

明 細 書

発明の名称：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、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〕等として好適に使用しうる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（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せら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。

先行技術文献

非特許文献

[0007] 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

[0008] 前記のように、分散安定剤としてPVAが使用されているが、本発明者らの検討によれば、PVAにおいてもさらなる改善が求められる。

[0009] 例えば、ケン化度が比較的小さい（例えば、70モル%前後の）PVAは、それよりケン化度が高いPVAと比べると親水性に劣るため、水溶液の調製が難しく、また、4%水溶液の曇点が低く（例えば、30℃前後であり）、曇点以上の温度で水溶液をタンク等で保管するとPVAが析出（分離）する恐れがあった。

[0010] 更に、塩化ビニルモノマーの重合温度は一般的に40～70℃であり、PVAの曇点以上の温度であることから、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必要がある。

[0011] このように分散安定剤（懸濁重合用分散安定剤等）としてのPVAは、本来の分散安定剤としての性能以外に水溶液の調製の容易さや水溶液の安定性

（さらには、温水への分散性）等が求められるが、これらの特性は、PVAのケン化度が低くなるほど、PVAの重合度が高くなるほど維持するのが困難となる。

[0012] このような中、本発明者らは、親水性の向上を期待して、PVAにイタコン酸由来の単位を導入する等を試みたが、界面活性が低下するためか、本来の分散安定剤としての性能が低下する（例えば、重合の不安定化、得られる塩化ビニル樹脂の粒子径が大きくなり、可塑剤吸収性が低下しやすくなる）場合があり、分散安定剤としての性能を担保しつつ、水溶液の調製の容易さや水溶液の安定性、温水への分散性等を実現することには困難を極めた。

[0013] 本発明の目的は、上記点等に鑑み、新規な分散安定剤等を提供することにある。

課題を解決するための手段

[0014] 本発明者らは、上記課題を解決するために鋭意研究を重ねた結果、特定のPVA系重合体が分散安定剤（例えば、懸濁重合用の分散安定剤）等として有用であること等を見出し、さらに研究を重ねて本発明を完成した。

[0015] すなわち、本発明は、以下の発明等に関する。

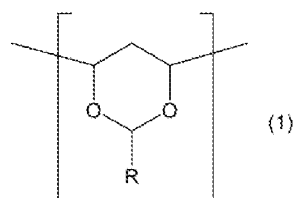
[1]

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）を有する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（又は分散剤）。

[2]

イオン性基を有するアセタール骨格が、下記式（1）で示される骨格（構造単位、構成単位）を含む[1]記載の剤。

[0016] [化1]



(式中、Rはイオン性基を有する基を示す。)

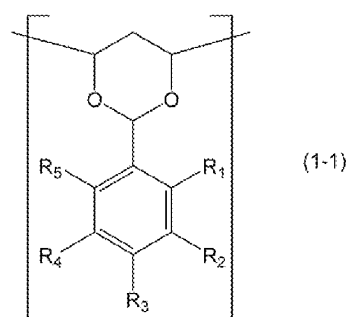
[3]

イオン性基を有するアセタール骨格が、式(1)において、Rがイオン性基を有する炭化水素基である骨格を含む、[2]記載の剤。

[4]

イオン性基を有するアセタール骨格が、前記式(1)においてRがイオン性基である骨格、及び下記式(1-1)で示される骨格から選択された少なくとも1種の骨格を含む、[1]～[3]のいずれかに記載の剤。

[0017] [化2]



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

[5]

イオン性基が、酸基(例えば、カルボキシル基、スルホン酸基)及びその塩から選択された少なくとも1種を含む、[1]～[4]のいずれかに記載の剤。

[6]

イオン性基を有するアセタール骨格が、グリオキシル酸、4-ホルミル安息香酸、2-ホルミルベンゼンスルホン酸及びこれらの塩から選択された少なくとも1種に由来する骨格を含む、[1]～[5]のいずれかに記載の剤。

[7]

ポリビニルアルコール系重合体(A)において、イオン性基を有するアセ

タール骨格（例えば、式（１）で示される骨格）の含有量（割合、含有割合）が、モノマーユニットあたり 0.01～5 モル％である〔１〕～〔６〕のいずれかに記載の剤。

〔８〕

ポリビニルアルコール系重合体（Ａ）において、イオン性基を有するアセタール骨格の割合が、ビニルエステル単位 100 モルに対して、0.2～5 モルである、〔１〕～〔７〕のいずれかに記載の剤。

〔９〕

ポリビニルアルコール系重合体（Ａ）のケン化度が 20～90 モル％である〔１〕～〔８〕のいずれかに記載の剤。

〔１０〕

ポリビニルアルコール系重合体（Ａ）の重合度が 120～3000 である〔１〕～〔９〕のいずれかに記載の剤。

〔１１〕

ポリビニルアルコール系重合体（Ａ）が、重合性不飽和結合（例えば、エチレン性二重結合）を有する〔１〕～〔１０〕のいずれかに記載の剤。

〔１２〕

ポリビニルアルコール系重合体（Ａ）が、重合性不飽和結合をモノマーユニットあたり 0.05～5 モル％の割合で有する、〔１〕～〔１１〕のいずれかに記載の剤。

〔１３〕

ポリビニルアルコール系重合体（Ａ）の 4 質量％水溶液の曇点が 25℃以上である、〔１〕～〔１２〕のいずれかに記載の剤。

〔１４〕

重合用分散安定剤である、〔１〕～〔１３〕のいずれかに記載の剤。

〔１５〕

懸濁重合用分散安定剤である、〔１〕～〔１４〕のいずれかに記載の剤。

〔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、[1]～[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)。

[18]

[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)又は剤を含有する水性液。

[19]

[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。

[20]

重合が懸濁重合である、[19]記載の製造方法。

[21]

塩化ビニルを含むビニル系単量体を懸濁重合する、[19]又は[20]記載の製造方法。

発明の効果

[0018] 本発明によれば、新規な分散安定剤等を提供できる。

[0019] このような分散安定剤(特定のPVA系重合体)は、容易な水性溶液(特に水溶液)調製その他、優れた水性溶液の保管安定性や温水分散性等を実現しうる。

[0020] また、本発明の分散安定剤(特定のPVA系重合体)は、分散安定剤としての性能も備えている。例えば、優れた重合安定性等を実現でき、平均粒子径が適切な範囲であったり、十分な可塑剤吸収性を有するといった、樹脂(例えば、塩化ビニル系樹脂等のビニル系重合体)が効率よく得られうる。

[0021] 特に、本発明の分散安定剤(特定のPVA系重合体)によれば、このような分散安定剤としての性能を損なうことなく(担保しつつ)、前記のような

、容易な水溶液調製、優れた水溶液の保管安定性や温水分散性を実現しうる。

発明を実施するための形態

[0022] 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。

[0023] 本発明では、特定のポリビニルアルコール系重合体、すなわち、ポリビニルアルコール系重合体（A）（以下、PVA系重合体（A）等ということがある）を提供できる。

このようなPVA系重合体（A）は、分散安定剤（分散剤、特に懸濁重合用の分散安定剤）等として有用である。

そのため、本発明では、PVA系重合体（A）を含有する分散安定剤も提供できる。

このような分散安定剤は、PVA系重合体（A）を単独で又は2種以上組み合わせ含んでもよい。

以下、本発明を詳述する。

[0024] [ポリビニルアルコール系重合体（A）]

PVA系重合体（A）は、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）を有することを特徴とする。

[0025] 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（ $-\text{SO}_3\text{H}$ ）、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。

[0026] 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。

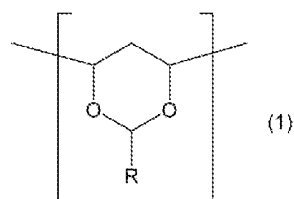
[0027] これらのイオン性基の中でも、酸基（特に、カルボキシル基、スルホン酸基）及びその塩（酸基の塩、例えば、カルボン酸塩〔例えば、 $-\text{COOM}$ （ M はナトリウム等のアルカリ金属（又はその陽イオン））〕、スルホン酸塩〔例えば、 $-\text{SO}_3\text{M}$ （ M はナトリウム等のアルカリ金属（又はその陽イオン））〕等〕が好ましい。

[0028] 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）。

[0029] 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。

[0030] 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（１）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（１）で示される骨格を含んでいてもよい。

[0031] [化3]



（式中、 R はイオン性基を有する基を示す。）

[0032] 上記式（１）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。

[0033] 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。

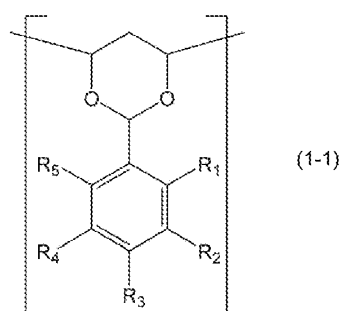
[0034] 連結基(炭化水素基)は、イオン性基以外に、置換基(イオン性基でない置換基)を有していてもよい。置換基としては、特に限定されず、例えば、水酸基、ハロゲン原子、アシル基、エステル基、アルコキシ基、ニトロ基、ベースとなる基とは異なる基(例えば、アリール基等の芳香族基)等が挙げられる。

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。

[0035] 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。

[0036] 具体的なイオン性基を有するアセタール骨格(式(1)で示される骨格)としては、例えば、前記式(1)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(1-1)で示される骨格等が挙げられる。

[0037] [化4]



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

[0038] 上記式(1-1)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。 $R_1 \sim R_5$ 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、 $R_1 \sim R_5$

の1つがイオン性基（例えば、カルボキシ基、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。

[0039] なお、イオン性基を有するアセタール骨格（例えば、式（1）で示される基（又は式（1）における、 $R-\langle$ ））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。

[0040] 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。

[0041] 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）。

[0042] 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。

[0043] 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。

[0044] なお、イオン性基を有するアセタール骨格（例えば、前記式（１）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。

イオン性基を有するアセタール骨格（例えば、前記式（１）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。

[0045] 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。

[0046] PVA系重合体（A）において、イオン性基を有するアセタール骨格（例えば、式（１）で示される骨格、式（１－１）で示される骨格）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。

[0047] なお、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%、0.03～5モル%等、以下、範囲の記載について同じ）。

[0048] 具体的には、イオン性基を有するアセタール骨格の含有量が、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。

[0049] 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、イオン性基を有するアセタール骨格（例えば、式（1）で示される骨格、式（1-1）で示される骨格）を1個有する場合をいう。

[0050] 上記のような含有量であれば、PVA系重合体（A）の親水性が向上し、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。

[0051] 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）の親水性が高くなりすぎず、分散安定剤としての性能を効率よく実現しうる（例えば、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）。

[0052] なお、イオン性基を有するアセタール骨格（例えば、式（1）で示される骨格、式（1-1）で示される骨格）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、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、式（1-1）で示される骨格の含有量は、PVA系重合体（A）を適当な溶媒（d6-DMSO等）に溶解させ、これを¹H-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。

[0053] 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。

[0054] 代表的な方法では、後述のように、PVA系重合体（B）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。

[0055] 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。

[0056] 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。

[0057] 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。

[0058] PVA系重合体（A）は、重合性不飽和結合（ラジカル重合性不飽和結合、ラジカル重合性基）を有していてもよく、有していなくてもよい。

[0059] このようなPVA系重合体（A）において、重合性不飽和結合の含有形態は、限定されないが、例えば、重合性不飽和結合を有するアセタール骨格（アセタール基、アセタール単位）として重合性不飽和結合を含有していてもよい。

PVA系重合体（A）は、重合性不飽和結合（ラジカル重合性不飽和結合

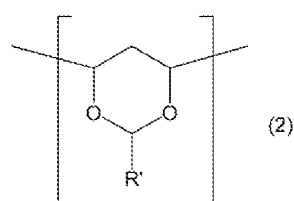
、ラジカル重合性基）を有するアセタール骨格（アセタール基、アセタール単位）を有していてもよく、有していなくてもよい。

[0060] アセタール骨格において、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個等）であればよい。

[0061] このようなアセタール骨格において、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。

[0062] 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（2）で示される骨格（構造単位）が含まれる。そのため、重合性不飽和結合を有するアセタール骨格は、下記式（2）で示される骨格を含んでいてもよい。

[0063] [化5]



（式中、R' は重合性不飽和結合を有する基を示す。）

[0064] 上記式（2）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。

[0065] 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

ープロペニル基等)、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}、2以上の重合性不飽和結合を有する基{例えば、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。

[0066] 重合性不飽和結合を有するアセタール骨格{例えば、式(2)で示される基(又は式(2)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。

[0067] 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。

[0068] 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。

[0069] 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。

[0070] 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（２）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を有するPVA系重合体（A）を得ることができる。

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（2）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。

[0071] PVA系重合体（A）は、重合性不飽和結合を1又は2以上の態様にて有していてもよく、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。

[0072] PVA系重合体（A）が、重合性不飽和結合（エチレン性二重結合等）を有する場合、重合性不飽和結合〔例えば、重合性不飽和結合を有するアセタール骨格（式（2）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。

[0073] 具体的には、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。

[0074] 上記のような含有量であれば、高い重合安定性を得やすい。また、含有量を高すぎないものとすることで、PVA系重合体（A）の疎水性が高くなり

すぎず、水溶液の調製性や保管安定性、温水への分散性に優れる。

[0075] また、PVA系重合体(A)が、重合性不飽和結合(エチレン性二重結合等)を有する場合、PVA系重合体(A)において、重合性不飽和結合の含有量(モノマーユニットあたりの含有量)は、イオン性基を有するアセタール骨格(例えば、式(1)で示される骨格、式(1-1)で示される骨格)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。

[0076] 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。

[0077] 重合性不飽和結合を有するPVA系重合体(A)を得る方法は、特に限定されず慣用の方法を利用できるが、例えば、後述のように、PVA系重合体(B)を、重合性不飽和結合を有するアルデヒド又はそのアセタールによりアセタール化して得ることが好ましい。

[0078] 重合性不飽和結合を有するアルデヒドとしては、特に限定されず、例えば、前記例示のアルデヒド(例えば、アクロレイン、メタクロレイン、クロトンアルデヒド、シンナムアルデヒド、2,4-ヘキサジエナール、シトラール、シトロネラール、ペリルアルデヒド、10-ウンデセナール等)等を挙げることができる。

[0079] PVA系重合体(A)は、イオン性基を有するアセタール骨格や重合性不飽和結合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(1)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。

[0080] 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、後述のPVA系重合体(B)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。

[0081] 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。

[0082] 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)]とを有していてもよい。

[0083] 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、イオン性基を有するアセタール骨格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(B)の項で例示の他の単量体由来の単位等

が挙げられる。

- [0084] 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)であってもよい。
- [0085] 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、85モル%以下)、さらに好ましくは80モル%以下(例えば、75モル%以下)であってもよい。
- [0086] 具体的には、PVA系重合体(A)のケン化度は、例えば、20~90モル%、好ましくは30~80モル%、さらに好ましくは40~75モル%程度であってもよい。
- [0087] ケン化度が低すぎない(例えば、概ね20モル%以上)であれば、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(例えば、概ね90モル%以下)であれば、分散剤としての優れた性能を発揮しやすい(例えば、可塑剤吸収性等に優れた塩化ビニル樹脂を効率よく得やすい)等の点で好ましい。
- [0088] 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。
- [0089] PVA系重合体(A)のケン化度は、例えば、この原料であるPVA系重合体(B)のケン化度により調整することができる。なお、PVA系重合体(B)をPVA系重合体(A)とする際にケン化度が増加する場合があるが、このような場合には増加を見越して(変化に応じて)PVA系重合体(B)のケン化度を低めに調整してもよいし、PVA系重合体(A)とする(例えば、イオン性基を有するアルデヒド等でアセタール化する)際の反応条件の制御により、ケン化度を実質的に増加させることなく(例えば、ケン化度の増加が無い、あっても2モル%以下程度)とすることも可能である。
- [0090] PVA系重合体(A)が、ビニルエステル単位を有する場合、イオン性基

を有するアセタール骨格（例えば、式（１）で示される骨格、式（１－１）で示される骨格）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。

[0091] 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。

[0092] 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）等であってもよい。

[0093] 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。

[0094] 具体的には、ＰＶＡ系重合体（Ａ）の（平均）重合度は、例えば、１２０～３０００、好ましくは１５０～２０００、さらに好ましくは１８０～１０００程度であってもよい。

[0095] ＰＶＡ系重合体（Ａ）の重合度が小さすぎなければ（例えば、概ね１２０以上であれば）、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、重合度が大きすぎなければ（例えば、概ね３０００以下であれば）、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。

[0096] ＰＶＡの（平均）重合度は、例えば、ＪＩＳ Ｋ ６７２６で規定されている測定方法により求めることができる。

[0097] なお、ＰＶＡ系重合体（Ａ）の（平均）重合度は、例えば、この原料とな

るPVA系重合体(B)の重合度により調整することができ、通常、PVA系重合体(B)の重合度を反映することができる。

[0098] 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（例えば、28℃以上）がより好ましく、30℃以上等であってもよい。

[0099] 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、30～50℃等であってもよい。

[0100] 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。

[0101] 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、イオン性基を有するアセタール骨格の含有量等により調整することができる。

[0102] [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。

[0103] 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。

[0104] 本発明の水性液は、良好な安定性を有する。

[0105] 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。

[0106] 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。

[0107] [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（B）と、イオン性基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）を得ることができる。以下、PVA系重合体（B）及びアセタール化について詳述する。

[0108] [PVA系重合体（B）]

PVA系重合体（B）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。

[0109] 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。

[0110] 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、パ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る。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。

[0111] 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C₁₋₂₀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、ジアセトン（メタ）アクリルアミド、（メタ）アクリルアミドプロパンスルホン酸及びその塩、（メタ）アクリルアミドプロピルジメチルアミン及びその塩又はその4級塩、*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C₁₋₂₀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、アリルスルホン酸ナトリウム等)、不飽和ジカルボン酸(例えば、マレイン酸、イタコン酸、フマル酸等)及びその塩又はそのエステル、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。

[0112] 前記他の単量体を使用する場合、他の単量体の含有量は、単量体の総量に対して、例えば、0.1～20質量%等である。

[0113] 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、中でもアルデヒド類及びケトン類が好適に用いられる。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、一般に単量体の総量に対して0.1～10質量%が望ましい。

[0114] 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(B)を製造することができる。

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。

[0115] PVA系重合体（B）のケン化度としては、特に制限はないが、続くアセタール化反応等の際にPVA系重合体（A）のケン化度は原料であるPVA系重合体（B）のケン化度より高くなる場合があるので、そのような場合にはPVA系重合体（A）の目標とするケン化度より低いケン化度（例えば、0～5モル%低いケン化度）に調整することが好ましい。

[0116] また、PVA系重合体（B）の重合度としては、特に制限はないが、通常、続くアセタール化反応等の際にPVA系重合体（A）の重合度は原料であるPVA系重合体（B）を反映することができるので、PVA系重合体（A）の目標とする重合度に調整することが好ましい。

[0117] [アセタール化]

本発明において、PVA系重合体（A）にイオン性基（カルボキシル基、スルホン酸基、これらの塩等）を有するアセタール骨格を導入する方法は特に限定されない。例えば、PVA系重合体（B）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させることにより、PVA系重合体（A）を得ることができる。アセタール化方法は、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。

[0118] アセタール化において、イオン性基を有するカルボニル化合物の使用量は、特に限定されず、PVA系重合体（A）における所望のイオン性基を有するアセタール骨格の含有量等に応じて選択できるが、例えば、PVA系重合体（B）100質量部に対して、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。

[0119] 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。

[0120] 酸性触媒の使用量は、特に限定されないが、PVA系重合体（B）100質量部に対して、例えば、0.1～10質量部程度であってもよい。

[0121] 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（B）の溶液を得、その後イオン性基を有する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（B）とした後、イオン性基を有する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イオン性基を有する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（B）の水性液にイオン性基を有する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（B）に、イオン性基を有する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、水性液として得ることができるので、そのままビニ

ル系単量体（例えば、塩化ビニル）の懸濁重合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（A）及びPVA系重合体（B）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。

[0122] 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。

[0123] 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。

[0124] [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。

[0125] 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。

[0126] 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。

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。

[0127] 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。

[0128] 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。

[0129] 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。

[0130] 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。

[0131] 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。

[0132] 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。

[0133] 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。

[0134] 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。

[0135] 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。

[0136] 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。

[0137] 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

[0138] 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。

[0139] はじめに、本実施例におけるPVA水溶液の曇点の測定方法及び保管安定性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。

（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1mmの石英セルに入れ、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。

[0140] （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。

[0141] （塩化ビニル重合体の評価）

塩化ビニル重合体について、平均粒子径、可塑剤吸収性、スケール付着量を次のようにして評価した。

[0142] ＜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。

[0143] ＜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、樹脂の質量を測定して、重合体1

00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。

[0144] <スケール付着量>

重合体スラリーを重合機から取り出した後の重合機の内壁におけるスケールの付着状態を目視観察し、以下の基準で評価した。

◎：スケールの付着がないか又はほとんどない

○：スケールの付着が少ない

×：白色のスケール付着が著しい

[0145] [実施例1]

(PVA系重合体(B)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)(ADV N)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、ADV N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。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15部、水酸化ナトリウムの3%メタノール溶液5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碎し、酢酸で中和後、乾燥した。分析の結果、ケン化度69モル%、平均重合度600のPVA系重合体(B)の粉末を得た。

[0146] (PVA系重合体(A)の合成)

上記で得られたPVA系重合体(B)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、4-ホルミル安息香酸の10%メタノール溶液10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)を得た。このPVA系重合体(A)の分析値は、ケン化度70モル%、重合度600、4%水溶液の曇点は、40℃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。

また、d6-DMSO溶媒に溶解させて¹H-NMR測定を行ったところ、7.8、7.5 ppmに芳香族プロトン由来のシグナルが観測された。このシグナル強度から求めたアセタール基の含有量はモノマーユニットあたり0.1モル%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。

[0147] (塩化ビニルの懸濁重合)

上記で得られたPVA系重合体(A)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)の4%水溶液を2部(塩化ビニル単量体100部に対して、PVA系重合体(A)0.08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。

[0148] [実施例 2 ～ 14、参考例 1 ～ 5]

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）（及び PVA 系重合体（B））を合成した。

なお、PVA 系重合体（B）の合成において、参考例 4 では、酢酸ビニルにイタコン酸（単量体全体の 0.2 モル%）、比較例 5 では酢酸ビニルに 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（単量体全体の 0.2 モル%）を、共重合させた。

得られた PVA 系重合体（A）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。

なお、参考例 1、4 及び 5 では、アセタール化反応を行っていないため、PVA 系重合体（B）を PVA 系重合体（A）として用いた（すなわち、PVA 系重合体（B）と PVA 系重合体（A）は同じである）。

PVA 系重合体（B）及び（A）、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。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。

[0149]

[表1]

	PVA系重合体(B)				PVA系重合体(A)					水溶液 保管 安定性	塩化ビニル樹脂の評価		
	重合度	ケン化度 モル%	他の 単量体		重合度	ケン化度 モル%	アセタール骨格		熔点 ℃		平均 粒子径 μm	可塑剤 吸収量 %	重合機への スケール 付着
			モル%	モル%			アルデヒド	モル%					
実施例1	600	69	-	-	600	70	4-ホルミル安息香酸	0.1	40	○	142	25	◎
実施例2	300	69	-	-	300	70	4-ホルミル安息香酸	0.1	45	○	138	24	◎
実施例3	1300	69	-	-	1800	70	4-ホルミル安息香酸	0.2	35	○	145	24	◎
実施例4	600	59	-	-	600	60	4-ホルミル安息香酸	0.4	30	○	142	26	◎
実施例5	600	49	-	-	600	50	4-ホルミル安息香酸	1.0	30	○	149	27	◎
実施例6	600	69	-	-	600	70	4-ホルミル安息香酸	0.05	37	○	140	25	◎
実施例7	600	69	-	-	600	70	4-ホルミル安息香酸	0.4	60以上	○	143	23	◎
実施例8	600	69	-	-	600	70	2-ホルミルベンゼンスルホン酸	0.05	37	○	140	25	◎
実施例9	600	69	-	-	600	70	2-ホルミルベンゼンスルホン酸	0.2	50	○	139	24	◎
実施例10	600	69	-	-	600	70	グリオキシル酸	0.2	40	○	135	24	◎
実施例11	600	69	-	-	600	70	4-ホルミル安息香酸 アクリレイン	0.1 0.5	33	○	123	24	◎
実施例12	600	69	-	-	600	70	4-ホルミル安息香酸 メタクリレイン	0.1 0.5	31	○	122	23	◎
実施例13	600	69	-	-	600	70	4-ホルミル安息香酸 シンナムアルデヒド [*]	0.1 0.5	27	○	125	24	◎
実施例14	600	69	-	-	600	70	2-ホルミルベンゼンスルホン酸 シンナムアルデヒド [*]	0.1 0.5	29	○	124	24	◎
参考例1	600	65	-	-	600	65	-	-	20未満	×	140	24	×
参考例2	600	69	-	-	600	70	アクリレイン	0.5	20未満	×	143	23	×
参考例3	600	69	-	-	600	70	シンナムアルデヒド [*]	0.5	20未満	×	142	22	×
参考例4	600	70	イタリン酸(0.2)	-	600	70	-	-	35	○	166	22	◎
参考例5	500	70	AMPS(0.2)	-	600	70	-	-	40	○	175	20	◎

[0150] 上記表に示されるように、実施例 1 ～ 1 4 で得られた P V A 系重合体（A）は、水溶液の調製性や保管安定性、温水への分散性が良好であった。また、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い塩化ビニル樹脂を得ることが出来た。特に、実施例 1 1 ～ 1 4 で得られた P V A 系重合体（A）では、更に安定な懸濁重合を行うことができ、塩化ビニル樹脂の凝集が抑制され、平均粒子径が更に小さい塩化ビニル樹脂が得られた。

産業上の利用可能性

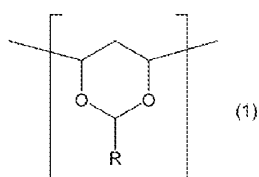
[0151] 本発明では特定のポリビニルアルコール系重合体を提供できる。このような重合体は、分散安定剤（分散剤）等として好適に使用できる。

請求の範囲

[請求項1] イオン性基を有するアセタール骨格を有する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2] イオン性基を有するアセタール骨格が、下記式（1）で示される骨格を含む請求項1記載の剤。

[化1]

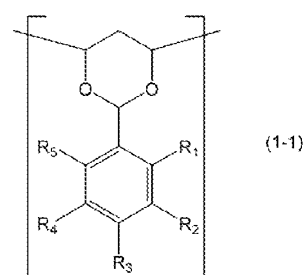


（式中、Rはイオン性基を有する基を示す。）

[請求項3] イオン性基を有するアセタール骨格が、式（1）において、Rがイオン性基を有する炭化水素基である骨格を含む、請求項2記載の剤。

[請求項4] イオン性基を有するアセタール骨格が、前記式（1）においてRがイオン性基である骨格、及び下記式（1-1）で示される骨格から選択された少なくとも1種の骨格を含む、請求項1～3のいずれかに記載の剤。

[化2]



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

[請求項5] イオン性基が、酸基及びその塩から選択された少なくとも1種を含む、請求項1～4のいずれかに記載の剤。

[請求項6] イオン性基を有するアセタール骨格が、グリオキシル酸、4-ホル

ミル安息香酸、2-ホルミルベンゼンスルホン酸及びこれらの塩から選択された少なくとも1種に由来する骨格を含む、請求項1～5のいずれかに記載の剤。

[請求項7] ポリビニルアルコール系重合体(A)において、イオン性基を有するアセタール骨格の含有量が、モノマーユニットあたり0.01～5モル%である請求項1～6のいずれかに記載の剤。

[請求項8] ポリビニルアルコール系重合体(A)において、イオン性基を有するアセタール骨格の割合が、ビニルエステル単位100モルに対して、0.2～5モルである、請求項1～7のいずれかに記載の剤。

[請求項9] ポリビニルアルコール系重合体(A)のケン化度が20～90モル%である請求項1～8のいずれかに記載の剤。

[請求項10] ポリビニルアルコール系重合体(A)の重合度が120～3000である請求項1～9のいずれかに記載の剤。

[請求項11] ポリビニルアルコール系重合体(A)が、重合性不飽和結合を有する請求項1～10のいずれかに記載の剤。

[請求項12] ポリビニルアルコール系重合体(A)が、重合性不飽和結合をモノマーユニットあたり0.05～5モル%の割合で有する、請求項1～11のいずれかに記載の剤。

[請求項13] ポリビニルアルコール系重合体(A)の4質量%水溶液の曇点が25℃以上である、請求項1～12のいずれかに記載の剤。

[請求項14] 重合用分散安定剤である、請求項1～13のいずれかに記載の剤。

[請求項15] 懸濁重合用分散安定剤である、請求項1～14のいずれかに記載の剤。

[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1～15のいずれかに記載の剤。

[請求項17] 請求項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)。

[請求項18] 請求項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) 又は剤を含有する水性液。

[請求項19] 請求項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。

[請求項20] 重合が懸濁重合である、請求項19記載の製造方法。

[請求項21] 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19又は20記載の製造方法。