

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 718 174**

51 Int. Cl.:

C08F 16/06 (2006.01)
C08F 8/12 (2006.01)
C08F 18/04 (2006.01)
B01J 19/24 (2006.01)
B01J 4/00 (2006.01)
C08F 118/08 (2006.01)
C08J 3/12 (2006.01)
C08L 29/04 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **03.06.2015 PCT/JP2015/066058**
- 87 Fecha y número de publicación internacional: **10.12.2015 WO15186745**
- 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **03.06.2015 E 15802865 (4)**
- 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **23.01.2019 EP 3153531**

54 Título: **Polvo de alcohol polivinílico y métodos para producir el mismo**

30 Prioridad:

04.06.2014 JP 2014115417

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
28.06.2019

73 Titular/es:

**KURARAY CO., LTD. (100.0%)
1621 Sakazu
Kurashiki-shi, Okayama 710-0801, JP**

72 Inventor/es:

**HORIGUCHI, JUNPEI;
TANAKA, KAZUYUKI y
FUNAKOSHI, JUNJI**

74 Agente/Representante:

ELZABURU, S.L.P

ES 2 718 174 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre Concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Polvo de alcohol polivinílico y métodos para producir el mismo

Campo técnico

5 La presente invención se refiere a un polvo de alcohol polivinílico, que tiene un diámetro medio de partícula específico y un peso específico a granel particular, y a un método para su producción.

Antecedentes de la técnica

El alcohol polivinílico es una resina sintética preparada por saponificación de un éster de polivinilo. Tiene la característica de ser soluble en agua y se utiliza en aplicaciones como materia prima para películas, un dispersante emulsionante y un adhesivo, así como materia prima para fibras sintéticas.

10 El alcohol polivinílico se produce mediante un método en el que una solución de alimentación de reacción de saponificación que incluye un éster de polivinilo y un disolvente orgánico se mezcla con un catalizador de saponificación mediante un mezclador de rotor o un mezclador estático; luego, el líquido mezclado se coloca en un reactor de tipo correa y se realiza una reacción de saponificación para proceder bajo una condición de temperatura predeterminada. Hasta ahora, se ha propuesto utilizar un mezclador "estático" o "inmóvil" para mezclar de manera
15 preliminar en la saponificación de un éster de polivinilo (véase documento de patente 1) y para mezclar una solución cruda de saponificación con un catalizador de saponificación mediante un mezclador estático y luego colocar la mezcla en una correa y realizar una reacción de saponificación (véase documento de patente 2).

Documentos de la técnica anterior

Documentos de patente

20 Documento de patente 1: JP-A-57-121006

Documento de patente 2: JP-A-2011-195672

Compendio de la invención

Problemas que resolverá la invención

25 Sin embargo, los polvos de alcohol polivinílico preparados a partir de los métodos de producción descritos en los Documentos de patente 1 y 2 presentan problemas, porque se necesita mucho tiempo para la disolución durante la preparación de una solución acuosa, lo que reduce la eficiencia de la producción. Además, existe otro problema: los polvos de alcohol polivinílico tienen poco peso específico a granel y sus envolturas son grandes en volumen, lo que resulta en elevados costos de transporte.

30 La presente invención se ha realizado para resolver los problemas mencionados anteriormente y uno de sus objetos es proporcionar tanto un polvo de alcohol polivinílico que sea bueno en cuanto a sus propiedades de anti-dispersión, superior en materia de solubilidad a la hora de preparar una solución acuosa a partir del polvo y capaz de reducir los costos de transporte debido a su gran peso específico a granel, como un método para su producción.

Medios para la resolución de problemas

35 Como resultado de fervientes investigaciones, los presentes inventores han encontrado que los problemas mencionados anteriormente se pueden resolver con un polvo de alcohol polivinílico con un diámetro medio de partícula dentro de un intervalo específico, donde el peso específico a granel de una porción varíe de 500 a 1000 μm en diámetro de partícula dentro de un intervalo específico y donde el contenido de la porción varíe de 500 a 1000 μm en un diámetro de partícula de 35 a 70% en masa, y un método para producir el polvo de alcohol polivinílico. En consecuencia, se desarrolló la presente invención.

40 Es decir, la presente invención de refiere a:

[1] un polvo de alcohol polivinílico con un diámetro medio de partícula de 100 a 2000 μm medido por observación microscópica óptica a una humedad de 65% HR y una temperatura de 25°C, donde el peso específico a granel (g/mL) de una porción varía de 500 a 1000 μm en un diámetro de partícula superior a 0,60 e inferior a 0,80 y donde el contenido de la porción varía de 500 a 1000 μm en un diámetro de partícula de 35 a 70% en masa, donde el diámetro
45 medio de partícula del polvo de alcohol polivinílico denota el valor de la longitud del eje mayor medido por observación microscópica óptica mediante un microscopio digital; y el peso específico a granel se mide mediante un método de conformidad con JIS K6720-2;

[2] el polvo de alcohol polivinílico de conformidad con [1], con un grado medio de viscosidad de la polimerización de 200 a 5000 y un grado de saponificación de 50 a 99,99 mol%, donde el grado medio de viscosidad de la polimerización se mide de conformidad con JIS K6726 y el grado de saponificación se mide de conformidad con JIS K6726; y
50

[3] un método para producir un polvo de alcohol polivinílico de conformidad con [1] o [2], que incluye: una etapa introductoria que consiste en la introducción de un catalizador de saponificación en una parte central de una trayectoria de flujo en la que fluye una solución bruta de saponificación que incluye un éster de polivinilo y un disolvente orgánico y una etapa de mezcla que consiste en mezclar la solución bruta de saponificación con el catalizador de saponificación introducido mediante un mezclador estático a una velocidad de corte de 5 a 90 s⁻¹, una etapa de pulverización que se divide en una etapa de pulverización preliminar y una etapa de pulverización principal, y una etapa de secado.

Efectos de la invención

De conformidad con la presente invención, se puede proporcionar un polvo de alcohol polivinílico que es bueno en cuanto a sus propiedades anti-dispersión, superior en materia de solubilidad y tiene un elevado peso específico a granel. De conformidad con el método de producción de la presente invención, es posible producir dicho polvo de alcohol polivinílico superior fácilmente.

Breve descripción de los gráficos

La Fig. 1 es un diagrama que ilustra esquemáticamente una configuración de un aparato de saponificación para uso en un método de producción de un polvo de alcohol polivinílico de conformidad con una realización de la presente invención.

La Fig. 2(a) es una vista transversal que ilustra un ejemplo de configuración de un mecanismo de introducción de un catalizador del aparato de saponificación representado en la Fig. 1, y la Fig. 2(b) es una vista transversal tomada a lo largo de la línea X-X que se muestra en la Fig. 2(a).

La Fig. 3(a) es una fotografía obtenida al observar una condición de superficie del polvo de alcohol polivinílico del Ejemplo 1 con un microscopio óptico después de la pulverización preliminar y la Fig. 3(b) es una fotografía obtenida al observar una condición de superficie del polvo de alcohol polivinílico del Ejemplo Comparativo 1 con un microscopio óptico después de pulverización preliminar.

Modos de llevar a cabo la invención

El polvo de alcohol polivinílico (en adelante, a veces abreviado "PVA") de la presente invención tiene un diámetro medio de partícula de 100 a 2000 μm medido por observación microscópica óptica a una humedad de 65% HR y una temperatura de 25°C, donde el peso específico a granel (g/mL) de una porción varía de 500 a 1000 μm en un diámetro de partícula superior a 0,60 e inferior a 0,80 y donde el contenido de la porción varía de 500 a 1000 μm en un diámetro de partícula de 35 a 70% en masa, donde el diámetro medio de partícula del polvo de alcohol polivinílico denota el valor de la longitud del eje mayor medido por observación microscópica óptica mediante un microscopio digital; y el peso específico a granel se mide mediante un método de conformidad con JIS K6720-2;

Dado que el polvo de PVA de la presente invención se caracteriza por ser bueno en cuanto a sus propiedades anti-dispersión, superior en materia de solubilidad y tener un mayor peso específico que los polvos de PVA convencionales, el polvo de PVA se puede cargar en grandes cantidades por unidad de volumen y, por lo tanto, puede reducir los costos de transporte. A continuación, se proporciona una descripción detallada del polvo de PVA de la presente invención y un método para su producción.

El diámetro medio de partícula del polvo de PVA de la presente invención medido por observación microscópica óptica a una humedad de 65% HR y una temperatura de 25°C es de 100 a 2000 μm . Si el diámetro medio de partícula es menor que 100 μm , entonces el polvo fino de PVA es susceptible de dispersarse y deteriorarse cuando se manipula. El diámetro medio de partícula es preferiblemente 300 μm o más y, más preferiblemente, 500 μm o más. Por otra parte, si el diámetro medio de partícula es mayor que 2000 μm , el polvo de PVA se deteriora al disolverse en agua y, por lo tanto, se necesita mucho tiempo para preparar una solución de polvo de PVA. El diámetro medio de partícula es preferiblemente 1500 μm o menos y, más preferiblemente, 1000 μm o menos. El diámetro medio de partícula de un polvo de PVA denota el valor de la longitud del eje mayor medido por observación microscópica óptica mediante un microscopio digital

En los casos en los que el polvo de PVA de la presente invención, que tiene un diámetro medio de partícula de 100 a 2000 μm medido por observación microscópica óptica a una humedad de 65% HR y una temperatura de 25°C se tamiza por medio de tamices (cada uno con un tamaño de malla de 500 μm o 1000 μm), el peso específico a granel (g/mL) de una porción que varía de 500 a 1000 μm en diámetro de partícula (una porción del polvo de PVA capaz de pasar a través de un tamiz que tiene un tamaño de malla de 1000 μm pero incapaz de pasar a través de un tamiz con un tamaño de malla de 500 μm) es superior a 0,60 e inferior a 0,80. Si el peso específico a granel es inferior a 0,60, la solubilidad en agua se deteriorará y los costos de transporte aumentarán. El peso específico a granel es preferiblemente 0,61 o más y, más preferiblemente, 0,62 o más. Si el peso específico a granel es inferior a 0,60, la solubilidad en agua se deteriorará y los costos de transporte aumentarán. Por otra parte, un polvo de PVA con un peso específico a granel mayor que 0,80 es difícil de producir. El peso específico a granel es preferiblemente 0,75 o menos, más preferiblemente, 0,70 o menos, y aún más preferiblemente 0,65 o menos. El peso específico a granel del polvo de PVA de la presente invención denota un valor medido por un método de conformidad con JIS K6720-2.

En cuanto a la distribución del tamaño de partículas del polvo de PVA de la presente invención, el porcentaje de la porción que varía de 500 a 1000 μm en diámetro de partícula es el más grande, específicamente, el porcentaje es de 35 a 70% en masa. Como se define en los ejemplos que se describen a continuación, el porcentaje de la porción que varía de 500 a 1000 μm en diámetro de partícula es un porcentaje (% en masa) con respecto a la suma total (100% en masa) de la distribución del tamaño de partículas dividida en cinco porciones. Dado que el porcentaje de la porción que varía de 500 a 1000 μm en diámetro de partícula está dentro del intervalo mencionado anteriormente, el efecto de la presente invención se muestra de manera más notable y se puede suprimir la dispersión del polvo fino de PVA en el aire. El porcentaje de la porción que varía de 500 a 1000 μm en diámetro de partícula es preferiblemente del 38% en masa o más y más preferiblemente, del 40% en masa o más. Por otra parte, el porcentaje de la porción que varía de 500 a 1000 μm en diámetro de partícula es preferiblemente del 65% en masa o menos y más preferiblemente, del 60% en masa o menos.

El grado medio de viscosidad de la polimerización del PVA que se va a usar en la presente invención es preferiblemente de 200 a 5000. Dado que el grado medio de viscosidad de la polimerización se encuentra dentro del intervalo mencionado anteriormente, la solubilidad en agua es buena y la producción industrial es fácil. El grado medio de viscosidad de la polimerización es preferiblemente 250 o más y, más preferiblemente, 400 o más. El grado medio de viscosidad de la polimerización es preferiblemente 4500 o menos y, más preferiblemente, 3500 o menos. El grado medio de viscosidad de la polimerización del PVA que se va a usar en la presente invención se mide de conformidad con JIS K6726. Es decir, el grado medio de viscosidad de la polimerización se puede calcular mediante la siguiente ecuación a partir de una viscosidad limitante $[\eta]$ (unidad: litro/g) medida en agua a 30°C después de la re-saponificación de PVA a un grado de saponificación de 99,5 %mol o más y purificando el producto.

$$P = ([\eta] \times 10000/8.29)^{1/0.62}$$

El grado de saponificación del PVA que se va a usar en la presente invención es preferiblemente de 50 a 99,99 %mol. Se prefiere que el grado de saponificación se encuentre dentro del intervalo mencionado anteriormente, dado que dicho PVA es bueno en términos de solubilidad en agua y se puede producir de manera estable. El grado de saponificación es más preferiblemente 60 mol% o más y, más preferiblemente, 70 mol% o más. Por otra parte, el grado de saponificación es más preferiblemente 99,8 mol% o menos y, más preferiblemente, 99,7 mol% o menos. El grado de saponificación del PVA que se va a usar en la presente invención se mide de conformidad con JIS K6726.

En lo sucesivo, se describe en detalle un método para producir el polvo de PVA de la presente invención. Se observa que la presente invención no está limitada al método de producción descrito a continuación. Por ejemplo, el PVA que se usará en la presente invención se puede producir a partir de la realización de una mezcla con un mezclador estático en la etapa de saponificación de un éster de polivinilo, un precursor del PVA, y una reacción de saponificación en condiciones específicas.

El PVA que se va a usar en la presente invención se puede producir, por ejemplo, al polimerizar un éster vinílico mediante un método convencional conocido en la técnica, como un método de polimerización en masa, un método de polimerización en solución, un método de polimerización en suspensión, un método de polimerización en emulsión o un método de polimerización en dispersión, y luego saponificar el éster de polivinilo resultante. Los métodos de polimerización preferibles desde un punto de vista industrial son un método de polimerización en solución, un método de polimerización en emulsión y un método de polimerización en dispersión. En las operaciones de polimerización, se puede emplear cualquier sistema de polimerización de un proceso por lotes, un proceso semicontinuo y un proceso continuo.

Entre los ejemplos de un éster de vinilo que se puede usar para la polimerización se incluyen acetato de vinilo, formiato de vinilo, propionato de vinilo, caprilato de vinilo y versatato de vinilo; de ellos, desde un punto de vista industrial, se prefiere el acetato de vinilo.

En la polimerización del éster de vinilo, el éster de vinilo se puede copolimerizar con otros monómeros, siempre que el efecto de la presente invención no se vea afectado. Entre los ejemplos de otros monómeros que pueden usarse se incluyen α -olefinas, como etileno, propileno, n-buteno e isobutileno; ácido acrílico y sus sales; ésteres acrílicos; ácido metacrílico y sus sales; ésteres metacrílicos; acrilamida; derivados de acrilamida, como N-metilacrilamida, N-etilacrilamida, N,N-dimetilacrilamida, diacetona acrilamida, ácido acrilamidopropanosulfónico y sus sales, acrilamidopropildimetilamina y sus sales o sales cuaternarias y N-metilolacrilamida y sus derivados; metalcrlamida y sus derivados, como N-metilmacrilamida, N-etilmacrilamida, ácido metacrilamidopropanosulfónico y sus sales, metacrilamidopropildimetilamina y sus sales o sales cuaternarias y N-metilolmetacrilamida y sus derivados; éteres de vinilo, como metil vinil éter, etil vinil éter, n-propil vinil éter, i-propil vinil éter, n-butil vinil éter, i-butil vinil éter, t-butil vinil éter, dodecil vinil éter y estearil vinil éter; nitrilos, como acrilonitrilo y metacrilonitrilo; haluros de vinilo, como cloruro de vinilo y fluoruro de vinilo; haluros de vinilideno, como cloruro de vinilideno y fluoruro de vinilideno; compuestos alílicos, como acetato de alilo y cloruro de alilo; ácidos dicarboxílicos insaturados, como ácido maleico, ácido itacónico y ácido fumárico y sus sales o sus ésteres; compuestos de vinilsililo, como viniltrimetoxisilano y acetato de isopropenilo.

En la polimerización del éster de vinilo, se puede hacer que coexista un agente de transferencia de cadena con el fin de regular el grado de polimerización del PVA que se va a obtener, por ejemplo. Entre los ejemplos del agente de

transferencia de cadena se incluyen aldehídos, como acetaldehído, propionaldehído, butil aldehído y benzaldehído; cetonas, como acetona, metil etil cetona, hexanona y ciclohexanona; mercaptanos, como 2-hidroxi-etanol; ácidos tiocarboxílicos, como ácido tioacético e hidrocarburos halogenados, como tricloroetileno y percloroetileno; De ellos, se usan adecuadamente aldehídos y cetonas. Aunque la cantidad de agente de transferencia de cadena que se agrega se determina de conformidad con la constante de transferencia de cadena del agente de transferencia de cadena y el grado deseado de polimerización del PVA, en general, la cantidad es deseablemente de 0,1 a 10% en masa con respecto al éster de vinilo que se usará.

Como reacción de saponificación del éster de polivinilo, es posible emplear una reacción de alcoholólisis o hidrólisis mediante un catalizador básico conocido convencionalmente, como el hidróxido de sodio, el hidróxido de potasio y el metóxido de sodio, o un catalizador ácido, como el ácido p-toluenosulfónico. Entre los ejemplos de disolventes que se pueden usar para la reacción de saponificación se incluyen alcoholes, como metanol y etanol; ésteres, como acetato de metilo y acetato de etilo; cetonas, como acetona y metil etil cetona e hidrocarburos aromáticos, como benceno y tolueno; estos se pueden usar individualmente o dos o más en combinación. En particular, es conveniente y, por lo tanto, preferible, realizar la reacción de saponificación en presencia de hidróxido de sodio, que es un catalizador básico, con metanol o una solución mixta de metanol con acetato de metilo como disolvente.

La Fig. 1 es un diagrama que ilustra esquemáticamente una configuración de un aparato de saponificación para uso en un método de producción de un polvo de PVA de la presente realización. La Fig. 2(a) es una vista transversal que ilustra un ejemplo de configuración de un mecanismo de introducción de un catalizador del aparato de saponificación y la Fig. 2(b) es una vista transversal tomada a lo largo de la línea X-X que se muestra en la Fig. 2(a). En el método para producir un polvo de PVA de la presente realización, se hace fluir una solución bruta de saponificación, que incluye el éster de polivinilo preparado en la etapa de polimerización y un disolvente orgánico, en una trayectoria de flujo 1 y se introduce una solución que contiene un catalizador de saponificación en una la parte central de la trayectoria de flujo 1 como se muestra, por ejemplo, en las Figs. 1 y 2. Luego, estas soluciones se mezclan con un mezclador estático 2, y la mezcla se coloca, por ejemplo, en un cinturón y se promueve una reacción de saponificación. El mezclador estático 2 está constituido por elementos que tienen deflectores internos en forma de placa que se acoplan y se cruzan entre sí. Los deflectores dividen el flujo de una solución en muchas etapas y, por lo tanto, se mezcla la solución. De este modo, la velocidad de corte aplicada cuando un líquido viscoso pasa a través de los deflectores dentro de los elementos influye significativamente en el estado de la mezcla. Sin embargo, es difícil medir o controlar la velocidad de corte en el momento en que el líquido viscoso pasa a través de los deflectores dentro de los elementos. Por lo tanto, en la presente solicitud, en una tubería del mezclador estático, la velocidad de corte dentro de la tubería inmediatamente antes de que un líquido viscoso pase a través de los deflectores se controla de manera que se regule el estado de la mezcla dentro de los elementos.

En este momento, la viscosidad de la solución bruta de saponificación se ajusta preferiblemente a un valor en el intervalo de 0,01 y 30 Pa*s. Es preferible ajustar la viscosidad de la solución bruta de saponificación dentro del intervalo mencionado anteriormente, ya que esto facilita la transferencia de la solución y reduce el costo de producción.

Además, la concentración de éster de polivinilo en la solución bruta de saponificación se ajusta preferiblemente a un valor en el intervalo de 20 a 60% en masa. Es preferible ajustar la concentración de éster de polivinilo dentro del intervalo mencionado anteriormente, ya que esto facilita la transferencia y reduce el costo de producción.

Por otra parte, la concentración de catalizador de saponificación en la solución de catalizador de saponificación se ajusta preferiblemente a un valor en el intervalo de 0,2 a 10% en masa. El ajuste de la concentración del catalizador de saponificación dentro del intervalo mencionado anteriormente es preferible porque esto hace que la reacción de saponificación avance a una velocidad de reacción moderada.

Entre los ejemplos del método para introducir una solución de catalizador de saponificación en la parte central de la trayectoria de flujo 1 en la que fluye la solución bruta de saponificación se incluyen un método en el que un tubo de introducción de catalizador de saponificación 5 con un puerto de introducción 5a penetra la trayectoria de flujo 1 a lo largo de una dirección perpendicular a la dirección de flujo de la trayectoria de flujo 1 y el puerto de introducción 5a está dispuesto en una parte central de la trayectoria de flujo 1 para enfrentar el flujo descendente de la dirección de flujo, como se muestra en la Fig. 2. El tubo de introducción del catalizador de saponificación 5 penetra en la trayectoria de flujo 1 con la finalidad de igualar la velocidad de flujo lo más posible en cada posición en una sección transversal de la trayectoria de flujo 1 perpendicular a la dirección del flujo y, por lo tanto, suprimir la interrupción del flujo de la solución bruta de saponificación lo más posible.

El propósito de introducir la solución de catalizador de saponificación en una parte central de la trayectoria de flujo 1 es mejorar la eficiencia de mezcla. En el caso de que la solución de catalizador de saponificación se introduzca en una posición que se desvíe de la parte central de la trayectoria de flujo 1, se producirá una variación en la concentración en cada posición en la sección transversal perpendicular a la dirección del flujo. El tamaño del puerto de introducción 5a no está particularmente limitado, y es deseablemente de 0,05 a 0,5 veces el diámetro de la trayectoria de flujo 1. Hacer que el mecanismo de introducción del catalizador tenga esa configuración permite suprimir la interrupción del flujo de la solución bruta de saponificación y mezclar eficientemente las materias primas.

El método para introducir la solución de catalizador de saponificación no se limita al método ilustrado en la Fig. 2 y se

puede elegir adecuadamente según la configuración del equipo, por ejemplo. Por ejemplo, el tubo de introducción de catalizador de saponificación 5 puede ser un voladizo en forma de L o puede tener forma de cruz, en cuyo centro se puede disponer el puerto de introducción 5a.

5 El tipo y la cantidad de los elementos del mezclador estático 2 no están particularmente limitados, y pueden elegirse adecuadamente según las condiciones, como el caudal, la velocidad de flujo y la concentración. En ese caso, se prefiere usar como el mezclador estático 2 un mezclador que tenga una pérdida de presión por elemento menor que 0,05 MPa. Esto hace posible disponer una pluralidad de elementos sin usar una bomba costosa que tiene una alta presión permitida y, por lo tanto, se puede lograr un buen estado mixto con menor energía que antes mediante el uso del equipo existente.

10 Es más preferible que la pérdida de presión por elemento del mezclador estático 2 sea menor que 0,03 MPa, y esto puede aumentar la cantidad de mezcladores estáticos 2 que se deben eliminar y, por lo tanto, puede aumentar el grado de mezcla. Si se elimina una cantidad mayor (cantidad de elementos) de mezcladores estáticos 2, el grado de mezcla aumentará y la pérdida de presión también aumentará; por lo tanto, es deseable elegir un diámetro de acuerdo con la presión permitida de una bomba de alimentación de materia prima o tubería de alimentación.

15 En el método de producción de la presente invención, la solución bruta de saponificación se mezcla con el catalizador de saponificación introducido a una velocidad de corte de 5 a 90 s⁻¹ mediante el uso de un mezclador estático 2. Si la velocidad de corte es inferior a 5 s⁻¹, la solución bruta de saponificación y el catalizador de saponificación no se mezclan completamente y la reacción de saponificación no se desarrolla completamente. La velocidad de corte es preferiblemente 6 s⁻¹ o más, y más preferiblemente 7 s⁻¹ o más. Por otro lado, si la velocidad de corte es superior a 90 s⁻¹ existe una tendencia a que se reduzca el peso específico a granel del polvo de PVA que se va a obtener. La velocidad de corte es preferiblemente 70 s⁻¹ o menos, y más preferiblemente 50 s⁻¹ o menos. La velocidad de corte representa un valor medido por el método descrito en los ejemplos que se incluyen a continuación.

20 La mezcla obtenida mezclando con el mezclador estático 2 se mantiene a una condición de temperatura predeterminada durante un período de tiempo predeterminado y, por lo tanto, procede una reacción de saponificación. Por ejemplo, la mezcla se mantiene a una condición de temperatura de 20 a 50°C mientras se mueve la correa. El tiempo de espera en este momento se puede determinar de conformidad con el grado de saponificación previsto; por ejemplo, cuando se pretende que el grado promedio de saponificación sea aproximadamente 90% en moles, la mezcla puede mantenerse durante aproximadamente 30 minutos. La presente invención no se limita a una realización en la que se usa un reactor de tipo correa, y puede aplicarse no solo al reactor de tipo correa sino también, por ejemplo, a un reactor de tipo amasador o un reactor de tipo columna.

25 Mediante esta etapa de saponificación, parte o todas las unidades de éster de vinilo en el éster de polivinilo se saponifican en unidades de alcohol de vinilo. El grado de saponificación del PVA que se producirá mediante la etapa de saponificación descrita anteriormente no está particularmente limitado y puede determinarse adecuadamente según la aplicación prevista, por ejemplo.

35 En el método para producir un polvo de PVA de la presente invención también se lleva a cabo una etapa de pulverización y una etapa de secado después de la etapa de polimerización y la etapa de saponificación, ambas descritas anteriormente. Además, la etapa de pulverización se divide en una etapa de pulverización preliminar y una etapa de pulverización principal. El PVA resultante de la etapa de saponificación se prepara de manera que su diámetro medio de partícula después de la eliminación de un solvente en la etapa de pulverización preliminar antes del secado o la etapa de pulverización principal después del secado pueda estar dentro del rango mencionado anteriormente, de modo que el PVA se convierta en el polvo de PVA de la presente invención. El aparato de pulverización que se utilizará en la presente invención no está particularmente limitado siempre que el aparato de pulverización pueda alcanzar apropiadamente el diámetro medio de partícula definido en la presente invención y la distribución de tamaño de partícula preferible por la velocidad de rotación del pulverizador, por ejemplo. En el método para producir el polvo de PVA de la presente invención, también puede tener lugar una etapa de lavado para eliminar impurezas, como acetato de sodio, según sea necesario.

40 La Fig. 3(a) es una fotografía obtenida al observar una superficie del polvo de PVA del Ejemplo 1 con un microscopio óptico después de la pulverización preliminar y la Fig. 3(b) es una fotografía obtenida al observar una superficie del polvo de PVA del Ejemplo Comparativo 1 con un microscopio óptico después de pulverización preliminar. El polvo de PVA de esta realización casi no tiene burbujas en el interior y la superficie del polvo de PVA, como se muestra en la Fig. 3(a) para el Ejemplo 1, por ejemplo. A la inversa, los polvos de PVA convencionales tienen muchas burbujas en el interior y la superficie de los polvos de PVA, como se muestra en la Fig. 3(b) para el Ejemplo Comparativo 1. En general, al preparar una solución acuosa disolviendo un polvo de PVA en agua, cuanto más pequeño sea el diámetro medio de partícula más rápidamente se disuelve la proximidad de la superficie de PVA y más fácilmente se forman los agregados. Los agregados entran en un estado donde encierran agua en su interior; por lo tanto, los agregados no se disuelven fácilmente incluso si se calientan, y luego se hace difícil preparar una solución acuosa de PVA. Por esta razón, es deseable que el diámetro medio de partícula de un polvo de PVA sea grande para evitar la formación de los agregados. Sin embargo, los métodos convencionales para producir un polvo de PVA son problemáticos porque los polvos de PVA que tienen un diámetro medio de partícula grande tienen un peso específico a granel pequeño debido a que muchas burbujas están presentes en el interior y la superficie de los polvos de PVA, como muestra la Fig. 3(b).

Por otro lado, el polvo de PVA de esta realización no contiene casi burbujas en el interior y la superficie del polvo de PVA. Además, se puede obtener un polvo de PVA que destaque por su solubilidad al momento de preparar una solución acuosa del polvo y tenga un peso específico a granel grande mediante la regulación del peso específico a granel de una porción dentro de un rango específico y con un diámetro medio de partícula dentro de un rango específico.

Como se describe en detalle anteriormente, en el método para producir el polvo de PVA de la presente invención, el polvo de PVA de la presente invención se puede producir fácilmente mediante la introducción de una solución bruta de saponificación y una solución de catalizador de saponificación mediante un método específico y luego mezclarlos con un mezclador estático a una velocidad de corte dentro de un rango específico. Dado que los mezcladores estáticos no generan calor de mezcla, no se produce ninguna reacción de saponificación durante la mezcla. Por este motivo, se puede estabilizar la calidad del polvo de PVA que se producirá.

Ejemplos

En lo sucesivo, los efectos de la presente invención se explican concretamente con referencia a ejemplos y ejemplos comparativos de la presente invención. En los siguientes ejemplos y ejemplos comparativos, "parte" y "%" son sobre la base de la masa, a menos que se indique lo contrario.

[Medición de la velocidad de corte]

En los métodos de producción de los ejemplos y ejemplos comparativos, la velocidad de corte se determina mediante la siguiente ecuación a partir de la cantidad alimentada (m^3/s) de una solución de acetato de polivinilo (en adelante, a veces abreviado como "PVAc"), el área de la sección transversal (m^2) de un mezclador estático y el diámetro (m) de un mezclador estático. La velocidad de corte se puede controlar si se cambia el diámetro de un mezclador estático.

Velocidad de corte (s^{-1}) = (cantidad alimentada de solución de PVAc)/[(área de sección transversal del mezclador estático) x (diámetro del mezclador estático)]

[Medición del diámetro medio de partículas del polvo de PVA]

Cada uno de los polvos de PVA utilizados en los ejemplos y los ejemplos comparativos se dejó reposar durante 24 horas en condiciones que incluían una humedad del 65 % HR y una temperatura de 25°C. Posteriormente, se tomó una fotografía con un microscopio óptico (Microscopio Digital KH-7700; fabricado por HIROX Co., Ltd.). En la fotografía, se seleccionaron al azar cincuenta partículas del polvo de PVA y se midieron sus ejes principales, y el valor promedio de los ejes principales medidos se tomó como diámetro medio de partícula (μm). Las partículas finas de PVA menores de 20 μm se excluyeron de la medición porque no podían distinguirse de las irregularidades de contraste de la fotografía.

[Medición de la distribución del tamaño de partícula del polvo de PVA]

Para 300 g de un polvo de PVA utilizado en los ejemplos y ejemplos comparativos, el tamizado se realizó mediante cuatro tamices con distinto tamaño de malla (tamaño de malla: 250 μm , 500 μm , 1000 μm , 1180 μm). Se midió la masa de polvos de PVA que tenían los diámetros de partículas medidos individuales y se calculó el porcentaje en masa de los polvos individuales.

[Medición del peso específico a granel de PVA]

Para los polvos de PVA utilizados en los ejemplos y ejemplos comparativos y el PVA tamizado en diámetros de partículas de 500 a 1000 μm , se midió un peso específico a granel mediante el método de conformidad con JIS K6720-2.

[Evaluación de la solubilidad del polvo de PVA]

Bajo agitación, se incorporó el interior de un matraz que contiene 288 g de agua destilada a una temperatura de 20°C con una cuchilla de agitación semicircular, cada 12 g de los polvos de PVA utilizados en los ejemplos y ejemplos comparativos (aquellos que se han tamizado en diámetros de partículas de 500 a 1000 μm) y se preparó así la suspensión. Luego, el matraz se calentó a una velocidad de 0,9°C/minuto, y se tomó una solución acuosa de PVA inmediatamente después de que la temperatura de la suspensión alcanzara los 30°C. Posteriormente, se midió la concentración de PVA (% de solubilidad) y, de este modo, se calculó la cantidad de PVA disuelto durante este proceso y se evaluó de conformidad con los siguientes criterios. Los resultados se muestran en la Tabla 2.

A: 60% en masa o más.

B: 55% en masa o más, pero menos del 60% en masa

C: 50% en masa o más, pero menos del 55% en masa

D: menos del 50% en masa

[Evaluación de la propiedad de dispersión del polvo de PVA]

5 Un recipiente cilíndrico acrílico de 5 cm de diámetro interno y 1 m de altura se coloca perpendicularmente y se permite que 100 g de polvo de PVA caigan libremente desde la parte superior del cilindro. El polvo fino que se levantó después de la caída se observó visualmente y se evaluó de conformidad con los siguientes criterios. Los resultados se muestran en la Tabla 2.

A: Prácticamente no hay aumento.

B: Poco aumento.

C: Mucho aumento.

[Ejemplo 1]

10 Una solución de metanol de acetato de polivinilo (PVAc) (concentración: 32% en masa), una solución bruta de saponificación, se alimentó a una velocidad de 4700 L/h ($= 1,31 \times 10^{-3} \text{ m}^3/\text{s}$) y una solución de metanol de hidróxido de sodio (concentración: 4% en masa), una solución de catalizador de saponificación, se introdujo a una velocidad de 165 L/h en la parte central de una trayectoria de flujo representada en la Fig. 2. La solución cruda de saponificación alimentada y la solución de catalizador de saponificación alimentada se mezclaron a una velocidad de corte de 10,6
15 s^{-1} mediante el uso de un mezclador estático con 22 elementos (la pérdida de presión por elemento fue de 0,035 MPa). La mezcla resultante se colocó sobre una correa y se mantuvo a una condición de temperatura de 40°C durante 18 minutos, de modo que procede una reacción de saponificación. Luego, se realizó la pulverización preliminar, el secado y la pulverización principal, y el material se tamizó a través de un tamiz de malla 12 (estándar JIS) en la salida del pulverizador para la pulverización principal, lo que proporcionó un polvo de PVA de la presente invención. El PVA
20 resultante tenía un grado de viscosidad promedio de polimerización de 2400 y un grado de saponificación de 88,3% en moles. Los resultados de los análisis del PVA resultante se muestran en la Tabla 2.

[Ejemplos 2 a 6 y Ejemplos Comparativos 1 a 3]

25 Las operaciones se realizaron de la misma manera que en el Ejemplo 1, excepto que las condiciones de producción de la reacción de saponificación y la pulverización se modificaron como se muestra en la Tabla 1, lo que proporcionó los polvos de PVA de los Ejemplos 2 a 6 y los Ejemplos Comparativos 1 a 3. Los resultados de los análisis del PVA resultante se muestran en la Tabla 2.

[Ejemplo Comparativo 4]

30 Las operaciones se realizaron de la misma manera que en el Ejemplo 1, excepto que las condiciones de la reacción de saponificación se modificaron como se muestra en la Tabla 1. Como resultado, se produjo una reacción de saponificación en un estado de solución mixta heterogénea y no se obtuvo polvo de PVA homogéneo.

[Tabla 1]

	Ejemplo 1	Ejemplo 2	Ejemplo 3	Ejemplo 4	Ejemplo 5	Ejemplo 6	Ejemplo Comparativo 1	Ejemplo Comparativo 2	Ejemplo Comparativo 3	Ejemplo Comparativo 4
(Etapa introductoria)										
Cantidad alimentada (L/h) de solución de PVAc	4700	4700	4700	4700	4700	4700	4700	4700	4700	4700
Concentración (%) de solución de PVAc	32	32	32	32	32	32	32	32	32	32
Cantidad de solución alimentada (L/h) de catalizador de saponificación	165	165	165	165	165	165	165	165	165	165
Concentración (%) de solución de catalizador de saponificación	4	4	4	4	4	8	4	4	4	4
(Etapa de mezcla)										
Tipo de mezclador	Mezclador estático	Mezclador rotor	Mezclador estático	Mezclador estático	Mezclador estático					
Cantidad de elementos	22	22	22	30	22	22	-	22	22	22
Velocidad de corte (s ⁻¹)	10,6	50	80	9	10,6	10,6	-	350	350	4
(Etapa de pulverización)										
Tamaño (malla) del tamiz a la salida del pulverizador	12	12	12	12	14	12	12	12	12	12

[Tabla 2]

	Ejemplo 1	Ejemplo 2	Ejemplo 3	Ejemplo 4	Ejemplo 5	Ejemplo 6	Ejemplos	Ejemplo Comparativo 1	Ejemplo Comparativo 2	Ejemplo Comparativo 3
Grado de viscosidad promedio de la polimerización	2400	1700	2400	2400	2400	2400	2400	2400	2400	2400
Grado de saponificación (% en moles)	88,3	88,5	88,0	88,0	88,2	98,5	98,5	88,0	88,0	88,1
Distribución de tamaño de partículas	menor que 250 μm (% en masa)	11,8	12,4	11,7	12,0	21,0	13,1	8,6	10,2	32,0
	250 a 500 μm (% en masa)	29,4	30,1	29,7	29,7	30,2	32,5	22,3	28,3	33,5
	500 a 1000 μm (% en masa)	46,1	45,4	46,3	45,9	39,8	48,2	48,9	47,5	34,2
	1000 a 1180 μm (% en masa)	9,3	9,1	9,1	9,2	8,8	5,5	14,3	10,2	0,3
mayor que 1180 μm (% en masa)	3,4	3,0	3,2	3,2	0,2	0,7	0,7	5,9	3,8	0,0
Diámetro medio de partícula (μm)	594	584	591	590	522	598	598	675	613	416
Peso específico a granel (g/mL) de una porción en el intervalo de 500 a 1000 μm	0,62	0,62	0,61	0,65	0,61	0,63	0,63	0,60	0,59	0,61
Peso específico a granel (g/mL) de PVA	0,62	0,62	0,61	0,65	0,62	0,63	0,63	0,59	0,59	0,63
Evaluación de solubilidad	A	A	B	A	A	A	A	D	C	A
Evaluación de la propiedad antidispersión	A	A	A	A	B	A	A	A	A	C

5 Los resultados anteriores muestran que se puede lograr una buena propiedad antidispersión al introducir un catalizador de saponificación en una porción central de una trayectoria de flujo en la que fluye una solución bruta de saponificación que incluye una solución de metanol de acetato de polivinilo, y luego mezclar la solución bruta de saponificación con el catalizador de saponificación a una velocidad de corte de 5 a 90 s^{-1} con un mezclador estático, y los polvos de PVA resultantes son superiores en solubilidad en agua y grandes en peso específico a granel, y por lo tanto los costos de transporte pueden reducirse. El polvo de PVA de la presente invención es útil como aglutinante, agente de procesamiento de papel, agente de procesamiento de textiles, estabilizador para emulsiones, y materia prima para películas basadas en PVA y fibras basadas en PVA.

Lista de signos de referencia

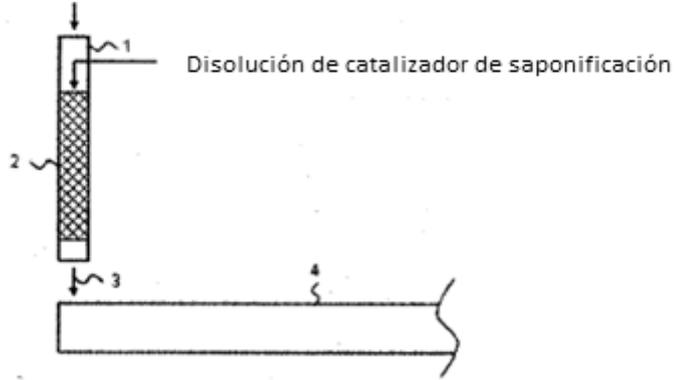
- 10 1: Trayectoria de flujo
2: Mezclador estático
3: Mezcla de solución bruta de saponificación y catalizador de saponificación
4: Reactor de tipo correa
5: Tubo de introducción de catalizador de saponificación
- 15 5a: Solución de catalizador de saponificación

REIVINDICACIONES

- 5 1. Un polvo de alcohol polivinílico que tiene un diámetro medio de partícula de 100 a 2000 μm medido por observación microscópica óptica a una humedad del 65% HR y una temperatura de 25°C, que tiene un peso específico a granel (g/mL) de una porción en el intervalo de 500 a 1000 μm en el diámetro de partícula mayor que 0,60 y menor que 0,80, y que tiene un contenido de porción en el intervalo de 500 a 1000 μm en el diámetro de partícula de 35 a 70% en masa, en donde
- el diámetro medio de partícula del polvo de alcohol polivinílico denota el valor de la longitud del eje mayor medido por observación microscópica óptica con un microscopio digital; y
- el peso específico a granel se mide mediante un método según JIS K6720-2.
- 10 2. El polvo de alcohol polivinílico de conformidad con la reivindicación 1, que tiene un grado de viscosidad promedio de polimerización de 200 a 5000 y un grado de saponificación de 50 a 99,99% en moles, en donde
- el grado promedio de viscosidad de la polimerización se mide según JIS K6726, y el grado de saponificación se mide según JIS K6726.
- 15 3. Un método para producir un polvo de alcohol polivinílico de conformidad con la reivindicación 1 o 2, que comprende:
- una etapa de introducción en la cual se produce la introducción de un catalizador de saponificación en una porción central de una trayectoria de flujo en la que fluye una solución bruta de saponificación que comprende un éster de polivinilo y un disolvente orgánico,
- una etapa de mezcla en la cual se mezcla la solución bruta de saponificación con el catalizador de saponificación introducido que utiliza un mezclador estático a una velocidad de corte de 5 a 90 s^{-1} ,
- 20 una etapa de pulverización, que se divide en una etapa de pulverización preliminar y una etapa de pulverización principal, y
- una etapa de secado.

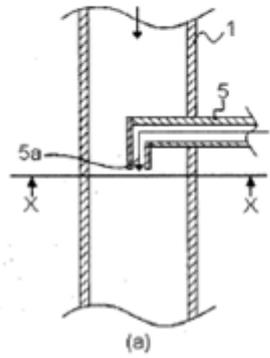
[FIG. 1]

Éster de polivinilo + disolvente orgánico



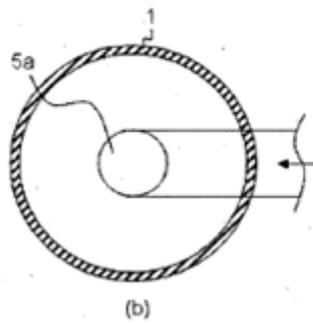
[FIG. 2]

Éster de polivinilo + disolvente orgánico



Disolución de capalizador de saponificación

(a)

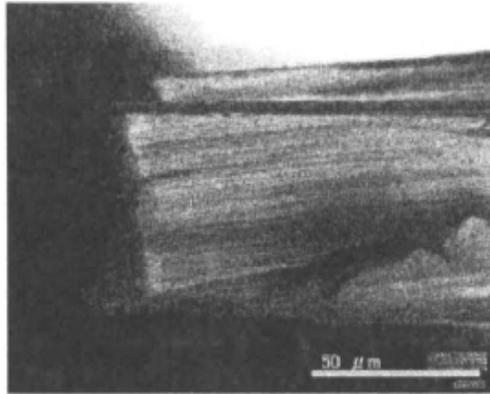


Disolución de capalizador de saponificación

(b)

[FIG 3]

(a)



(b)

