明　細　書

発明の名称 ：

ポリビニルアルコール系重合体、分散安定剤及びビニル系重合体の製造方法

技術分野

[0001]　本発明は、ポリビニルアルコール系重合体、このポリビニルアルコール系重合体の各種用途［例えば、分散安定剤［例えば、ビニル系単量体（特に塩化ビニル単量体）の懸濁重合用分散安定剤］、このポリビニルアルコール系重合体（又は分散安定剤）を用いてビニル系重合体［特に塩化ビニル系重合体（樹脂）］を製造する方法等に関するものである。

背景技術

[0002]　塩化ビニル系樹脂の工業的な製造方法は、水性媒体中において分散安定剤の存在下で、塩化ビニル等のビニル系単量体（モノマー）を分散させ、油溶性重合開始剤を用いて重合を行うバッチ式懸濁重合により行われているのが一般的である。塩化ビニル系樹脂の品質を支配する重合プロセスでの因子としては、重合率、水性媒体とモノマーの比、重合温度、重合開始剤の種類及び量、重合槽の形式、攪拌速度ならびに分散安定剤の種類及び量等が挙げられるが、中でも分散安定剤の影響が非常に大きい。

[0003]　塩化ビニル系樹脂を得るための懸濁重合における分散安定剤の役割は、水性媒体中でモノマーを分散させ、安定な液滴を形成し、分散と合一を繰り返す液滴の大きさを均一に整えるとともに、重合した粒子の凝集性をコントロールすることにある。このため、かかる分散安定剤に求められる性能としては、

＜１＞得られる塩化ビニル系樹脂粒子の粒度を適切な範囲に制御すること、

＜２＞得られる塩化ビニル系樹脂粒子の可塑剤吸収性を大きくして成形加工性を良くすること、

＜３＞得られる塩化ビニル系樹脂粒子の空隙率を一定の範囲にし、残存モノ

マーの除去を容易にすること、

＜４＞得られる塩化ビニル系樹脂粒子の色相を良好にすること等が挙げられる。

[0004] すなわち、上記の分散安定剤には、例えば、優れた分散力（保護コロイド性）を発揮すること、塩化ビニル系樹脂の粒子径、粒子形状等を適正な状態に制御すること等が求められる。

[0005] 上記の分散安定剤としては、一般的に、ポリビニルアルコール系樹脂（以下、ＰＶＡ等と略記することがある）、セルロース誘導体等が単独で又は適宜組み合わされて使用されている。

[0006] 例えば、非特許文献１には、塩化ビニルの懸濁重合用分散安定剤として、粘度平均重合度２０００、ケン化度８８モル％又は８０モル％の乳化力の高いとされるＰＶＡや、粘度平均重合度６００～７００、ケン化度７０モル％前後のＰＶＡを使用する方法が記載されている。

[0007] また、特許文献１には、オレフィン系不飽和二重結合を有するモノアルデヒドによりポリビニルアルコール系重合体（Ａ）をアセタール化して得られる、側鎖に二重結合を有するポリビニルアルコール系重合体（Ｂ）を含有することを特徴とする懸濁重合用分散安定剤が提案されている。

先行技術文献

特許文献

[0008] 特許文献1：国際公開第２０１５／１８２５６７号パンフレット

非特許文献

[0009] 非特許文献1：「ポバール」、高分子刊行会、１９８１年発行

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0010] 本発明の目的は、ポリビニルアルコール系重合体（ＰＶＡ）等を提供することにある。

課題を解決するための手段

[0011] 上記の通り、塩化ビニル等の懸濁重合用分散安定剤としてＰＶＡが使用されており、このような分散安定剤等として使用されるＰＶＡについてさらに改善しようとする技術も開発されつつある。

[0012] 特に、特許文献１は、本発明者により開発された技術に関するものであるが、ＰＶＡをオレフィン系不飽和二重結合を有するモノアルデヒドで変性（アセタール化）することで、重合安定性や分散力（保護コロイド性）を改善できるようである。

[0013] 一方、本発明者の検討によれば、使用するＰＶＡによって、得られる樹脂（塩化ビニル系樹脂等）の着色（色相）に影響を与える、ひいては、得られる樹脂を着色させうることが見出された。しかし、どのようなＰＶＡにおいて、樹脂の着色にどのように影響を与えるのか、その要因がわからず、着色の低減ないし抑制において有用なＰＶＡの探索は困難を極めた。

[0014] そして、このような着色の影響は、特許文献１のように、オレフィン系不飽和二重結合を有するモノアルデヒドで変性（アセタール化）しても存在する（特に改善されない）ようであり、重合性安定性や分散力を改善しつつ、着色の改善ないし抑制を実現しうる、ＰＶＡの探索は依然として困難を極めた。

[0015] このような中、本発明者は、ＰＶＡそのものの着色・色相（又はその程度）が得られる樹脂の着色に影響を与えうることを見出し、さらなる検討を進めた結果、特定の庸要件（着色特性等）を充足するＰＶＡによれば、得られる樹脂における、着色の改善ないし抑制を実現しうること、とりわけ、このような傾向は、特許文献１のように不飽和結合（不飽和二重結合）を有するＰＶＡであっても特に変わるものではないこと、ひいては、重合性安定性や分散力を改善しつつ、着色の改善ないし抑制を実現しうること等を見出し、さらに研究を重ねて本発明を完成した。

[0016] すなわち、本発明は、以下の発明等に関する。

［１］

下記要件１と、下記要件２及び／又は要件３とを充足する、ポリビニルア

ルコール系重合体（Ａ）。

要件１　重合性不飽和結合を有する

要件２　４質量％水溶液のＹＩが１８以下

要件３　ＹＩが１３以下

［２］

重合性不飽和結合の割合が３μｍｏｌ／ｇ以上である、［１］記載のポリビニルアルコール系重合体（Ａ）。

［３］

４質量％水溶液のＹＩが１５以下及び／又はＹＩが１２以下を充足する、［１］又は［２］記載のポリビニルアルコール系重合体（Ａ）。

［４］

さらに、下記要件４を充足する、［１］～［３］のいずれかに記載のポリビニルアルコール系重合体（Ａ）。

要件４　１質量％水溶液の４３０ｎｍにおける透過率が９０％以上

［５］

重合性不飽和結合の割合が５～５００μｍｏｌ／ｇであり、

４質量％水溶液のＹＩが１５以下であり、

ＹＩが１２以下であり、

１質量％水溶液の４３０ｎｍにおける透過率が９５％以上である、［１］～［４］のいずれかに記載のポリビニルアルコール系重合体（Ａ）。

［６］

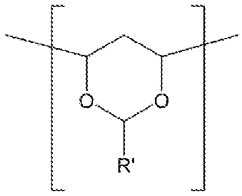
重合性不飽和結合を有するアセタール骨格（ａ）を含有する、［１］～［５］のいずれかに記載のポリビニルアルコール系重合体（Ａ）。

［７］

重合性不飽和結合を有するアセタール骨格（ａ）を含有し、

アセタール骨格（ａ）が、下記式（ａ１）で示される骨格を含む、［１］～［６］のいずれかに記載のポリビニルアルコール系重合体（Ａ）。

［化1］



(a1)

（式中、Ｒ’は重合性不飽和結合を有する基を示す。）

［８］

重合性不飽和結合を有するアセタール骨格（ａ）を含有し、

アセタール骨格（ａ）が、前記式（ａ１）で示される骨格を含み、

アセタール骨格（ａ）の含有量が、モノマーユニットあたり０．０５～５モル％である、［１］～［７］のいずれかに記載のポリビニルアルコール系重合体（Ａ）。

［９］

さらに、イオン性骨格（ｂ）を含有する、［１］～［９］のいずれかに記載のポリビニルアルコール系重合体（Ａ）。

［１０］

さらに、イオン性骨格（ｂ）を含有し、

イオン性骨格（ｂ）の含有量が、モノマーユニットあたり０．０１～５モル％である［１］～［９］のいずれかに記載のポリビニルアルコール系重合体（Ａ）。

［１１］

ケン化度が５０～９０モル％である［１］～［１０］のいずれかに記載のポリビニルアルコール系重合体（Ａ）。

［１２］

４質量％水溶液粘度（２０℃）が１～３００ｍＰａ・ｓ（例えば、１～１００ｍＰａ・ｓ、２～１００ｍＰａ・ｓ）である［１］～［１１］記載のポリビニルアルコール系重合体（Ａ）。

［１３］

［１］～［１２］のいずれかに記載のポリビニルアルコール系重合体（Ａ）を含有する分散安定剤。

［１４］

重合用分散安定剤である、［１３］記載の剤。

［１５］

懸濁重合用分散安定剤である、［１３］又は［１４］記載の剤。

［１６］

塩化ビニルを含むビニル系単量体の懸濁重合用分散安定剤である、［１３］～［１５］のいずれかに記載の剤。

［１７］

［１］～［１６］のいずれかに記載のポリビニルアルコール系重合体（Ａ）又は剤の存在下で、ビニル系単量体を重合する、ビニル系重合体の製造方法。

［１８］

重合が懸濁重合である、［１７］記載の製造方法。

［１９］

塩化ビニルを含むビニル系単量体を懸濁重合する、［１７］又は［１８］記載の製造方法。

［２０］

［１］～［１２］のいずれかに記載のポリビニルアルコール系重合体（Ａ）の分散安定剤（分散剤）のための使用。

［２１］

分散安定剤が、懸濁重合用分散安定剤である、［２０］記載の使用。

［２２］

分散安定剤が、塩化ビニルを含むビニル系単量体の懸濁重合用分散安定剤である、［２０］又は［２１］記載の使用。

［２３］

［１］～［１２］のいずれかに記載のポリビニルアルコール系重合体（Ａ

）のビニル系単量体の重合のための使用。

［２４］

重合が、懸濁重合である、［２３］記載の使用。

［２５］

重合が、塩化ビニルを含むビニル系単量体の懸濁重合である、［２３］又は［２４］記載の使用。

発明の効果

[0017] 本発明によれば、ＰＶＡ（新規ないし特定のＰＶＡ）やその用途（分散安定剤等）を提供できる。

[0018] このようなＰＶＡ（分散安定剤等）は、特定の色相（着色特性）を有している。特に、このようなＰＶＡ（分散安定剤等）は、不飽和二重結合を有しながら、自らも優れた色相を有している。

[0019] そして、このようなＰＶＡは、分散安定剤としての性能も備えている。例えば、優れた分散力（保護コロイド性）を発揮し、高い重合安定性を実現することができ、可塑剤吸収性や色相に優れた樹脂（例えば、塩化ビニル系樹脂等のビニル系重合体）を得ることができる。そのため、このような分散安定剤としての性能を備えつつも、樹脂における着色の改善ないし抑制をも両立させて実現できる。

発明を実施するための形態

[0020] 以下、本発明を実施するための形態について、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。

[0021] 本発明のポリビニルアルコール系重合体（ポリビニルアルコール系重合体（Ａ）、ＰＶＡ系重合体（Ａ）、ＰＶＡ（Ａ）、ＰＶＡ）は、特に、下記要件１と、下記要件２～４の少なくとも１つを満たす（充足する）。

要件１　重合性不飽和結合［例えば、臭素滴定から求められる（臭素滴定により検出ないし定量される）重合性不飽和結合］（例えば、不飽和二重結合）を有する

要件２　４質量％水溶液のＹＩが１３以下

要件３　ＹＩが１８以下

要件４　１質量％水溶液の４３０ｎｍにおける透過率が９０％以上

[0022]　また、本発明には、このようなポリビニルアルコール系重合体（ポリビニルアルコール系重合体（Ａ））の各種用途、特に、ポリビニルアルコール系重合体（ポリビニルアルコール系重合体（Ａ））を含有する分散剤（分散安定剤、例えば、懸濁重合用分散安定剤）を包含する。

このような各種用途［例えば、懸濁重合用分散安定剤等の分散剤（分散安定剤）］において、ＰＶＡ系重合体（Ａ）は、１種又は２種以上使用してもよい。

以下、本発明を詳述する。

[0023]［ポリビニルアルコール系重合体（Ａ）］

ＰＶＡ系重合体（Ａ）は、下記要件１及び要件２～４のいずれか１つ以上の要件を満たす。

要件１　重合性不飽和結合を有する

要件２　４質量％水溶液のＹＩが１３以下

要件３　ＹＩが１８以下

要件４　１質量％水溶液の４３０ｎｍにおける透過率が９０％以上

[0024]　要件１において、重合性不飽和結合としては、例えば、二重結合（不飽和二重結合）、三重結合（不飽和三重結合）等が挙げられる。重合性不飽和結合は、通常、二重結合（特に、炭素－炭素二重結合）であってもよい［少なくとも二重結合（特に、炭素－炭素二重結合）］を含んでいてもよい。

[0025]　ＰＶＡ系重合体（Ａ）において、重合性不飽和結合の割合は、例えば、１μｍｏｌ／ｇ以上（例えば、２μｍｏｌ／ｇ以上）程度の範囲から選択でき、好ましくは３μｍｏｌ／ｇ以上、さらに好ましくは５μｍｏｌ／ｇ以上（例えば、８μｍｏｌ／ｇ以上、１０μｍｏｌ／ｇ以上、１２μｍｏｌ／ｇ以上、１５μｍｏｌ／ｇ以上、２０μｍｏｌ／ｇ以上）等であってもよい。

[0026]　ＰＶＡ系重合体（Ａ）において、重合性不飽和結合の割合の上限値は、特に限定されないが、例えば、３０００μｍｏｌ／ｇ以下、２０００μｍｏｌ

／ｇ以下、１０００μｍｏｌ／ｇ以下、８００μｍｏｌ／ｇ以下、６００μｍｏｌ／ｇ以下、５００μｍｏｌ／ｇ以下、４５０μｍｏｌ／ｇ以下、４００μｍｏｌ／ｇ以下等であってもよい。

[0027] 重合性不飽和結合の割合は、上記範囲の下限値と上限値を適宜組み合わせた範囲とすることもできる（以下、範囲の記載について同じ）。

[0028] 代表的には、ＰＶＡ系重合体（Ａ）において、重合性不飽和結合の割合は、１～２０００μｍｏｌ／ｇ、好ましくは３～１０００μｍｏｌ／ｇ、さらに好ましくは５～５００μｍｏｌ／ｇ程度であってもよい。

[0029] ＰＶＡ系重合体（Ａ）（要件１を充足するＰＶＡ系重合体（Ａ））において、重合性不飽和結合の割合は、後述の骨格の割合を充足してもよい［例えば、アセタール骨格（ａ）の割合（例えば、モノマーユニットあたり、０．００１モル％以上、０．０５～５モル％、０．１～３モル％、０．２～２モル％等）を充足してもよい］。

[0030] 重合性不飽和結合（例えば、不飽和二重結合）の含有量が上記のような範囲であると、本発明の効果を効率よく実現しやすい。特に、小さすぎない場合（例えば、５μｍｏｌ／ｇ以上等）であれば、懸濁重合等に用いた際、重合安定性に優れる、重合槽へのスケール付着が抑制される、得られるビニル系樹脂の粒径が粗大化しにくい等を実現しやすくなるため好ましい。一方、重合性不飽和結合（例えば、不飽和二重結合）の含有量が大きすぎない（例えば、５００μｍｏｌ／ｇ以下等）場合であれば、可塑剤吸収性が高いビニル系樹脂が得られやすい等のため好ましい。

[0031] ＰＶＡ系重合体（Ａ）に含まれる（ＰＶＡ系重合体（Ａ）が有する）重合性不飽和結合は、例えば、臭素滴定等により検出ないし定量する［その含有量（含有割合）を求める］ことができる。臭素滴定の方法は、特に限定されないが、ＰＶＡ系重合体（Ａ）に含有される重合性不飽和結合（不飽和二重結合等）と臭素との反応を利用するものであり、ＰＶＡ系重合体（Ａ）に含有される重合性不飽和結合（不飽和二重結合等）と反応した臭素の物質量（モル）より、ＰＶＡ系重合体（Ａ）に含有される重合性不飽和結合（不飽和

二重結合等）（μｍｏｌ／ｇ）を計算することができる。

[0032] 前記のように、ＰＶＡ系重合体（Ａ）は、下記の要件２～４のいずれか１つ以上の要件を満たす。

[0033] 要件２　４質量％水溶液のＹＩが１８以下

要件３　ＹＩが１３以下

要件４　１質量％水溶液の４３０ｎｍにおける透過率が９０％以上

ＰＶＡ系重合体（Ａ）は、代表的には、要件２及び／又は要件３を充足する場合が多い。特に、要件２～４のいずれか２以上の要件を満たすのが好ましく、要件２～４のすべてを満たすことが更に好ましい。

[0034] 要件２は、ＰＶＡ系重合体（Ａ）の４質量％水溶液のＹＩ（黄色度、イエロー・インデックス）を規定するものであり、１８以下であればよく、好ましくは１６以下（例えば、１５以下、１３以下、１２以下）、さらに好ましくは１１以下（例えば、１０以下、９以下、８以下）であってもよい。

要件２（４質量％水溶液のＹＩ）が上記のような範囲であると、自身の色相が優れるほか、分散安定剤として使用したとき、得られるビニル系樹脂の着色を抑制ないし改善しやすくなるため、好ましい。

なお、ＰＶＡ系重合体（Ａ）の４質量％水溶液のＹＩは、例えば、２０℃においてその４重量％水溶液のＵＶ－Ｖｉｓスペクトル（光路長１０ｍｍの石英セル）を紫外可視分光光度計を用いて測定して、得られるデータより計算することができる。

[0035] 要件３は、ＰＶＡ系重合体（Ａ）（そのもの、固体のもの）のＹＩ（黄色度、イエロー・インデックス）を規定するものであり、１３以下であればよく、好ましくは１２以下、さらに好ましくは１１以下（例えば、１０以下）であってもよく、９以下、８以下、７以下、６以下、５以下、４以下等であってもよい。

要件３（そのもの又は固体のＹＩ）が上記のような範囲であると、自身の色相が優れるほか、分散安定剤として使用したとき、得られるビニル系樹脂の着色を抑制ないし改善しやすくなるため、好ましい。

なお、ＰＶＡ系重合体（Ａ）のＹＩは、例えば、色差計で測定することにより得られる。測定において、ＰＶＡ系重合体（Ａ）は、通常、粉末状態であり、その形態に応じて適宜粉末化したり、粒度を制御したりして測定してもよい。例えば、ＰＶＡ［例えば、粉末状としたもの（粉砕したもの等）］を目開き０．５ｍｍ（３０メッシュ）の金網（篩）を通すことにより得られる試験粉末を色差計で測定することにより、ＹＩ値を得てもよい。

[0036] 要件４は、ＰＶＡ系重合体（Ａ）の１質量％水溶液の４３０ｎｍにおける透過率を規定するものであり、９０％以上（例えば、９０％超）であればよく、好ましくは９１％以上（例えば、９２％以上）、さらに好ましくは９３％以上（例えば、９４％以上、９５％以上、９６％以上、９７％以上）であってもよい。

要件４（１質量％水溶液の４３０ｎｍにおける透過率）が上記のような範囲であると、自身の色相が優れるほか、分散安定剤として使用したとき、得られるビニル系樹脂の着色を抑制ないし改善しやすくなるため、好ましい。

なお、ＰＶＡ系重合体（Ａ）の１質量％水溶液の４３０ｎｍにおける透過率は、例えば、２０℃においてその１重量％水溶液の４３０ｎｍの透過率（光路長２０ｍｍの石英セル、ブランク：純水）を紫外可視分光光度計を用いて測定することができる。

[0037] ＰＶＡ系重合体（Ａ）は、上記要件を充足する限り、特に限定されないが、重合性不飽和結合を有する（要件１を充足する）態様として、重合性不飽和結合（例えば、エチレン性不飽和二重結合）を有するアセタール骨格（ａ）を好適に含有してもよい。

[0038] 本発明では、このような重合性不飽和結合（エチレン性不飽和二重結合等）[例えば、重合性不飽和結合（エチレン性不飽和二重結合等）を有するアセタール骨格（ａ）]を含有するにもかかわらず、色相に優れ、懸濁重合に用いた際、色相に優れたビニル系樹脂を得やすい等を実現しやすい。

[0039] ［アセタール骨格（ａ）］

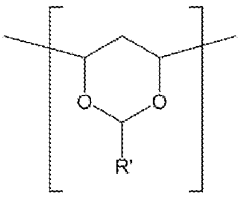
アセタール骨格（ａ）において、重合性不飽和結合の数は、特に限定され

ず、１以上（例えば、１～５、１～３、１～２、１等）であればよい。

[0040] アセタール骨格（ａ）において、アセタールは、環状アセタール、非環状（鎖状）アセタールのいずれであってもよく、好ましくは環状アセタールであってもよい。

[0041] 代表的な重合性不飽和結合を有するアセタール骨格には、下記式（ａ１）で示される骨格（構造単位）が含まれる。そのため、アセタール骨格（ａ）は、下記式（ａ１）で示される骨格を含んでいてもよい。

[0042] [化2]



(a1)

（式中、Ｒ’は重合性不飽和結合を有する基を示す。）

[0043] 上記式（ａ１）において、Ｒ’は重合性不飽和結合を有する基である。Ｒ’は、重合性不飽和結合基そのものであってもよく、重合性不飽和結合を含む基（例えば、炭化水素基）であってもよい。

なお、重合性不飽和結合を有する基は、重合性不飽和結合に加え、置換基を有していてもよい。置換基としては、重合性不飽和結合を有する基の種類に応じて適宜選択でき、特に限定されず、例えば、水酸基、ハロゲン原子、アシル基、エステル基、アルコキシ基、ニトロ基、置換アミノ基、ベースとなる基とは異なる基（例えば、アリール基等の芳香族基）等が挙げられる。

置換基は、単独で又は２種以上組み合わせて置換されていてもよい。

[0044] 重合性不飽和結合［特に、二重結合（エチレン性二重結合）］を有する基としては、例えば、１つの重合性不飽和結合を有する基｛例えば、アルケニル基［例えば、ビニル基、アリル基、プロペニル基（１－プロペニル基、２－プロペニル基等）、ブテニル基、ペンテニル基、６－メチル－５－ヘキセニル基、デセニル基、２－（ジメチルアミノ）ビニル基、シクロヘキセニル基、２－フェニルエテニル基等の炭素数２以上（例えば、２～３０好ましく

は２～１４、さらに好ましくは炭素数２～１０程度）の炭化水素基（置換基を有していてもよい炭化水素基）等］等｝、２以上の重合性不飽和結合を有する基｛例えば、アルカジエニル基［例えば、１，３－ペンタジエニル基、２，６－ジメチル－１，５－ヘキサジエニル基、シクロヘキサジエニル基、プロペニルシクロヘキセニル基等の炭素数４以上（例えば、４～３０、好ましくは４～１４、さらに好ましくは４～１０程度）のアルカジエニル基］、アルカトリエニル基［例えば、炭素数６以上（例えば、６～３０、好ましくは６～２４程度）のアルカトリエニル基］、アルカテトラエニル基［例えば、炭素数８以上（例えば、８～３０、好ましくは８～２４程度）のアルカテトラエニル基］、アルカペンタエニル基［例えば、炭素数１０以上（例えば、１０～３０、好ましくは１０～２４程度）のアルカペンタエニル基］等の炭化水素基（置換基を有していてもよい炭化水素基、例えば、アルカポリエニル基）｝等が挙げられる。

[0045] 重合性不飽和結合を有するアセタール骨格｛例えば、式（ａ１）で示される基（又は式（ａ１）における、Ｒ’－＜）｝は、対応するカルボニル化合物（例えば、アルデヒド、そのアセタール、ケトン等）、特に、アルデヒド［例えば、Ｒ’ＣＨＯ（Ｒ’が重合性不飽和結合を有する炭化水素基であるアルデヒド）等］に由来してもよい。なお、カルボニル化合物は、前記のように、置換基を有していてもよい。

[0046] このようなカルボニル化合物としては、例えば、アルケナール［例えば、アクロレイン、クロトンアルデヒド、メタクロレイン、３－ブテナール、３－メチル－２－ブテナール、２－メチル－２－ブテナール、２－ペンテナール、３－ペンテナール、４－ペンテナール、２－ヘキセナール、３－ヘキセナール、４－ヘキセナール、５－ヘキセナール、２－エチルクロトンアルデヒド、２－メチル－２－ペンテナール、３－（ジメチルアミノ）アクロレイン、１０－ウンデセナール、ミリストレインアルデヒド、パルミトレインアルデヒド、オレインアルデヒド、エライジンアルデヒド、バクセンアルデヒド、ガドレインアルデヒド、エルカアルデヒド、ネルボンアルデヒド、リノ

ールアルデヒド、シトロネラール、シンナムアルデヒド等の炭素数３～１５のアルケナール、好ましくは炭素数３～１０のアルケナール］、アルカジエナール［例えば、２，４－ペンタジエナール、２，４－ヘキサジエナール、２，６－ノナジエナール、シトラール、ペリルアルデヒド等の炭素数５～１５のアルカジエナール、好ましくは炭素数５～１０のアルカジエナール］、アルカトリエナール［例えば、リノレンアルデヒド、エレオステアリンアルデヒド等の炭素数７～３０のアルカトリエナール、好ましくは炭素数７～２５のアルカトリエナール］、アルカテトラエナール［例えば、ステアリドンアルデヒド、アラキドンアルデヒド等の炭素数９～３０のアルカテトラエナール、好ましくは炭素数９～２５のアルカテトラエナール］、アルカペンタエナール［例えば、エイコサペンタエンアルデヒド等の炭素数１１～３０のアルカペンタエナール、好ましくは炭素数１１～２５のアルカペンタエナール］等の不飽和アルデヒド（特に、モノアルデヒド）、これらに対応するケトン、アセタール等が挙げられる。

なお、カルボニル化合物に、異性体（例えば、シス－トランス異性体等）が存在する場合、いずれの異性体（例えば、シス体及びトランス体の両方等）も含む。

[0047] 前記のように、カルボニル化合物として、アルデヒドとアルコールとの縮合物であるアセタールも使用することができる。アセタールとしては、特に限定されないが、例えば、第１級アルコール（例えば、メタノールなど）との縮合物などが挙げられる。

[0048] これらのカルボニル化合物は、単独で又は二種以上を併用して用いることができる。

[0049] なお、カルボニル化合物は、水溶性等の観点から、モノカルボニル化合物（モノアルデヒド等）で構成するのが好ましく、多価カルボニル化合物（例えば、ジアルデヒド等の多価アルデヒド）を使用する場合でも、その量を少なくする等、水溶性等を担保できるレベルで使用する場合が多い。

[0050] なお、重合性不飽和結合を有するアセタール骨格（例えば、前記式（ａ１

）で示されるアセタール骨格）は、ヒドロキシ基を介して導入可能な骨格であってもよく、例えば、隣接する２つのヒドロキシ基（例えば、ビニルアルコール単位のヒドロキシ基）に由来する（を介して導入された）アセタール骨格であってもよい。

例えば、重合性不飽和結合を有するカルボニル化合物（アルデヒド、ケトン等）を使用する場合、例えば、ＰＶＡ系重合体における隣接した２つのＯＨ基を、重合性不飽和結合を有するカルボニル化合物によってアセタール化することにより、重合性不飽和結合を有するアセタール骨格（ａ）を有するＰＶＡ系重合体（Ａ）を得ることができる。

[0051] 重合性不飽和結合を有するアセタール骨格（例えば、前記式（ａ１）で示されるアセタール骨格）は、イオン性基（イオン性骨格）を有していてもよく、有していなくてもよい。

[0052] ＰＶＡ系重合体（Ａ）は、重合性不飽和結合を有するアセタール骨格を単独で又は２種以上組み合わせて有していてもよい。

[0053] ＰＶＡ系重合体（Ａ）において、アセタール骨格（ａ）［又は重合性不飽和結合、例えば、式（ａ１）で示される骨格等）］の含有量は、ＰＶＡ系重合体（Ａ）において、モノマーユニットあたり、０．００１モル％以上（例えば、０．００５モル％以上）程度の範囲から選択してもよく、例えば、０．０１モル％以上、好ましくは０．０５モル％以上、さらに好ましくは０．１モル％以上、特に０．２モル％以上等であってもよく、１０モル％以下[例えば、８モル％以下（例えば、５モル％以下、３モル％以下）、好ましくは２モル％以下、さらに好ましくは１モル％以下）であってもよい。

[0054] なお、前記の通り、これらの範囲（上限値と下限値）を適宜組み合わせて範囲を選択してもよい（例えば、０．０１～３モル％、０．０５～５モル％等）。

[0055] 具体的には、アセタール骨格（ａ）（又は重合性不飽和結合）の含有量は、ＰＶＡ系重合体（Ａ）において、モノマーユニットあたり、０．０５～５モル％、好ましくは０．１～３モル％、さらに好ましくは０．２～２モル％

程度であってもよい。

[0056] なお、１モル％の含有量とは、モノマーユニット（例えば、ビニルアルコール単位、ビニルエステル単位等のモノマー単位の合計）１００個あたり、アセタール骨格（ａ）（例えば、式（ａ１）で示される骨格）を１個有する場合をいう。

[0057] 上記のような含有量であれば、分散剤（分散安定剤）としての性能を効率よく実現しうる（例えば、重合安定性に優れ、適切な平均粒子径を有していたり、可塑剤吸収性等に優れた塩化ビニル系樹脂が効率よく得られうる）。

[0058] また、上限値を高すぎないものとすることで、水溶液の調製性や保管安定性、温水への分散性を良好なものとしやすい。

[0059] なお、アセタール骨格（ａ）の含有量を測定する方法は、特に限定されないが、例えば、ＮＭＲを利用して測定することができる。

具体的な例を挙げると、例えば、ＰＶＡ系重合体（Ａ）をｄ６－ＤＭＳＯ溶媒に溶解させ、これを^{1}Ｈ－ＮＭＲにより測定し、アセタール骨格（ａ）が有する重合性不飽和結合（エチレン性二重結合等）に由来するシグナルを解析することで測定してもよい。

[0060] ＰＶＡ系重合体（Ａ）は、イオン性骨格（ｂ）を含んでもよい。ＰＶＡ系重合体（Ａ）にイオン性骨格（ｂ）が含まれると、ＰＶＡ水溶液の調製が容易にできるとともにＰＶＡ水溶液の安定性（さらには、温水への分散性）が向上し、ＰＶＡ水溶液をタンク等で保管する場合やＰＶＡ水溶液を重合機（４０～７０℃の温水）への添加する際にＰＶＡが重合機内で析出しないようにすることができる。なお、イオン性骨格（ｂ）を導入することで、このような効果［例えば、優れた分散性（例えば、水や温水に対する分散性）］を奏しうる一方で、単純に導入するだけでは、色相が悪化する恐れがある。本発明では、このようにイオン性骨格（ｂ）を導入しても、要件（２）～（４）の少なくともいずれか１つを充足することができ、ひいては、優れた分散性等を実現しながらも、優れた色相も効率よく実現しうる。

[0061] ［イオン性骨格（ｂ）］

イオン性骨格（ｂ）は、イオン性基を有している。

イオン性基としては、アニオン性基｛例えば、酸基［例えば、カルボキシル基、スルホン酸基（－ＳＯ$_3$Ｈ）、リン酸基等］等｝、カチオン性基［例えば、アミノ基、アンモニウム（アンモニウムカチオン）］、これらの塩（これらが塩を形成した基）等が挙げられる。

[0062] 塩としては、アニオン性、カチオン性等によるが、例えば、金属塩［例えば、アルカリ又はアルカリ土類金属（例えば、リチウム塩、ナトリウム塩、カリウム塩、マグネシウム塩、カルシウム塩）等］、ハロゲン化物（例えば、塩化物、臭化物、ヨウ化物等）等が挙げられる。

イオン性基が、多塩基酸等であるとき、塩は単独（同種）の塩又は２種以上組み合わせた塩であってもよい。

[0063] これらのイオン性基の中でも、酸基（特に、カルボキシル基、スルホン酸基）及びその塩｛酸基の塩、例えば、カルボン酸塩［例えば、－ＣＯＯＭ（Ｍはナトリウム等のアルカリ金属（又はその陽イオン））］、スルホン酸塩［例えば、－ＳＯ$_3$Ｍ（Ｍはナトリウム等のアルカリ金属（又はその陽イオン））］が好ましい。

[0064] イオン性骨格（ｂ）は、イオン性基を有する限り、その態様は特に限定されず、例えば（１）イオン性基を有するアセタール骨格（アセタール基、アセタール単位）、（２）イオン性基を有するモノマーに対応（又は由来）する骨格、（３）その他イオン性基を導入可能な化合物｛例えば、イオン性基を有する連鎖移動剤［例えば、アルコール、カルボニル化合物（アルデヒド、ケトン等、特にアルデヒド等）、チオール等］等｝に対応（又は由来）する骨格等が挙げられる。

[0065] なお、イオン性骨格（ｂ）（１つのイオン性骨格（ｂ））は、イオン性基を１以上有していればよく、２以上有していてもよい。

[0066] ＰＶＡ系重合体（Ａ）は、これらのイオン性骨格（ｂ）を単独で又は２種以上組み合わせて有していてもよい。

[0067] ＰＶＡ系重合体（Ａ）において、イオン性骨格（ｂ）（例えば、上記骨格

（１）、（２）及び／又は（３））の含有量（割合、含有割合）は、モノマーユニットあたり、０．００１モル％以上（例えば、０．００５モル％以上）程度の範囲から選択してもよく、例えば、０．０１モル％以上、好ましくは０．０３モル％以上、さらに好ましくは０．０５モル％以上等であってもよく、１０モル％以下[例えば、８モル％以下（例えば、５モル％以下、３モル％以下）、好ましくは２モル％以下、さらに好ましくは１モル％以下）であってもよい。

[0068] 具体的には、イオン性骨格（ｂ）（例えば、上記骨格（１）、（２）及び／又は（３））の含有量が、モノマーユニットあたり、０．０１～５モル％、好ましくは０．０３～２モル％、さらに好ましくは０．０５～１モル％程度であってもよい。

[0069] なお、１モル％の含有量とは、モノマーユニット（例えば、ビニルアルコール単位、ビニルエステル単位等のモノマー単位の合計）１００個あたり、イオン性骨格（ｂ）（例えば、上記骨格（１）、（２）及び／又は（３））を１個有する場合をいう。

[0070] 上記のような含有量であれば、ＰＶＡ系重合体（Ａ）の水溶液の調製性や保管安定性、温水への分散性を向上させやすい。

[0071] また、上限値を高すぎないものとすることで、ＰＶＡ系重合体（Ａ）の分散安定剤としての性能を効率よく実現しうる（例えば、重合安定性に優れ、適切な平均粒子径を有していたり、可塑剤吸収性等に優れた塩化ビニル系樹脂が効率よく得られうる）。

[0072] なお、イオン性基の含有量を測定する方法は、イオン性基を有する骨格の種類等に応じて選択してもよく、特に限定されないが、例えば、ＮＭＲ、滴定、ＵＶ吸光度等を利用して測定することができる。

具体的な例を挙げると、後述の式（ｂ１－１）で示される骨格の含有量は、ＰＶＡ系重合体（Ａ）をｄ６－ＤＭＳＯ溶媒に溶解させ、これを^{1}Ｈ－ＮＭＲにより測定し、ベンゼン環の置換基（例えば、水素）に由来するシグナルを解析することで測定してもよい。

その他、ＰＶＡ系重合体（Ａ）を完全ケン化し、ソクスレー抽出後の（例えば、酢酸ナトリウムを取り除いた）サンプルを水に溶解し、水酸化ナトリウム（ＮａＯＨ）を少量加えたあと、希塩酸で伝導度滴定することで、カルボキシル基の量を塩酸の滴定量から求めることができる。

また、イオン性基を有するアセタール骨格がＵＶ（紫外線）吸収を有する構造の場合、ＰＶＡ系重合体（Ａ）を含有する水溶液のＵＶ吸光度を測定することにより、イオン性基を有するアセタール骨格の含有量を測定することができる。

[0073] また、ＰＶＡ系重合体（Ａ）において、アセタール骨格（ａ）の含有量（モノマーユニットあたりの含有量）は、イオン性骨格（ｂ）（例えば、上記骨格（１）、（２）及び／又は（３））１モルに対して、５０モル以下（例えば、３０モル以下、２０モル以下）、好ましくは１５モル以下、さらに好ましくは１０モル以下であってもよく、０．０５モル以上（例えば、０．１モル以上、０．５モル以上）、好ましくは１モル以上、さらに好ましくは２モル以上、特に３モル以上であってもよい。

[0074] このような割合であると、優れた水溶液の調製性や保管安定性等と、分散安定剤としての優れた性能とを両立させやすい。

[0075] なお、イオン性骨格（ｂ）の導入方法は、その態様に応じて、公知の方法を利用することができる。このような導入方法としては、例えば、（１）ＰＶＡ系重合体（ＰＶＡ系重合体（Ｃ）ということがある）をイオン性基を有するカルボニル化合物（アルデヒド、そのアセタール、ケトン等、特にアルデヒド）でアセタール化することにより、イオン性基を有するＰＶＡ系重合体（Ｂ－１）を得る方法、（２）イオン性基を有する単量体とビニルエステルを共重合することにより、イオン性基を有するポリビニルエステル系重合体を得た後、それをケン化することにより、イオン性基を有するＰＶＡ系重合体（Ｂ－３）を得る方法、（３）イオン性基を有する連鎖移動剤（アルコール、アルデヒド、チオール等）の存在下でビニルエステルを重合して得られる（イオン性基を有する）ポリビニルエステル系重合体をケン化すること

により、イオン性基を有するＰＶＡ系重合体（Ｂ－４）を得る方法等が挙げられる。

[0076] 以下、イオン性骨格（ｂ）の態様ごとに詳述する。

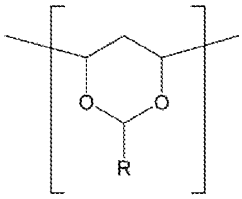
[0077] （（１）イオン性基を有するアセタール骨格）

イオン性基は、前記のように、アセタール骨格（アセタール基、アセタール単位）が有している（アセタール骨格に置換している）。

[0078] アセタールは、環状アセタール、非環状（鎖状）アセタールのいずれであってもよく、好ましくは環状アセタールであってもよい。

[0079] 代表的なイオン性基を有するアセタール骨格には、下記式（ｂ１）で示される骨格（構造単位）が含まれる。そのため、イオン性基を有するアセタール骨格は、下記式（ｂ１）で示される骨格を含んでいてもよい。

[0080] [化3]



(b1)

（式中、Ｒはイオン性基を有する基を示す。）

[0081] 上記式（ｂ１）において、Ｒはイオン性基を有する基である。Ｒは、イオン性基そのものであってもよく、イオン性基を有する連結基（イオン性基と、このイオン性が置換した連結基とで構成された基）であってもよい。

[0082] 連結基（ベースとなる基）としては、例えば、炭化水素基が挙げられる。炭化水素基としては、脂肪族炭化水素基［例えば、アルキル基［例えば、鎖状アルキル基（例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ノニル基、デシル基、ウンデシル基等のC_{1-30}アルキル基）、シクロアルキル基（例えば、シクロペンチル基、シクロヘキシル基等のC_{3-10}シクロアルキル基）等の飽和脂肪族炭化水素基］、芳香族炭化水素基［例えば、アリール基（例えば、フェニル基、トリル基、キシリル基、ナフチル基等のC_{6-20}アリール基）、アラルキル

基（例えば、ベンジル基、フェネチル基等のC_{6-20}アリール－C_{1-4}アルキル基）等］等が挙げられる。

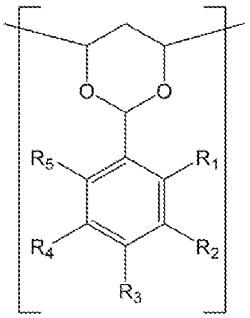
[0083] 連結基（炭化水素基）は、イオン性基以外に、置換基（イオン性基でない置換基）を有していてもよい。置換基としては、特に限定されず、例えば、水酸基、ハロゲン原子、アシル基、エステル基、アルコキシ基、ニトロ基、ベースとなる基とは異なる基（例えば、アリール基等の芳香族基）等が挙げられる。

置換基は、単独で又は２種以上組み合わせて連結基（炭化水素基）に置換されていてもよい。

[0084] イオン性基を有する連結基（炭化水素基等）において、イオン性基の数は１以上であればよく、２以上のイオン性基が連結基に置換していてもよい。

[0085] 具体的なイオン性基を有するアセタール骨格（式（ｂ１）で示される骨格）としては、例えば、前記式（ｂ１）においてＲがイオン性基（例えば、カルボキシル基及びその塩等）である骨格、下記式（ｂ１－１）で示される骨格が挙げられる。

[0086] [化4]



(b1-1)

（式中、R_1～R_5は、水素原子又は置換基を示す。ただし、R_1～R_5の少なくとも１つは、イオン性基である。）

[0087] 上記式（ｂ１－１）において、イオン性基及び置換基としては、前記例示のものが挙げられる。R_1～R_5の少なくとも１つは、イオン性基であるが、好ましくはいずれか１つがイオン性基であってもよい。代表的には、R_1～R_5の１つがイオン性基（例えば、カルボキシル基、スルホン酸基、又はこれら

の塩）、４つが水素原子であってもよい。

[0088] なお、イオン性基を有するアセタール骨格｛例えば、式（ｂ１）で示される基（又は式（ｂ１）における、Ｒ－＜）｝は、対応するカルボニル化合物（例えば、アルデヒド、そのアセタール、ケトン等）、特に、アルデヒド（例えば、ＲＣＨＯ）に由来してもよい。なお、カルボニル化合物は、置換基を有していてもよい。

[0089] このようなカルボニル化合物としては、例えば、イオン性基を有するアルカナール（例えば、グリオキシル酸、ホルミル酢酸、ホルミルプロピオン酸、これらの塩等の酸基又はその塩を有するアルカナール）、イオン性基を有するアレーンカルボアルデヒド［例えば、ホルミル安息香酸（例えば、４－ホルミル安息香酸）、ホルミルベンゼンスルホン酸（例えば、２－ホルミルベンゼンスルホン酸、４－ホルミルベンゼン－１，３－ジスルホン酸）、これらの塩等の酸基又はその塩を有するアレーンカルボアルデヒド］等｝等のアルデヒド（特に、モノアルデヒド）、これらに対応するケトン、アセタール等が挙げられる。

なお、カルボニル化合物に、異性体（例えば、シス－トランス異性体等）が存在する場合、いずれの異性体（例えば、シス体及びトランス体の両方等）も含む。

[0090] また、ＰＶＡ系重合体（Ａ）において、イオン性基を形成可能であれば、カルボニル化合物におけるイオン性基は誘導体化（エステル化、無水物化等）されていてもよい。

例えば、エステル（例えば、アルキルエステル）や酸無水物であっても、これらがＰＶＡ系重合体（Ａ）において対応する酸基（カルボキシ基、スルホン酸基）又はその塩を形成（例えば、加水分解により形成）できれば使用可能である（以下、イオン性基について同様である）。

[0091] これらのカルボニル化合物は、単独で又は２種以上を併用して用いることができる。

[0092] なお、カルボニル化合物は、水溶性等の観点から、モノカルボニル化合物

（モノアルデヒド等）で構成するのが好ましく、多価カルボニル化合物（例えば、ジアルデヒド等の多価アルデヒド）を使用する場合でも、その量を少なくする等、水溶性等を担保できるレベルで使用する場合が多い。

[0093] なお、イオン性基を有するアセタール骨格（例えば、前記式（ｂ１）で示されるアセタール骨格）は、ヒドロキシ基を介して導入可能な骨格であってもよく、例えば、隣接する２つのヒドロキシ基（例えば、ビニルアルコール単位のヒドロキシ基）に由来する（を介して導入された）アセタール骨格であってもよい。

例えば、イオン性基を有するカルボニル化合物（アルデヒド、ケトン等）を使用する場合、例えば、ＰＶＡ系重合体における隣接した２つのＯＨ基を、イオン性基を有するカルボニル化合物によってアセタール化することにより、イオン性基を有するアセタール骨格を有するＰＶＡ系重合体（Ａ）を得ることができる。

[0094] イオン性基を有するアセタール骨格（例えば、前記式（ｂ１）で示されるアセタール骨格）は、重合性不飽和結合を有していてもよく、有していなくてもよい。

[0095] ＰＶＡ系重合体（Ａ）は、イオン性基を有するアセタール骨格を有していてもよく、有していなくてもよい。

[0096] ＰＶＡ系重合体（Ａ）は、イオン性基を有するアセタール骨格を単独で又は２種以上組み合わせて有していてもよい。

[0097] ＰＶＡ系重合体（Ａ）中にイオン性基を有するアセタール骨格（例えば、カルボキシル基、スルホン酸基又はこれらの塩を有するアセタール骨格）を含有させる（導入する）方法は、特に限定されず、慣用の手法を利用できる。

[0098] 代表的な方法では、後述のように、ＰＶＡ系重合体（Ｃ）を、イオン性基を有するカルボニル化合物（アルデヒド、そのアセタール、ケトン等）によりアセタール化してもよい。

なお、このようにＰＶＡ系重合体（Ｃ）をイオン性基を有するカルボニル

化合物によりアセタール化することにより、イオン性基を有するＰＶＡ系重合体（Ｂ－１）を得ることができるが、アセタール化の際に重合性不飽和結合を有するカルボニル化合物を共存させることにより、一度にアセタール骨格（ａ）及びイオン性基を有するＰＶＡ系重合体（Ａ）を得ることができるため好適である。

[0099] イオン性基を有するアルデヒドとしては、例えば、グリオキシル酸、２－ホルミル安息香酸、４－ホルミル安息香酸、２－ホルミルベンゼンスルホン酸ナトリウム、４－ホルミルベンゼンスルホン酸ナトリウム、４－ホルミルベンゼン－１，３－ジスルホン酸二ナトリウム等が挙げられるが、４－ホルミル安息香酸又は２－ホルミルベンゼンスルホン酸ナトリウム等が好ましい。

[0100] 前記のように、カルボニル化合物として、アルデヒドとアルコールとの縮合物であるアセタールも使用することができる。アセタールとしては、特に限定されないが、例えば、第１級アルコール（例えば、メタノールなど）との縮合物などが挙げられる。

[0101] カルボニル化合物は、単独で又は２種以上組み合わせて使用することができる。

[0102] （（２）イオン性基を有するモノマーに対応する骨格）

イオン性基を有するモノマー（単量体）としては、特に限定されず、イオン性基の種類に応じて適宜選択できる。

[0103] 具体的なモノマーとしては、例えば、酸基を有するモノマー［例えば、カルボキシ基を有する単量体［例えば、モノカルボン酸（例えば、アクリル酸、メタクリル酸、クロトン酸等の脂肪族不飽和モノカルボン酸）、ポリカルボン酸（例えば、イタコン酸、マレイン酸、フマル酸等の脂肪族不飽和ジカルボン酸）、これらの塩等］、スルホン酸基を有する単量体［例えば、アルケニルスルホン酸（例えば、ビニルスルホン酸、アリルスルホン酸）、アルケニルアレーンスルホン酸（例えば、スチレンスルホン酸）、スルホン酸基を有するアミド系モノマー（例えば、２－アクリルアミド－２－メチルプロ

パンスルホン酸）、これらの塩等］、その他のイオン性基を有するモノマー［例えば、アミノ基を有する単量体（例えば、（メタ）アクリルアミドプロピルジメチルアミン等）、その塩等］等が挙げられる。

[0104] なお、前記のように、ＰＶＡ系重合体（Ａ）に、イオン性基を導入できれば（例えば、加水分解等により、最終的にＰＶＡ系重合体（Ａ）においてイオン性基を形成していれば）、これらは誘導体［例えば、酸無水物（例えば、無水マレイン酸等）、エステル（例えば、アルキルエステル）］であってもよい。

換言すれば、このような誘導体は、イオン性基を形成可能な誘導体ということもできる。具体的な例を挙げると、アクリル酸エステルを使用しても、最終的なＰＶＡ系重合体（Ａ）においては、アクリル酸又はその塩が導入されていればよい。そのため、アクリル酸エステルは、アクリル酸又はその塩に対応する骨格をＰＶＡ系重合体（Ａ）を導入することとなる。

[0105] これらのモノマーは、単独で又は２種以上組み合わせて使用してもよい。

[0106] 前記のように、例えば、このようなイオン性基を有する単量体とビニルエステルを共重合することにより得られる、イオン性基を含有するポリビニルエステル系重合体をケン化することにより、イオン性基を含有するＰＶＡ系重合体（Ｂ－３）を得ることができる。

[0107] （（３）その他のイオン性基を導入可能な化合物に対応する骨格）

このような骨格（３）において、イオン性を導入可能な化合物としては、前記のように、例えば、イオン性基を有するアルコール、イオン性基を有するカルボニル化合物（アルデヒド、ケトン等、特にアルデヒド等）、イオン性基を有するチオール等が挙げられる。これらは、通常、連鎖移動剤として機能してもよい。

[0108] これらの中でも、連鎖移動性が高い（そのためイオン基を導入しやすい）等の観点で、チオールが好ましい。

[0109] イオン性基を有するチオールとしては、例えば、酸基を有するチオール［例えば、カルボキシ基を有するチオール［例えば、メルカプト飽和脂肪酸（

例えば、３－メルカプトプロピオン酸、メルカプトコハク酸等のメルカプトアルカン酸）等］、スルホン酸基を有するチオール［例えば、メルカプトアルカンスルホン酸（例えば、３－メルカプト－１－プロパンスルホン酸）］、これらの塩（例えば、３－メルカプト－１－プロパンスルホン酸ナトリウム）等］等が挙げられる。

[0110] 前記のように、例えば、このようなイオン性基を有する連鎖移動剤（アルコール、アルデヒド、チオール等）の存在下でビニルエステルを重合することにより、ビニルエステル系重合体の末端に連鎖移動剤由来のイオン性基を導入することができる。続いて、ビニルエステル系重合体をケン化することにより、末端にイオン性基を含有するＰＶＡ系重合体（Ｂ－４）を得ることができる。

[0111] なお、ＰＶＡ系重合体（Ａ）は、アセタール骨格（ａ）やイオン性基を有するアセタール骨格の範疇に属さない他のアセタール骨格（アセタール基、アセタール単位）を有してもよい。

このような他のアセタール骨格としては、前記式（ａ１）において、Ｒ’が、イオン性基及び重合性不飽和結合を有しない基（例えば、脂肪族基、芳香族基等）である骨格等が挙げられる。このような基としては、例えば、脂肪族基［例えば、アルキル基（例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ノニル基、デシル基、ウンデシル基等のC_{1-30}アルキル基）、シクロアルキル基（例えば、シクロペンチル基、シクロヘキシル基等のC_{3-20}シクロアルキル基等）等］、芳香族基[例えば、アリール基（例えば、フェニル基、ナフチル基等のC_{6-20}アリール基）等]等が挙げられる。

[0112] このような他のアセタール骨格の導入方法は、特に限定されず、慣用の方法を利用できるが、例えば、ＰＶＡ系重合体（Ｃ）を他のアセタール骨格に対応するアルデヒドによりアセタール化する方法が挙げられる。なお、このような方法では、通常、隣接する２つのビニルアルコール単位に由来して他のアセタール骨格が形成される。

[0113] このようなアルデヒドとしては、例えば、アルカナール[例えば、アセトアルデヒド、プロピオンアルデヒド、ブタナール、ペンタナール、ヘキサナール、ヘプタナール、オクタナール、ノナナール、デカナール、ウンデカナール、ドデカナール、２－メチルブタナール、２－エチルブタナール、２－メチルペンタナール、２－エチルヘキサナール]、シクロアルカンカルボアルデヒド［例えば、シクロペンタンカルボキシアルデヒド（シクロペンタンカルボアルデヒド）、シクロヘキサンカルボキシアルデヒド（シクロヘキサンカルボアルデヒド）等］等の脂肪族アルデヒドや、アレーンカルボアルデヒド（例えば、ベンズアルデヒド、ナフトアルデヒド等）等の芳香族アルデヒド等が挙げられる。

[0114] ＰＶＡ系重合体（Ａ）は、少なくともビニルアルコール単位を有しているが、ビニルアルコール単位と加水分解（ケン化）されていない単位［例えば、ビニルエステル単位（又はビニルエステル系単量体由来の単位、例えば、酢酸ビニル単位等）］と有していてもよい。

[0115] その他、ＰＶＡ系重合体（Ａ）は、必要に応じて、他の単位（ビニルアルコール単位、加水分解されていない単位、アセタール骨格（ａ）、イオン性骨格（ｂ）等の上記例示のもの以外の単位）を有していてもよい。このような単位としては、後述のＰＶＡ系重合体（Ｃ）の項で例示の他の単量体由来の単位等が挙げられる。

[0116] ＰＶＡ系重合体（Ａ）のケン化度は、例えば、２０モル％以上（例えば、２５モル％以上）、好ましくは３０モル％以上（例えば、３５モル％以上）、さらに好ましくは４０モル％以上（例えば、４５モル％以上）、特に５０モル％以上（例えば、５５モル％以上、６０モル％以上）であってもよい。

[0117] ＰＶＡ系重合体（Ａ）のケン化度の上限値は、例えば、９５モル％以下（例えば、９３モル％以下）、好ましくは９０モル％以下（例えば、８８モル％以下）、さらに好ましくは８５モル％以下（例えば、８０モル％以下）であってもよい。

[0118] 具体的には、ＰＶＡ系重合体（Ａ）のケン化度は、例えば、２０～９０モ

ル％（例えば、５０～９０モル％）、好ましくは５５～８５モル％、さらに好ましくは６０～８０モル％程度であってもよい。

[0119] ケン化度が低すぎないと、水溶液の調製性や保管安定性、温水分散性が優れるため好ましい。ケン化度が高すぎないと、分散剤としての優れた性能を発揮しやすい（例えば、重安定性に優れ、平均粒子径が適切であったり、可塑剤吸収性が高い塩化ビニル系樹脂を効率よく得やすい）等の点で好ましい。

[0120] なお、ケン化度は、例えば、ＪＩＳ　Ｋ　６７２６で規定されているＰＶＡのケン化度測定方法により求められる。

[0121] ＰＶＡ系重合体（Ａ）が、ビニルエステル単位を有する場合、イオン性骨格（ｂ）の割合（モノマーユニット単位での割合）は、ビニルエステル単位１００モルに対して、１０モル以下、好ましくは５モル以下、さらに好ましくは３モル以下であってもよく、０．０１モル以上（例えば、０．０５モル以上、０．１モル以上）、好ましくは０．２モル以上、さらに好ましくは０．３モル以上であってもよい。

[0122] このような割合であると、優れた水溶液の調製性や保管安定性等と、分散安定剤としての優れた性能とを両立させやすい。

[0123] ＰＶＡ系重合体（Ａ）の４質量％水溶液粘度（２０℃）は、特に限定されないが、例えば、１ｍＰａ・ｓ以上（例えば、１．５ｍＰａ・ｓ以上）程度の範囲から選択でき、２ｍＰａ・ｓ以上（例えば、２．２ｍＰａ・ｓ以上）、好ましくは２．５ｍＰａ・ｓ以上（例えば、２．７ｍＰａ・ｓ以上）、さらに好ましくは３ｍＰａ・ｓ以上（例えば、３．２ｍＰａ・ｓ以上、３．４ｍＰａ・ｓ以上、３．６ｍＰａ・ｓ以上）等であってもよい。

[0124] ＰＶＡ系重合体（Ａ）の４質量％水溶液粘度（２０℃）の上限値は、特に限定されないが、例えば、２０００ｍＰａ以下（例えば、１５００ｍＰａ・ｓ以下、１０００ｍＰａ・ｓ以下、５００ｍＰａ・ｓ以下）程度の範囲から選択してもよく、代表的には、３００ｍＰａ・ｓ以下（例えば、２５０ｍＰａ・以下、２００ｍＰａ・ｓ以下、１５０ｍＰａ・以下、１２０ｍＰａ・ｓ

以下、１００ｍＰａ・以下、８０ｍＰａ・ｓ以下、５０ｍＰａ・ｓ以下）程度の範囲から選択してもよく、３０ｍＰａ・ｓ以下（例えば、２０ｍＰａ・ｓ以下）、好ましくは１５ｍＰａ・ｓ以下（例えば、１０ｍＰａ・ｓ以下）、さらに好ましくは９ｍＰａ・ｓ以下（例えば、８ｍＰａ・ｓ以下）等であってもよい。

[0125] 具体的には、ＰＶＡ系重合体（Ａ）の４質量％水溶液粘度（２０℃）は、例えば、１～５００ｍＰａ・ｓ（例えば、２～３００ｍＰａ・ｓ、１～１００ｍＰａ・ｓ、２～１００ｍＰａ・ｓ、２．５～３０ｍＰａ・ｓ）程度であってもよく、２０ｍＰａ・以下（例えば、３～１５ｍＰａ・ｓ、３．２～１０ｍＰａ・ｓ、３．４～９ｍＰａ・ｓ、３．６～８ｍＰａ・ｓ）程度であってもよい。

[0126] ＰＶＡ系重合体（Ａ）の（平均）重合度は、特に限定されないが、例えば、１００以上（例えば、１２０以上）、好ましくは１５０以上（例えば、１６０以上）、さらに好ましくは１８０以上（例えば、２００以上、２２０以上、２５０以上、２８０以上、３００以上）等であってもよい。

[0127] ＰＶＡ系重合体（Ａ）の（平均）重合度の上限値は、特に限定されないが、例えば、１００００以下（例えば、８０００以下、５０００以下）程度の範囲から選択してもよく、３０００以下（例えば、２５００以下）、好ましくは２０００以下（例えば、１５００以下）、さらに好ましくは１０００以下（例えば、８００以下）であってもよい。

[0128] 具体的には、ＰＶＡ系重合体（Ａ）の（平均）重合度は、例えば、１２０～３０００（例えば、２００～２０００）、好ましくは２５０～１５００、さらに好ましくは３００～１０００程度であってもよい。

[0129] ＰＶＡ系重合体（Ａ）の４質量％水溶液粘度や重合度が小さすぎなければ、重合安定性、スケール付着の抑制、得られるビニル系樹脂の粗大化抑制等の点で有利である。また、４質量％水溶液粘度や重合度が大きすぎなければ、水溶液の調製性や保管安定性、温水分散性に優れる等の点で有利である。

[0130] なお、４質量％水溶液粘度（２０℃）は、例えば、ＪＩＳ　Ｋ　６７２６

で規定されている方法により求められる。また、重合度は、例えば、ＪＩＳ　Ｋ　６７２６で規定されている方法により求めてもよく、他の分析手法に基づく計算（換算）値［例えば、４質量％水溶液粘度に基づく計算値（換算値）］であってもよい。

[0131]　ＰＶＡ系重合体（Ａ）の４質量％水溶液の曇点は、例えば、２０℃以上（例えば、２０℃超、２２℃以上、２３℃以上、２４℃以上、２５℃以上）であることが好ましく、２７℃以上がより好ましく、３０℃以上等であってもよい。

[0132]　ＰＶＡ系重合体（Ａ）の４質量％水溶液の曇点の上限値は、特に限定されないが、例えば、７５℃、７０℃、６５℃、６０℃、５５℃、５０℃等であってもよい。

代表的には、ＰＶＡ系重合体（Ａ）の４質量％水溶液の曇点は、例えば、２５～５０℃等であってもよい。

[0133]　このような曇点であれば、水溶液の調製性や保管安定性に優れる。

[0134]　なお、４質量％水溶液の曇点は、ＰＶＡ系重合体（Ａ）のケン化度、重合度、イオン性骨格（イオン性基）の含有量等により調整することができる。

[0135]［水性液］

ＰＶＡ系重合体（Ａ）は、そのまま分散安定剤（分散剤）等として使用してもよいし、水に溶解させた水性液として使用してもよい。

本発明の水性液は、ＰＶＡ系重合体（Ａ）及び水を含んでいればよい。水性液は、例えば、ＰＶＡ系重合体（Ａ）を分散質として、水中に分散又は溶解させたものである。

[0136]　水性液において、ＰＶＡ系重合体（Ａ）の含有量は、特に限定されないが、例えば、１質量％以上（例えば、２質量％以上、３質量％以上）程度であってもよく、８０質量％以下（例えば、７０質量％以下、６０質量％以下、５０質量％以下、４０質量％以下、３０質量％以下）程度であってもよい。

[0137]　本発明の水性液は、良好な安定性を有する。

[0138]　水性液には、放置安定性向上の観点から水溶性の有機溶媒などが含まれて

いてもよい。水溶性有機溶媒としては、メタノール、エタノール、ｎ－プロパノール、イソプロパノール、ｎ－ブタノール、イソブタノールなどのアルコール類；酢酸メチル、酢酸エチルなどのエステル類；エチレングリコール、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテルなどのグリコール誘導体；などが挙げられる。なお、これら有機溶媒は２種以上を混合して使用してもよい。

[0139] 水溶性有機溶媒を含む場合、溶媒全体に対する水溶性有機溶媒の割合は、例えば、７０質量％以下（例えば、６０質量％以下）、好ましくは５０質量％以下、さらに好ましくは３０質量％以下であってもよく、特に、環境に対する配慮や作業性の向上の観点から、有機溶媒の含有量は、溶媒全体又は水性液に対して５質量％以下であることが好ましい。

[0140] ［製造方法］

本発明において、ＰＶＡ系重合体（Ａ）を製造する方法は特に限定されないが、例えば、ＰＶＡ系重合体（Ｃ）を、重合性不飽和結合を有するアルデヒド等によりアセタール化することにより、ＰＶＡ系重合体（Ａ－１）を得ることができる。

[0141] ＰＶＡ系重合体（Ａ）にイオン性基を含有させる場合、（イオン基を有しない）ＰＶＡ系重合体（Ｃ）を、重合性不飽和結合を有するカルボニル化合物（例えば、モノアルデヒド）と、イオン性基を有するカルボニル化合物（例えば、アルデヒド）を用いて、同時にアセタール化反応を行うことにより、イオン性基を含有するＰＶＡ系重合体（Ａ－２）を得ることができる。

また、イオン基を有するＰＶＡ系重合体（Ｂ－３またはＢ－４）を、重合性不飽和結合を有するカルボニル化合物（例えば、モノアルデヒド）でアセタール化反応を行うことにより、イオン性基を含有するＰＶＡ系重合体（Ａ－３、Ａ－４）を得ることができる。

従って、ＰＶＡ系重合体（Ａ－１、Ａ－２、Ａ－３，Ａ－４）を製造する工程は、例えば、ＰＶＡ系重合体（Ｃ）あるいはイオン性基を有するＰＶＡ系重合体（Ｂ－３またはＢ－４）を製造する工程と、これらのＰＶＡ系重合

体のうちいずれかをアセタール化する工程（アセタール化工程）に分けられる。

ＰＶＡ系重合体（Ｃ）やイオン性基を含有するＰＶＡ系重合体（Ｂ－３またはＢ－４）を製造する方法は、特に限定されず、従来公知の方法を用いることが出来る。

以下、イオン性基を有するＰＶＡ系重合体（Ｂ－３またはＢ－４）及びＰＶＡ系重合体（Ｃ）、アセタール化工程について詳述する。

[0142] ［ＰＶＡ系重合体（Ｂ－３）、（Ｂ－４）及び（Ｃ）］

ＰＶＡ系重合体（Ｃ）としては、特に限定されないが、例えば、ビニルエステル系重合体をケン化（反応）することにより得られるＰＶＡ系重合体［ビニルエステル系重合体（ビニルエステル系単量体を重合成分とする重合体）のケン化物）］を使用することができる。

[0143] なお、ＰＶＡ系重合体（Ｂ－３）及び（Ｂ－４）は、例えば、後述のように、ＰＶＡ系重合体（Ｃ）の製造において、それぞれ、イオン性基を有する単量体を含む他の単量体を使用、イオン性基を有する連鎖移動剤を含む連鎖移動剤の使用等により、得ることができる。

[0144] 該ビニルエステル系重合体は、少なくともビニルエステル系単量体を重合する（重合成分として重合する）ことにより得ることができる。重合方法としては、特に限定されないが、従来公知の方法に従って良いが、例えば、塊状重合、溶液重合、懸濁重合、乳化重合等が挙げられ、重合度の制御や重合後に行うケン化反応を考慮すると、メタノールを溶媒とした溶液重合、あるいは、水又は水／メタノールを分散媒とする懸濁重合が好ましいが、これらに限定されるものではない。

[0145] 前記重合に用いることができるビニルエステル系単量体としては、特に限定されないが、例えば、酢酸ビニル、ギ酸ビニル、プロピオン酸ビニル、カプリル酸ビニル、バーサチック酸ビニル等の脂肪酸ビニルエステル等を挙げることができ、これらのビニルエステル系単量体は１種又は２種以上使用することができる。これらの中でも酢酸ビニルが工業的観点から好ましい。

[0146] ビニルエステル系単量体の重合に際して、本発明の効果を奏する限り、ビニルエステル系単量体を他の単量体と共重合させても差し支えない。換言すれば、ビニルエステル系重合体の重合成分は、ビニルエステル系単量体及び他の単量体を含んでいてもよい。

使用しうる他の単量体としては、特に限定されないが、例えば、α－オレフィン（例えば、エチレン、プロピレン、ｎ－ブテン、イソブチレン等）、（メタ）アクリル酸及びその塩、（メタ）アクリル酸エステル類［例えば、（メタ）アクリル酸アルキルエステル（例えば、（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ｎ－プロピル、（メタ）アクリル酸ｉ－プロピル、（メタ）アクリル酸ｎ－ブチル、（メタ）アクリル酸ｉ－ブチル、（メタ）アクリル酸ｔ－ブチル、（メタ）アクリル酸２－エチルヘキシル、（メタ）アクリル酸ドデシル、（メタ）アクリル酸オクタデシル等の（メタ）アクリル酸C_{1-20}アルキル等）］、（メタ）アクリルアミド、（メタ）アクリルアミド誘導体（例えば、Ｎ－メチル（メタ）アクリルアミド、Ｎ－エチル（メタ）アクリルアミド、Ｎ，Ｎ－ジメチル（メタ）アクリルアミド、Ｎ－メチロール（メタ）アクリルアミド等）、ビニルエーテル類（例えば、メチルビニルエーテル、エチルビニルエーテル、ｎ－プロピルビニルエーテル、ｉ－プロピルビニルエーテル、ｎ－ブチルビニルエーテル、ｉ－ブチルビニルエーテル、ｔ－ブチルビニルエーテル、ドデシルビニルエーテル、ステアリルビニルエーテル等のC_{1-20}アルキルビニルエーテル等）、ニトリル類（例えば、アクリロニトリル、メタクリロニトリル等）、ハロゲン化ビニル類（例えば、塩化ビニル、フッ化ビニル等）、ハロゲン化ビニリデン類（例えば、塩化ビニリデン、フッ化ビニリデン等）、アリル化合物（例えば、酢酸アリル、塩化アリル等）、ビニルシリル化合物（例えば、ビニルトリメトキシシラン等）、脂肪酸アルケニルエステル（例えば、酢酸イソプロペニル等）等が挙げられる。これらの他の単量体は１種又は２種以上使用することができる。

[0147] ここで、他の単量体として、イオン性基を有するモノマーを含む他の単量

体を使用することで、ＰＶＡ系重合体（Ｂ－３）を得ることができる。

[0148] イオン性を有するモノマーとしては、前記例示のもの、例えば、酸基を有するモノマー［例えば、カルボキシ基を有する単量体［例えば、モノカルボン酸（例えば、アクリル酸、メタクリル酸、クロトン酸等の脂肪族不飽和モノカルボン酸）、、ポリカルボン酸（例えば、イタコン酸、マレイン酸、フマル酸等の脂肪族不飽和ジカルボン酸）、これらの塩等］、スルホン酸基を有する単量体［例えば、アルケニルスルホン酸（例えば、ビニルスルホン酸、アリルスルホン酸）、アルケニルアレーンスルホン酸（例えば、スチレンスルホン酸）、スルホン酸基を有するアミド系モノマー（例えば、２－アクリルアミド－２－メチルプロパンスルホン酸）、これらの塩等］、その他のイオン性基を有するモノマー［例えば、アミノ基を有する単量体（例えば、（メタ）アクリルアミドプロピルジメチルアミン等）、その塩等］等が挙げられる。

[0149] 他の単量体を使用する場合、他の単量体の含有量は、使用する単量体等に応じて適宜選択すればよく、例えば、重合成分の総量に対して、例えば、０．１～２０質量％等であってもよい。

[0150] また、ビニルエステル系単量体の重合に際して、得られるビニルエステル系重合体の重合度を調節すること等を目的として、連鎖移動剤を共存させても差し支えない。

連鎖移動剤としては、特に限定されないが、例えば、アセトアルデヒド、プロピオンアルデヒド、ブチルアルデヒド、ベンズアルデヒド等のアルデヒド類；アセトン、メチルエチルケトン、ヘキサノン、シクロヘキサノン等のケトン類；２－ヒドロキシエタンチオール、ドデシルメルカプタン、３－メルカプトプロピオン酸、メルカプトコハク酸、３－メルカプト－１－プロパンスルホン酸ナトリウム等のメルカプタン類；四塩化炭素、トリクロロエチレン、パークロロエチレン等の有機ハロゲン類が挙げられる。

ただし、本発明者の検討によれば、一般的な連鎖移動剤である、アルデヒド類や有機ハロゲン化物等を使用すると、色相が悪化（着色）しやすくなる

傾向があるようである（理由は定かではないが、色相を悪化（着色）させる構造が末端部分等に導入されやすくなることも想定される）。そのため、アルデヒド類や有機ハロゲン化物を使用する場合であっても、要件２～４を充足するレベルにとどめておくのが望ましい。

[0151] ここで、連鎖移動剤として、イオン性基を有する連鎖移動剤を含む連鎖移動剤を使用することで、ＰＶＡ系重合体（Ｂ－４）を得ることができる。

[0152] イオン性基を有する連鎖移動剤としては、前記例示のもの、例えば、イオン性基を有するアルコール、イオン性基を有するカルボニル化合物、イオン性基を有するチオール｛例えば、酸基を有するチオール［例えば、カルボキシ基を有するチオール［例えば、メルカプト飽和脂肪酸（例えば、３－メルカプトプロピオン酸、メルカプトコハク酸等のメルカプトアルカン酸）等］、スルホン酸基を有するチオール［例えば、メルカプトアルカンスルホン酸（例えば、３－メルカプト－１－プロパンスルホン酸）］、これらの塩（例えば、３－メルカプト－１－プロパンスルホン酸ナトリウム）等］等｝等が挙げられる。

[0153] 連鎖移動剤の添加量は、添加する連鎖移動剤の連鎖移動定数及び目的とするビニルエステル系重合体の重合度に応じて決定されるが、一般に重合成分の総量に対して０．１～１０質量％が望ましい。

[0154] 上述のようにして得られたビニルエステル系重合体をケン化反応することにより、ＰＶＡ系重合体（Ｃ）（さらには、（Ｂ－３）、（Ｂ－４））を製造することができる。

[0155] ビニルエステル系重合体のケン化反応の方法は、特に限定されないが、従来公知の方法に従ってよい。例えば、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム等のアルカリ金属の水酸化物、塩酸、硫酸、硝酸、リン酸等の無機酸、ギ酸、酢酸、シュウ酸、ｐ－トルエンスルホン酸等の有機酸等の酸性触媒を用いた、加アルコール分解ないし加水分解反応が適用できる。

ケン化反応に用いられる溶媒としては、メタノール、エタノール等のアルコール類；酢酸メチル、酢酸エチル等のエステル類；アセトン、メチルエチ

ルケトン等のケトン類；ベンゼン、トルエン等の芳香族炭化水素等が挙げられ、これらは単独で又は２種以上を組合せて用いることができる。

[0156] 鹸化反応の進行に伴って、ゲル状生成物が析出してくる場合には、そのゲル状物を粉砕し、乾燥することにより、ポリビニルアルコール重合体を得ることができる。乾燥の前に残存する触媒を中和することが好ましい。中和剤としては、塩基触媒を用いる場合は、酢酸、リン酸等の酸性物質、酸性触媒を用いる場合は、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム等のアルカリ性物質が使用される。

[0157] ポリビニルアルコール重合体（Ｃ）（さらには、（Ｂ－３）、（Ｂ－４））の乾燥は、空気中等の酸化性雰囲気下であってもよく、不活性雰囲気（例えば、窒素）下で行ってもよい。

また、乾燥温度は、常温（自然乾燥）であってもよく、加熱下ないし高温度下であってもよいが、効率よく乾燥するという観点からは、通常、３０℃以上、３５℃以上、４０℃以上、４５℃以上、５０℃以上、５５℃以上、６０℃以上、７０℃以上等であってもよい。乾燥温度の上限値は、限定されないが、例えば、２５０℃、２２０℃、２００℃、１８０℃、１６０℃、１５０℃、１４０℃、１３０℃、１２０℃、１１０℃、１００℃、９０℃、８０℃等であってもよい。

ただし、本発明者の検討によれば、空気など酸素が多い雰囲気下や高い温度での乾燥は、色相が悪化（着色）する傾向があるようである（理由は定かではないが、色相を悪化（着色）させる構造が主鎖等に導入されやすくなることも想定される）。そのため、酸化性雰囲気下や加熱下ないし高温度下で乾燥させる場合であっても、要件２～４を充足するレベルにとどめておくのが望ましい。

[0158] このような観点から、乾燥は、不活性雰囲気下で行うのが好ましく、高すぎない温度（例えば、１２０℃以下、１２０℃未満、１１５℃以下、１１０℃以下、１００℃以下、９０℃以下、７０～１１０℃等）の温度で乾燥するのも好ましい。

[0159] なお、乾燥時間は、特に限定されず、乾燥温度等に応じて選択でき、例えば、１～１２時間程度であってもよい。

[0160] ［アセタール化］

本発明において、例えば、ＰＶＡ系重合体［（Ｃ）、（Ｂ－３）、（Ｂ－４）］を、重合性不飽和結合を有するカルボニル化合物（アルデヒド等）やイオン性基を有するカルボニル化合物でアセタール化する方法は特に限定されず、公知のアセタール化方法を用いることができる。

ＰＶＡ系重合体（Ｃ）を重合性不飽和結合を有するカルボニル化合物でアセタール化することにより、ＰＶＡ系重合体（Ａ－１）を得ることができる。ＰＶＡ系重合体（Ｃ）を重合性不飽和結合を有するカルボニル化合物及びイオン性基を有するカルボニル化合物でアセタール化することにより、ＰＶＡ系重合体（Ａ－２）を得ることができる。

また、イオン性基を有するＰＶＡ系重合体（Ｂ－３、Ｂ－４）を、重合性不飽和結合を有するカルボニル化合物でアセタール化することにより、ＰＶＡ系重合体（Ａ－３、Ａ－４）を得ることができる。

[0161] アセタール化において、カルボニル化合物の使用量は、特に限定されないが、ＰＶＡ系重合体１００質量部に対して、例えば、０．０５～５０質量部、好ましくは０．１～２０質量部、より好ましくは０．２～１０質量部程度であってもよい。

[0162] また、アセタール化反応は、酸性触媒の存在下で行うことが好ましい。酸性触媒としては、特に限定されないが、例えば、塩酸、硫酸、硝酸、リン酸等の無機酸；ギ酸、酢酸、シュウ酸、ｐ－トルエンスルホン酸等の有機酸等が挙げられる。

[0163] 酸性触媒の使用量は、特に限定されないが、ＰＶＡ系重合体１００質量部に対して、例えば０．１～１０質量部である。

[0164] 具体的なアセタール化方法としては、例えば、（ｉ）ビニルエステル系重合体をメタノールなどの溶媒中にて水酸化ナトリウムなどの塩基性触媒でケン化反応させ、ＰＶＡ系重合体の溶液を得、その後アルデヒド等と酸性触媒

を添加しアセタール化させ、その後塩基性物質で中和しＰＶＡ系重合体（Ａ）の溶液を得る方法；（ｉｉ）ビニルエステル系重合体をメタノールなどの溶媒中でケン化触媒として酸性触媒の存在下でケン化反応させＰＶＡ系重合体とした後、アルデヒド等を添加し、ケン化反応で用いた酸性触媒をそのまま利用し、アセタール化反応させ、その後塩基性物質で中和し、ＰＶＡ系重合体（Ａ）の溶液を得る方法；（ｉｉｉ）ビニルエステル系重合体を溶媒中で酸性触媒とアルデヒド等の存在下でケン化反応と同時にアセタール化反応を行い、その後塩基性物質で中和しＰＶＡ系重合体（Ａ）の溶液を得る方法；（ｉｖ）ＰＶＡ系重合体の水性液にアルデヒド等を添加し酸性触媒の存在下で反応させ、その後塩基性物質で中和しＰＶＡ系重合体（Ａ）の水性液を得る方法；（ｖ）スラリー状又は粉末状のＰＶＡ系重合体に、アルデヒド等を直接添加又は有機溶剤若しくは水に溶解若しくは分散させた液体を添加し、酸性触媒の存在下で反応させ、その後塩基性物質で中和し、さらに余分な溶媒を除去してＰＶＡ系重合体（Ａ）を得る方法；等が挙げられる。

（ｉ）～（ｉｉｉ）の方法では、その後溶媒を乾燥させ固体として得ることができるし、溶媒を水に置換して水性液にすることができる。

（ｉｖ）の方法では、ＰＶＡ系重合体（Ａ）を水性液として得ることができるので、そのまま塩化ビニルの懸濁重合等に用いることができる。

（ｖ）のスラリー状態で反応させる方法は、ＰＶＡ系重合体（Ａ）を固体として得ることができるため取り扱いやすい。

尚、（ｉ）～（ｖ）の方法において、ＰＶＡ系重合体を水性液とする方法、ケン化、中和、溶解、分散及び乾燥の方法は、特に限定されず、常法を用いることができる。

[0165] また、中和に用いる塩基性物質としては、特に制限されないが、例えば、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム等のアルカリ金属水酸化物等を挙げることができる。

[0166] アセタール化反応の際の反応液のｐＨは、３．０以下が反応速度の観点から好ましく、１．０以下が更に好ましい。また、中和後の反応液のｐＨは、

４．７～９．０が好ましく、７．０～８．５が更に好ましい。

[0167] ポリビニルアルコール重合体（Ａ）の乾燥は、ポリビニルアルコール重合体（Ｃ）（さらには、（Ｂ－３）、（Ｂ－４））と同様にして行ってもよい。乾燥条件［乾燥雰囲気、乾燥温度、乾燥時間（例えば、１～１２時間等）等］も好ましい態様（またその理由）も前述した通りである（例えば、窒素等の不活性雰囲気下、高すぎない温度（例えば、７０～１１０℃等）で乾燥することが好ましい。

[0168] ［用途、ビニル系重合体の製造方法等］

ＰＶＡ系重合体（Ａ）は、種々の用途（例えば、分散剤、フィルム用途等）に使用できるが、前記のように、特に分散安定剤［又は分散剤、例えば、重合（例えば、懸濁重合）用の分散安定剤（分散剤）］として好適に使用できる。

そのため、以下では、本発明の分散安定剤（又はＰＶＡ系重合体（Ａ）、以下同様）の使用ないし該分散安定剤を使用したビニル系単量体の重合（特に懸濁重合）によるビニル系重合体の製造方法について説明する。

[0169] 本発明における懸濁重合とは、水性媒体中にそれに不溶なビニル系単量体と油溶性の重合開始剤を添加し、攪拌することによって、ビニル系単量体を含有する微小な液滴を形成せしめ、この液滴中で重合を行う重合様式である。ここで使用できる水性媒体としては、特に限定されないが、例えば、水、各種の添加成分を含有する水溶液、水と相溶性を有する有機溶剤と水との混合溶媒等が挙げられる。

[0170] 本発明における上記のＰＶＡ系重合体（Ａ）は、ビニル系単量体の懸濁重合を行う際に分散安定剤として使用することができる。該ビニル系単量体としては、特に限定されないが、例えば、塩化ビニル、塩化ビニリデン、スチレン、アクリル酸エステル、メタクリル酸エステル、酢酸ビニル、アクリロニトリル等の一般的に懸濁重合が適用されるビニル系単量体が好ましく、中でも、塩化ビニル系単量体が特に好ましい。

[0171] 塩化ビニル系単量体としては、例えば、塩化ビニル単量体（塩化ビニル）

が挙げられ、また、塩化ビニル単量体とこれに共重合し得る他の単量体との混合物が挙げられる。塩化ビニル単量体に共重合し得る他の単量体としては、例えば、塩化ビニリデン、酢酸ビニル、エチレン、プロピレン、アクリル酸、アクリル酸エステル、メタクリル酸、メタクリル酸エステル、スチレン、ビニルアルコキシシラン、マレイン酸、ヒドロキシアルキルアクリレート、アリルスルホン酸、ビニルスルホン酸等の単量体が挙げられる。

[0172] したがって、本発明の分散安定剤は、塩化ビニル系単量体（特に塩化ビニル）を含むビニル系単量体の懸濁重合に好適であり、特に、懸濁重合による塩化ビニルの単独重合に好適に用いることができ、また、懸濁重合による塩化ビニルと共重合可能な公知の単量体から選ばれる１種以上と塩化ビニルとの二元ないしそれ以上の多元共重合にも使用することができ、中でも懸濁重合による塩化ビニルと酢酸ビニルとの共重合における分散安定剤として、特に好適に使用することができる。

[0173] 塩化ビニルを含むビニル系単量体を懸濁重合させることにより、塩化ビニル系樹脂を得ることができる。塩化ビニル系樹脂の製造においては、使用するビニル系単量体総量に対して、５０～１００モル％（又は５０～１００質量％）が塩化ビニルであることが好ましい。

[0174] ビニル系単量体の懸濁重合における重合開始剤も、公知のものでよく、例えば、ジイソプロピルパーオキシジカーボネート、ジ－２－エチルヘキシルパーオキシジカーボネート、ジエトキシエチルパーオキシジカーボネート等のパーカーボネート化合物、ベンゾイルパーオキサイド、ｔ－ブチルパーオキシネオデカノエート、α－クミルパーオキシネオデカノエート、ｔ－ブチルパーオキシデカノエート等のパーエステル化合物、アセチルシクロヘキシルスルホニルパーオキシド、２，４，４－トリメチルペンチル－２－パーオキシフェノキシアセテート等の過酸化物、２，２’－アゾビスイソブチロニトリル、アゾビス－２，４－ジメチルバレロニトリル、アゾビス（４－メトキシ－２，４－ジメチルバレロニトリル）等のアゾ化合物、ベンゾイルパーオキシド、ラウロイルパーオキサイド等が挙げられ、さらには、これらに過

硫酸カリウム、過硫酸アンモニウム、過酸化水素等を組み合わせて使用することもできる。

[0175] ビニル系単量体の懸濁重合における分散安定剤の主な役割としては、ビニル系単量体及びその重合体からなる液滴を安定させ、液滴で生成した重合体粒子同士が液滴間で融着して大きな塊が生成するのを防止することであるが、本発明の分散安定剤は、分散性能に優れているため、少ない使用量で安定した液滴を形成することができ、上記の融着による塊の生成を防止することができる。

なお、液滴が安定するとは、細かくかつほぼ均一なサイズの液滴が懸濁重合の分散媒体中に安定して分散することを意味する。

[0176] ビニル系単量体の懸濁重合において、本発明の分散安定剤（又はＰＶＡ系重合体（Ａ））の使用量は、特に制限はないが、通常は、ビニル系単量体１００質量部に対して５質量部以下であり、０．００５～１質量部が好ましく、０．０１～０．２質量部がさらに好ましい。本発明の分散安定剤も通常の分散安定剤と同様に、ビニル系単量体を仕込む前に、懸濁重合の分散媒体にあらかじめ常法を用いて溶解させて使用することが一般的である。

[0177] ビニル系単量体の懸濁重合における分散安定剤としては、本発明の分散安定剤を単独で使用してもよいが、他の分散安定剤を併用してもよく、そのような他の分散安定剤としては、塩化ビニル等のビニル系単量体を水性媒体中で懸濁重合する際に使用される公知の分散安定剤、例えば、平均重合度１００～４５００、ケン化度３０～１００モル％のＰＶＡや本発明以外の変性ＰＶＡ系重合体、メチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロース等の水溶性セルロースエーテル、ゼラチン等の水溶性ポリマー、ソルビタンモノラウレート、ソルビタントリオレート、グリセリントリステアレート、エチレンオキシドプロピレンオキシドブロックポリマー等の油溶性乳化物、ポリオキシエチレングリセリンオレート、ラウリン酸ナトリウム等の水溶性乳化剤等が挙げられる。これらの他の分散剤は、それらのうちの１種類を用いてもよく、２種類以上を同時に用いてもよい。

[0178] 本発明においては、分散安定剤として、重合度、ケン化度が異なる２種類もしくはそれ以上のＰＶＡ系重合体を組み合わせて使用することが好ましく、そのうちの１種類以上を本発明の分散安定剤であるＰＶＡ系重合体（Ａ）とするのが好ましい。より好ましくは、重合度が１７００以上の分散安定性の高いＰＶＡ系重合体と重合度が１０００以下のＰＶＡ系重合体とを組み合わせて使用し、そのうちの１種以上を、本発明のＰＶＡ系重合体（Ａ）とする。

[0179] 本発明の分散安定剤を用いる懸濁重合においては、公知である種々の分散助剤を併用することも可能である。かかる分散助剤としては、ケン化度が、好ましくは３０～６０モル％、より好ましくは３５～５５モル％の低ケン化度ＰＶＡ等が用いられる。また、該分散助剤は、平均重合度が、好ましくは１６０～９００、より好ましくは２００～５００のＰＶＡ等が用いられる。

[0180] 分散助剤以外にも、連鎖移動剤、重合禁止剤、ｐＨ調整剤、スケール防止剤、架橋剤等のビニル系化合物の懸濁重合において公知の各種添加剤を併用しても差し支えない。

[0181] 懸濁重合における重合温度に制限はなく、使用するビニル系単量体の種類、目標とする重合体の重合度、重合収率等に応じて任意に選択可能であるが、通常は、４０～７０℃であることが好ましい。重合時間も特に制限はなく、目標とする重合収率等に応じて適宜設定すればよい。

[0182] 上述した本発明の製造方法で得られるビニル系重合体は、各種成形品等に加工可能である。特に、塩化ビニル系樹脂は、例えば、平均粒子径が適切な範囲にあり、また可塑剤吸収性に優れるものを効率よく得ることができ、各種成形品への加工性が良好である場合が多い。

実施例

[0183] 以下に実施例を挙げて、本発明をさらに詳しく具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例によってなんら限定されるものではない。

なお、以下の実施例及び比較例において「％」及び「部」は、特に断りのない限り、「質量％」及び「質量部」を意味する。

[0184]　はじめに、本実施例におけるＰＶＡ重合体（Ａ）の評価方法並びに塩化ビニル重合体（塩化ビニル樹脂）の評価方法を以下に示す。

[0185]（重合度・４質量％水溶液粘度（２０℃）（４％粘度）の測定方法）

ＪＩＳ　Ｋ　６７２６で規定されている方法に則り、測定を行った。

[0186]（けん化度の測定方法）

ＪＩＳ　Ｋ　６７２６で規定されている方法に則り、測定を行った。

[0187]（ＰＶＡに含まれる重合性不飽和結合の含有量の測定方法）

三角フラスコ内に試料（ＰＶＡ）５ｇを純水１５０ｇに溶解させた水溶液に対して、０．５ｍｏｌ／Ｌの臭素の酢酸溶液を滴下し、臭素の色（黄色）が消えなくなるまで滴定を行った。滴定に要した臭素の物質量（μｍｏｌ）をＰＶＡの重量（ｇ）で割ることにより、ＰＶＡに含まれる重合性不飽和結合の含有量（μｍｏｌ／ｇ）を計算した。

[0188]（ＰＶＡ水溶液のＹＩ測定方法）

４％水溶液を調製し、２０℃においてそのＵＶ－Ｖｉｓスペクトル（光路長１０ｍｍの石英セル）を紫外可視分光光度計（日本分光株式会社製；Ｖ－７３０）を用いて測定し、得られるデータより４％水溶液のＹＩを計算した。

[0189]（ＰＶＡのＹＩ測定方法）

色差計(日本電色工業株式会社製；ＮＷ－１２)にてＹＩを測定した。

測定試料（試験粉末）には、粉砕したＰＶＡ（粉末）を目開き０．５ｍｍ（３０メッシュ）の金網（篩）を通すことにより得られたもの（粉末）を使用した。

[0190]（ＰＶＡ水溶液の４３０ｎｍにおける透過率の測定方法）

ＰＶＡの１％水溶液を調製し、２０℃においてその４３０ｎｍの透過率（光路長２０ｍｍの石英セル、ブランク：純水）を紫外可視分光光度計（日本分光株式会社製；Ｖ－７３０）を用いて測定した。

[0191]（ＰＶＡ水溶液の曇点の測定方法）

温度２０℃の４％ＰＶＡ水溶液を光路長１０ｍｍの石英セルに入れ、紫外

可視分光光度計（日本分光株式会社製；Ｖ－７３０）を用いて、温度２０℃から２℃／分の昇温速度で４３０ｍｍの透過率を連続的に測定し、透過率がブランク（純水）に対して５０％となる温度を曇点とした。

[0192]（ＰＶＡ水溶液の保管安定性の評価方法）

４％ＰＶＡ水溶液を入れたビーカーを３０℃の恒温水槽に入れ、２４時間経過後の水溶液の状態を目視で確認し、以下の基準で評価した。

○：水溶液は均一の状態を維持した。

×：水溶液は二層に分離した。

[0193]（塩化ビニル重合体の評価）

塩化ビニル重合体について、次のようにして評価を行った。

[0194]＜平均粒子径＞

ロータップ式振動篩（ＪＩＳ篩を使用）により粒度分布を測定し、平均粒子径を求めた。

[0195]＜可塑剤吸収性＞

底にグラスファイバーを詰めた円筒状容器に得られた樹脂を入れ、過剰のジオクチルフタレート（以下、ＤＯＰと略記する）を加え、３０分放置することによって樹脂にＤＯＰを浸透させた後、３０００ｒｐｍで遠心分離することによって余分なＤＯＰを除去した後、樹脂の重量を測定して、重合体１００部あたりのＤＯＰ吸収量を算出した。ＤＯＰ吸収量が大きいほど、可塑剤吸収性がよく、成形加工性に優れることを示す。

[0196]＜塩化ビニル重合体の着色性評価＞

塩化ビニル系重合体１００重量部、ジ－２－エチルヘキシルフタレート５０重量部、ジオクチルスズメルカプト系安定剤０．８重量部、ポリエチレン系滑剤０．１重量部、カルシウム亜鉛系ワンパック安定剤０．８重量部をブレンドし、その混合物をテストロールにより１６０℃で５分間混練し、厚さ０．４５ｍｍのシートを成形した。

上記のシートを複数枚重ね合わせ、１６０℃で５分間プレスして４０ｍｍ×４０ｍｍ×１５ｍｍ（厚さ）の試験片を作製した。この試験片のＹＩを色

差計を用いて測定した。

[0197] ［実施例１］

（ＰＶＡ系重合体（Ｃ）の合成）

攪拌機、コンデンサー、窒素ガス導入口及び開始剤投入口を備えた反応機に、予めメタノール５５部及び酢酸ビニルモノマー４５部を仕込み、系内に窒素ガスを流通させながら６０℃に昇温し、開始剤として２，２’－アゾビス（２，４－ジメチルバレロニトリル）（ＡＤＶＮ）の１％メタノール溶液を５部添加し、重合を開始した。

重合中は系を６０℃に保持し、系内に窒素ガスを流しつつ、酢酸ビニルモノマー９０部を重合開始直後から４時間にわたって連続的に加えた。重合開始から１時間の時点と２時間の時点で、ＡＤＶＮの１％メタノール溶液をそれぞれ１部ずつ加えた。酢酸ビニルの反応収率が８５％になった時点で系を冷却し、重合を終了した。なお、重合終了時のアセトアルデヒド濃度は、１００ｐｐｍであった。得られた重合物にメタノール蒸気を加えながら、残存する酢酸ビニルモノマーを留出し、ポリ酢酸ビニルの５０％メタノール溶液を得た。

次に、上記で得られたポリ酢酸ビニルの５０％メタノール溶液１００部に、酢酸メチル１４部、水酸化ナトリウムの３％メタノール溶液６部を加えてよく混合し、４０℃でケン化反応を行った。得られたゲル状物を粉砕し、メタノール１００部と酢酸メチル１００部の混合溶媒（２００部）に浸漬し、ｐＨが９になるまで酢酸を添加し、中和を行った。続いて、固液分離により得られたサンプルを窒素雰囲気下にて、８０℃で５時間乾燥させた。分析の結果、ケン化度７６モル％、４質量％水溶液粘度（２０℃）５．５ｍＰａ・ｓのＰＶＡ系重合体（Ｃ）の粉末を得た。

[0198] （ＰＶＡ系重合体（Ａ－１）の合成）

上記で得られたＰＶＡ系重合体（Ｃ）の粉末１００部をメタノール１５０部と酢酸メチル３００部の混合溶媒に浸漬し、アクロレイン０．８部を加え、そのまま５０℃で１時間保持した後、ｐ－トルエンスルホン酸の５０％メ

タノール溶液５部を添加し、５０℃で１時間反応を行った。

次いで、水酸化ナトリウムの５％メタノール溶液１０部で中和した。中和後のｐＨは、７．５であった。

続いて、遠心分離により溶媒を除去した後、窒素雰囲気下にて８０℃で５時間乾燥しＰＶＡ系重合体（Ａ－１）を得た。このＰＶＡ系重合体（Ａ－１）の分析値は、ケン化度７７モル％、４質量％水溶液粘度（２０℃）５．８ｍＰａ・ｓ（平均重合度約６００）、４％水溶液の曇点は、３５℃であった。なお、ケン化度及び重合度は、ＪＩＳ　Ｋ　６７２６に規定されている方法に従って測定した。

アクロレインに由来する二重結合の含有量は、８０μｍｏｌ／ｇであり、ＰＶＡ粉末のＹＩは２、４重量％水溶液のＹＩは７、４３０ｎｍの透過率は９８％であった。なお、４％ＰＶＡ水溶液を３０℃で２４時間保持しても、水溶液は均一の状態を保った。

[0199]（塩化ビニルの懸濁重合）

上記で得られたＰＶＡ系重合体（Ａ－１）を、分散安定剤として用いて、以下に示す条件にて塩化ビニルの懸濁重合を行った。

耐圧のステンレス製重合機に、脱イオン水１２０部及び上記で得られたＰＶＡ系重合体（Ａ－１）の４％水溶液を１．５部（塩化ビニル単量体１００部に対して、ＰＶＡ系重合体（Ａ－１）０．０６部）仕込んだ。次に、真空ポンプで重合器内を５０ｍｍＨｇとなるまで減圧し、脱気した後、塩化ビニル単量体１００部を仕込み、さらに重合開始剤としてｔ－ブチルパーオキシネオデカノエート０．０６部を仕込んだ後、攪拌を行い、昇温を開始した。重合機の内温を５７℃に維持しながら懸濁重合を行い、塩化ビニルの転化率が８８％に達した時点で重合反応を停止した。そして、未反応単量体を減圧トラップにより回収した後、重合体スラリーを重合機から抜き出し、脱水、乾燥して塩化ビニル重合体（塩化ビニル樹脂）を得た。

[0200]［実施例２～１２］

重合条件、ケン化条件、アセタール化反応に用いるアルデヒドの種類、使

用量等を適宜変えた以外は、実施例１と同様にして表１に示すＰＶＡ系重合体（Ａ－１）を合成した。

得られたＰＶＡ系重合体（Ａ－１）を用いて、実施例１と同様にして塩化ビニルの懸濁重合を行い、塩化ビニル重合体を得た。

[0201] ［比較例１～４］

後述のようにして、表１に示すＰＶＡ系重合体（Ａ－１）を合成し、得られたＰＶＡ系重合体（Ａ－１）を用いて、実施例１と同様にして塩化ビニルの懸濁重合を行い、塩化ビニル重合体を得た。

[0202] ＰＶＡ系重合体（Ａ－１）及び得られた塩化ビニル重合体の評価結果をまとめて表１に示す。

[0203]

［表1］

	PVA系重合体(C)						アセタール化合物(a)	PVA系重合体(A-1)									塩化ビニル重合の評価		
	添加化合物	4%粘度	けん化度	熱処理条件 雰囲気	温度	時間	アルデヒド	4%粘度	けん化度	炭素-炭素二重結合量	YI指数	4%水溶液 保存安定性	曇点	YI	1%水溶液 400nm透過率	平均粒子径	可塑剤吸収量	シート着色性
		mPa·s	モル%		℃	h		mPa·s	モル%	μmol/g			℃		%	μm	%	YI
実施例1	-	5.5	76	窒素	80	5	アクロレイン	5.8	77	80	2	○	35	7	98	135	21	18
実施例2	-	5.5	76	窒素	80	5	メタクロレイン	5.8	77	80	2	○	32	7	98	127	21	19
実施例3	-	5.5	76	窒素	80	5	クロトンアルデヒド	5.8	77	80	2	○	32	7	98	133	21	18
実施例4	-	5.5	76	窒素	80	5	シトラール	5.9	77	80	2	○	30	7	98	130	22	18
実施例5	-	5.5	76	窒素	80	5	シンナムアルデヒド	6.0	77	80	3	○	28	8	97	123	22	19
実施例6	-	5.5	76	窒素	80	5	10-ウンデセナール	6.0	77	80	2	○	28	7	98	133	22	19
実施例7	-	5.5	76	窒素	80	5	2,4-ヘキサジエナール	5.8	77	80	4	○	30	9	95	125	21	18
実施例8	-	5.5	76	窒素	80	5	アクロレイン	5.8	77	20	2	○	40	7	98	145	20	20
実施例9	-	5.5	76	窒素	80	5	アクロレイン	5.8	77	400	3	○	28	8	97	122	20	18
実施例10	-	2.5	76	窒素	80	5	アクロレイン	2.6	77	80	2	○	40	8	98	135	22	19
実施例11	-	30	76	窒素	80	5	アクロレイン	31	77	80	1	○	30	6	98	133	20	18
実施例12	-	5.5	87	窒素	80	5	アクロレイン	5.5	88	80	2	○	60以上	7	98	137	19	19
比較例1	-	5.5	76	空気	150	5	アクロレイン	5.8	77	80	15	○	35	20	90	140	18	24
比較例2	-	5.5	77	窒素	80	5	-	-	-	0	2	○	45	7	98	異常重合(ブロック化)		
比較例3	塩化亜鉛*	5.5	77	窒素	80	5	-	-	-	80	35	○	40	40	80	145	20	26
比較例4	アセトアルデヒド	5.5	77	窒素	130	5	-	-	-	80	45	○	40	55	65	143	18	23

[0204] 上記表に示されるように、実施例１～１２で得られたＰＶＡ系重合体（Ａ－１）を塩化ビニルの懸濁重合に用いた際、重合安定性に優れ、平均粒子径が適切な範囲で、可塑剤吸収量が大きく、シート着色性が低減され、色相に優れた塩化ビニル樹脂を得ることが出来た。

[0205] ［比較例１］

ＰＶＡ系重合体（Ｃ）の乾燥を空気雰囲気下、１５０℃で５時間行ったこと以外は、実施例１と同様にして、ＰＶＡ系重合体（Ａ－１）を合成した。得られたＰＶＡ系重合体（Ａ－１）は、色相が悪化した。

実施例１と同様にして塩化ビニルの懸濁重合を試みたが、得られた塩化ビニルのシート着色性は悪化した。

[0206] ［比較例２］

４質量％水溶液粘度（２０℃）５．５ｍＰａ・ｓ（平均重合度約６００）、鹸化度７７モル％の二重結合を含有していないＰＶＡ系重合体（Ｃ）をＰＶＡ系重合体（Ａ－１）として用い、実施例１と同様にして塩化ビニルの懸濁重合を試みたが、塩ビ樹脂がブロック化してしまい、正常に重合を行うことができなかった。

[0207] ［比較例３］

四塩化炭素の存在下で、酢酸ビニルを重合することにより、ポリ酢酸ビニルを得た後、これを実施例１に準じて鹸化を行い、４質量％水溶液粘度（２０℃）５．５ｍＰａ・ｓ（平均重合度約６００）、鹸化度７７モル％、二重結合含有量８０μｍｏｌ／ｇ、ＰＶＡ粉末のＹＩが３５、４重量％水溶液のＹＩが４０、１重量％水溶液の４３０ｎｍの透過率が８０％のＰＶＡ系重合体を得た。このＰＶＡ系重合体を用いて、実施例１と同様にして塩化ビニルの懸濁重合を行ったが、得られた塩ビ樹脂のシート着色性は悪化した。

[0208] ［比較例４］

アセトアルデヒドの存在下で、酢酸ビニルを重合することにより、ポリ酢酸ビニルを得た後、これを実施例１に準じて鹸化を行い、鹸化度７７モル％、４質量％水溶液粘度（２０℃）５．５ｍＰａ・ｓ（平均重合度約６００）

のＰＶＡ系重合体を得た。これを窒素雰囲気下、１３０℃で、５時間乾燥することにより、二重結合含有量＝８０μｍｏｌ／ｇ、ＰＶＡ粉末のＹＩが４５、４重量％水溶液のＹＩが５５、１重量％水溶液の４３０ｎｍの透過率が６５％のＰＶＡ系重合体を得た。このＰＶＡ系重合体を用いて、実施例１と同様にして塩化ビニルの懸濁重合を行ったが、得られた塩ビ樹脂のシート着色性は悪化した。

[0209] ［実施例１３～１５］

ケン化条件、アセタール化反応に用いるアルデヒドの種類（２種類）、使用量等を適宜変えた以外は、実施例１と同様にして表２に示すＰＶＡ系重合体（Ａ－２）を合成した。得られたＰＶＡ系重合体（Ａ－２）を用いて、実施例１と同様にして塩化ビニルの懸濁重合を行い、塩化ビニル重合体を得た。ＰＶＡ系重合体（Ａ－２）及び得られた塩化ビニル重合体の評価結果をまとめて表２に示す。

[0210]

[表2]

	PVA系重合体（A－2）							水溶液物性の評価				塩化ビニル樹脂の評価		
	アセタール骨格（a）	イオン性骨格（b）		4%粘度	鹸化度	熱変色測定	YI測定	4%水溶液			1%水溶液			
	アルデヒド1	アルデヒド2	含有量			二重結合量		保管安定性	曇点	YI	430nm透過率	平均粒子径	可塑剤吸収量	シート着色
			モル%	mPa・s	モル%	μmol/g			℃		%	μm	%	YI
実施例１３	アクロレイン	4-ホルミル安息香酸	0.1	5.8	72	80	2	○	35	7	98	135	22	17
実施例１４	シンナムアルデヒド	4-ホルミル安息香酸	0.1	6.0	72	80	3	○	30	8	97	123	23	17
実施例１５	アクロレイン	2-ホルミルベンゼンスルホン酸	0.1	5.8	72	80	2	○	35	7	98	137	22	18

[0211] ［実施例１６］

（ＰＶＡ系重合体（Ｂ－３）の合成）

攪拌機、コンデンサー、窒素ガス導入口及び開始剤投入口を備えた反応機に、予めメタノール５５部及び酢酸ビニルモノマー４５部を仕込み、系内に窒素ガスを流通させながら６０℃に昇温し、開始剤として２，２’－アゾビス（２，４－ジメチルバレロニトリル）（ＡＤＶＮ）の１％メタノール溶液を６部添加し、重合を開始した。

重合中は系を６０℃に保持し、系内に窒素ガスを流しつつ、酢酸ビニルモノマー９０部及び２０％イタコン酸のメタノール溶液２部を重合開始直後から４時間にわたって連続的に加えた。重合開始から１時間の時点と２時間の時点で、ＡＤＶＮの１％メタノール溶液をそれぞれ１．２部ずつ加えた。酢酸ビニルの反応収率が８５％になった時点で系を冷却し、重合を終了した。得られた重合物にメタノール蒸気を加えながら、残存する酢酸ビニルモノマーを留出し、ポリ酢酸ビニルの５０％メタノール溶液を得た。

次に、上記で得られたポリ酢酸ビニルの５０％メタノール溶液１００部に、酢酸メチル１４部、水酸化ナトリウムの３％メタノール溶液６部を加えてよく混合し、４０℃でケン化反応を行った。得られたゲル状物を粉砕し、メタノール１００部と酢酸メチル１００部の混合溶媒（２００部）に浸漬し、ｐＨが９になるまで酢酸を添加し、中和を行った。続いて、固液分離により得られたサンプルを窒素雰囲気下にて、８０℃で５時間乾燥させた。分析の結果、ケン化度７１モル％、４質量％水溶液粘度（２０℃）５．５ｍＰａ・ｓ（平均重合度約６００）、イタコン酸含有量０．２モル％のＰＶＡ系重合体（Ｂ－３）の粉末を得た。

[0212] （ＰＶＡ系重合体（Ａ－３）の合成）

実施例１と同様にして表３に示すＰＶＡ系重合体（Ａ－３）を合成した。

[0213] （塩化ビニルの懸濁重合）

得られたＰＶＡ系重合体（Ａ－３）を用いて、実施例１と同様にして塩化ビニルの懸濁重合を行い、塩化ビニル重合体を得た。

[0214] ［実施例１７～２０］

各種条件を適宜変えた以外は、実施例１６と同様にして表３に示すＰＶＡ系重合体（Ａ－３）を合成した。

得られたＰＶＡ系重合体（Ａ－３）を用いて、実施例１と同様にして塩化ビニルの懸濁重合を行い、塩化ビニル重合体を得た。

ＰＶＡ系重合体（Ａ－３）、得られた塩化ビニル重合体の評価結果をまとめて表３に示す。なお、表中、「ＡＭＰＳ」は、２－アクリルアミド－２－メチルプロパンスルホン酸ナトリウムである。

[0215]

［表3］

	PVA系重合体(A－3)							水溶液物性の評価				塩化ビニル樹脂の評価		
	アセタール骨格（a）	イオン性骨格（b）		4%粘度	鹸化度	臭素滴定	YI測定	4%水溶液			1%水溶液			
	アルデヒド	共重合モノマー	含有量			二重結合量		保管安定性	曇点	YI	43dmm透過率	平均粒子径	可塑剤吸収量	シート物性
			モル%	mPa·s	モル%	μmol/g			℃		%	μm	%	YI
実施例１６	アクロレイン	イタコン酸	0.2	5.8	72	80	2	○	35	7	98	130	22	17
実施例１７	シンナムアルデヒド	マレイン酸モノメチル	0.2	6.0	72	80	3	○	30	9	95	129	23	17
実施例１８	アクロレイン	アクリル酸	0.2	5.8	72	80	2	○	30	7	98	136	22	17
実施例１９	アクロレイン	アリルスルホン酸ナトリウム	0.4	5.8	72	80	2	○	60以上	9	96	146	21	18
実施例２０	アクロレイン	ＡＭＰＳ	0.2	5.8	72	80	2	○	40	8	96	148	20	18

[0216] ［実施例２１］

（ＰＶＡ系重合体（Ｂ－４）の合成）

攪拌機、コンデンサー、窒素ガス導入口及び開始剤投入口を備えた反応機に、予めメタノール２０部及び酢酸ビニルモノマー８０部、３－メルカプトプロピオン酸０．０２部を仕込み、系内に窒素ガスを流通させながら６０℃に昇温し、開始剤として２，２’－アゾビス（２，４－ジメチルバレロニトリル）（ＡＤＶＮ）の１％メタノール溶液を１．５部添加し、重合を開始した。

重合中は系を６０℃に保持し、系内に窒素ガスを流しつつ、３－メルカプトプロピオン酸の１０％メタノール溶液２部を重合開始直後から４時間にわたって連続的に加えた。更に重合開始から１時間の時点と２時間の時点で、ＡＤＶＮの１％メタノール溶液をそれぞれ０．５部ずつ加えた。酢酸ビニルの反応収率が８０％になった時点で系を冷却し、重合を終了した。得られた重合物にメタノール蒸気を加えながら、残存する酢酸ビニルモノマーを留出し、ポリ酢酸ビニルの５０％メタノール溶液を得た。

次に、上記で得られたポリ酢酸ビニルの５０％メタノール溶液１００部に、酢酸メチル１４部、水酸化ナトリウムの３％メタノール溶液６部を加えてよく混合し、４０℃でケン化反応を行った。得られたゲル状物を粉砕し、メタノール１００部と酢酸メチル１００部の混合溶媒（２００部）に浸漬し、ｐＨが９になるまで酢酸を添加し、中和を行った。続いて、固液分離により得られたサンプルを窒素雰囲気下にて、８０℃で５時間乾燥させた。分析の結果、ケン化度７１モル％、４質量％水溶液粘度（２０℃）５．５ｍＰａ・ｓ（平均重合度約６００）、３－メルカプトプロピオン酸含有量０．２モル％のＰＶＡ系重合体（Ｂ－４）の粉末を得た。

[0217] （ＰＶＡ系重合体（Ａ－４）の合成）

実施例１と同様にして表４に示すＰＶＡ系重合体（Ａ－４）を合成した。

[0218] （塩化ビニルの懸濁重合）

得られたＰＶＡ系重合体（Ａ－４）を用いて、実施例１と同様にして塩化

ビニルの懸濁重合を行い、塩化ビニル重合体を得た。

[0219] ［実施例２２～２４］

各種条件を適宜変えた以外は、実施例２１と同様にして表４に示すＰＶＡ系重合体（Ａ－４）を合成した。

得られたＰＶＡ系重合体（Ａ－４）を用いて、実施例１と同様にして塩化ビニルの懸濁重合を行い、塩化ビニル重合体を得た。

[0220] ＰＶＡ系重合体（Ａ－４）、得られた塩化ビニル重合体の評価結果をまとめて表４に示す。なお、表中、「ＭＰＳ」は３－メルカプト－１－プロパンスルホン酸ナトリウムである。

[0221]

[表4]

	PVA系重合体(A－4)							水溶液物性の評価				塗化ビニル樹脂の評価		
	アセタール骨格（a）	イオン性骨格（b）		4%粘度	鹸化度	臭素価	YI測定	4%水溶液			1%水溶液			
	アルデヒド	連鎖移動剤	含有量			二重結合量		保管安定性	曇点	YI	430nm透過率	平均粒子径	可塑剤吸収量	ハーゼン色
			モル%	mPa·s	モル%	μmol/g			℃		%	μm	%	YI
実施例２１	アクロレイン	3-メルカプトプロピオン酸	0.2	5.8	72	80	2	○	33	7	98	136	23	18
実施例２２	シンナムアルデヒド	3-メルカプトプロピオン酸	0.2	6.0	72	80	3	○	29	8	97	121	22	17
実施例２３	アクロレイン	メルカプトコハク酸	0.2	5.8	72	80	2	○	34	7	98	135	23	18
実施例２４	アクロレイン	ＭＰＳ	0.2	5.8	72	80	2	○	33	7	98	133	23	18

[0222] 実施例１３～２４で得られたＰＶＡ系重合体（Ａ－２、Ａ－３、Ａ－４）は、塩化ビニルの懸濁重合に用いた際、重合安定性に優れ、平均粒子径が適切な範囲で、可塑剤吸収量が大きく、シート着色性が低減され、色相に優れた塩化ビニル樹脂を得ることが出来た。

産業上の利用可能性

[0223] 本発明では特定のポリビニルアルコール系重合体を提供できる。このような重合体は、分散安定剤（分散剤）等として好適に使用できる。

請求の範囲

[請求項1] 下記要件１と、下記要件２及び／又は要件３とを充足する、ポリビニルアルコール系重合体（Ａ）。

要件１　重合性不飽和結合を有する

要件２　４質量％水溶液のＹＩが１８以下

要件３　ＹＩが１３以下

[請求項2] 重合性不飽和結合の割合が３μｍｏｌ／ｇ以上である、請求項１記載のポリビニルアルコール系重合体（Ａ）。

[請求項3] ４質量％水溶液のＹＩが１５以下及び／又はＹＩが１２以下を充足する、請求項１又は２記載のポリビニルアルコール系重合体（Ａ）。

[請求項4] さらに、下記要件４を充足する、請求項１又は２記載のポリビニルアルコール系重合体（Ａ）。

要件４　１質量％水溶液の４３０ｎｍにおける透過率が９０％以上

[請求項5] 重合性不飽和結合の割合が５～５００μｍｏｌ／ｇであり、

４質量％水溶液のＹＩが１５以下であり、

ＹＩが１２以下であり、

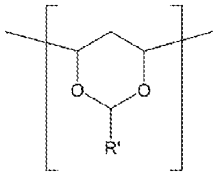
１質量％水溶液の４３０ｎｍにおける透過率が９３％以上である、請求項１又は２記載のポリビニルアルコール系重合体（Ａ）。

[請求項6] 重合性不飽和結合を有するアセタール骨格（ａ）を含有する、請求項１又は２記載のポリビニルアルコール系重合体（Ａ）。

[請求項7] 重合性不飽和結合を有するアセタール骨格（ａ）を含有し、

アセタール骨格（ａ）が、下記式（ａ１）で示される骨格を含む、請求項１又は２記載のポリビニルアルコール系重合体（Ａ）。

[化1]



(a1)

（式中、Ｒ’は重合性不飽和結合を有する基を示す。）

[請求項8] 重合性不飽和結合を有するアセタール骨格（ａ）を含有し、

アセタール骨格（ａ）が、前記式（ａ１）で示される骨格を含み、

アセタール骨格（ａ）の含有量が、モノマーユニットあたり０．０５～５モル％である、請求項１又は２に記載のポリビニルアルコール系重合体（Ａ）。

[請求項9] さらに、イオン性骨格（ｂ）を含有する、請求項１又は２記載のポリビニルアルコール系重合体（Ａ）。

[請求項10] さらに、イオン性骨格（ｂ）を含有し、

イオン性骨格（ｂ）の含有量が、モノマーユニットあたり０．０１～５モル％である請求項１又は２記載のポリビニルアルコール系重合体（Ａ）。

[請求項11] ケン化度が５０～９０モル％である請求項１又は２記載のポリビニルアルコール系重合体（Ａ）。

[請求項12] ４質量％水溶液粘度（２０℃）が２～１００ｍＰａ・ｓである請求項１又は２記載のポリビニルアルコール系重合体（Ａ）。

[請求項13] 請求項１又は２記載のポリビニルアルコール系重合体（Ａ）を含有する分散安定剤。

[請求項14] 重合用分散安定剤である、請求項１３記載の剤。

[請求項15] 懸濁重合用分散安定剤である、請求項１３記載の剤。

[請求項16] 塩化ビニルを含むビニル系単量体の懸濁重合用分散安定剤である、請求項１３記載の剤。

[請求項17] 請求項１又は２記載のポリビニルアルコール系重合体（Ａ）の存在下で、ビニル系単量体を重合する、ビニル系重合体の製造方法。

[請求項18] 重合が懸濁重合である、請求項１７記載の製造方法。

[請求項19] 塩化ビニルを含むビニル系単量体を懸濁重合する、請求項１７記載の製造方法。