



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 102812054 B

(45) 授权公告日 2014. 08. 27

(21) 申请号 201080065467. 4

(22) 申请日 2010. 11. 12

(30) 优先权数据

2010-062768 2010. 03. 18 JP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2012. 09. 14

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/JP2010/070174 2010. 11. 12

(87) PCT国际申请的公布数据

W02011/114575 JA 2011. 09. 22

(73) 专利权人 电气化学工业株式会社

地址 日本东京都

(72) 发明人 小塚隆弘

(74) 专利代理机构 北京林达刘知识产权代理事

务所(普通合伙) 11277

代理人 刘新宇 李茂家

(51) Int. Cl.

C08F 8/12(2006. 01)

(56) 对比文件

US 4338405 , 1982. 07. 06, 实施例 1.

US 4338405 , 1982. 07. 06, 实施例 1.

CN 101155839 A, 2008. 04. 02, 说明书第
1-15 页.

审查员 陈启宏

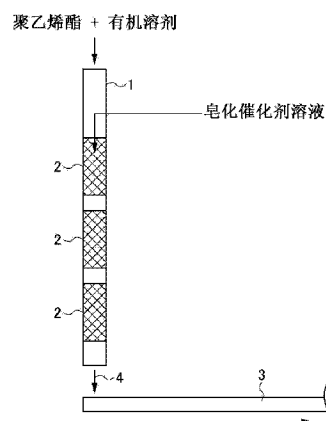
权利要求书1页 说明书7页 附图3页

(54) 发明名称

聚乙烯醇树脂的制造方法及制造装置

(57) 摘要

本发明提供既不会使品质下降、又可以减少能量消耗的聚乙烯醇的制造方法及制造装置。首先,将一种或两种以上的乙烯基酯聚合、或者将乙烯基酯和可与其共聚的其他单体共聚,得到聚乙烯酯。接着,使由聚乙烯酯与有机溶剂构成的皂化原料溶液流通于流路(1)内,并在其中央部导入含有皂化催化剂的溶液。然后,将这些用静态混合器(2)混合,然后将该混合物(4)载置于带(3)上、使皂化反应进行。



1. 一种聚乙烯醇树脂的制造方法,其具有如下工序:

导入工序,将皂化催化剂导入供由聚乙烯酯与有机溶剂构成的皂化原料溶液流通的流路中央部;和

混合工序,用静态混合器混合所述皂化原料溶液和导入的皂化催化剂,将通过所述混合工序得到的混合物载置于带上使皂化反应进行。

2. 根据权利要求1所述的聚乙烯醇树脂的制造方法,其中,将所述皂化原料溶液中的聚乙烯酯浓度设定为20~60质量%、粘度设定为0.01~30Pa·s,

在该皂化原料溶液中导入皂化催化剂以使其浓度为0.2~10质量%。

3. 一种聚乙烯醇树脂的制造装置,其具有:

催化剂导入机构,将皂化催化剂导入供由聚乙烯酯与有机溶剂构成的皂化原料溶液流通的流路中央部;和

1台或2台以上静态混合器,配置于比该催化剂导入机构更下游侧,用于混合所述皂化原料溶液和导入的皂化催化剂;和

沿单方向移动的带,将从所述静态混合器排出的混合物载置于该带上使皂化反应进行。

4. 根据权利要求3所述的聚乙烯醇树脂的制造装置,其特征在于,所述静态混合器的平均一单元的压力损耗低于0.05MPa。

5. 根据权利要求3或4所述的聚乙烯醇树脂的制造装置,其特征在于,所述催化剂导入机构具有:以通过所述流路的中心部且垂直于流通方向而贯通流路的方式配设、供含有催化剂的溶液流通的导入管;和设置在相当于该导入管的所述流路中心部的位置、开口于所述静态混合器侧的导入口。

6. 根据权利要求5所述的聚乙烯醇树脂的制造装置,其特征在于,所述导入口的大小为所述流路的直径的0.05~0.5倍。

聚乙烯醇树脂的制造方法及制造装置

技术领域

[0001] 本发明涉及聚乙烯醇树脂的制造方法及制造装置。更详细而言,涉及关于制造聚乙烯醇树脂时的皂化工序的技术。

背景技术

[0002] 聚乙烯醇(PVA)是水溶性的合成树脂,以往主要作为合成纤维的原料使用,近年来,有效利用其特征,被用于薄膜材料、乳化分散剂、粘接剂及粘结剂树脂等各种领域。该PVA树脂一般通过聚合乙烯基酯并将得到的聚乙烯酯在有机溶剂中、催化剂的存在下进行皂化来制造。

[0003] 此时,在聚乙烯酯的皂化中,可使用例如具备管式混合机的带型反应器。图4是表示使用带型反应器的以往的皂化方法的图。如图4所示,在使用以往的带型反应器、在甲醇溶剂中利用碱催化剂皂化聚乙酸乙烯酯的情况下,首先,将聚乙酸乙烯酯的甲醇溶液和碱溶液投入混合容器101内,利用转子混合器(rotor mixer,混合机)102等混合规定时间。其后,将混合物104载置于带103上,在规定的温度条件下使皂化反应进行。

[0004] 另外,以往也提出有如下方法:使用捏合机混合由聚乙烯酯及有机溶剂构成的皂化反应原液(浆料)与皂化催化剂,然后用塔型的皂化反应器进行皂化反应(参照专利文献1、2)。进而,还提出有:用管式混合器混合聚乙烯酯溶液和皂化催化剂,然后在带行星式搅拌机的反应器中进行皂化的方法(参照专利文献3),在进行皂化的反应器内设置静态混合器的装置(参照专利文献4)。

[0005] 现有技术文献

[0006] 专利文献

[0007] 专利文献1:日本特开2000-355611号公报

[0008] 专利文献2:日本特开2001-55414号公报

[0009] 专利文献3:日本特表2008-510880号公报

[0010] 专利文献4:国际公开第2003/033548号小册子

发明内容

[0011] 发明要解决的问题

[0012] 然而,前述以往的皂化方法存在以下所示的问题。即,使用转子混合器、捏合机及行星式搅拌机等需要动力的混合机的方法存在能量消耗量多的问题。另一方面,如专利文献4中记载的装置,只要混合机使用静态混合器就可以减少能量消耗量,但仅在反应器内配设静态混合器并不能均匀混合原料。进而,专利文献4中记载的技术使用超临界流体、高温高压的流体,因此,还存在需要具有耐压性的装置的问题。

[0013] 因此,本发明的主要目的在于,提供既不会使品质下降、又可以减少能量消耗的聚乙烯醇的制造方法及制造装置。

[0014] 用于解决问题的方案

[0015] 本发明的聚乙烯醇树脂的制造方法具有如下工序：导入工序，将皂化催化剂导入供由聚乙烯酯与有机溶剂构成的皂化原料溶液流通的流路中央部；和混合工序，用静态混合器混合前述皂化原料溶液和导入的皂化催化剂。

[0016] 在本发明中，由于是用静态混合器进行混合，因此不需要混合所需的能量。另外，由于静态混合器中的混合不放热，因此，在混合中不会进行皂化反应。由此，所制造的聚乙烯醇树脂的品质稳定。进而，由于将皂化催化剂导入供皂化原料溶液流通的流路的中央部，因此，混合效率优异，可以在短时间内混合皂化原料溶液和催化剂。

[0017] 在该制造方法中，也可以将通过混合工序得到的混合物载置于带上使皂化反应进行。

[0018] 另外，也可以将皂化原料溶液中的聚乙烯酯浓度设定为 20~60 质量 %、粘度设定为 0.01~30Pa·s，在该皂化原料溶液中导入皂化催化剂以使其浓度为 0.2~10 质量 %。

[0019] 本发明的聚乙烯醇树脂的制造装置具有：催化剂导入机构，将皂化催化剂导入供由聚乙烯酯与有机溶剂构成的皂化原料溶液流通的流路中央部；和 1 台或 2 台以上静态混合器，配置于比该催化剂导入机构更下游侧、用于混合前述皂化原料溶液和导入的皂化催化剂。

[0020] 在本发明中，由于混合机使用静态混合器，因此不需要使混合机工作的动力。另外，由于静态混合器不产生混合热，因此，在混合中不会进行皂化反应，品质稳定。进而，利用催化剂导入机构将催化剂导入流路中心部，因此，可以在短时间内形成良好的混合状态。

[0021] 在该装置中，作为静态混合器，可以使用平均一单元的压力损耗低于 0.05MPa 的静态混合器。

[0022] 另外，也可以具有沿单方向移动的带，在这种情况下，可以将从前述静态混合器排出的混合物载置于该带上使皂化反应进行。

[0023] 进而，前述催化剂导入机构也可以具有：以通过前述流路的中心部且垂直于流通方向而贯通流路的方式配设、供含有催化剂的溶液流通的导入管；和设置在相当于该导入管的前述流路中心部的位置、开口于前述静态混合器侧的导入口。

[0024] 发明的效果

[0025] 根据本发明，由于将皂化催化剂导入供由聚乙烯酯与有机溶剂构成的皂化原料溶液流通的流路中央部并用静态混合器进行混合，因此，既不会使制造的聚乙烯醇树脂的品质下降，又可以减少能量消耗。

附图说明

[0026] 图 1 是表示在本发明的实施方式的聚乙烯醇树脂的制造方法中使用的皂化装置的构造的示意图。

[0027] 图 2(a) 是表示图 1 所示的皂化装置的催化剂导入机构的构造例的剖面图，(b) 是由 (a) 所示的 A-A 线形成的剖面图。

[0028] 图 3 是以横轴为皂化度、纵轴为频数来表示实施例 1 及比较例 1 的 PVA 树脂中的皂化度分布的直方图。

[0029] 图 4 是表示使用带型反应器的以往的皂化方法的图。

具体实施方式

[0030] 下面,参照附图对用于实施本发明的方式进行详细说明。需要说明的是,本发明并不限于以下说明的实施方式。在本发明的实施方式的聚乙烯醇(PVA)树脂的制造方法中,进行以下所示的聚合工序及皂化工序来制造PVA树脂。

[0031] [聚合工序]

[0032] 在本实施方式的聚乙烯醇树脂的制造方法中,首先,将一种或两种以上的乙烯基酯聚合、或者将乙烯基酯和可与其共聚的其他单体共聚,得到聚乙烯酯。作为这里使用的乙烯基酯,例如可举出甲酸乙烯酯、乙酸乙烯酯、丙酸乙烯酯、戊酸乙烯酯、癸酸乙烯酯、月桂酸乙烯酯、硬脂酸乙烯酯、苯甲酸乙烯酯、特戊酸乙烯酯及叔碳酸(versatic acid)乙烯酯等,从聚合稳定性的观点考虑,尤其优选乙酸乙烯酯。

[0033] 另外,对可与这些乙烯基酯共聚的其他单体没有特别限制,例如可举出:乙烯及丙烯等 α -烯烃类;(甲基)丙烯酸甲酯、(甲基)丙烯酸乙酯、(甲基)丙烯酸丁酯及(甲基)丙烯酸-2-乙基己酯等(甲基)丙烯酸烷基酯类;(甲基)丙烯酰胺及N-羟甲基丙烯酰胺等不饱和酰胺类;(甲基)丙烯酸、巴豆酸、马来酸、衣康酸及富马酸等不饱和酸类;不饱和酸的烷基(甲基、乙基、丙基等)酯、马来酸酐等不饱和酸的酐、不饱和酸的盐(钠盐、钾盐、铵盐等)、烯丙基缩水甘油醚、(甲基)丙烯酸缩水甘油酯等含缩水甘油基单体、2-丙烯酰胺-2-甲基丙烷磺酸及其盐类等含磺酸基单体、甲基丙烯酸酸式磷酸氧乙酯(acid phosphoxyethyl methacrylate)及甲基丙烯酸酸式磷酸氧丙酯(acid phosphoxypropyl methacrylate)等含磷酸基单体、烷基乙烯基醚类等。

[0034] [皂化工序]

[0035] 接着,在有机溶剂中、催化剂的存在下皂化前述聚合工序得到的聚乙烯酯。作为这里使用的有机溶剂,可以使用甲醇、乙醇、丙醇、乙二醇、丙二醇、甘油及二乙二醇等醇类,尤其优选甲醇。

[0036] 另外,作为皂化催化剂,例如,可举出:氢氧化钠、氢氧化钾、醇钠及碳酸钠等碱催化剂;硫酸、磷酸及盐酸等酸催化剂。在这些皂化催化剂中,优选使用碱催化剂,更优选使用氢氧化钠。由此,可以加快皂化速度、提高生产率。

[0037] 图1是表示在本实施方式的PVA树脂的制造方法中使用的皂化装置的构造的示意图。另外,图2(a)是表示其催化剂导入机构的构造例的剖面图,图2(b)是由图2(a)所示的A-A线形成的剖面图。在本实施方式的PVA树脂的制造方法中,例如,如图1、2所示,使聚合工序所得的聚乙烯酯与有机溶剂构成的皂化原料溶液流通在流路1内,在其中心部导入含有皂化催化剂的溶液。然后,用静态混合器2混合这些溶液,然后将该混合物4载置于例如带3上等使皂化反应进行。

[0038] 此时,皂化原料溶液的粘度优选设定为 $0.01\sim 30\text{Pa}\cdot\text{s}$ 。这是由于当皂化原料溶液的粘度低于 $0.01\text{Pa}\cdot\text{s}$ 时,有时由于溶剂用量增多而导致制造成本增加,另外,当皂化原料溶液的粘度超过 $30\text{Pa}\cdot\text{s}$ 时,有时变得难以输送。

[0039] 进而,皂化原料溶液中的聚乙烯酯浓度优选设定为 $20\sim 60$ 质量%。需要说明的是,当聚乙烯酯的浓度低于 20 质量%时,因溶液的粘度变低而使反应变得容易,但其另一方面因使用更多的溶剂而使PVA树脂的制造成本增加。另外,当聚乙烯酯的浓度超过 60 质量%时,有时溶液的粘度变高而难以输送。

[0040] 另一方面,皂化催化剂溶液中的皂化催化剂浓度优选设定为 0.2~10 质量%。这是因为当皂化催化剂浓度低于 0.2 质量%时,有时反应速度变慢,另外,当皂化催化剂浓度超过 10 质量%时,通过反应完成后的中和反应而生成大量的盐,在洗涤工序中需要大量的洗涤液。

[0041] 另外,作为在流路 1 的中心部导入皂化催化剂溶液的方法,例如有如下方法,即,如图 2 所示,在流路 1 中,在与其流通方向垂直的方向贯通具备导入口 5a 的皂化催化剂导入管 5,且使其导入口 5a 朝向流通方向下游侧配置于流路 2 的中心部。这里,使皂化催化剂导入管 5 贯通是为了使在垂直于流路 1 的流通方向的剖面中的各位置的流速尽可能相等,以将皂化原料溶液的紊流抑制在最小限度。

[0042] 进而,将皂化催化剂溶液导入流路 1 的中心部是为了使混合效率良好。需要说明的是,当将皂化催化剂溶液导入流路 1 的中心部以外的位置时,在垂直于流通方向的剖面中的各位置将发生浓度偏差。需要说明的是,对导入口 5a 的大小没有特别限制,期望为流路 1 的直径的 0.05~0.5 倍。通过使催化剂导入机构为这种构造,可以抑制皂化原料溶液的紊流、有效地混合原料。

[0043] 需要说明的是,皂化催化剂溶液的导入方法并不限于图 2 所示的方法,可以根据装置构造等来适当选择。例如,可以将皂化催化剂导入管 5 设定为 L 字形的悬臂,或将皂化催化剂导入管 5 设定为十字形,在其中心设置导入口 5a。

[0044] 另一方面,对静态混合器 2 的种类、配设数没有特别限制,可以根据流量、流速及浓度等条件来适当选择。此时,作为静态混合器 2,优选使用平均一单元的压力损耗低于 0.05MPa 的静态混合器。由此,即使不使用容许压力高的昂贵的泵,也可配设多个单元,因此,可以利用原有的设备、用比以往还少的能量得到良好的混合状态 ($Cov = 0.01$ 以下)。

[0045] 另外,静态混合器 2 的平均一单元的压力损耗更优选低于 0.03MPa,由此,可以增多静态混合器 2 的配设数,因此可以进一步提高混合度。但是,当静态混合器 2 的配设数(单元数)增多时,混合程度变高,而另一方面压力损耗增大,因此,期望根据原料供给泵、供给配管的容许压力来选择口径。

[0046] 进而,对于本实施方式的 PVA 树脂的制造方法中使用的皂化装置而言,也可以组合使用压力损耗不同的多种静态混合器。剪切速率和压力损耗呈反比的关系,例如,为了得到高的剪切速率需要缩小静态混合器的口径,但口径小时压力损耗变高。即使在这种情况下,也可以使用压力损耗不同的多种静态混合器,通过改变其配设比率而使其为泵的容许压力以下,可抑制压力损耗的增加,并提高剪切速率。

[0047] 用该静态混合器 2 混合而成的混合物 4 在规定的温度条件下保持规定时间,使皂化反应进行。例如,在图 1 所示的带型反应器的情况下,一边使带 3 移动,一边保持在 20~50℃ 的温度条件下。此时的保持时间可以根据目标皂化度来设定,例如,在想要使平均皂化度为 90 摩尔%左右时,保持 30 分钟左右即可。需要说明的是,本发明并不限于使用带型反应器,除了带型反应器以外,也可以应用例如捏合机型反应器及塔型反应器等。

[0048] 通过该皂化工序,聚乙烯酯中的一部分或全部乙烯基酯单元被皂化成乙烯醇单元。需要说明的是,对通过前述皂化工序得到的 PVA 树脂的皂化度没有特别限制,可以根据用途等来适当设定。

[0049] 另外,在本实施方式的 PVA 树脂的制造方法中,在进行前述聚合工序及皂化工序

后,也可以根据需要进行用于去除乙酸钠等杂质的洗涤工序、干燥工序。

[0050] 如以上所详述,在本实施方式的 PVA 树脂的制造方法中,由于用静态混合器混合皂化原料溶液和皂化催化剂溶液,因此不需要用于混合的动力。由此,可以大幅度减少皂化工序中的能量消耗量。另外,静态混合器不产生混合热,因此,在混合时不会进行皂化反应。因此,可以使所制造的 PVA 树脂的品质稳定。

[0051] 进而,在本实施方式的 PVA 树脂的制造方法中,由于将含有皂化催化剂的溶液导入供由聚乙烯酯与有机溶剂构成的皂化原料溶液流通的流路的中心部,因此,即使使用静态混合器,也可以在短时间内得到良好的混合状态。其结果,既不会使所制造的 PVA 树脂的品质下降,又可以减少制造所需要的能量。

[0052] 实施例

[0053] 下面,举出本发明的实施例及比较例,对本发明的效果进行具体说明。在本实施例中,使用图 1 所示的具备静态混合器 2 的带型反应器(实施例)或图 4 所示的具备转子混合器 102 的带型反应器(比较例),皂化聚合工序得到的聚乙酸乙烯酯,得到聚乙烯醇(PVA)树脂。

[0054] 具体而言,在实施例 1~5 中,使用平均一单元的压力损耗不同的两种静态混合器 A(压力损耗高)、B(压力损耗低),在下述表 1 所示的条件下,混合作为皂化原料溶液的聚乙酸乙烯酯·甲醇溶液(浓度:37.5 质量%)和作为皂化催化剂溶液的氢氧化钠·甲醇溶液(浓度:3 质量%)。另一方面,在比较例 1 中,使用在套管(casing)和转子上配置了插栓(pin)的转子混合器,使转速为 650rpm,在下述表 1 所示的条件下混合聚乙酸乙烯酯·甲醇溶液(浓度:37.5 质量%)和氢氧化钠·甲醇溶液(浓度:1.5 质量%)。

[0055] [表 1]

[0056]

		比较例	实施例 1	实施例 2	实施例 3	实施例 4	实施例 5
混合器的种类		转子混合器	静态混合器 A	静态混合器 B	静态混合器 A	静态混合器 A	静态混合器 A
单元数(个)		—	16	20	20	15	10
进料量 (升/小时)	皂化原料溶液	5106	5106	7323	7323	7323	7323
	皂化催化剂溶液	606	606	844	844	844	844
剪切速率(1/s)		—	350	400	500	500	500
皂化原料溶液入口温度(°C)		35	38	42	42	42	42
混合热 ΔT(°C)		4	0	0	0	0	0
粘度 (Pa·s)	混合前	5.4	5.4	5.3	5.1	5.1	5.1
	混合后	3.3	3.3	3.2	3.1	3.1	3.1
马达动力(kW)		33	—	—	—	—	—
CoV		—	0.0075	0.0012	0.0012	0.012	0.12
压力损耗(MPa)		0.51	0.63	0.52	0.94	0.73	0.52
滞留时间(秒)		6.9	2.1	1.7	1.8	1.4	0.9

[0057] 需要说明的是,上述表 1 所示的粘度是使用 CV0 流变仪,设定模式为 Viscometry Mode 多剪切速率测定、温度为 40°C、浓度为 37.5 质量%、锥状(cone)为 CP4° /40mm、剪切速率为 1~1000s⁻¹、Delay 为 5~15 秒、Integration 为 10 秒所测定的值。另外,马达动力是以马达效率为 0.6 进行计算而得到的值。进而,CoV(变差系数,Coefficient of Variation)是混合器出口中的偏差常数($\sigma/\bar{X}$)。

[0058] 接着,将用前述方法及条件混合而成的混合物载置于带 3、103 上,在 40°C 的温度条件下保持 30 分钟使皂化反应进行。其后,进行过滤·干燥,得到实施例 1~5 及比较例 1 的 PVA 树脂。

[0059] 然后,对于实施例 1 及比较例 1 的 PVA 树脂,利用红外光谱(IR:Infrared Spectroscopy)法测定皂化度分布。具体而言,使用具备 1 次反射型全反射测定装置(ZnSe 棱镜)的岛津制作所 FT-IR8400 装置,对于任意抽出的 50 粒 PVA 颗粒,对每一粒进行 IR 测定,用下述数学式 1 所示的计算式求出各自的皂化度。需要说明的是,下述数学式 1 中的 D₁₇₃₀ 是波数 1730cm⁻¹ 的吸光度, D₈₄₄ 是波数 844cm⁻¹ 的吸光度。

[0060] [数学式 1]

[0061]

$$\text{皂化度(mol\%)} = \frac{D_{1730}}{D_{844}} \times 3.593$$

[0062] 图 3 是以横轴为皂化度、纵轴为频数来表示实施例 1 及比较例 1 的 PVA 树脂中的皂化度分布的直方图。如图 3 所示,即使在混合中使用静态混合器的情况下,也可得到具有与使用转子混合器的情况同等的皂化度分布的 PVA 树脂。

[0063] 另一方面,在使用转子混合器、假定一年运转 8000 小时的情况下,如表 1 所示,马达动力为 33kW,故一年动力约为 260MWH。相对于此,通过使混合机为静态混合器,可以降低该全部动力。另外,如表 1 所示,在用转子混合器进行混合的情况下,会产生 4℃的混合热,但在用静态混合器进行混合的情况下,未产生混合热。

[0064] 根据以上结果可确认,通过混合机使用静态混合器、并将皂化催化剂溶液导入供皂化原料溶液流通的流路的中心部,能够以比以往还少的能量制造与以往同等以上的品质的 PVA 树脂。

[0065] 附图标记说明

[0066] 1 流路

[0067] 2 静态混合器

[0068] 3、103 带

[0069] 4、104 混合物

[0070] 5 皂化催化剂导入管

[0071] 5a 导入口

[0072] 101 混合容器

[0073] 102 转子混合器

聚乙烯酯 + 有机溶剂

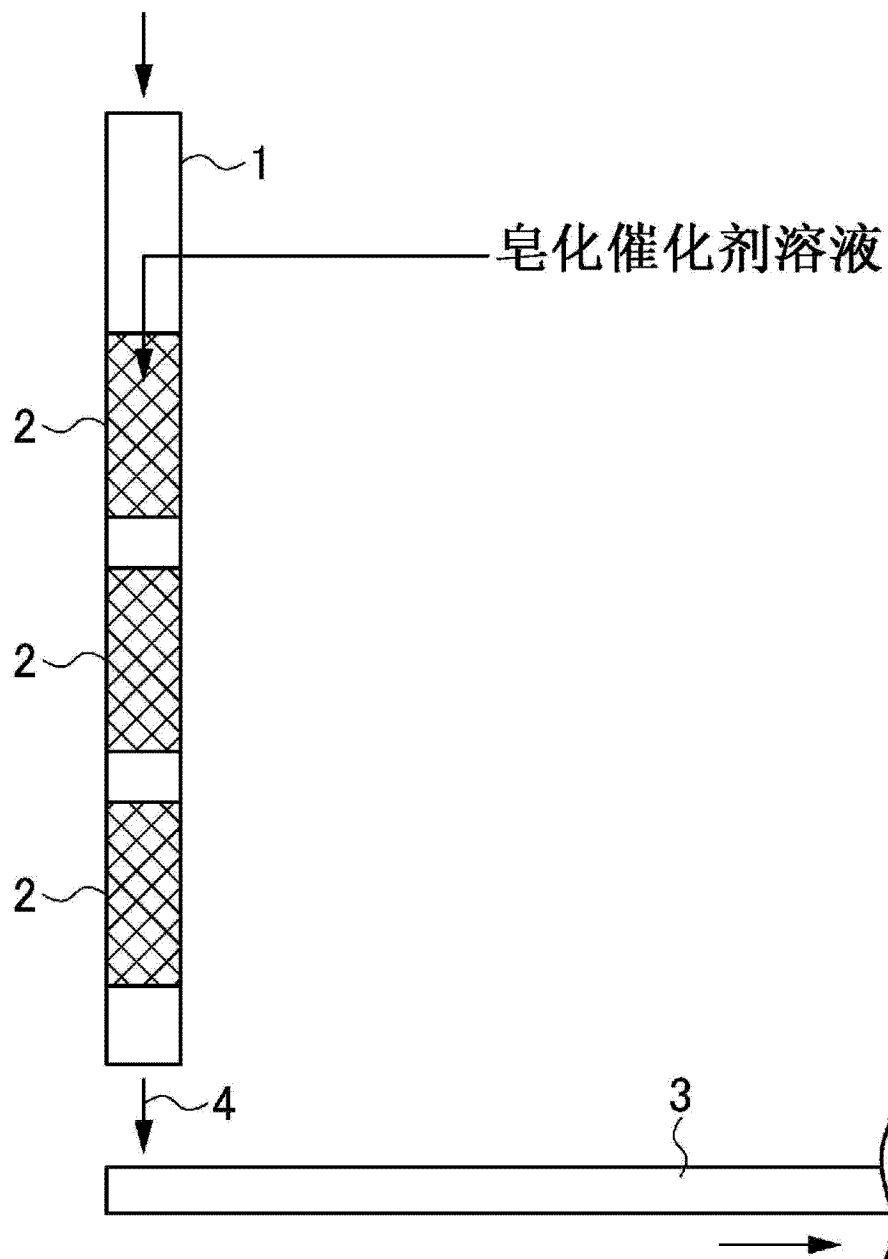


图 1

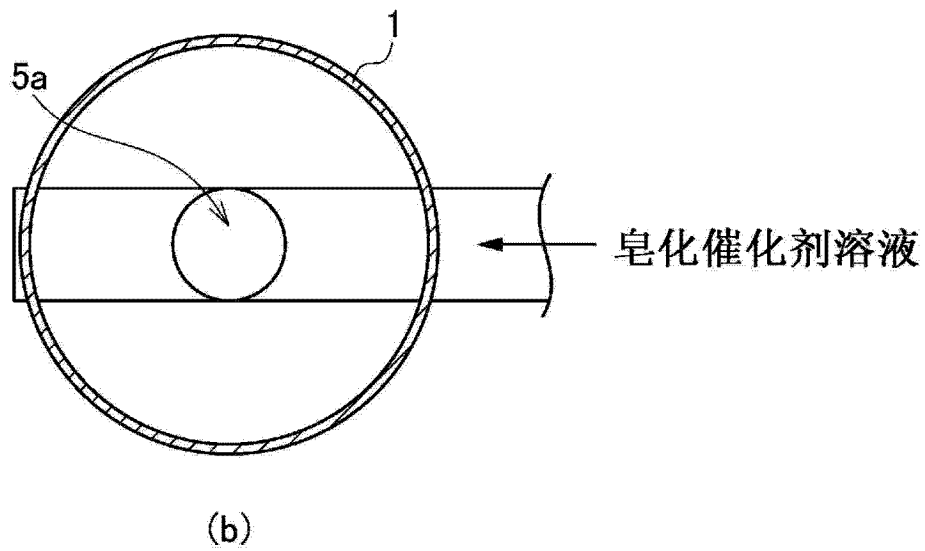
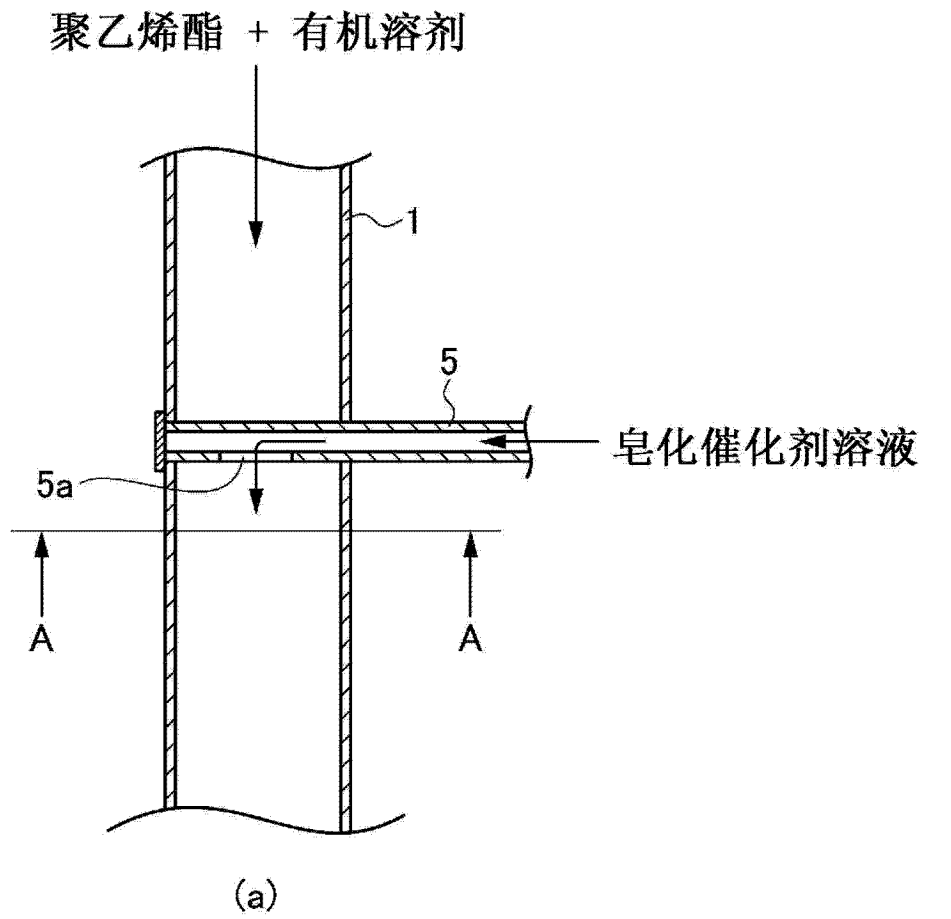


图 2

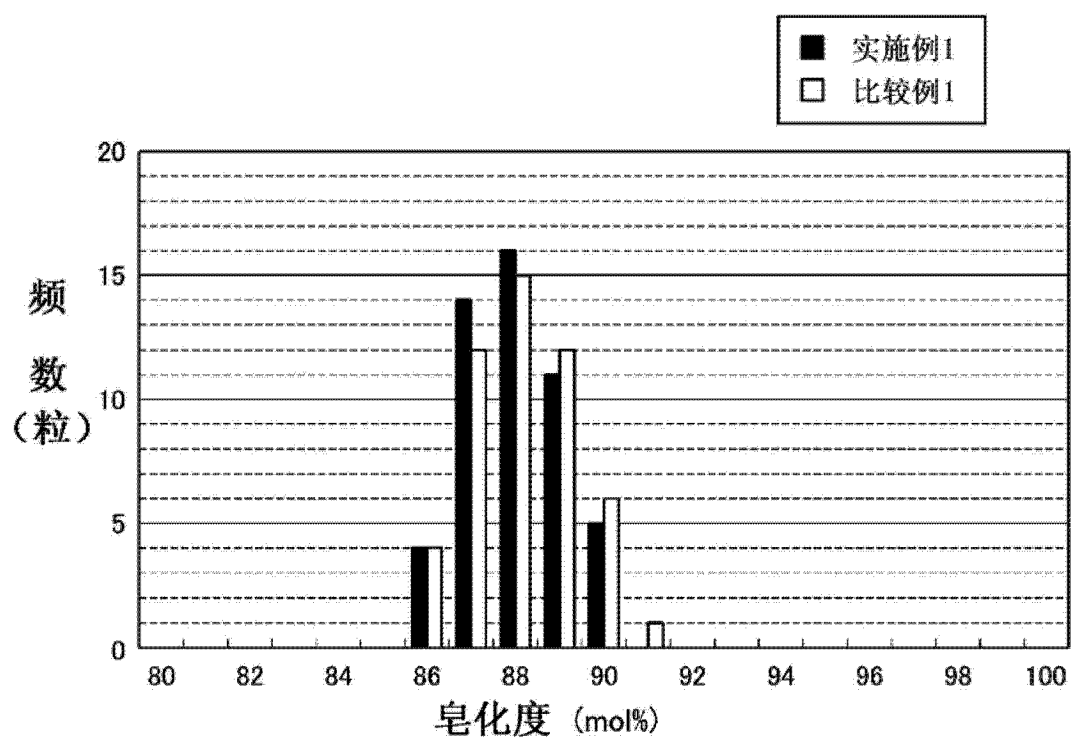


图 3

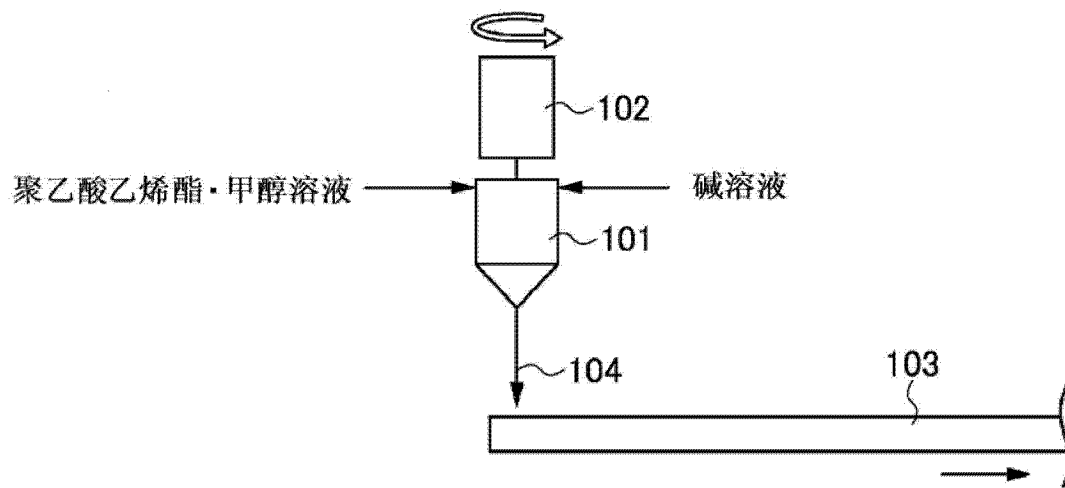


图 4