

明 細 書

発明の名称：ポリビニルアルコール樹脂の製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、ポリビニルアルコール樹脂の製造方法に関する。より詳しくは、生成物から不純物を除去するための洗浄技術に関する。

背景技術

[0002] ポリビニルアルコール（PVA）は、水溶性の合成樹脂であり、従来は主に合成繊維の原料として使用されていたが、近年、その特徴を生かして、フィルム材料、乳化分散剤、接着剤及びバインダー樹脂など様々な分野で使用されている。このPVA樹脂は、酢酸ビニルモノマーを重合し、得られたポリ酢酸ビニルを鹼化することにより製造されるが、その製造過程において酢酸ナトリウムなどの不純物が含有される。そこで、従来のPVA樹脂の製造方法においては、生成物からこのような不純物を除去するため、鹼化工程後に洗浄を行っている（例えば、特許文献1～3参照。）

[0003] 例えば、特許文献1，2に記載のPVA樹脂の製造方法では、粉末又はペレット状にしたPVA樹脂を、水又はメタノールなどの有機溶剤で洗浄し、その中に含まれる酢酸ナトリウムを除去している。また、特許文献3に記載の洗浄方法では、固体状態の樹脂を含むスラリーを、傾斜型スクリーコンベアーを使用して洗浄することにより、メタノールなどの洗浄液の使用量低減を図っている。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献1：特開2002-301715号公報

特許文献2：特開2002-60495号公報

特許文献3：特開2007-245432号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0005] しかしながら、前述した従来の技術には、以下に示す問題点がある。即ち、特許文献 1、2 に記載の製造方法は、PVA 樹脂を粉末又はペレット状にした後に洗浄を行うため、多量の洗浄液が必要となるという問題点がある。また、特許文献 1 に記載の方法のように、ペレット状のものを洗浄すると、ペレット内部に不純物が残留する虞がある。更に、特許文献 2 に記載の方法のように、水又はメタノールを使用して洗浄をした場合、洗浄後の PVA 樹脂ウェットケーキが、洗浄液である水やメタノールを多量に含有しているため、その後の乾燥工程に時間を要し、非効率である。更に、特許文献 3 に記載の洗浄方法は、スクリーコンベアーなどの大がかりな設備が必要であり、設備投資に多大な費用を要するため、実用的でない。

[0006] そこで、本発明は、少量の洗浄液で、効率よく不純物を除去することができるポリビニルアルコール樹脂の製造方法を提供することを主目的とする。

課題を解決するための手段

[0007] 本発明に係るポリビニルアルコール樹脂の製造方法は、ポリビニルエステルを鹼化して得られたポリビニルアルコールを、酢酸メチル、メタノール及び水からなる洗浄液により洗浄する洗浄工程を有し、該洗浄工程では、ポリビニルアルコールを、酢酸メチル、メタノール及び水を、酢酸メチル：1～40 質量部、メタノール：50～98.9 質量部及び水：0.1～10 質量部の割合で含有し、かつ、固形分濃度が 1～30 質量%であるスラリーとして洗浄を行う。

本発明においては、ポリビニルアルコールを、メタノール及び水に加えて、酢酸メチルを含有する洗浄液を使用して洗浄しているため、ポリビニルアルコールと洗浄液との相溶性が向上し、洗浄効率が高まる。また、洗浄時のスラリーについて、洗浄液を構成する酢酸メチル、メタノール及び水の配合比率、並びに固形分濃度を規定することにより、ポリビニルアルコール量に対する酢酸メチル量を特定の範囲にしているため、洗浄後のポリビニルアルコール樹脂ケーキ中に残留する揮発分の量も低減する。

この製造方法では、前記洗浄工程において、洗浄及び濾過を複数回繰り返

することができる。その場合、前記濾過により生じる濾液を前段の洗浄で使用し、未使用の洗浄液を最後段の洗浄槽に投入してもよい。

発明の効果

- [0008] 本発明によれば、鹼化により生成したポリビニルアルコールを、メタノール及び水に加えて酢酸メチルを特定量含有する洗浄液を使用し、かつ、この洗浄液を含むスラリー中の固形分濃度を特定範囲にして洗浄しているため、洗浄液の使用量を低減することができ、不純物である酢酸ナトリウムを少量の洗浄液で効率よく除去することが可能となる。

図面の簡単な説明

- [0009] [図1]本発明の第1の実施形態に係るポリビニルアルコール樹脂の製造方法を示すフローチャート図である。
- [図2]本発明の第2の実施形態に係るポリビニルアルコール樹脂の製造方法における洗浄方法を模式的に示すブロック図である。

発明を実施するための形態

- [0010] 以下、本発明を実施するための形態について、添付の図面を参照して、詳細に説明する。なお、本発明は、以下に説明する実施形態に限定されるものではない。
- [0011] 本発明者は、前述した課題を解決するために鋭意実験研究を行った結果、鹼化工程後に行う洗浄工程で使用する洗浄液に、特定量の酢酸メチルを配合することにより、洗浄後のポリビニルアルコール（PVA）樹脂ケーキに含まれる揮発分量を低減し、その後の乾燥効率を向上できることを見出した。なお、ここでいう揮発分とは、鹼化溶媒や洗浄液に由来する液体成分を指し、以下に示す実施形態においては、酢酸ビニル、メタノール及び水などが、この揮発分に該当する。
- [0012] 更に、本発明者は、洗浄後のPVA樹脂中に残存する不純物（酢酸ナトリウム）の量は、洗浄液への酢酸メチル配合量と鹼化工程により得られたスラリー中のPVA濃度に依存することも見出した。本発明は、これらの知見に基づいてなされたものであって、鹼化工程により得られたPVAを、酢酸メ

チル：１～４０質量部、メタノール：５０～９８．９質量部及び水：０．１～１０質量部からなる洗浄液によって、洗浄する。また、その際、洗浄液を含むスラリーにおける固形分濃度を、１～３０質量％とする。

[0013] （第１の実施形態）

先ず、本発明の第１の実施形態に係るＰＶＡ樹脂の製造方法について説明する。図１は本実施形態のＰＶＡ樹脂の製造方法を示すフローチャート図である。図１に示すように、本実施形態のＰＶＡ樹脂の製造方法においては、重合工程（ステップＳ１）、鹼化工程（ステップＳ２）、洗浄工程（ステップＳ３）及び乾燥工程（ステップＳ４）の各工程を、この順に実施する。

[0014] [重合工程]

ステップＳ１の重合工程では、１種若しくは２種以上のビニルエステルを重合するか、又は、ビニルエステルとこれと共重合可能なその他の単量体とを共重合して、ポリビニルエステルを得る。ここで使用するビニルエステルとしては、例えば、蟻酸ビニル、酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、バレリン酸ビニル、カプリン酸ビニル、ラウリン酸ビニル、ステアリン酸ビニル、安息香酸ビニル、ピパリン酸ビニル及びバーサチック酸ビニルなどが挙げられるが、重合安定性の観点から特に酢酸ビニルが好ましい。

[0015] また、これらビニルエステルと共重合可能な他の単量体は、特に限定されるものではないが、例えば、エチレン及びプロピレンなどの α -オレフィン類、（メタ）アクリル酸メチル、（メタ）アクリル酸エチル、（メタ）アクリル酸ブチル及び（メタ）アクリル酸-２-エチルヘキシルなどの（メタ）アクリル酸アルキルエステル類、（メタ）アクリルアミド及びＮ-メチロールアクリルアミドなどの不飽和アミド類、（メタ）アクリル酸、クロトン酸、マレイン酸、イタコン酸及びフマル酸などの不飽和酸類、不飽和酸のアルキル（メチル、エチル、プロピルなど）エステル、無水マレイン酸などの不飽和酸の無水物、不飽和酸の塩（ナトリウム塩、カリウム塩、アンモニウム塩など）、アリルグリシジルエーテル、グリシジル（メタ）アクリレートなどのグリシジル基含有単量体、２-アクリルアミド-２-メチルプロパンス

ルホン酸及びその塩類などのスルホン酸基含有単量体、アシッドホスホオキシエチルメタアクリレート及びアシッドホスホオキシプロピルメタアクリレートなどのリン酸基含有単量体、アルキルビニルエーテル類などが挙げられる。

[0016] [鹼化工程]

ステップS 2の鹼化工程では、ステップS 1で得られたポリビニルエステルを、有機溶媒中において、触媒の存在下で鹼化する。この鹼化工程で使用する有機溶媒(以下、鹼化溶媒という。)としては、メタノール、エタノール、プロパノール、エチレングリコール、プロピレングリコール、グリセリン及びジエチレングリコールなどのアルコール類を使用することができるが、特に、メタノールが好ましい。

[0017] また、鹼化触媒としては、例えば、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、ナトリウムアルコラート及び炭酸ナトリウムなどのアルカリ触媒、硫酸、燐酸及び塩酸などの酸触媒が挙げられる。これら鹼化触媒の中でも、アルカリ触媒を使用することが好ましく、水酸化ナトリウムを使用することがより好ましい。これにより、鹼化速度を早くして、生産性を向上させることができる。

[0018] そして、この鹼化工程により、ポリビニルエステルにおけるビニルエステル単位の一部又は全部が鹼化されて、ビニルアルコール単位となる。なお、前述した鹼化工程により得られるPVAの鹼化度は、特に限定されるものではなく、用途などに応じて適宜設定することができるが、一般には、65～99.99mol%、好ましく75～99.9mol%である。

[0019] [洗浄工程]

次に、ステップS 2の鹼化工程で生成したPVAを、酢酸メチル、メタノール及び水からなる洗浄液で洗浄する(ステップS 3)。具体的には、鹼化工程後のPVAに、酢酸メチル、メタノール及び水を加え、洗浄液を含むスラリーにして、洗浄を行う。その際、スラリーに含まれる各洗浄液成分の割合は、酢酸メチル：1～40質量部、メタノール：50～98.9質量部及

び水：0.1～10質量部となるようにする。

[0020] 洗浄工程で使用する洗浄液の組成、即ち、スラリー中の酢酸メチル、メタノール及び水の配合比を前述した範囲にすることにより、PVAの洗浄効率を向上させることができる。一方、洗浄液の組成がこの範囲から外れると、洗浄効率の低下や揮発分の増加が生じる。

[0021] 例えば、スラリーに含まれる洗浄液において、酢酸メチル量が1質量部未満の場合、必然的にスラリー中のメタノールの量が多くなってしまうため、溶媒の回収工程に負荷がかかる。また、洗浄液の酢酸メチル量が40質量部を超えると、水やメタノールなどの極性溶媒の量が少なくなるため、洗浄効果が低下し、洗浄液の使用量の増加や不純物の残留、洗浄時間の長時間化などを招くこととなる。

[0022] この洗浄液中の酢酸メチル量は、5～35質量部であることが好ましく、より好ましくは10～30質量部、更に好ましくは20～35質量部である。これにより、洗浄効率が向上すると共に、PVAケーキ中に残留する揮発分の量を大幅に低減することができる。

[0023] 更に、この洗浄工程では、スラリーの固形分濃度を1～30質量%の範囲にして、洗浄を行う。これにより、PVAの洗浄効率を更に向上させることができる。ここで、スラリーの固形分濃度が1質量%未満の場合、スラリー中のPVA量が少なくなるため、洗浄効率が低くなり、また、30質量%を超えると、洗浄液量が少なくなるため、不純物の残留や洗浄時間の長時間化などを招く。

[0024] なお、鹼化溶媒にメタノールを使用していた場合は、ここでいう洗浄液成分には、スラリー調整前のPVAに残留していた鹼化溶媒（メタノール）も含む。また、スラリー調整前のPVAには、メタノールなどの鹼化溶媒以外に、微量のアルデヒド類、アルコール類、酢酸エステル類などが含まれており、洗浄工程で調整するスラリーには、これらの成分が含まれていてもよい。

[0025] 一方、PVAの洗浄方法は、特に限定されるものではないが、例えば、洗

浄槽内に鹼化工程により得られたPVAと洗浄液とを投入して攪拌したり、鹼化工程により得られたPVAに洗浄液を散布したり、鹼化工程により得られたPVAと洗浄液とを向流で接触させたりする方法などを適用することができる。また、鹼化工程により得られたPVAを濾過機に投入して、濾過しながら洗浄液を散布する方法を適用してもよい。

[0026] 例えば、洗浄槽中で所定時間攪拌する方法で洗浄する場合は、スラリーの固形分濃度、即ち、スラリーに含まれるPVA量が、1～30質量%になるように、洗浄槽内に鹼化工程により得られたPVAと洗浄液とを投入すればよい。また、その場合の洗浄時間は、1000秒以上とすることが望ましい。これにより、洗浄後のPVAケーキにおける酢酸ナトリウム残留量及び揮発分量を、より低減することができる。

[0027] 更に、スラリーに洗浄液を散布する方法で洗浄を行う場合は、PVA100質量部に対して、散布される洗浄液の総量が200～10000質量部となるように、スラリーに散布する洗浄液の量を調節すればよい。

[0028] 本実施形態のPVA樹脂の製造方法においては、PVAに含まれる酢酸ナトリウムは、極性溶媒であるメタノール及び水に溶解する。そして、洗浄後に、濾過などの方法で、PVAと洗浄液（鹼化溶媒を含む）とを分離することにより、不純物である酢酸ナトリウムも濾液に移動するため、PVAから不純物を除去することができる。

[0029] [乾燥工程]

その後、PVAケーキに残留するメタノール、酢酸メチル及び水など洗浄液を除去し、PVAを乾燥させる（ステップS4）。洗浄液の除去及び乾燥の方法は、特に限定されるものではなく、公知の方法を適用することができる。

[0030] なお、本実施形態のPVA樹脂の製造方法においては、必要に応じて、ステップS4の乾燥工程において又は乾燥工程の後に、冷却工程、粉碎工程及び分級工程などを行うこともできる。

[0031] このように、本実施形態のPVA樹脂の製造方法においては、鹼化工程後

のPVAを、スラリー状にして洗浄しているため、ペレット状又は粉状のPVAを洗浄する場合に比べて、不純物の除去効率を高め、洗浄液使用量を低減することができる。また、メタノール及び水に加えて酢酸メチルを含有する洗浄液を使用して洗浄しているため、PVAと洗浄液との相溶性が向上する。これにより、不純物の除去効率を更に高めることができる。更に、洗浄後のPVAケーキにおける揮発分残留量も低減することができるため、洗浄後の乾燥効率が向上する。更にまた、本実施形態のPVA樹脂の製造方法における洗浄工程は、既存の設備を利用することが可能であるため、大規模な設備投資が不要である。

[0032] (第2の実施形態)

次に、本発明の第2の実施形態に係るPVA樹脂の製造方法について説明する。本実施形態においては、鹼化工程により得られたPVAを、酢酸メチル：1～40質量部、メタノール：50～98.9質量部及び水：0.1～10質量部からなる洗浄液を含有し、固形分濃度が1～30質量%のスラリーに調整して、段階的に洗浄する。なお、本実施形態のPVA樹脂の製造方法における「重合工程」、「鹼化工程」及び「乾燥工程」は、前述した第1の実施形態と同様である。

[0033] 図2は本実施形態のPVA樹脂の製造方法における洗浄工程を模式的に示すブロック図である。本実施形態のPVA樹脂の製造方法においては、その洗浄回数は特に限定されるものではないが、不純物残留量をより低減するためには、3回以上の洗浄を行うことが望ましい。

[0034] 例えば、図2に示すように、3段の洗浄を行う場合は、鹼化工程により得られたPVAと洗浄液を、1段目の洗浄槽に投入し、所定時間洗浄した後、濾過して洗浄液を分離する。引き続き、濾過後のPVAと洗浄液を、2段目の洗浄槽に投入し、所定時間洗浄した後、濾過して洗浄液を分離する。そして、濾過後のPVAを、更に、3段目の洗浄槽で所定時間洗浄を行い、濾過した後、乾燥工程を行う。このように、多段で洗浄を行うことにより、PVA樹脂に残留する酢酸ナトリウムなどの不純物の量を大幅に低減することが

できる。

[0035] ここで、各段での洗浄時間は、1000秒以上とすることが望ましい。これにより、従来の方法に比べて、洗浄後のPVAケーキにおける酢酸ナトリウム残留量及び揮発分量を、大幅に低減することができる。

[0036] また、このとき、後段になるほど、濾過効率を高くすることが好ましい。具体的には、1段目の濾過には液切り機などの濾過効率が低い装置を使用し、2段目ではそれよりも濾過効率が高いプレス濾過などを行い、3段目では、デコーンなどの濾過効率が高い装置を使用することが考えられる。このように、各段階の濾過効率を代えることにより、不純物除去性能と併せて、その後の乾燥効率を向上させることができる。

[0037] 更に、本実施形態のPVA樹脂の製造方法では、未使用の洗浄液は3段目の洗浄槽に投入し、2段目の洗浄には3段目の濾液を使用し、更に1段目の洗浄には2段目の濾液を使用することが望ましい。この場合、3段目に投入する洗浄液は、酢酸メチル：0.1～40質量部、メタノール：50～98.9質量部、水：0.1～10質量部を含有する組成のものを使用することができる。その場合、1段目及び2段目の洗浄液（濾液）には、洗浄液成分である酢酸メチル、メタノール及び水以外に、PVAに含有されていたアルデヒド類、アルコール類及び酢酸エステル類などが含まれることがある。

[0038] また、この方法では、1段目の濾液は、洗浄により除去された不純物を多く含んでいるため、回収されて、精製される。なお、精製された洗浄液は、再度PVAの洗浄に使用することもできる。このように、不純物含有量が少ない3段目から、2段目、1段目と洗浄液を順次繰り上げて使用することにより、不純物除去性能を低下させることなく、工程全体でも洗浄液の使用量を低減することができる。

[0039] 本実施形態のPVA樹脂の製造方法では、多段洗浄を行っているため、同量の洗浄液を使用した場合で比較すると、1段洗浄の場合に比べて、PVA樹脂中の不純物、特に酢酸ナトリウムの量を大幅に低減することができる。また、本実施形態のPVA樹脂の製造方法は、メタノール及び水に加えて酢

酸メチルを含む洗浄液を使用し、更に、洗浄液中の酢酸メチル量及びスラリーの固形分濃度を規定することにより、PVA量に対する酢酸メチル量を特定の範囲にしているため、洗浄効率やその後の乾燥効率を低下させることなく、PVA樹脂から不純物を除去することが可能である。

- [0040] 更に、未使用の洗浄液を、最後段の洗浄槽に投入し、濾液を順次その前の段の洗浄液に使用することで、洗浄液の使用量を低減することが可能であるため、多段にすることによる製造コストの増加も抑制することができる。なお、本実施形態のPVA樹脂の製造方法における上記以外の構成及び効果は、前述した第1の実施形態と同様である。

実施例

- [0041] 以下、本発明の実施例及び比較例を挙げて、本発明の効果について具体的に説明する。本実施例においては、洗浄条件を変えてポリビニルアルコール樹脂を製造し、その中に含まれる揮発分及び残存する酢酸ナトリウム量を測定した。具体的には、先ず、ポリ酢酸ビニル：37.5質量部、メタノール62.2質量部及び水0.2質量部に、水酸化ナトリウムのメタノール溶液（濃度：3質量%）を加え、50℃で鹼化して、平均重合度：1700、鹼化度：99mol%のPVAを得た。
- [0042] 次に、容量が100Lの洗浄槽に、鹼化して得られたPVAと、酢酸メチル、メタノール及び水からなる洗浄液とを投入して、下記表1、2に示す組成のスラリーを調整し、下記表1、2に示す洗浄段数でPVAの洗浄を行った。その後、スラリーを濾過して洗浄液を除去したPVAを、120℃のギアオーブンで1時間乾燥させ、PVAケーキとした。得られたPVA樹脂に含まれる揮発分及び残留酢酸ナトリウム量は、JIS K 6276に規定されている方法で行った。その結果を、下記表1、2に併せて示す。なお、下記表1、2においては、水やメタノールの使用量が少なかったものを「生産性」が良好（○）、多かったものを「生産性」が不良（×）として示している。

- [0043]

[0044] [表2]

			比較例1	比較例2	比較例3	比較例4	比較例5	比較例6
洗浄段数(段)			1	1	1	1	1	1
スラリー組成	PVA	含有量(g)	100	100	100	100	100	100
		固形分濃度(質量%)	0.50	30.58	0.25	15.50	9.43	0.50
	酢酸ナトリウム	含有量(g)	2	2	2	2	2	2
	酢酸メチル	含有量(g)	160	83	8500	258	384	160
		洗浄液中の比率(質量%)	0.80	36.89	21.35	47.51	40.04	0.80
	メタノール	含有量(g)	19670	140	31200	283	455	19700
		洗浄液中の比率(質量%)	98.89	62.22	78.35	52.12	47.45	99.09
	水	含有量(g)	60	2	121	2	120	20
		洗浄液中の比率(質量%)	0.30	0.89	0.30	0.37	12.51	0.10
	合計 (g)		19992	327	39923	645	1061	19982
PVA ケーキ	揮発分 (g)		59.6	57.6	58.4	56.9	57.4	59.6
	酢酸ナトリウム (g)		0.03	1.95	0.02	1.60	0.90	0.09
生産性			×	○	×	○	×	×

[0045] 上記表2に示す比較例1, 3及び6では、残留酢酸ナトリウム量は目的の

値に達したが、使用したメタノール量が多く、その後の溶媒の回収工程に、
 負荷がかかってしまった。また、比較例5は、残留酢酸ナトリウム量は目的
 の値に達したが、使用した水の量が多かったため、得られたPVAの粒子が
 融着してフイルム状になり、また、乾燥機への付着も見られた。更に、比較

例 2、4 では、残留酢酸ナトリウム量が多く、洗浄が不十分であった。

[0046] これに対して、上記表 1 に示すように、本発明の範囲内で洗浄を行った実施例 1 ～ 7 では、少量の洗浄液で、目的とする揮発分及び残留酢酸ナトリウム量が少ない P V A を製造することができた。以上の結果より、本発明の方法を適用することにより、少ない洗浄液で、効率的に P V A を洗浄できることが確認された。

請求の範囲

- [請求項1] ポリビニルエステルを鹼化して得られたポリビニルアルコールを、酢酸メチル、メタノール及び水からなる洗浄液により洗浄する洗浄工程を有し、
- 該洗浄工程では、ポリビニルアルコールを、酢酸メチル、メタノール及び水を、酢酸メチル：1～40質量部、メタノール：50～98.9質量部及び水：0.1～10質量部の割合で含有し、かつ、固形分濃度が1～30質量%であるスラリーとして洗浄を行うポリビニルアルコール樹脂の製造方法。
- [請求項2] 前記洗浄工程は、洗浄及び濾過を複数回繰り返すことを特徴とする請求項1に記載のポリビニルアルコール樹脂の製造方法。
- [請求項3] 前記濾過により生じる濾液を前段の洗浄で使用し、未使用の洗浄液を最後段の洗浄槽に投入することを特徴とする請求項2に記載のポリビニルアルコール樹脂の製造方法。