Durch die Wahl der Vorvermischungsbedingungen (diskontinuierlich, kontinuierlich mit statischem Verhältnis, kontinuierlich mit stufenweise geändertem Verhältnis, kontinuierlich mit linear geändertem Verhältnis von Polyvinylester zu Katalysator, Viskositäten der Lösungen) kann die Breite der Verseifungszahlverteilung und die Blockigkeit des erhaltenen Polyvinylalkohols eingestellt werden (siehe Beispiele 3 bis 8)

[0031] Im schweren Mischaggregat, vorzugsweise dem Kneter, wird die Reaktion unter weiterem langsamen Mischen fortgesetzt. Mit fortschreitendem Umsatz beginnt der Polyvinylalkohol üblicherweise aus dem Reaktionsmedium auszufallen. Es gibt aber je nach Polymerzusammensetzung oder Wahl des Reaktionsmediums auch die Möglichkeit, dass der gebildete (co)polymere Polyvinylalkohol im Reaktionsmedium, welches für die Umesterung gewählt wurde, gelöst bleibt. Üblicherweise aber wird im Zuge des Ausfällens des Polyvinylalkohols eine Phase mit Viskositätsanstieg durchlaufen. Die Kneterschaufeln verreiben das gebildete Gel und es entsteht eine feinteilige Polyvinylalkohol-Suspension in einem Alkohol-Alkoholacetat-Gemisch.

[0032] Ist der gewünschte Hydrolysegrad erreicht, wird die Reaktion durch Zugabe eines Neutralisationsreagens beendet und das Alkohol-Alkoholacetat-Gemisch wird entweder durch Destillation aus dem Kneter entfernt und es wird fester, zumeist pulvriger Polyvinylalkohol erhalten, oder die Suspension wird aus dem Kneter entfernt und ausserhalb des Kneters weiter aufgearbeitet. Diese Polyvinylalkoholsuspension kann auch durch Filtration weiter auf konzentriert werden. Zum einen kann die ursprüngliche, oder die durch Filtration auf konzentrierte Polyvinylalkoholsuspension einem geeigneten Trockner zugeführt werden. Solche Trockner können beispielsweise Kontakttrockner, wie Dünnschicht-, Konus-, oder Schaufeltrockner, die vorteilhafterweise im Vakuum betrieben werden, oder konvektive Trockner, wie Stromrohr-, Zyklon-, Konvex- , Wirbelschicht-, oder Drehrohrtrockner sein. Zum anderen kann die ursprüngliche, oder die durch Filtration aufkonzentrierte Polyvinylalkoholsuspension einem weiteren Reaktor, beispielsweise einem Rührkessel, zugeführt werden, in der durch direkte Dampfeinspeisung die restlichen Lösemittel ausgetrieben werden. Dabei wird durch Kondensation des eingespeisten Dampfs eine wässrige Polyvinylalkohollösung erhalten. Diese Vorgehensweise ist besonders für eine interne Verwendung der Polyvinylalkohollösung von Vorteil.

[0033] Die nachfolgenden Beispiele dienen der weiteren Erläuterung der Erfindung.

[0034] Die Bestimmung der Verseifungszahlbreite der Polyvinylalkohole erfolgte in Anlehnung an Publikationen der Loughborough Universität in Zusammenarbeit mit der Fa. Polymer Laboratories (E.Meehan, S.P.Reid, E.Samios, J.V.Dawkins, Macromol. Symp. 110, 65-80 (1996) und J.V.Dawkins, T.A.Nicholson, A.J.Handley, E.Meehan, A.Nevin,P.L.Shaw, Polymer 40, 7331-7339 (1999)) durch Reversed Phase Gradienten HPLC. Als Trägermaterial wurde hierbei ein großporiges, polymeres Reversed Phase Material auf Basis Styrol/p-Divinylbenzol der Fa. Polymer Laboratorien (PLRP-S 4000 Å, 8 µm, 50 x 4.6 mm Säule) verwendet. Als Laufmittel diente ein Methanol/Wasser Gradient mit steigendem Methanolgehalt. Zur Detektion wurde ein evaporativer Lichtstreudetektor eingesetzt. Als erstes werden die Anteile mit hohem Hydrolysegrad eluiert, nach und nach folgen die Polymeranteile mit sinkenden Hydrolysegraden.

[0035] Die Bestimmung des Blockigkeits Index η und der mittleren Sequenzlängen n_{OH} und n_{OAC} der erhaltenen Polyvinylalkohole erfolgte in Anlehnung an Moritani und Fujiwara (T.Moritani und Y.Fujiwara, Macromolecules 10, 532ff (1977)) über ^{13}C-NMR-Spektroskopie durch Auswertung der drei Methylen-Resonanzen bei ca. 39 ppm, ca. 42.5 ppm und ca. 45 ppm Verschiebung vom TMS-Signal.

Vergleichsbeispiel 1:

(Umesterung im Kneter ohne Vorvermischung, hohe Viskosität, **Abb.** 1)

[0036] Als schweres Mischaggregat wird ein Kneter der Fa. Werner & Pfleiderer mit zwei gegenläufigen Knetschaufeln und einem volumen von ca. 4 m^3 eingesetzt. Im Kneter werden 2700 kg methanolische Polyvinylacetatlösung bei 20°C vorgelegt. Die Lösung weist eine Brookfield-Viskosität (Spindel 5, 20 Upm) von 10000 mPas auf. Das Polyvinylacetat hatte einen gewichtsmittleren Polymerisationsgrad von 820 und eine Viskosität von 4.1 mPas gemessen mit einem Kugelfallviskosimeter nach Höppler an einer 10 Gew.-%-igen Lösung in Ethylacetat.

[0037] Bei laufenden Knetschaufeln wird langsam eine verdünnte, methanolische Natriumhydroxidlösung zugegeben, so dass das molare Verhältnis Polyvinylacetat / Natriumhydroxid 100 zu 1 beträgt. Die so erhaltene gemischte Lösung weist schließlich eine Brookfield-Viskosität (Spindel 4, 20 Upm) von 3400 mPas auf. Während der Zugabe der Natriumhydroxidlösung erfolgt ein starker Viskositätsanstieg und der Polyvinylalkohol beginnt sich aus der Lösung abzuscheiden. Der Kneter wird aufgeheizt und ein Gemisch aus Methanol und Methylacetat wird von der erhaltenen Suspension abdestilliert. 240 Minuten nach dem Viskositätsanstieg wird mit methanolischer Essigsäure neutralisiert und der Ansatz schließlich bis zur Trockne destilliert.

[0038] Es wird ein Polyvinylalkohol erhalten, der eine Verseifungszahl von 142 mg KOH /g Polymer aufweist,

was einem Hydrolysegrad von 87.5 % entspricht. Eine 4 Gew.-%-ige Prüflösung des Polyvinylalkohols in Wasser weist eine Viskosität von 4.25 mPas auf, gemessen mit einem Kugelfallviskosimeter nach Höppler. Die Verseifungszahlverteilung des Produktes ist sehr breit (siehe **Abb.** 1). Die mittlere Sequenzlänge n_{OH} beträgt 22.4 und die mittlere Sequenzlänge n_{OAC} 3.15. Der Blockigkeits Index n beträgt 0.39.

[0039] Das Produkt aus Vergleichsbeispiel 1 kann einen nach dem Bandverfahren oder nach dem Rührkesselverfahren hergestellten Polyvinylalkohol als Schutzkolloid in der Emulsionspolymerisation nicht ersetzten. Die stabilisierende Wirkung des Polyvinylalkohols ist ungenügend, es bildet sich sehr viel Koagulat.

Vergleichsbeispiel 2:

(Umesterung im Kneter ohne Vorvermischung, niedrigere Viskosität, schnellere Katalysatorzugabe, **Abb.** 2)

[0040] Als schweres Mischaggregat wird ein Kneter der Fa. Werner & Pfleiderer mit zwei gegenläufigen Knetschaufeln und einem Volumen von ca. 4 m^3 eingesetzt. Im Kneter werden 2700 kg methanolische Polyvinylacetatlösung bei 20°C vorgelegt. Die Lösung weist eine Brookfield-Viskosität (Spindel 5, 20 Upm) von 6000 mPas auf. Das Polyvinylacetat hatte einen gewichtsmittleren Polymerisationsgrad-von 815 und eine Viskosität von 4.08 mPas gemessen mit einem Kugelfallviskosimeter nach Höppler an einer 10 Gew.-%-igen Lösung in Ethylacetat.

[0041] Bei stehenden Knetschaufeln wird eine verdünnte, methanolische Natriumhydroxidlösung zugegeben, so dass das molare Verhältnis Polyvinylacetat / Natriumhydroxid 125 zu 1 beträgt. Nach der Zugabe der Natriumhydroxidlösung werden die Schaufeln zur Vermischung der beiden Lösungen in Gang gesetzt, die so erhaltene gemischte Lösung weist eine Brookfield-Viskosität (Spindel 4, 20 Upm) von 1400 mPas auf, nach 11 Minuten erfolgt ein starker Viskositätsanstieg und der Polyvinylalkohol beginnt sich aus der Lösung abzuscheiden. Der Kneter wird aufgeheizt und ein Gemisch aus Methanol und Methylacetat wird von der erhaltenen Suspension abdestilliert. 90 Minuten nach dem Viskositätsanstieg wird mit methanolischer Essigsäure neutralisiert und der Ansatz schließlich bis zur Trockne destilliert.

[0042] Es wird ein Polyvinylalkohol erhalten, der eine Verseifungszahl von 133 mg KOH /g Polymer aufweist, was einem Hydrolysegrad von 88.4 % entspricht. Eine 4 Gew.-%-ige Prüflösung des Polyvinylalkohols in Wasser weist eine Viskosität von 4.18 mPas auf, gemessen mit einem Kugelfallviskosimeter nach Höppler. Die Verseifungszahlverteilung des Produktes ist sehr breit, vergleichbar mit Vergleichsbeispiel 1 (siehe **Abb.** 2). Die mittlere Sequenzlänge n_{OH} beträgt 22.3 und die mittlere Sequenzlänge n_{OAC} 3.18. Der Blockigkeits Index n beträgt 0.39. Das Produkt aus Vergleichsbeispiel 2 kann einen nach dem Bandverfahren oder nach dem Rührkesselverfahren hergestellten Polyvinylalkohol als Schutzkolloid in der Emulsionspolymerisation nicht ersetzten. Die stabilisierende Wirkung des Polyvinylalkohols ist ungenügend, es bildet sich sehr viel Koagulat.

Beispiel 3:

(Diskontinuierliche Vorvermischung ohne Überschichten, **Abb.** 3)

[0043] In einem Rührkessel mit Ankerrührer werden 1500 kg einer Polyvinylacetatlösung bei 20°C vorgelegt. Die Lösung weist eine Brookfield-Viskosität (Spindel 5, 20 Upm) von 10000 mPas auf. Das Polyvinylacetat hatte einen gewichtsmittleren Polymerisationsgrad von 835 und eine Viskosität von 4.2 mPas gemessen mit einem Kugelfallviskosimeter nach Höppler an einer 10 Gew.- %-igen Lösung in Ethylacetat. Bei laufendem Rührer wird eine verdünnte, methanolische Natriumhydroxidlösung zugegeben, so dass das molare Verhältnis Polyvinylacetat / Natriumhydroxid 200 zu 1 beträgt. Nun wird 10 Minuten bis zur vollständigen Durchmischung gerührt und die erhaltene Lösung weist eine Brookfield-Viskosität (Spindel 3, 20 Upm) von 4100 mPas auf. Die Mischung wird bei laufenden Knetschaufeln in den Kneter aus Vergleichsbeispiel 1 überführt und 18 Minuten nach der Zugabe der Natriumhydroxidlösung erfolgt ein starker Viskositätsanstieg und der Polyvinylalkohol beginnt sich aus der Lösung abzuscheiden. Der Kneter wird aufgeheizt und ein Gemisch aus Methanol und Methylacetat wird von der erhaltenen Suspension abdestilliert. 145 Minuten nach dem Viskositätsanstieg wird mit methanolischer Essigsäure neutralisiert und der Ansatz schließlich bis zur Trockne destilliert.

[0044] Es wird ein Polyvinylalkohol erhalten, der eine Verseifungszahl von 138 mg KOH /g Polymer aufweist, was einem Hydrolysegrad von 87.9 % entspricht. Eine 4 Gew.-%-ige Prüflösung des Polyvinylalkohols in Wasser weist eine Viskosität von 4.35 mPas auf, gemessen mit einem Kugelfallviskosimeter nach Höppler. Die Verseifungszahlverteilung des Produktes ist weniger breit als bei Vergleichsbeispiel 1 (siehe **Abb.** 3). Die mittlere Sequenzlänge n_{OH} beträgt 20.3 und die mittlere Sequenzlänge n_{OAC} 2.79. Der Blockigkeits Index n beträgt 0.42.

[0045] Der Polyvinylalkohol aus Beispiel 3 eignet sich bereits als teilweiser Ersatz von nach dem Bandverfahren oder nach dem Rührkesselverfahren hergestellten Polyvinylalkohol bei der Verwendung als Schutzkolloid in der Emulsionspolymerisation.

Beispiel 4:

(Diskontinuierliche Vorvermischung mit Überschichten, **Abb.** 4)

[0046] In einem Rührkessel mit Ankerrührer werden 1500 kg einer Polyvinylacetatlösung bei 20°C vorgelegt. Die Lösung weist eine Brookfield-Viskosität (Spindel 5, 20 Upm) von 10000 mPas auf. Das Polyvinylacetat hatte einen gewichtsmittleren Polymerisationsgrad von 825 und eine Viskosität von 4.15 mPas gemessen mit einem Kugelfallviskosimeter nach Höppler an einer 10 Gew.- %-igen Lösung in Ethylacetat. Bei stehendem Rührer werden 240. kg Methanol über die hochviskose Polyvinylacetatlösung überschichtet. Bei weiterhin stehendem Rührer wird eine verdünnte, methanolische Natriumhydroxidlösung zugegeben, so daß das molare Verhältnis Polyvinylacetat / Natriumhydroxid 245 zu 1 beträgt. Nun wird 10 Minuten bis zur vollständigen Durchmischung gerührt und die erhaltene Lösung weist eine Brookfield-Viskosität (Spindel 3, 20 Upm) von 1500 mPas auf. Die Mischung wird bei laufenden Knetschaufeln in den Kneter aus Vergleichsbeispiel 1 überführt und 25 Minuten nach der Zugabe der Natriumhydroxidlösung erfolgt ein starker Viskositätsanstieg und der Polyvinylalkohol beginnt sich aus der Lösung abzuscheiden. Der Kneter wird aufgeheizt und ein Gemisch aus Methanol und Methylacetat wird von der erhaltenen Suspension abdestilliert. 160 Minuten nach dem Viskositätsanstieg wird mit methanolischer Essigsäure neutralisiert und der Ansatz schließlich bis zur Trockne destilliert.
[0047] Es wird ein Polyvinylalkohol erhalten, der eine Verseifungszahl von 140 mg KOH /g Polymer aufweist, was einem Hydrolysegrad von 86,7 % entspricht. Eine 4 Gew.-%-ige Prüflösung des Polyvinylalkohols in Wasser weist eine Viskosität von 4.26 mPas auf, gemessen mit einem Kugelfallviskosimeter nach Höppler. Die Verseifungszahlverteilung des Produktes ist deutlich weniger breit als bei Vergleichsbeispiel 1 (siehe Abbildung 4). Die mittlere Sequenzlänge n_{OH} beträgt 15.3 und die mittlere Sequenzlänge n_{OAC} 2.56. Der Blockigkeits Index η beträgt 0.44.
[0048] Der Polyvinylalkohol aus Beispiel 4 eignet sich sehr gut als Ersatz von nach dem Bandverfahren oder nach dem Rührkesselverfahren hergestellten Polyvinylalkohol bei der Verwendung als Schutzkolloid in der Emulsionspolymerisation. Die erhaltenen Dispersionen weisen geringe Koagluatmengen und eine hervoragende Stabilität auf.

Beispiel 5:

(Kontinuierliche Vorvermischung mit Statikmischer und Stufengradient, **Abb.** 5)

[0049] Als vorgeschaltete Mischeinheit zur kontinuierlichen Vorvermischung der methanolischen Polyvinylacetat- und Natriumhydroxidlösung wird in diesem Beispiel ein Statikmischer der Fa. Fluitec CH-Winterthur mit Mischelementen des Typs CSE-X verwendet. Zur Einspeisung der Natriumhydroxidlösung wird vor dem Statikmischer eine Fluitec Impfstelle montiert. Zur Befüllung des Kneters aus Vergleichsbeispiel 1 werden 2700 kg einer methanolischen Polyvinylacetatlösung bei 20°C durch den Statikmischer gefördert. Die Lösung weist eine Brookfield-Viskosität (Spindel 4, 20 Upm) von 5000 mPas auf. Das Polyvinylacetat hatte einen gewichtsmittleren Polymerisationsgrad von 830 und eine Viskosität von 4.18 mPas gemessen mit einem Kugelfallviskosimeter nach Höppler an einer 10 Gew.-%-igen Lösung in Ethylacetat. Während der Befüllung des Kneters wird über die Impfstelle vor dem Statikmischer eine verdünnte, methanolische Natriumhydroxidlösung zugemischt, so dass zu Beginn der Befüllung das molare Verhältnis Polyvinylacetat / Natriumhydroxid 150 zu 1 beträgt. Das Verhältnis wird in 3 diskreten Stufen über 135 zu 1 und 120 zu 1 auf 105 zu 1 zum Ende der Befüllung hin variiert. Die erhaltene Mischung weist eine Brookfield-Viskosität (Spindel 3, 20 Upm) von 1400 mPas auf. 5 Minuten nach dem Ende des Befüllvorgangs tritt ein starker Viskositätsanstieg auf und der Polyvinylalkohol beginnt sich aus der Lösung abzuscheiden. Der Kneter wird aufgeheizt und ein Gemisch aus Methanol und Methylacetat wird von der erhaltenen Suspension abdestilliert. 60 Minuten nach dem Viskositätsanstieg wird mit methanolischer Essigsäure neutralisiert und der Ansatz schließlich bis zur Trockne destilliert.
[0050] Es wird ein Polyvinylalkohol erhalten, der eine Verseifungszahl von 148 mg KOH /g Polymer aufweist, was einem Hydrolysegrad von 86.9 % entspricht. Eine 4 Gew.-%-ige Prüflösung des Polyvinylalkohols in Wasser weist eine Viskosität von 4.48 mPas auf, gemessen mit einem Kugelfallviskosimeter nach Höppler. Die Verseifungszahlverteilung des Produktes ist deutlich weniger breit als bei Vergleichsbeispiel 1 (siehe **Abb.** 5). Die mittlere Sequenzlänge n_{OH} beträgt 19.9 und die mittlere Sequenzlänge n_{OAC} 2.75. Der Blockigkeits Index n beträgt 0.42.
[0051] Der Polyvinylalkohol aus Beispiel **5** eignet sich wie das Produkt aus Beispiel **3** als teilweiser Ersatz von nach dem Bandverfahren oder nach dem Rührkesselverfahren hergestellten Polyvinylalkohol bei der Verwendung als Schutzkolloid in der Emulsionspolymerisation.

Beispiel 6: (Kontinuierliche Vorvermischung mit Rotor-Stator- und Statikmischer und konstantem Verhältnis, **Abb.** 6)

[0052] Als vorgeschaltete Mischeinheit zur kontinuierlichen Vorvermischung der methanolischen Polyvinylacetat- und Natriumhydroxidlösung wird in diesem Beispiel ein Rotor-Stator-Mischer der Fa. IKA-Werke, Staufen vom Typ Dispax-Reactor DR 2000/30 und nachfolgend ein Statikmischer der Fa. Fluitec CH-Winterthur mit Mischelementen des Typs CSE-X verwendet. Zur Einspeisung der Natriumhydroxidlösung wird vor dem Dispax-Reactor eine Impfstelle montiert. Zur Befüllung des Kneters aus Vergleichsbeispiel 1 werden 2700 kg einer methanolischen Polyvinylacetatlösung bei 20°C durch die vorgeschalteten Mischeinheiten gefördert. Die Lösung weist eine Brookfield-Viskosität (Spindel 4, 20 Upm) von 6000 mPas auf. Das Polyvinylacetat hatte einen gewichtsmittleren Polymerisationsgrad von 825 und eine Viskosität von 4.12 mPas gemessen mit einem Kugelfallviskosimeter nach Höppler an einer 10 Gew.-%-igen Lösung in Ethylacetat. Während der Befüllung des Kneters wird über die Impfstelle vor dem Dispax-Reactor eine verdünnte, methanolische Natriumhydroxidlösung zugemischt, so dass während der Befüllung das molare Verhältnis Polyvinylacetat / Natriumhydroxid immer 105 zu 1 beträgt. Die erhaltene Mischung weist eine Brookfield-Viskosität (Spindel 3, 20 Upm) von 1700 mPas auf. 5 Minuten nach dem Ende des Befüllvorgangs tritt ein starker Viskositätsanstieg auf und der Polyvinylalkohol-beginnt sich aus der Lösung abzuscheiden. Der Kneter wird aufgeheizt und ein Gemisch aus Methanol und Methylacetat wird von der erhaltenen Suspension abdestilliert. 60 Minuten nach dem Viskositätsanstieg wird mit methanolischer Essigsäure neutralisiert und der Ansatz schließlich bis zur Trockne destilliert.
[0053] Es wird ein Polyvinylalkohol erhalten, der eine Verseifungszahl von 132 mg KOH /g Polymer aufweist, was einem Hydrolysegrad von 88.2 % entspricht. Eine 4 Gew.-%-ige Prüflösung des Polyvinylalkohols in Wasser weist eine Viskosität von 4.25 mPas auf, gemessen mit einem Kugelfallviskosimeter nach Höppler. Die Verseifungszahlverteilung des Produktes ist vergleichbar mit der im Beispiel 5. (siehe **Abb.** 6) Die mittlere Sequenzlänge n_{OH} beträgt 20.2 und die mittlere Sequenzlänge n_{OAC} 2.79. Der Blockigkeits Index n beträgt 0.42.
[0054] Der Polyvinylalkohol aus Beispiel 6 eignet sich wie die Produkte aus Beispiel 3 und Beispiel 5 als teilweiser Ersatz von nach dem Bandverfahren oder nach dem Rührkesselverfahren hergestellten Polyvinylalkohol bei der Verwendung als Schutzkolloid in der Emulsionspolymerisation.

Beispiel 7:

(Kontinuierliche Vorvermischung mit Rotor-Stator- und Statikmischer und Stufengradient, **Abb.** 7)

[0055] Als vorgeschaltete Mischeinheit wird das zum Beispiel 6 analoge System verwendet. Zur Befüllung des Kneters aus Vergleichsbeispiel 1 werden 2700 kg einer methanolischen Polyvinylacetatlösung bei 20°C durch die vorgeschalteten Mischeinheiten gefördert. Die Lösung weist eine Brookfield-Viskosität (Spindel 4, 20 Upm) von 6000 mPas auf. Das Polyvinylacetat hatte einen gewichtsmittleren Polymerisationsgrad von 825 und eine Viskosität von 4.12 mPas gemessen mit einem Kugelfallviskosimeter nach Höppler an einer 10 Gew.-%-igen Lösung in Ethylacetat. Während der Befüllung des Kneters wird über die Impfstelle vor dem Dispax-Reactor eine verdünnte, methanolische Natriumhydroxidlösung zugemischt, so dass zu Beginn der Befüllung das molare Verhältnis Polyvinylacetat / Natriumhydroxid 135 zu 1 beträgt. Das Verhältnis wird in 3 diskreten Stufen über 120 zu 1 und 105 zu 1 auf 90 zu 1 zum Ende der Befüllung hin variiert. Die erhaltene Mischung weist eine Brookfield-Viskosität (Spindel 3, 20 Upm) von 1500 mPas auf. 5 Minuten nach dem Ende des Befüllvorgangs tritt ein starker Viskositätsanstieg auf und der Polyvinylalkohol beginnt sich aus der Lösung abzuscheiden. Der Kneter wird aufgeheizt und ein Gemisch aus Methanol und Methylacetat wird von der erhaltenen Suspension abdestilliert. 60 Minuten nach dem Viskositätsanstieg wird mit methanolischer Essigsäure neutralisiert und der Ansatz schließlich bis zur Trockne destilliert.
[0056] Es wird ein Polyvinylalkohol erhalten, der eine Verseifungszahl von 135 mg KOH /g Polymer aufweist, was einem Hydrolysegrad von 88,2 % entspricht. Eine 4 Gew.-%-ige Prüflösung des Polyvinylalkohols in Wasser weist eine Viskosität von 4.23 mPas auf, gemessen mit einem Kugelfallviskosimeter nach Höppler. Die Verseifungszahlverteilung des Produktes ist enger als bei Vergleichsbeispiel 1, aber doch noch breiter als bei Beispiel 4 (siehe **Abb.** 7). Die mittlere Sequenzlänge n_{OH} beträgt 18.5 und die mittlere Sequenzlänge n_{OAC} 2.61. Der Blockigkeits Index n beträgt 0.44.
[0057] Der Polyvinylalkohol aus Beispiel 7 eignet sich gut als Ersatz von nach dem Bandverfahren oder nach dem Rührkesselverfahren hergestellten Polyvinylalkohol bei der Verwendung als Schutzkolloid in der Emulsionspolymerisation. Die erhaltenen Dispersionen haben aber noch eine geringfügig schlechtere Stabilität, was sich in einem höheren Koagulatanteil bemerkbar macht.

Beispiel 8: (Kontinuierliche Vorvermischung mit Rotor-Stator- und Statikmischer und stufenlosem Gradienten, **Abb.** 8)

[0058] Als vorgeschaltete Mischeinheit wird das zum Beispiel **6** analoge System verwendet. Zur Befüllung des Kneters aus Vergleichsbeispiel 1 werden 2700 kg einer methanolischen Polyvinylacetatlösung bei 20°C durch die vorgeschalteten Mischeinheiten gefördert. Die Lösung weist eine Brookfield-Viskosität (Spindel 4, 20 Upm) von 6000 mPas auf. Das Polyvinylacetat hatte einen gewichtsmittleren Polymerisationsgrad von 825 und eine Viskosität von 4.12 mPas gemessen mit einem Kugelfallviskosimeter nach Höppler an einer 10 Gew.-%-igen Lösung in Ethylacetat. Während der Befüllung des Kneters wird über die Impfstelle vor dem Dispax-Reactor eine verdünnte, methanolische Natriumhydroxidlösung zugemischt, so dass zu Beginn der Befüllung das molare Verhältnis Polyvinylacetat / Natriumhydroxid 135 zu 1 beträgt. Das Verhältnis wird stufenlos auf 100 zu 1 zum Ende der Befüllung hin variiert. Die erhaltene Mischung weist eine Brookfield-Viskosität (Spindel 3, 20 Upm) von 1600 mPas auf. 5 Minuten nach dem Ende des Befüllvorgangs tritt ein starker Viskositätsanstieg auf und der Polyvinylalkohol beginnt sich aus der Lösung abzuscheiden. Der Kneter wird aufgeheizt und ein Gemisch aus Methanol und Methylacetat wird von der erhaltenen Suspension abdestilliert. 60 Minuten nach dem Viskositätsanstieg wird mit methanolischer Essigsäure neutralisiert und der Ansatz schließlich bis zur Trockne destilliert.
[0059] Es wird ein Polyvinylalkohol erhalten, der eine Verseifungszahl von 145 mg KOH /g Polymer aufweist, was einem Hydrolysegrad von 87.2 % entspricht. Eine 4 Gew.-%-ige Prüflösung des Polyvinylalkohols in Wasser weist eine Viskosität von 4.22 mPas auf, gemessen mit einem Kugelfallviskosimeter nach Höppler. Die Verseifungszahlverteilung des Produktes ist sehr eng (siehe **Abb.** 8). Die mittlere Sequenzlänge n_{OH} beträgt 16.2 und die mittlere Sequenzlänge n_{OAC} 2.57. Der Blockigkeits Index n beträgt 0.44.
[0060] Der Polyvinylalkohol aus Beispiel 8 eignet sich hervorragend als Ersatz von nach dem Bandverfahren oder nach dem Rührkesselverfahren hergestellten Polyvinylalkohol bei der Verwendung als Schutzkolloid in der Emulsionspolymerisation. Die erhaltenen Dispersionen weisen geringe Koagluatmengen und eine hervorragende Stabilität auf.

Vergleichsbeispiel 9:

[0061] Bei Vergleichsbeispiel 9 handelt es sich um einen teilweise hydrolysierten Polyvinylalkohol, der nach dem Rührkesselverfahren hergestellt wurde, welches beispielsweise in der DE-A 2304684 beschrieben wird. Das Produkt weist eine Verseifungszahl von 138 mg KOH /g Polymer, was einem Hydrolysegrad von 87.9 % entspricht. Eine 4 Gew.-%-ige Prüflösung des Polyvinylalkohols in Wasser weist eine Viskosität von 4.27 mPas auf. Die Verseifungszahlverteilung dieses Polyvinylalkohols ist sehr eng (siehe **Abb.** 9). Die mittlere Sequenzlänge n_{OH} beträgt 15.8 und die mittlere Sequenzlänge n_{OAC} 2.72. Der Blockigkeits Index η beträgt 0.43.
[0062] Der Polyvinylalkohol aus Vergleichsbeispiel 9 eignet sich hervorragend als Ersatz von nach dem Bandverfahren hergestellten Polyvinylalkohol bei der Verwendung als Schutzkolloid in der Emulsionspolymerisation. Die erhaltenen Dispersionen weisen geringe Koagluatmengen und eine hervorragende Stabilität auf.

Vergleichsbeispiel 10:

[0063] Bei Vergleichsbeispiel 10 handelt es sich um einen handelsüblichen teilweise hydrolysierten Polyvinylalkohol (Mowiol 4-88 von Kuraray Specialities Europe) mit einer Verseifungszahl von 142 mg KOH /g Polymer, was einem Hydrolysegrad von 87.5 % entspricht. Eine 4 Gew.-%-ige Prüflösung des Polyvinylalkohols in Wasser weist eine Viskosität von 4.15 mPas auf. Die Verseifungszahlverteilung dieses Polyvinylalkohols ist sehr eng (siehe **Abb.** 10). Die mittlere Sequenzlänge n_{OH} beträgt 16.8 und die mittlere Sequenzlänge n_{OAC} 2.54. Der Blockigkeits Index η beträgt 0.45.
[0064] Der Polyvinylalkohol aus Vergleichsbeispiel 10 eignet sich hervorragend als Schutzkolloid in der Emulsionspolymerisation. Die erhaltenen Dispersionen weisen geringe Koagluatmengen und eine hervorragende Stabilität auf.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von Polyvinylalkohol mittels katalytischer Umsetzung einer alkoholischen Polyvinylesterlösung in schweren Mischaggregaten, dadurch gekennzeichnet, dass die alkoholische Polyvinylesterlösung und der Katalysator vor dem Eintritt in das schwere Mischaggregat in einer vorgeschalteten Mischeinheit vorgemischt werden.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Vormischung diskontinuierlich oder kontinuierlich erfolgt.

3. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass die Vormischung diskontinuierlich erfolgt, wobei die Polyvinylesterlösung in der vorgeschalteten Mischeinheit vorgelegt und mit einer wässrigen, mit einer mit Alkohol verdünnten wässrigen oder mit einer alkoholischen Lösung des Katalysators, stark und innig vermischt wird, bis eine homogene Mischung vorliegt, wobei das molare Verhältnis von Polyvinylester zu alkalischem Katalysator zwischen 2000 / 1 und 10 / 1 beträgt, und die vorgemischte Reaktionslösung anschließend in das schwere Mischaggregat überführt wird.

4. Verfahren nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, dass die Polyvinylesterlösung in der vorgeschalteten Mischeinheit bei stehendem Rührorgan mit einer solchen Menge des Alkohols überschichtet wird, dass beim Vermischen dieser beiden Phasen und nach Zugabe der Katalysatorlösung die Viskosität der resultierenden Reaktionsmischung < 7000 mPas beträgt, wobei die Zugabe der Katalysatorlösung sofort nach der Überschichtung bei weiterhin stehendem Rührorgan erfolgt.

5. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass die Vormischung kontinuierlich erfolgt, wobei der Polyvinylesterlösung in der vorgeschalteten Mischeinheit, während des Befüllens des schweren Mischaggregats kontinuierlich die Katalysatorlösung außerhalb des schweren Mischaggregats in einer vorgeschalteten Mischeinheit zugemischt wird, wobei die Durchflussmengen der beiden Lösungen so gewählt werden, dass während des Befüllens immer Polyvinylester- und Katalysatorlösung vermischt wird, und entweder das Verhältnis der Durchflussmengen der beiden Lösungen während des Befüllens konstant gehalten wird, oder die Durchflussmenge an Katalysatorlösung im Verhältnis zur konstanten Durchflußmenge an Polyvinylesterlösung ständig gesteigert wird.

6. Verfahren nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, dass die Steigerung der Durchflussmenge an Katalysatorlösung in mehreren diskreten Stufen oder in einem linear ansteigenden Gradienten erfolgt.

7. Verfahren nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, dass die Steigerung der Durchflussmenge an Katalysatorlösung, ob stufenweise oder linear, in der Weise erfolgt, dass die molaren Verhältnisse von Polyvinylester zu Katalysator zu Beginn der Befüllung des schweren Mischaggregats zwischen 300 / 1 und 100 / 1 liegen, und am Ende der Befüllung zwischen 150 / 1 und 55 / 1 liegen.

8. Verfahren nach Anspruch 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass als Polyvinylester Homo- und Misch-Polymerisate mit Vinylestern von aliphatischen Carbonsäuren mit 1 bis 13 C-Atomen eingesetzt werden.

9. Verfahren nach Anspruch 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass als alkoholisches Lösungsmittel einwertige, aliphatische Alkohole mit 1 bis 4 C-Atomen verwendet werden.

10. Verfahren nach Anspruch 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, dass als Katalysatoren Hydroxide, Alkoholate oder Carbonate von Alkali- und Erdalkalimetallen eingesetzt werden.

Es folgen 11 Blatt Zeichnungen

Anhängende Zeichnungen

Abbildung 1: Verseifungszahlverteilung Vergleichsbeispiel 1

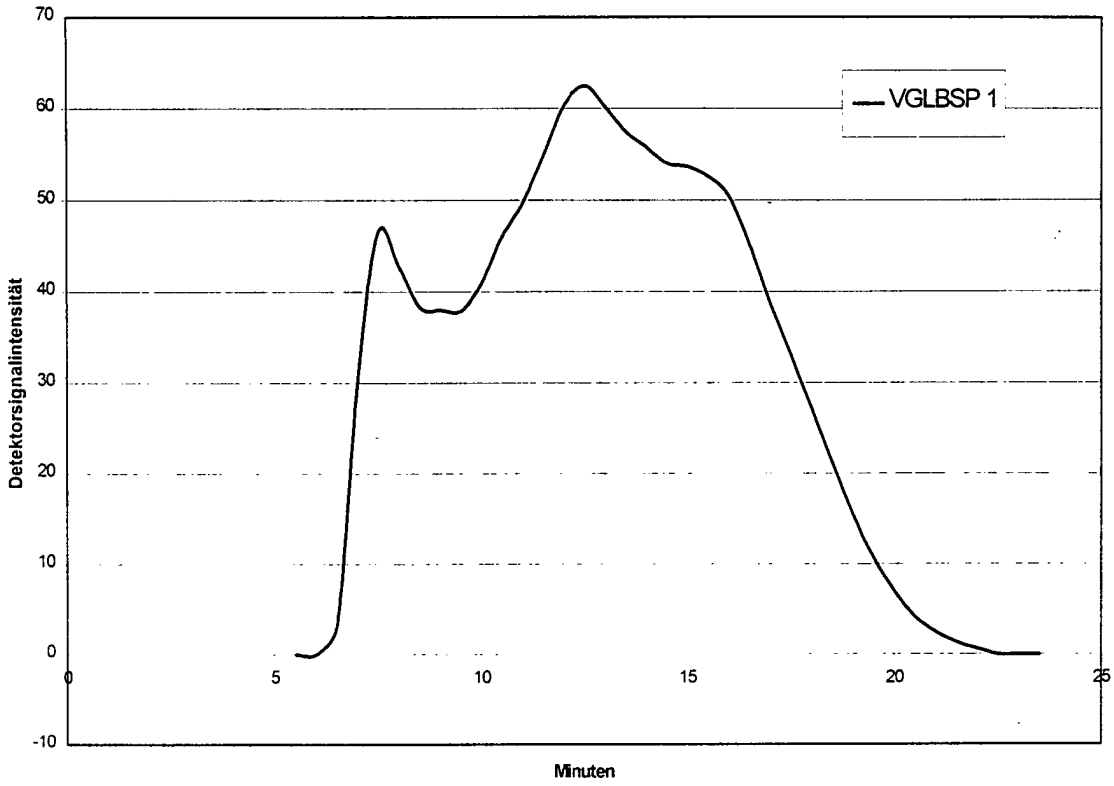


Abbildung 2: Verseifungszahlverteilung Vergleichsbeispiel 2

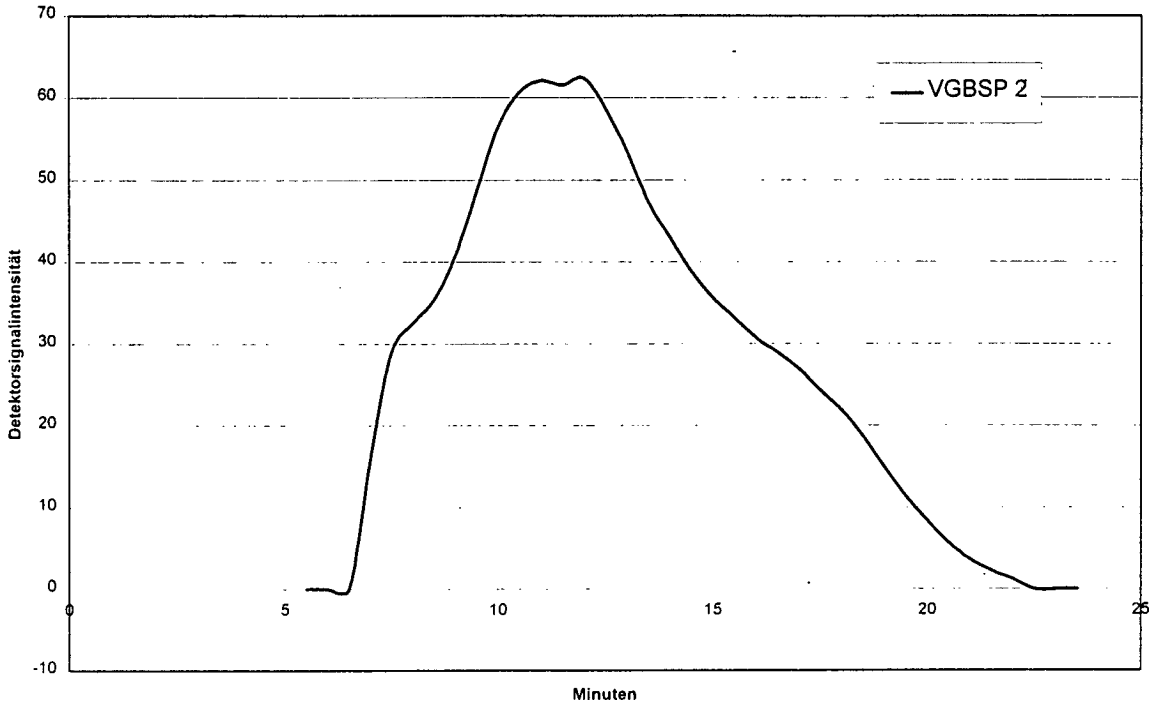


Abbildung 3: Verseifungszahlverteilung Beispiel 3

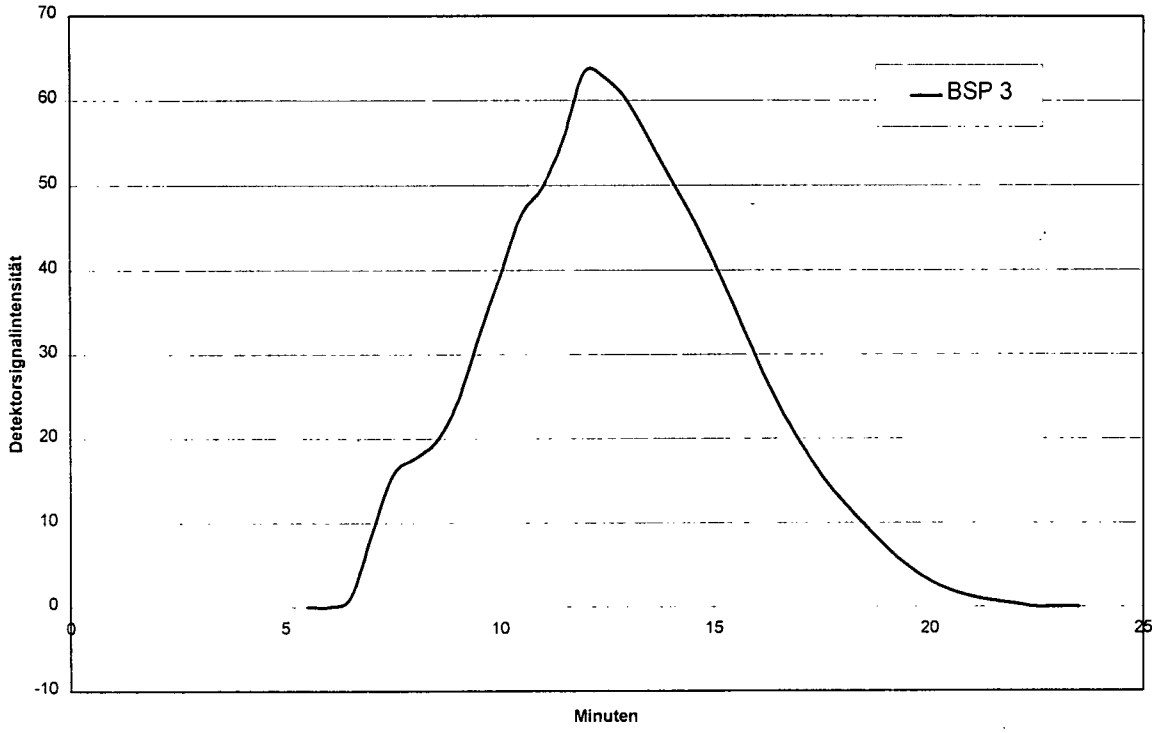


Abbildung 4: Verseifungszahlverteilung Beispiel 4

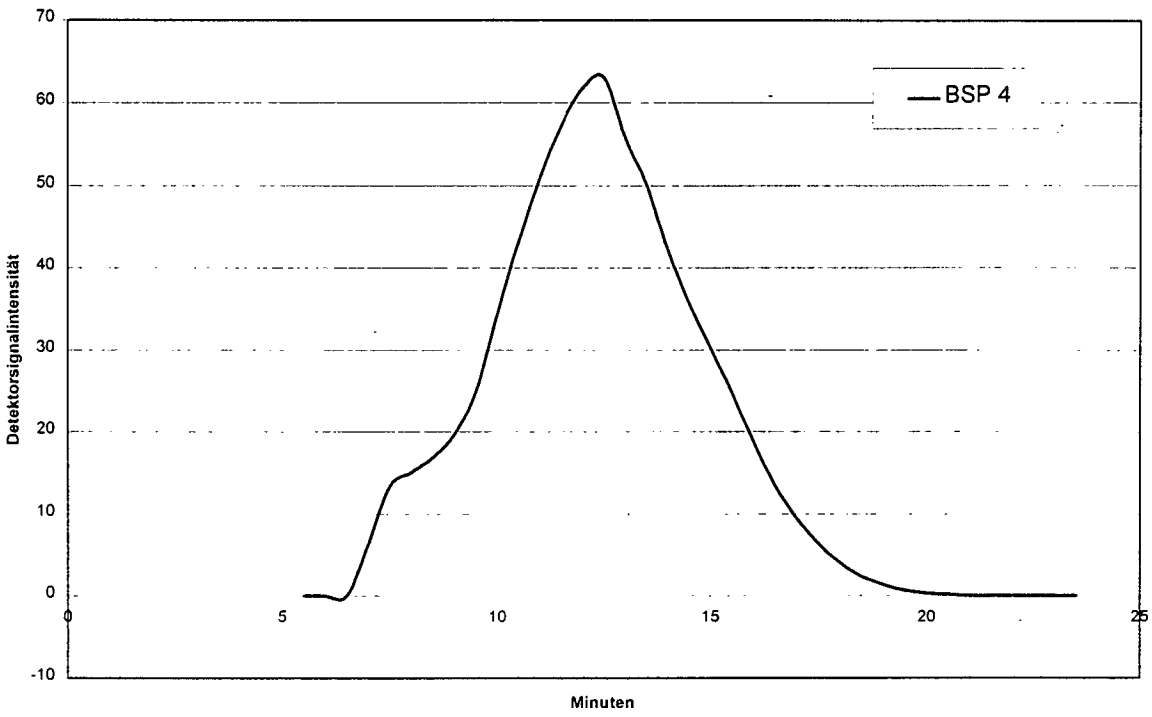


Abbildung 5: Verseifungszahlverteilung Beispiel 5

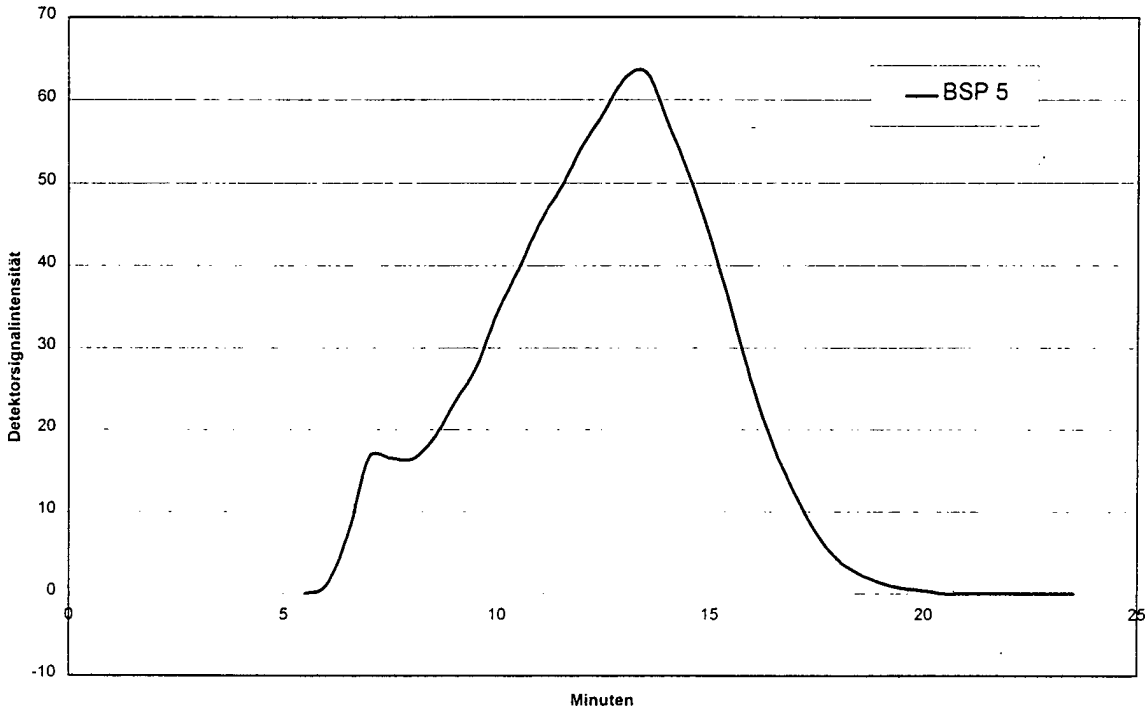


Abbildung 6: Verseifungszahlverteilung Beispiel 6

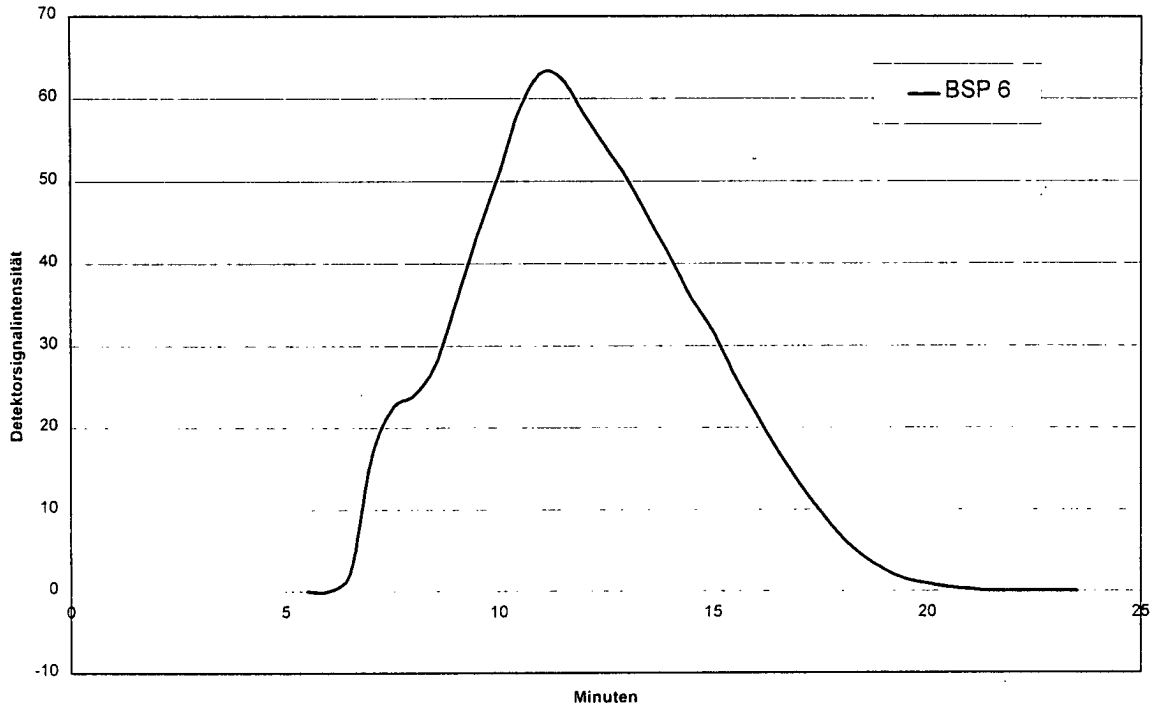


Abbildung 7: Verseifungszahlverteilung Beispiel 7

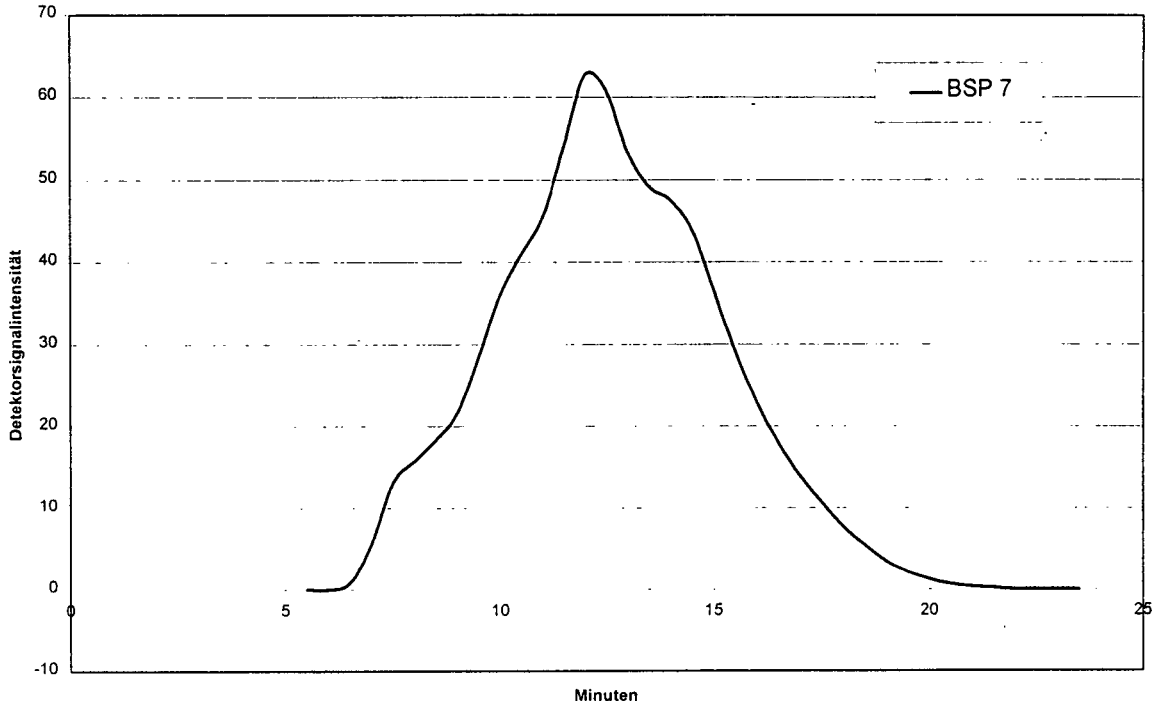


Abbildung 8: Verseifungszahlverteilung Beispiel 8

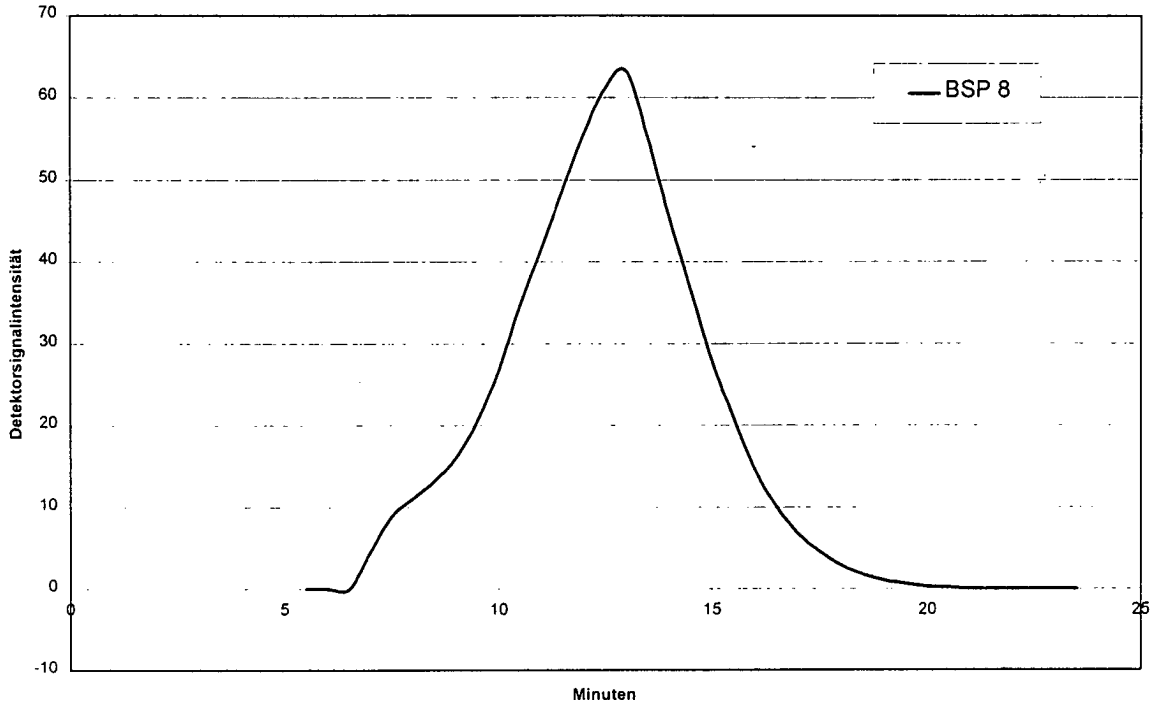


Abbildung 9: Verseifungszahlverteilung Vergleichsbeispiel 9

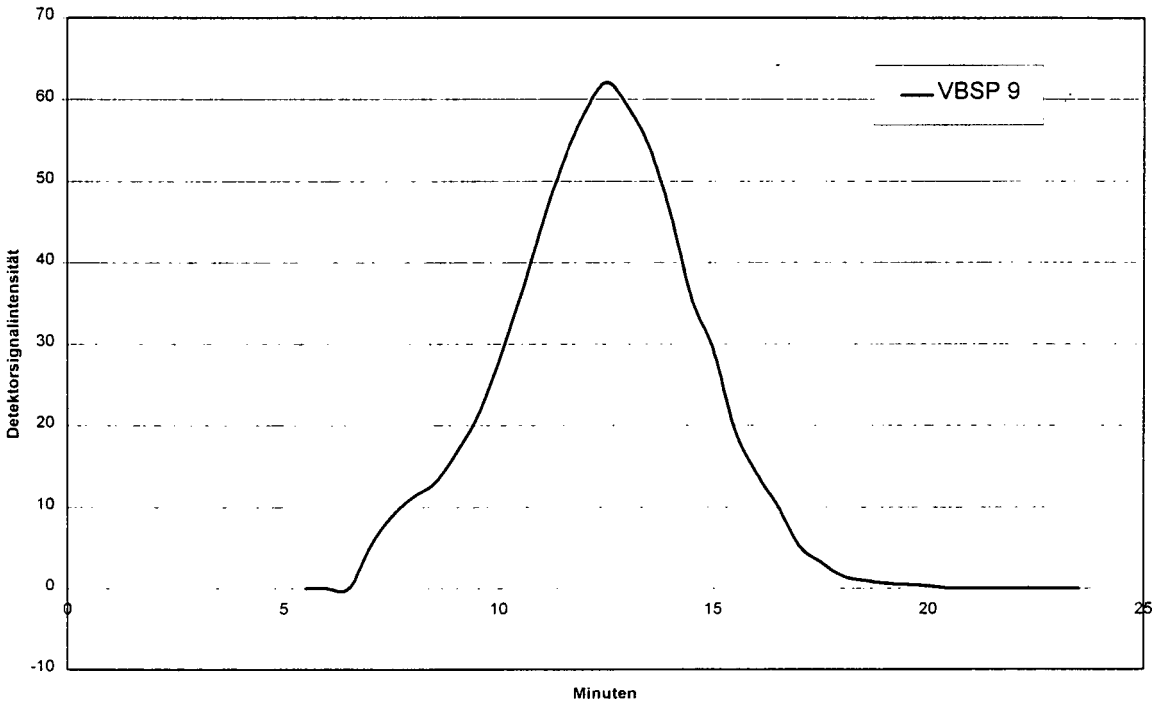


Abbildung 10: Verseifungszahlverteilung Vergleichsbeispiel 10

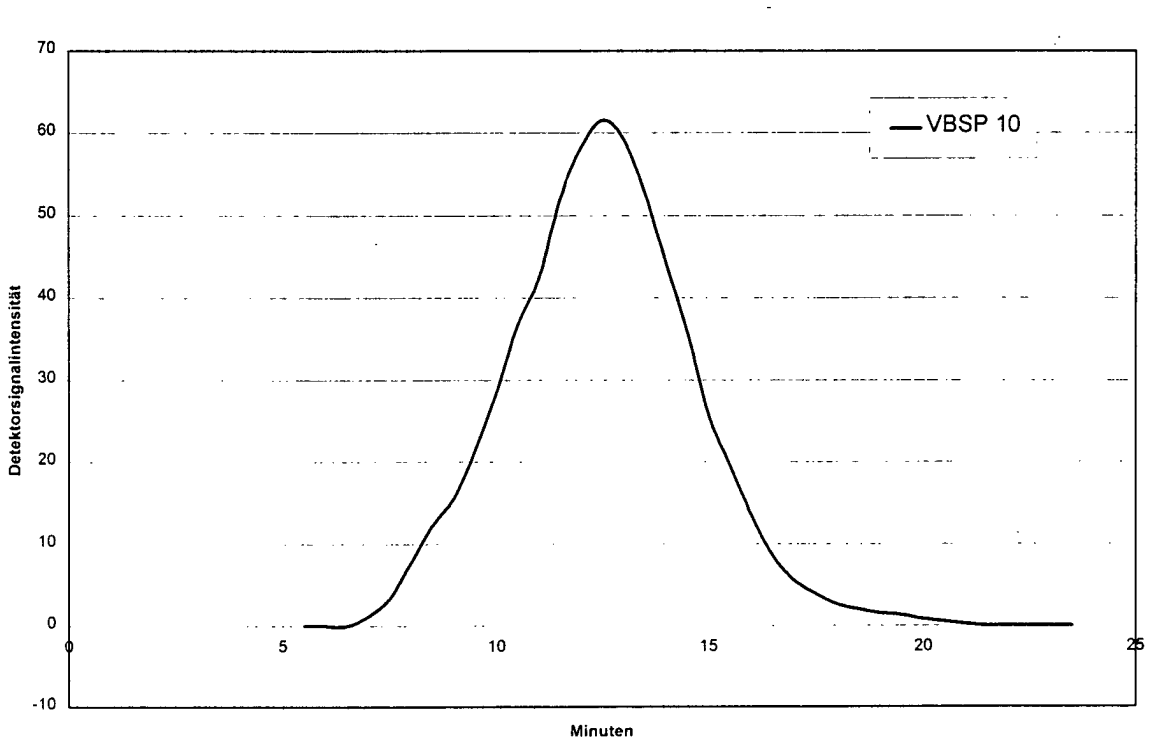


Abbildung 11: Überlagerung der Verseifungszahlverteilungen Vergleichsbeispiel 1, Beispiel 5 und Beispiel 8

