

明 細 書

発明の名称：

変性ビニルアルコール系重合体及び懸濁重合用分散安定剤

技術分野

[0001] 本発明は、変性ビニルアルコール系重合体に関する。また、本発明は、懸濁重合用分散安定剤、とりわけビニル化合物、特に塩化ビニルの懸濁重合に適した分散安定剤に関するものである。

背景技術

[0002] 塩化ビニル単量体又は塩化ビニル単量体とこれに共重合し得る単量体との混合物を懸濁重合する場合において、各種の分散安定剤を使用することは必須であり、ポリビニルアルコール、メチロールセルロース、酢酸ビニル／無水マレイン酸共重合体、ゼラチン等の分散安定剤が用いられているが、なかでもポリビニルアルコール（PVA）は優れた性質を有しており、一般に最も使用されている。例えば、ビニル系化合物の懸濁重合用分散安定剤として、低重合度、低けん化度、側鎖に特定のオキシアルキレン基を有する変性PVAを用いる方法等が提案されている（特許文献1～3参照）。

先行技術文献

特許文献

[0003] 特許文献1：特開昭59-155408号公報

特許文献2：国際公開第2010/113568号

特許文献3：国際公開第2013/115239号

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0004] しかしながら、特許文献1～3に記載された分散安定剤は、要求される性能、具体的には、（1）樹脂粒子中に粗大粒子が少ないこと、（2）できるだけ粒子径が均一な樹脂粒子が得られ、スケール付着を防止できること、（3）高いポロシティを有する樹脂が得られ、結果としてモノマー成分の除去

が容易になり、かつ可塑剤の吸収性の高い樹脂となることに対して、必ずしも満足すべき性能が得られているとはいいがたい。

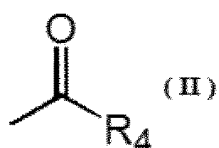
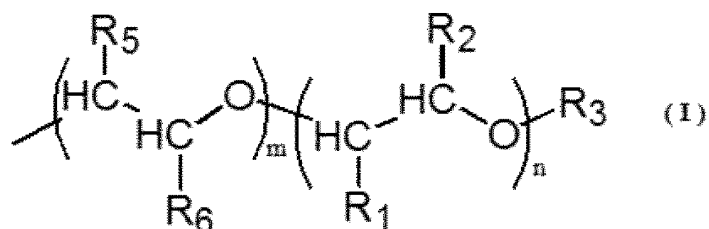
[0005] そこで、本発明は、塩化ビニルのようなビニル系化合物の懸濁重合に際して、上記（１）～（３）の要求性能を充足する懸濁重合用分散安定剤を提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

[0006] 本発明者等は、上記の課題を解決すべく鋭意研究を重ねた結果、所定のポリオキシアルキレン単位（以下、「アルキレン変性基」という。）を０．０１モル％～５モル％の変性率で側鎖に有し、かつカルボニル単位を０．０１モル％～０．５モル％の変性率で主鎖末端に有する変性ビニルアルコール系重合体をビニル系化合物の懸濁重合用分散安定剤として使用することが有効であることを見出した。

[0007] 従って、本発明は一側面において、側鎖に一般式（Ⅰ）に示すポリオキシアルキレン単位を有し、且つ、主鎖末端に一般式（ⅠⅠ）に示すカルボニル単位を有する変性ビニルアルコール系重合体であって、変性ビニルアルコール系重合体の主鎖を構成する単量体単位の全モル数に対し、一般式（Ⅰ）に示すポリオキシアルキレン単位を側鎖に有する前記単量体単位のモル数の割合が０．０１モル％～５モル％であり、かつ、一般式（ⅠⅠ）に示すカルボニル単位のモル数の割合が０．０１モル％～０．５モル％である変性ビニルアルコール系重合体である。

[化1]

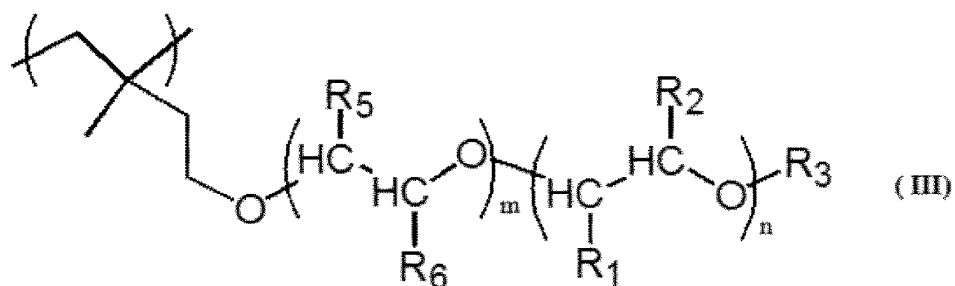


(式中、 R_1 及び R_2 はそれぞれ独立にメチル基又はエチル基又は水素原子であり、 R_3 はメチル基又は水素原子である。 n は繰り返し単位数を表し、 $1 \leq n \leq 70$ の整数である。また、 R_4 は水素原子又は炭素数1～9のアルキル基を表す。 R_5 及び R_6 は一方がメチル基又はエチル基であり、他方が水素原子である。 m は繰り返し単位数を表し、 $1 \leq m \leq 30$ の整数である。)

[0008] 本発明に係る変性ビニルアルコール系重合体は一実施形態において、一般式(Ⅰ)に示す前記ポリオキシアルキレン単位と主鎖のポリビニルアルコール鎖との間に、エーテル結合及び／又は炭素－炭素結合が介在する。

[0009] 本発明に係る変性ビニルアルコール系重合体は更に別の一実施形態において、一般式(ⅠⅠⅠ)で表される単量体単位を有する。

[化2]



(式中、 R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_5 、 R_6 、 n 及び m は一般式(Ⅰ)で定義した通りで

ある。)

- [0010] 本発明に係る変性ビニルアルコール系重合体は更に別の一実施形態において、前記カルボニル単位がホルミル基を含む。
- [0011] 本発明に係る変性ビニルアルコール系重合体は更に別の一実施形態において、粘度平均重合度が300～5000であり、けん化度が65モル%～90モル%である。
- [0012] 本発明は別の一側面において、本発明に係る変性ビニルアルコール系重合体を含有する懸濁重合用分散安定剤である。
- [0013] 本発明は更に別の一側面において、本発明に係る懸濁重合用分散安定剤を用いて、ビニル系化合物単量体、又はビニル系化合物単量体とそれに共重合し得る単量体との混合物を水中に分散させて懸濁重合を行うことを含むビニル系樹脂の製造方法である。
- [0014] 本発明は更に別の一側面において、ビニルエステル系単量体を、一般式(II)のカルボニル単位を有するアルデヒドの共存下で、一般式(I)に示すポリオキシアルキレン単位を有する不飽和単量体と共重合して変性ビニルエステル系重合体を得る工程を含む本発明に係る変性ビニルアルコール系重合体の製造方法である。
- [0015] 本発明に係る変性ビニルアルコール系重合体の製造方法は一実施形態において、変性ビニルエステル系重合体を得る工程を、酸素を含む気体を導入しながら実施する。

発明の効果

- [0016] 本発明の懸濁重合用分散安定剤を用いてビニル系化合物の懸濁重合を行った場合には、粗大粒子の形成が少なく、粒子径の均一性が高い樹脂粒子が得られる。さらに、粗大粒子の形成が少ないために重合時のブロック化が抑制され、粒子径の均一性が高い粒子が得られることからスケール付着が低減する。加えて、高いポロシティを有する重合体粒子が得られる為、可塑剤吸収性及び脱モノマー性に優れる。このように、本発明の懸濁重合用分散安定剤は従来技術では達成することが難しかった要求性能を兼備することができる。

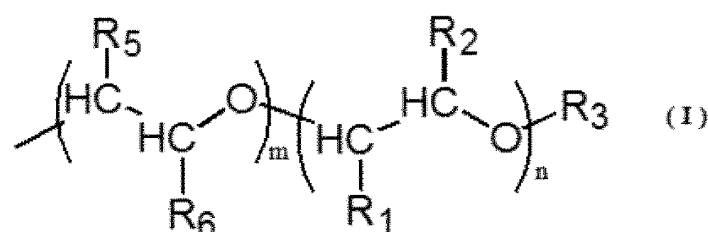
。

発明を実施するための形態

[0017] 本発明の懸濁重合用分散安定剤は一実施形態において、側鎖に下記一般式（I）に示すポリオキシアルキレン単位を有し、且つ、主鎖末端に下記一般式（II）に示すカルボニル単位を有する変性ビニルアルコール系重合体（変性PVA）を含有する。

[0018] 一般式（I）：

[化3]



（式中、 R_1 及び R_2 はそれぞれ独立にメチル基又はエチル基又は水素原子であり、 R_3 はメチル基又は水素原子である。 n は繰り返し単位数を表し、 $1 \leq n \leq 70$ の整数である。 R_5 及び R_6 は一方がメチル基又はエチル基であり、他方が水素原子である。 m は繰り返し単位数を表し、 $1 \leq m \leq 30$ の整数である。）

[0019] 上記変性PVAは側鎖に一般式（I）に示すように異なるユニットを二種類以上持つことが好ましい。具体的には、繰り返し単位数 m のユニットがブチレンオキサイド（ R_5 が水素原子、 R_6 がエチル基）であり、繰り返し単位数 n のユニットがエチレンオキサイド（ R_1 、 R_2 共に水素原子）であるものや、繰り返し単位数 m のユニットがプロピレンオキサイド（ R_5 が水素原子、 R_6 がメチル基）であり、繰り返し単位数 n のユニットがエチレンオキサイド（ R_1 、 R_2 共に水素原子）であるもの等が挙げられる。ここで、繰り返し単位数が m であるユニットと、繰り返し単位数が n であるユニットは、ランダム的及びブロック的な配置のどちらの形態になっていてもよいが、アルキレン変性基に基づく物性がより一層発現しやすい観点から、ブロック的な配置である

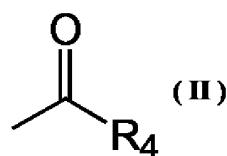
ことが好ましい。

[0020] n は 10 以上が好ましく、15 以上がより好ましく、20 以上がより好ましい。また、 n は 70 以下が好ましく、60 以下がより好ましい。

[0021] m は 3 以上が好ましく、5 以上がより好ましい。また、 m は 25 以下が好ましく、20 以下がより好ましい。

[0022] 一般式 (I) :

[化4]



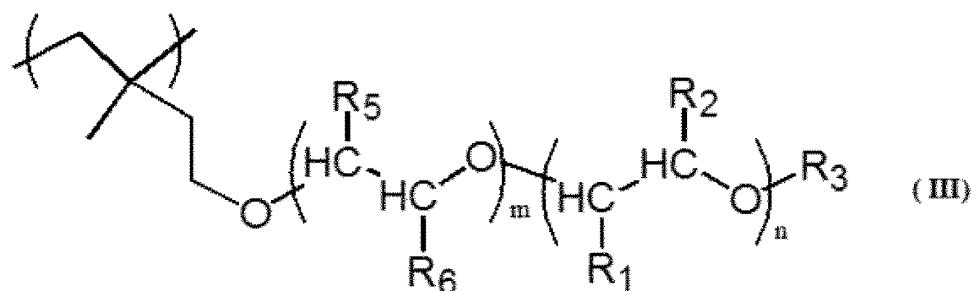
(R_4 は水素原子又は炭素数 1 ～ 9 のアルキル基を表す。)

[0023] 上記変性 PVA 中の一般式 (I) に示すカルボニル単位 of R_4 は、水素原子又は炭素数が 1 ～ 9 のアルキル基であることが重要である。 R_4 の炭素数が 9 を越えると、カルボニル単位に起因する不飽和二重結合生成量が少なくなる為、分散性能の乏しい変性 PVA となり、要求物性が十分に発現しない。そこで、 R_4 の炭素数は 9 以下であることが好ましく、8 以下であることがより好ましく、6 以下であることが更により好ましく、5 以下であることが更により好ましい。 R_4 は直鎖状でも分岐鎖状でもよい。好ましい R_4 の具体例としては、メチル基、エチル基、 n -プロピル基、イソプロピル基、 n -ブチル基、イソブチル基、 s -ブチル基、 t -ブチル基、 n -ペンチル基、イソペンチル基、ネオペンチル基、 t -ペンチル基、ヘキシル基、イソヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基などが挙げられる。

[0024] 本発明の変性 PVA において、一般式 (I) に示す前記ポリオキシアルキレン単位と、主鎖のポリビニルアルコール鎖を構成する炭素原子との接続部の構造は特に制限されないが、エステルやアミドのような接続部であると、後述する変性ビニルエステル系重合体のけん化の過程で切断され得るため、加水分解されやすい構造を持たないほうが好ましく、具体的にはエーテル結合及び／又は炭素-炭素結合を介して接続されていることが好ましい。

[0025] 従って、本発明の懸濁重合用分散安定剤は一実施形態において、一般式（Ⅲ）で表される単量体単位を有する変性ビニルアルコール系重合体（変性PVA）を含有する。

[化5]



（一般式（Ⅲ）中、 R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_5 、 R_6 、 m 、 n は上記の一般式（Ⅲ）と同様である。）

[0026] 上記変性PVAは、一般式（Ⅲ）で示されるアルキレン変性基の種類にも依存するが、アルキレン変性率が0.01モル%以上5モル%以下であることが重要である。アルキレン変性率が5モル%を超えると、変性PVA一分子当りに含まれる疎水基の割合が高くなり、該変性PVAの水溶性が低下するため、懸濁重合用分散安定剤として用いることが困難となる。よって、アルキレン変性率は5モル%以下であることが重要であり、4モル%以下であることが好ましく、2モル%以下であることがより好ましい。一方、アルキレン変性率が0.01モル%未満の場合、水溶性は優れているものの、該変性PVA中に含まれる変性基の数が少なく、要求物性が十分に発現しない。よって、アルキレン変性率は0.01モル%以上であることが重要であり、0.05モル%以上であることが好ましく、0.1モル%以上であることがより好ましい。

[0027] アルキレン変性率とは、変性PVAの主鎖を構成する単量体単位の全モル数に対する、上記一般式（Ⅲ）で示されるポリオキシアルキレン単位を側鎖に有する前記単量体単位のモル数の割合（モル%）である。アルキレン変性率はプロトンNMRで求めることができる。具体的には、変性PVAをけん

化度 99.95 モル%以上にけん化した後、十分にメタノール洗浄を行い、分析用の変性 PVA を作製する。作製した分析用の変性 PVA を重水に溶解し、更に NaOH 重水溶液を数滴加え pH = 14 にした後、プロトン NMR を用いて 80℃ で測定する。

オキシエチレンユニット（例： $R_1=H$ 、 $R_2=H$ ）から算出する場合、変性 PVA の主鎖のメチレン基に帰属される 1.2 ~ 1.8 ppm のピークの積分値と、オキシエチレンユニットに帰属される 3.6 ~ 3.7 ppm のピークの積分値とから常法により含有量を算出する。具体的には、変性 PVA の主鎖のメチレン基の積分値を b とし、オキシエチレンユニットの積分値を a 、一般式 (1) に示すポリオキシアリキレン単位中のオキシエチレンユニットの繰り返し単位数の平均値を x とすると、プロトン数（メチレン基は 2 H、エチレン基は 4 H）を鑑み、変性率は $\{a / (4 \times x)\} / (b / 2) \times 100$ (mol%) と計算される。例えば、 $a = 1$ 、 $x = 1$ 、 $b = 100$ の場合は、1.0 mol% と計算される。

また、オキシブチレン又はオキシプロピレンユニットから算出する場合、変性 PVA の主鎖のメチレン基に帰属される 1.2 ~ 1.8 ppm のピークの積分値と、オキシブチレンユニット ($R_5=H$ 、 $R_6=CH_2CH_3$ (又は $R_5=CH_2CH_3$ 、 $R_6=H$)) 又はオキシプロピレンユニット ($R_5=H$ 、 $R_6=CH_3$ (又は $R_5=CH_3$ 、 $R_6=H$)) の末端メチル基に帰属される 0.80 ~ 0.95 ppm のピークの積分値とから常法により含有量を算出する。具体的には、変性 PVA の主鎖のメチレン基の積分値を b とし、オキシブチレンユニット又はオキシプロピレンユニットの積分値を c 、一般式 (1) に示すポリオキシアリキレン単位中のオキシブチレンユニット又はオキシプロピレンユニットの繰り返し単位数の平均値を y とすると、プロトン数（メチレン基は 2 H、メチル基は 3 H）を鑑み、変性率は $\{c / (3 \times y)\} / (b / 2) \times 100$ (mol%) と計算される。例えば、 $c = 1$ 、 $y = 1$ 、 $b = 100$ の場合は、0.67 mol% と計算される。

なお、変性 PVA が側鎖にオキシエチレンユニットと、オキシプロピレン

ユニット又はオキシブチレンユニットとの双方を有する場合は、オキシエチレンユニットから算出されるアルキレン変性率よりも、オキシプロピレンユニット又はオキシブチレンユニットの末端メチル基に帰属されるピークの積分値に基づいて算出されるアルキレン変性率のほうが測定精度が高いため、両者の値に相違がある場合には、オキシプロピレンユニット又はオキシブチレンユニットの末端メチル基に帰属されるピークの積分値に基づいて算出されるアルキレン変性率を採用することとする。

[0028] また、上記変性PVAは、カルボニル末端変性率が、0.01モル%～0.5モル%である必要がある。カルボニル末端変性率が0.01モル%未満の場合はカルボニル末端に起因する不飽和二重結合起点が減少したり保護コロイド性が低下したりするため、結果として適度な粒子径を有するビニル系樹脂は得られない。そこで、カルボニル末端変性率は0.01モル%以上であることが必要であり、0.02モル%以上であることが好ましく、0.04モル%以上であることがより好ましい。また、カルボニル末端変性率が0.5モル%を超える場合、ポリマーの末端量が増えるため重合度が低くなって保護コロイド性が低下したり、化学的に不安定となり、水溶液の粘度が高くなったり、ゲル化したりする場合がある。そこで、カルボニル末端変性率は0.5モル%以下であることが必要であり、0.45モル%以下であることが好ましく、0.4モル%以下であることがより好ましい。

[0029] カルボニル末端変性率とは、変性PVAの主鎖を構成する単量体単位的全モル数に対する、一般式(11)に示すカルボニル単位の本モル数の割合(モル%)である。カルボニル末端変性率はプロトンNMRで求めることができる。具体的には、変性PVAをけん化度99.95モル%以上に完全にけん化した後、十分にメタノール洗浄を行い、分析用の変性PVAを作製する。作製した分析用の変性PVAを重水に溶解し、更にNaOH重水溶液を数滴加えpH=14にした後、80℃で測定し¹H-NMRスペクトルを得る。但し、R₄が水素原子であるホルミル末端を測定する場合はけん化不要であり、そのまま分析する。何れの末端の含有量も変性PVAの主鎖のメチレン基(

1.2～1.8 ppm) のピークの積分値を基準として、カルボニル末端を示すピークの積分値から算出する。 R_4 =メチル基の場合は2.15～2.25 ppm、 R_4 が炭素数2以上の際は末端メチル基である0.95～1.10 ppmのピークの積分値で算出する。また、ホルミル基は9.2～9.8 ppmのピークの積分値で算出する。具体的には、各末端測定用の $^1\text{H-NMR}$ スペクトルにおいて、変性PVAの主鎖のメチレン基の積分値を b とし、カルボニル末端の積分値を d とすると、プロトン数(メチレン基は2、カルボニル末端は見ているピークがメチル基なので $X=3$ 、但しホルミル末端は $X=1$)を鑑み、カルボニル末端変性率は $(d/X) / (b/2) \times 100$ (mol%) と計算される。

[0030] 変性PVAの粘度平均重合度は、ビニル系化合物を懸濁重合する際の分散安定性を高めるために300以上であることが好ましく、400以上であることが更により好ましく、500以上であることが更により好ましい。また、変性PVAの粘度平均重合度は水溶液粘度が高くなって取り扱いが困難になるのを防止するために5000以下であることが好ましく、4000以下であることがより好ましく、3000以下であることが更により好ましく、2000以下であることが更により好ましく、1500以下であることが更により好ましい。

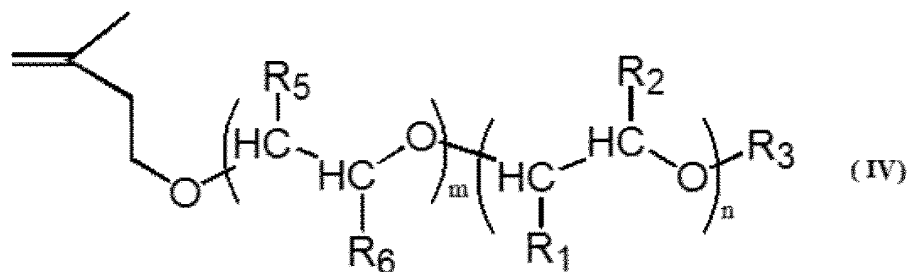
[0031] 粘度平均重合度は、JIS K6726:1994に準拠して測定される。すなわち、変性PVAを完全にけん化し、精製した後、30℃の水中で測定した極限粘度 $[\eta]$ から求める。

[0032] 変性PVAのけん化度は、水溶性を高くして取り扱いやすくするために、60モル%以上であることが好ましく、65モル%以上であることがより好ましく、70モル%以上であることが更により好ましい。また、変性PVAのけん化度は、ビニル系化合物を懸濁重合した際に得られる粒子のポロシティを高めて可塑剤吸収性を高めるために、99.9モル%以下であることが好ましく、90モル%以下であることがより好ましく、80モル%以下であることが更により好ましい。

- [0033] 変性PVAのけん化度は、JIS K6726：1994に準拠して測定される。すなわち、水酸化ナトリウムで試料中の残存酢酸基（モル%）を定量し、100から差し引くことで求めることができる。
- [0034] 本発明に係る変性PVAの製造方法は特に制限されないが、本発明に係る変性PVAの製造方法の一実施形態においては、酢酸ビニルに代表されるビニルエステル系単量体を、一般式（I）のカルボニル単位を有するアルデヒドの共存下で、一般式（I）に示すポリオキシアルキレン単位を有する不飽和単量体と共重合して変性ビニルエステル系重合体を得る工程と、得られた変性ビニルエステル系重合体をけん化する工程を含む。
- [0035] 一般式（I）で示される異なる繰り返し単位を二種類以上もつ変性構造を誘導する不飽和単量体としてはポリオキシアルキレンアルケニルエーテル、ポリオキシアルキレンモノ（メタ）アクリルアミド、ポリオキシアルキレンモノ（メタ）アリルエーテル、ポリオキシアルキレンモノビニルエーテル、ポリオキシアルキレンモノ（メタ）アクリレートが挙げられ、具体的には、ポリオキシブチレンポリオキシエチレンモノアクリルアミド、ポリオキシプロピレンポリオキシエチレンモノアクリルアミド、ポリオキシブチレンポリオキシプロピレンモノアクリルアミド、ポリオキシブチレンポリオキシエチレンモノメタクリルアミド、ポリオキシプロピレンポリオキシエチレンモノメタクリルアミド、ポリオキシブチレンポリオキシプロピレンモノメタクリルアミド、ポリオキシブチレンポリオキシエチレンモノメタクリルアミド、ポリオキシブチレンポリオキシエチレンアルケニルエーテル、ポリオキシプロピレンポリオキシエチレンアルケニルエーテル、ポリオキシブチレンポリオキシプロピレンアルケニルエーテル、ポリオキシブチレンポリオキシエチレンモノアリルエーテル、ポリオキシプロピレンポリオキシエチレンモノアリルエーテル、ポリオキシブチレンポリオキシプロピレンモノアリルエーテル、ポリオキシブチレンポリオ

キシエチレンモノビニルエーテル、ポリオキシプロピレンポリオキシエチレンモノビニルエーテル、ポリオキシブチレンポリオキシプロピレンモノビニルエーテル、ポリオキシプロピレンポリオキシエチレンモノビニルエーテル、ポリオキシブチレンポリオキシエチレンモノアクリレート、ポリオキシプロピレンポリオキシエチレンモノアクリレート、ポリオキシブチレンポリオキシプロピレンモノアクリレート、ポリオキシプロピレンポリオキシエチレンモノアクリレート、ポリオキシブチレンポリオキシエチレンモノメタクリレート、ポリオキシプロピレンポリオキシエチレンモノメタクリレート、ポリオキシブチレンポリオキシプロピレンモノメタクリレート、ポリオキシプロピレンポリオキシエチレンモノメタクリレートなどが挙げられる。なかでも、下記の一般式（Ⅳ）に示すようなエーテルが反応性や性能の面から更に好適に用いられる。一般式（Ⅳ）に示すようなポリオキシアルキレンアルケニルエーテルの具体例としては、ポリオキシブチレンポリオキシエチレンアルケニルエーテルが挙げられる。

[0036] [化6]



（一般式（Ⅳ）中、 R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_5 、 R_6 、 m 、 n は上記一般式（Ⅰ）と同様である。）

[0037] ビニルエステル系単量体としては、酢酸ビニルの他、蟻酸ビニル、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、ピバリン酸ビニル及びバーサティック酸ビニル等が挙げられる。

[0038] 一般式（Ⅰ）で R_4 が炭素数1～9のアルキル基である末端を誘導する方

法は特に限定されないが、ビニルエステル系単量体をラジカル重合する際に対応するアルデヒド共存下で重合し、得られた重合体をアルコール類に溶解した上で水酸化ナトリウムやアンモニア等のアルカリ、あるいは塩酸やパラトルエンスルホン酸等の酸で処理してビニルエステル系重合体をけん化する方法が簡便で効率的である。アルデヒドの具体例としては、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、ペンチルアルデヒド、ヘキシルアルデヒド、ヘプチルアルデヒド、オクチルアルデヒド、ノニルアルデヒド、デカンアルデヒドが挙げられる。なかでも、アセトアルデヒド、プロピオンアルデヒド、ブチルアルデヒドが残分を反応系内から除去しやすい面や性能面から特に好適に用いられる。

[0039] また、本発明に係る変性PVAにおいて、一般式(11)に示すカルボニル単位は R_4 が炭素数1～9のアルキルと共に、 R_4 が水素原子であるホルミル末端をもつことが好ましい。

[0040] 一般式(11)で R_4 が水素原子であるホルミル末端を誘導する方法は特に限定されないが、PVAを酸化剤によって主鎖を酸化開裂させる方法(特許文献：特開2000-86992号公報)やホルムアルデヒドを共存させて重合させる方法、酸素の共存下で重合させて得られるビニルエステル系重合体をけん化する方法等が挙げられる。中でも、ビニルエステル系単量体をラジカル重合する際に、酸素を含む気体を導入(典型的には吹き込み)しながらアルデヒド共存下で重合し、得られたビニルエステル系重合体をけん化する方法が生産性や原材料の取り扱いの観点から好ましい。本発明において、「酸素を含む気体を導入」という概念は、反応系外から反応系内に追加的に酸素を送り込むことを指し、反応系内に空気等に起因する酸素が当初存在しても、その酸素は導入された酸素としては取り扱わない。

[0041] ビニルエステル系単量体を、一般式(11)のカルボニル単位を有するアルデヒドの共存下で、一般式(1)に示すポリオキシアルキレン単位を有する不飽和単量体と共重合する際の温度は特に限定されないが、0℃以上200℃以下が好ましく、30℃以上150℃以下がより好ましい。共重合を行

う温度が0℃より低い場合は、十分な重合速度が得られないため好ましくない。また、重合を行う温度が200℃より高い場合、目的とするPVAが得られにくい。共重合を行う際に採用される温度を0℃以上200℃以下に制御する方法としては、水等の適当な熱媒を用いた外部ジャケットにより制御する方法等が挙げられる。

[0042] 本共重合を行うのに採用される重合方式としては、回分重合、半回分重合、連続重合、半連続重合のいずれでもよい。重合方法としては、塊状重合法、溶液重合法、懸濁重合法、乳化重合法等公知の方法の中から、任意の方法を採用することができる。その中でも、用いる変性種は重合粒子径に影響を与える水溶性や界面活性能を持つことが多いため重合粒子径を制御する必要のある懸濁重合及び乳化重合ではなく、アルコール系溶媒存在下又は溶媒を用いずに重合を行う溶液重合法や塊状重合法が好適に採用される。塊状重合法又は溶液重合法に用いられるアルコール系溶媒としては、メタノール、エタノール、イソプロパノール等を用いることができるが、これらに限定されるものではない。またこれらの溶媒は単独で使用してもよいし、2種類以上のものを併用することもできる。

[0043] ビニルエステル系単量体をラジカル重合する際の重合開始剤は、特に限定するものではないが、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)、アゾビスジメチルバレロニトリル、アゾビスメトキシバレロニトリルなどのアゾ化合物、アセチルパーオキシド、ベンゾイルパーオキシド、ラウロイルパーオキシド、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などの過酸化物、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などのパーカーボネート化合物、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-ブチルパーオキシネオデカノエートなどのパーエステル化合物などを単独で又は二種

以上組み合わせて使用することができる。

[0044] また、共重合を高い温度で行った場合、ビニルエステル系単量体の分解に起因するPVAの着色等が見られることがある。その場合には着色防止の目的で重合系にクエン酸のような酸化防止剤を1ppm以上100ppm以下（ビニルエステル系単量体の質量に対して）程度添加することはなんら差し支えない。

[0045] 本発明に係る変性PVAを製造する際のけん化方法も特に限定されるものではなく、前述した方法で得られた重合体を、常法に従い、アルコール類を溶媒兼用で用いることが好ましい。アルコールとしてはメタノール、エタノール、ブタノール等が挙げられる。アルコール中の重合体の濃度は20～50質量%の範囲から選ぶことができる。アルカリ触媒としては水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、ナトリウムメチラート、ナトリウムエチラート、カリウムメチラート等のアルカリ金属の水酸化物やアルコラートの如きアルカリ触媒を用いることができ、酸触媒としては、塩酸、硫酸等の無機酸水溶液、p-トルエンスルホン酸等の有機酸を用いることができる。これら触媒の使用量はビニルエステル系単量体に対して1～100ミリモル当量にすることが必要である。かかる場合、けん化温度は特に制限はないが、通常10～70℃の範囲であり、好ましくは30～50℃の範囲から選ぶのが望ましい。反応は通常1～3時間にわたって行われる。

[0046] 本発明の懸濁重合用分散安定剤は、本発明の趣旨を損なわない範囲で、上記変性PVA以外のPVAや、その他の各種添加剤を含有してもよい。該添加剤としては、例えば、アルデヒド類、ハロゲン化炭化水素類、メルカプタン類などの重合調節剤；フェノール化合物、イオウ化合物、N-オキサイド化合物などの重合禁止剤；pH調整剤；架橋剤；防腐剤；防黴剤、ブロッキング防止剤；消泡剤等が挙げられる。本発明の効果を有意に発揮するという観点から、本発明の懸濁重合用分散安定剤は変性PVAを10質量%以上含有することが好ましく、30質量%以上含有することがより好ましく、70質量%以上含有することが更に好ましい。

- [0047] 本発明の懸濁重合用分散安定剤は、特にビニル系化合物の懸濁重合に好適に用いることができる。ビニル系化合物としては、塩化ビニル等のハロゲン化ビニル；酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル等のビニルエステル；アクリル酸、メタクリル酸、これらのエステル及び塩；マレイン酸、フマル酸、これらのエステル及び無水物；スチレン、アクリロニトリル、塩化ビニリデン、ビニルエーテル等が挙げられる。これらの中でも、本発明の懸濁重合用分散安定剤は、特に好適には塩化ビニルを単独で、又は塩化ビニルを塩化ビニルと共重合することが可能な単量体と共に懸濁重合する際に用いられる。塩化ビニルと共重合することができる単量体としては、酢酸ビニル、プロピオン酸ビニルなどのビニルエステル；（メタ）アクリル酸メチル、（メタ）アクリル酸エチルなどの（メタ）アクリル酸エステル；エチレン、プロピレンなどの α -オレフィン；無水マレイン酸、イタコン酸などの不飽和ジカルボン酸類；アクリロニトリル、スチレン、塩化ビニリデン、ビニルエーテル等が挙げられる。
- [0048] 本発明の懸濁重合用分散安定剤は、可塑剤吸収性の優れた塩化ビニル樹脂粒子を製造する点では軟質用塩化ビニル樹脂の製造に適しているが、脱モノマー性、粒度分布等に優れている点から硬質用塩化ビニル樹脂の製造にも適用できる。
- [0049] 本発明の懸濁重合用分散安定剤は、単独でもまた他の安定剤、例えばセルロース系誘導体、界面活性剤等と併用することができる。
- [0050] 本発明の懸濁重合用分散安定剤を使用することにより、樹脂粒子が多孔性であり、粒径分布が均一でフィッシュアイが少ない等物性の非常に優れた塩化ビニル樹脂が常に得られる。以下、ビニル系化合物の重合法について例を挙げ具体的に説明するが、これらに限定されるものではない。
- [0051] 塩化ビニル樹脂粒子等のビニル系化合物の樹脂粒子を製造する場合には、ビニル系化合物単量体に対し、上述の懸濁重合用分散安定剤を0.01質量%～0.3質量%、好ましくは0.04質量%～0.15質量%添加する。また、ビニル系化合物と水の比は質量比でビニル系化合物：水＝1：0.9

～1 : 3とすることができ、好ましくはビニル系化合物 : 水 = 1 : 1～1 : 1.5である。

[0052] 重合開始剤は、ビニル系化合物の重合に従来使用されているものでよく、これには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、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-ブチルパーオキシネオ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サイド、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、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、更には過硫酸カリウム、過硫酸アンモニウム、過酸化水素等を単独又は組み合わせて使用することができる。

[0053] 更に、ビニル系化合物の重合に適宜使用される重合調整剤、連鎖移動剤、ゲル化改良剤、帯電防止剤、PH調整剤等を添加することも任意である。

[0054] ビニル系化合物の重合を実施するに当たっての各成分の仕込み割合、重合温度等はビニル系化合物の懸濁重合で従来採用されている条件に準じて定めればよく、特に限定する理由は存在しない。

実施例

[0055] 以下、本発明について実施例を挙げて更に詳しく説明する。

[0056] (実施例1)

酢酸ビニル2800g、ノルマルブチルアルデヒド39.2g、変性種として一般式(IV)で示され、 $m=5\sim9$ 、 $n=45\sim55$ であるポリオキシアルキレンアルケニルエーテル(花王社提供ラテムルPD-450、以下「単量体A」という。)263gを重合缶に仕込んだ。単量体Aについて $m=5\sim9$ 、 $n=45\sim55$ であることは製造元に確認し、また、NMRにより確認した。アゾビスイソブチロニトリル0.2gを重合缶に仕込み、酸素-窒素混合ガス(酸素濃度6vol%、酢酸ビニルに対する酸素総量0.0

8 モル%) を重合液直上の気相中に吹き込みながら加熱して、65～70℃で8時間重合した後冷却して重合を停止した。次いで常法により未反応の酢酸ビニルを除去し、得られた重合体を常法により水酸化ナトリウムでけん化して分散安定剤を作製した。得られた分散安定剤の粘度平均重合度、けん化度及び変性率を先述した分析法によって測定したところ、粘度平均重合度は720、けん化度は71モル%、アルキレン変性率は0.16モル%、カルボニル末端変性率は0.20モル%、ホルミル末端変性率は0.013モル%であった。

[0057] 〈塩化ビニルの懸濁重合〉

攪拌器を備えた容量30Lのステンレス製オートクレーブ中に攪拌下30℃の水12kg、上記で得た分散安定剤6.5g、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を4.6g、 α -クミルパーオキシネオデカノエートを1g仕込んだ。オートクレーブを真空で脱気した後、塩化ビニル単量体を5kg加え、57℃で4時間重合した。

[0058] 〈塩化ビニル樹脂の評価〉

得られた塩化ビニル樹脂の平均粒径、粒度分布、可塑剤吸収量、及びかさ比重について以下の方法で評価した。

[0059] 平均粒径の測定はJIS Z 8815:1994に準拠して、60メッシュ(目開き250 μ m)、80メッシュ(目開き180 μ m)、100メッシュ(目開き150 μ m)、150メッシュ(目開き106 μ m)、200メッシュ(目開き75 μ m)の篩を用いて、累積頻度50%(質量基準)の粒子径(D50)を平均粒径、累積頻度80%(質量基準)の粒子径(D80)と累積頻度20%(質量基準)の粒子径(D20)の差を粒度分布とした。

[0060] かさ比重は、JIS K 6720-2:1999に準拠して測定した。

[0061] 可塑剤吸収量は以下の手順で測定した。内径25mm、深さ85mmのアルミニウム合金製容器の底にグラスファイバーを詰め、塩化ビニル樹脂10gを投入した。これに可塑剤(ジオクチルフタレート、以下DOPとする)

15 mLを加え、30分放置してDOPを塩化ビニル樹脂に充分浸透させた。その後1500Gの加速度下に過剰のDOPを遠心分離し、塩化ビニル樹脂10gに吸収されたDOPの質量を測定して、塩化ビニル樹脂100質量部当たりのDOP質量部（phr）に換算した。

[0062]（実施例2）

酢酸ビニル2500g、ノルマルブチルアルデヒド35g、変性種として単量体A235gを重合缶に仕込んだ。30分間系内を窒素置換した後、アゾビスイソブチロニトリル0.2gを重合缶に仕込み、65～70℃で8時間重合した後冷却して重合を停止した。次いで常法により未反応の酢酸ビニルを除去し、得られた重合体を常法により水酸化ナトリウムでけん化して分散安定剤を作製した。得られた分散安定剤の粘度平均重合度、けん化度及び変性率を先述した分析法によって測定したところ、粘度平均重合度は750、けん化度は72モル%、アルキレン変性率は0.15モル%、カルボニル末端変性率は0.20モル%、ホルミル末端変性率は0モル%であった。得られた分散安定剤を使用した以外は実施例1と同様の条件で塩化ビニルの懸濁重合を実施し、評価を行なった。

[0063]（実施例3）

酢酸ビニル1700g、アセトアルデヒド17g、メタノール500g、変性種として単量体A107gを重合缶に仕込んだ。アゾビスイソブチロニトリル0.2gを重合缶に仕込み、酸素-窒素混合ガス（酸素濃度6vol%、酢酸ビニルに対する酸素総量0.08モル%）を重合液直上の気相中に吹き込みながら加熱して、65～70℃で9時間重合した後冷却して重合を停止した。次いで常法により未反応の酢酸ビニルを除去し、得られた重合体を常法により水酸化ナトリウムでけん化して分散安定剤を作製した。得られた分散安定剤の粘度平均重合度、けん化度及び変性率を先述した分析法によって測定したところ、粘度平均重合度は680、けん化度は71モル%、アルキレン変性率は0.13モル%、カルボニル末端変性率は0.10モル%、ホルミル末端変性率は0.012モル%であった。また、得られた分散安

定剤を使用した以外は実施例 1 と同様の条件で塩化ビニルの懸濁重合を実施し、評価を行なった。

[0064] (実施例 4)

酢酸ビニル 1700 g、アセトアルデヒド 17 g、メタノール 500 g、変性種として単量体 A 107 g を重合缶に仕込んだ。30 分間系内を窒素置換した後、アゾビスイソブチロニトリル 0.2 g を重合缶に仕込み、65～70℃で9時間重合した後冷却して重合を停止した。次いで常法により未反応の酢酸ビニルを除去し、得られた重合体を常法により水酸化ナトリウムでけん化して分散安定剤を作製した。得られた分散安定剤の粘度平均重合度、けん化度及び変性率を先述した分析法によって測定したところ、粘度平均重合度は700、けん化度は72モル%、アルキレン変性率は0.13モル%、カルボニル末端変性率は0.09モル%、ホルミル末端変性率は0モル%であった。また、得られた分散安定剤を使用した以外は実施例 1 と同様の条件で塩化ビニルの懸濁重合を実施し、評価を行なった。

[0065] (実施例 5)

実施例 4 で得た変性酢酸ビニル重合体に対し、水酸化ナトリウム量を調整してけん化を行なって分散安定剤を作製した。得られた分散安定剤の粘度平均重合度、けん化度及び変性率を先述した分析法によって測定したところ、粘度平均重合度は700、けん化度は79モル%、アルキレン変性率は0.13モル%、カルボニル末端変性率は0.09モル%、ホルミル末端変性率は0モル%であった。また、得られた分散安定剤を使用した以外は実施例 1 と同様の条件で塩化ビニルの懸濁重合を実施し、評価を行なった。

[0066] (実施例 6)

酢酸ビニル 1700 g、アセトアルデヒド 17 g、メタノール 350 g、変性種として単量体 A 107 g を重合缶に仕込んだ。30 分間系内を窒素置換した後、アゾビスイソブチロニトリル 0.2 g を重合缶に仕込み、65～70℃で9時間重合した後冷却して重合を停止した。次いで常法により未反応の酢酸ビニルを除去し、得られた重合体を常法により水酸化ナトリウムで

けん化して分散安定剤を作製した。得られた分散安定剤の粘度平均重合度、けん化度及び変性率を先述した分析法によって測定したところ、粘度平均重合度は850、けん化度は71モル%、アルキレン変性率は0.14モル%、カルボニル末端変性率は0.07モル%、ホルミル末端変性率は0モル%であった。また、得られた分散安定剤を使用した以外は実施例1と同様の条件で塩化ビニルの懸濁重合を実施し、評価を行なった。

[0067] (実施例7)

酢酸ビニル1700g、アセトアルデヒド34g、メタノール350g、変性種として単量体A214gを重合缶に仕込んだ。30分間系内を窒素置換した後、アゾビスイソブチロニトリル0.2gを重合缶に仕込み、65～70℃で9時間重合した後冷却して重合を停止した。次いで常法により未反応の酢酸ビニルを除去し、得られた重合体を常法により水酸化ナトリウムでけん化して分散安定剤を作製した。得られた分散安定剤の粘度平均重合度、けん化度及び変性率を先述した分析法によって測定したところ、粘度平均重合度は440、けん化度は70モル%、アルキレン変性率は0.26モル%、カルボニル末端変性率は0.14モル%、ホルミル末端変性率は0モル%であった。また、得られた分散安定剤を使用した以外は実施例1と同様の条件で塩化ビニルの懸濁重合を実施し、評価を行なった。

[0068] (実施例8)

酢酸ビニル2400g、アセトアルデヒド24g、メタノール267g、変性種として、 $m=5\sim9$ 、 $n=15\sim25$ であるポリオキシアルキレンアルケニルエーテル（花王社提供ラテムルPD-420、以下「単量体A'」という。）180gを重合缶に仕込んだ。単量体A'について $m=5\sim9$ 、 $n=15\sim25$ であることは製造元に確認し、また、NMRにより確認した。30分間系内を窒素置換した後、アゾビスイソブチロニトリル0.2gを重合缶に仕込み、65～70℃で8時間重合した後冷却して重合を停止した。次いで常法により未反応の酢酸ビニルを除去し、得られた重合体を常法により水酸化ナトリウムでけん化して分散安定剤を作製した。得られた分散安

定剤の粘度平均重合度、けん化度及び変性率を先述した分析法によって測定したところ、粘度平均重合度は840、けん化度は73モル%、アルキレン変性率は0.24モル%、カルボニル末端変性率は0.08モル%、ホルミル末端変性率は0モル%であった。また、得られた分散安定剤を使用した以外は実施例1と同様の条件で塩化ビニルの懸濁重合を実施し、評価を行なった。

[0069] (実施例9)

酢酸ビニル2200g、アセトアルデヒド22g、メタノール793g、変性種として、 $m=15\sim25$ 、 $n=15\sim25$ であるポリエチレングリコールポリプロピレングリコールアリルエーテル（日油社提供ユニループPKA-5013、以下「単量体A'」）という。）102gを重合缶に仕込んだ。単量体A'について $m=15\sim25$ 、 $n=15\sim25$ であることは製造元に確認し、また、NMRにより確認した。30分間系内を窒素置換した後、アゾビスイソブチロニトリル0.2gを重合缶に仕込み、65～70℃で8時間重合した後冷却して重合を停止した。次いで常法により未反応の酢酸ビニルを除去し、得られた重合体を常法により水酸化ナトリウムでけん化して分散安定剤を作製した。得られた分散安定剤の粘度平均重合度、けん化度及び変性率を先述した分析法によって測定したところ、粘度平均重合度は650、けん化度は72モル%、アルキレン変性率は0.11モル%、カルボニル末端変性率は0.08モル%、ホルミル末端変性率は0モル%であった。また、得られた分散安定剤を使用した以外は実施例1と同様の条件で塩化ビニルの懸濁重合を実施し、評価を行なった。

[0070] (比較例1)

酢酸ビニル1700g、メタノール1133g、変性種として実施例1と同様の単量体A159.9gを重合缶に仕込み、30分間系内を窒素置換した。アゾビスイソブチロニトリル0.3gを重合缶に仕込み、60℃で9時間重合した後冷却して重合を停止した。その後、実施例1に準じて分散安定剤を作製した。得られた分散安定剤の粘度平均重合度、けん化度及び変性率

を先述した分析法によって測定した。また、得られた分散安定剤を使用した以外は実施例 1 と同様の条件で塩化ビニルの懸濁重合を実施し、評価を行なった。

[0071] (比較例 2)

酢酸ビニル 1 6 5 0 g、水 1 9 8 0 g、分散剤のポリビニルアルコール 1 . 4 g、変性種のノルマルブチルアルデヒド 2 1 . 5 g、及び 0 . 4 g のアゾビスイソブチロニトリルを重合缶に仕込み、酸素-窒素混合ガス（酸素濃度 6 v o l %、酢酸ビニルに対する酸素総量 0 . 0 8 モル%）を重合液直上の気相中に吹き込みながら加熱して 6 0 °C で重合せしめ、重合率 9 0 % に達した時点で重合を停止した。次いで常法により未重合の酢酸ビニルを除去し、得られた重合体をメタノールに溶解し、常法により水酸化ナトリウムでけん化して分散安定剤を作製した。得られた分散安定剤の粘度平均重合度、けん化度及び変性率を先述した分析法によって測定した。また、得られた分散安定剤を使用した以外は実施例 1 と同様の条件で塩化ビニルの懸濁重合を実施し、評価を行なった。

[0072] 上記の重合率はポリマー濃度測定法で測定される値を指す。つまり、重合中に重合液をサンプリングしてその重量を測り、モノマー及び溶媒を留去して得られるポリマーの重量を元に重合液のポリマー濃度を算出して、モノマーに対するポリマー量を求めて重合率を算出する。

[0073] (比較例 3)

酢酸ビニル 3 0 0 0 g、変性種のノルマルブチルアルデヒド 4 2 g を重合缶に仕込み、3 0 分間系内を窒素置換した。アゾビスイソブチロニトリル 0 . 3 g を重合缶に仕込み、6 5 ~ 7 5 °C で 6 時間重合した後冷却して重合を停止した。その後、実施例 1 に準じて分散安定剤を作製した。得られた分散安定剤の粘度平均重合度、けん化度及び変性率を先述した分析法によって測定した。また、得られた分散安定剤を使用した以外は実施例 1 と同様の条件で塩化ビニルの懸濁重合を実施し、評価を行なった。

[0074] (比較例 4)

酢酸ビニル 1600 g、メタノール 605 g、変性種としてポリオキシプロピレンアクリレート（日油株式会社提供 プレンマー PP800、以下「単量体 B」という。） 0.7 g を重合缶に仕込み、30 分間系内を窒素置換した。また、単量体 B をメタノールに溶解して濃度 10 質量%としたモノマー溶液を調製し、窒素ガスのバブリングにより窒素置換した。アゾビスイソブチロニトリル 2.5 g を重合缶に仕込み、モノマー溶液を滴下して 60℃で 9 時間重合した後冷却して重合を停止した。重合を停止するまで加えた、メタノールの総量は 1066 g、単量体 B の総量は 44.6 g であった。その後は、実施例 1 と同様にして分散安定剤を作製した。得られた分散安定剤の粘度平均重合度、けん化度及び変性率を先述した分析法によって測定した。また、得られた分散安定剤を使用した以外は実施例 1 と同様の条件で塩化ビニルの懸濁重合を実施し、評価を行なった。なお、得られた分散安定剤のプロトン NMR を測定したが、ポリ酢酸ビニルで観測された変性種由来のピークはポリビニルアルコールでは観測されなかった。

[0075]（比較例 5）

酢酸ビニル 1600 g、アセトアルデヒド 16 g、変性種として単量体 B 0.7 g を重合缶に仕込み、30 分間系内を窒素置換した。また、単量体 B をメタノールに溶解して濃度 10 質量%としたモノマー溶液を調製し、窒素ガスのバブリングにより窒素置換した。アゾビスイソブチロニトリル 2.5 g を重合缶に仕込み、モノマー溶液を滴下して 60℃で 9 時間重合した後冷却して重合を停止した。重合を停止するまで加えた、メタノールの総量は 1066 g、単量体 B の総量は 44.6 g であった。その後は、実施例 1 と同様にして分散安定剤を作製した。得られた分散安定剤の粘度平均重合度、けん化度及び変性率を先述した分析法によって測定した。また、得られた分散安定剤を使用した以外は実施例 1 と同様の条件で塩化ビニルの懸濁重合を実施し、評価を行なった。なお、得られた分散安定剤のプロトン NMR を測定したが、ポリ酢酸ビニルで観測された変性種由来のピークはポリビニルアルコールでは観測されなかった。

[0076] 結果を表 1 に示す。比較例 1 ではカルボニル末端誘導変性種を使用しなかったため、塩化ビニル樹脂粒子が粗大化し、粒子径の均一性が悪かった。カルボニル末端誘導変性種及びホルミル末端誘導変性種（重合中に導入した酸素）を使用した比較例 2 及びカルボニル末端誘導変性種のみを使用した比較例 3 の分散安定剤を使用しても、これらの特性すべてを改善することはできなかった。実施例で使用したポリオキシアルキレン単量体変性種に類似する変性種を使用した比較例 4 や 5 でも、これらの特性すべてを改善することはできなかった。共重合した変性種がけん化で切断されたためと考えられる。これに対して、実施例 1 ～ 9 に係る分散安定剤を使用すると塩化ビニル樹脂中に粗大粒子の形成が少なく、粒子径の均一性が高い粒子が得られたことが分かる。また、可塑剤吸収性に優れており、さらに、重合時のブロック化やスケール付着が低減し、脱モノマー性に優れた重合体粒子が得られた。よって、実施例 1 ～ 9 に係る分散安定剤は工業的に極めて有利なものである。

[0077]

[表1-1]

	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5
	ポリオキシアルキレンアルケニルエーテル				
ポリオキシアルキレン単量体変性種					
アルキレン変性率(モル%)	0.16	0.15	0.13	0.13	0.13
n	45~55	45~55	45~55	45~55	45~55
nのユニット	オキシエチレン (R ₁ =H、 R ₂ =H、 R ₃ =H)	オキシエチレン (R ₁ =H、 R ₂ =H、 R ₃ =H)	オキシエチレン (R ₁ =H、 R ₂ =H、 R ₃ =H)	オキシエチレン (R ₁ =H、 R ₂ =H、 R ₃ =H)	オキシエチレン (R ₁ =H、 R ₂ =H、 R ₃ =H)
m	5~9	5~9	5~9	5~9	5~9
使用した ポリビニル アルコール	オキシブチレン (R ₆ R ₆ のいずれか 片方はエチル基、も う片方は水素原子)	オキシブチレン (R ₆ R ₆ のいずれか 片方はエチル基、も う片方は水素原子)	オキシブチレン (R ₆ R ₆ のいずれか 片方はエチル基、も う片方は水素原子)	オキシブチレン (R ₆ R ₆ のいずれか 片方はエチル基、も う片方は水素原子)	オキシブチレン (R ₆ R ₆ のいずれか 片方はエチル基、も う片方は水素原子)
カルボニル末端誘導変性種	ブチルアルデヒド (R ₄ =n-プロピル 基)	ブチルアルデヒド (R ₄ =n-プロピル 基)	アセトアルデヒド (R ₄ =メチル基)	アセトアルデヒド (R ₄ =メチル基)	アセトアルデヒド (R ₄ =メチル基)
カルボニル末端変性率(モル%)	0.20	0.20	0.10	0.09	0.09
(ホルミル末端変性率を加味した 酸素導入	あり	なし	あり	なし	なし
ホルミル末端変性率(モル%)	0.013	0	0.012	0	0
粘度平均重合度	720	750	680	700	700
けん化度(モル%)	71	72	71	72	79
平均粒径(μm)	124	131	127	129	135
粒度分布(D80-D20)(μm)	46	53	48	48	55
可塑剤吸収量(phr)	28	27	28	27	25
嵩比重(g/mL)	0.44	0.45	0.42	0.43	0.47
得られた 塩化ビニル 樹脂物性					

[0078]

[表1-2]

	実施例6	実施例7	実施例8	実施例9
ポリオキシアルキレン単量体変性種	ポリオキシアルキレンアルケニルエーテル			ポリエチレングリコール ポリプロピレングリコール アリルエーテル
アルキレン変性率(モル%)	0.14	0.26	0.24	0.11
n	45~55	45~55	15~25	15~25
nのユニット	オキシエチレン (R ₁ =H、 R ₂ =H、 R ₃ =H)	オキシエチレン (R ₁ =H、 R ₂ =H、 R ₃ =H)	オキシエチレン (R ₁ =H、 R ₂ =H、 R ₃ =H)	オキシプロピレン (R ₁ 、R ₂ のいずれかが片方はメチル基、もう片方は水素原子、R ₃ は水素原子)
m	5~9	5~9	5~9	15~25
使用した ポリビニル アルコール	オキシプロピレン (R ₅ 、R ₆ のいずれかが片方はエチル基、もう片方は水素原子)	オキシプロピレン (R ₅ 、R ₆ のいずれかが片方はエチル基、もう片方は水素原子)	オキシプロピレン (R ₅ 、R ₆ のいずれかが片方はエチル基、もう片方は水素原子)	オキシエチレン (R ₅ =H、 R ₆ =H)
カルボニル末端誘導変性種	アセトアルデヒド (R ₄ =メチル基)	アセトアルデヒド (R ₄ =メチル基)	アセトアルデヒド (R ₄ =メチル基)	アセトアルデヒド (R ₄ =メチル基)
カルボニル末端変性率(モル%) (ホルミル末端変性率を加味した) 酸素導入	0.07	0.14	0.08	0.08
ホルミル末端変性率(モル%)	なし	なし	なし	なし
ホルミル末端変性率(モル%)	0	0	0	0
粘度平均重合度	850	440	840	650
けん化度(モル%)	71	70	73	72
平均粒径(μm)	130	125	134	136
粒度分布(D80-D20)(μm)	55	44	54	54
可塑性吸収量(phr)	26	32	27	28
嵩比重(g/mL)	0.46	0.40	0.45	0.42
得られた 塩化ビニル 樹脂物性				

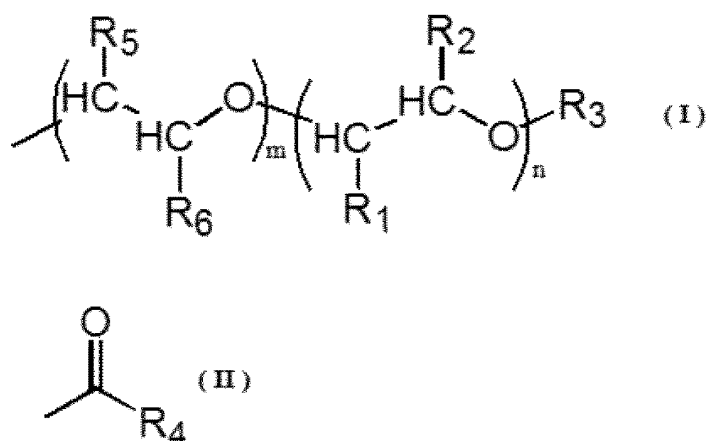
[0079]

[表1-3]

	比較例1	比較例2	比較例3	比較例4	比較例5
ポリオキシアルキレン単量体変性種	ポリオキシアルキレン アルケニルエーテル	なし	なし	ポリオキシ プロピレン アクリレート	ポリオキシ プロピレン アクリレート
アルキレン変性率(モル%)	0.19	-	-	0.00	0.00
n	45~55	-	-	11~15	11~15
nのユニット	オキシエチレン ($R_1=H$, $R_2=H$, $R_3=H$)	-	-	オキシプロピレン (R_1, R_2 のいずれか 片方はメチル基、も う片方は水素原子、 $R_3=H$)	オキシプロピレン (R_1, R_2 のいずれか 片方はメチル基、も う片方は水素原子、 $R_3=H$)
m	5~9	-	-	-	-
mのユニット	オキシブチレン (R_5, R_6 のいずれか 片方はエチル基、も う片方は水素原子)	-	-	-	-
カルボニル末端誘導変性種	なし	ブチルアルデヒド ($R_4=n$ -プロピル 基)	ブチルアルデヒド ($R_4=n$ -プロピル 基)	なし	アセトアルデヒド ($R_4=$ メチル基)
カルボニル末端変性率(モル%)	-	0.20	0.20	-	0.08
ホルミル末端変性率を加味した 酸素導入	なし	あり	なし	なし	なし
ホルミル末端変性率(モル%)	-	0.024	0	-	0
粘度平均重合度	530	600	600	700	710
けん化度(モル%)	72	71	72	72	71
平均粒径(μm)	143	148	205	ブロック化により 測定不可	
粒度分布 (D80-D20) (μm)	60	66	72		
可塑性吸収量 (phr)	30	28	29		
端比重(g/mL)	0.45	0.44	0.47		
得られた 塩化ビニル 樹脂物性					0.42

請求の範囲

- [請求項1] 側鎖に一般式（Ⅰ）に示すポリオキシアルキレン単位を有し、且つ、主鎖末端に一般式（Ⅱ）に示すカルボニル単位を有する変性ビニルアルコール系重合体であって、
- 変性ビニルアルコール系重合体の主鎖を構成する単量体単位の全モル数に対し、一般式（Ⅰ）に示すポリオキシアルキレン単位を側鎖に有する前記単量体単位のモル数の割合が0.01モル%～5モル%であり、かつ、一般式（Ⅱ）に示すカルボニル単位のモル数の割合が0.01モル%～0.5モル%である変性ビニルアルコール系重合体。
- [化1]

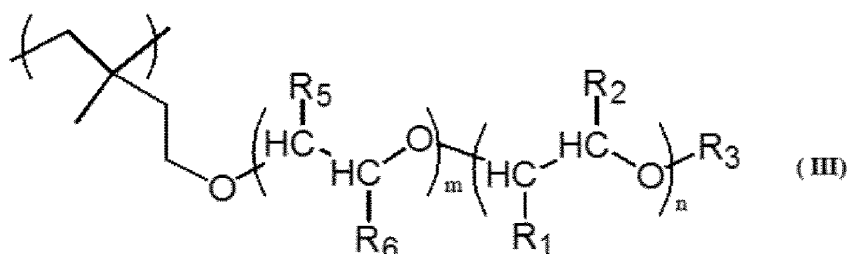


（式中、 R_1 及び R_2 はそれぞれ独立にメチル基又はエチル基又は水素原子であり、 R_3 はメチル基又は水素原子である。 n は繰り返し単位数を表し、 $1 \leq n \leq 70$ の整数である。また、 R_4 は水素原子又は炭素数1～9のアルキル基を表す。 R_5 及び R_6 は一方がメチル基又はエチル基であり、他方が水素原子である。 m は繰り返し単位数を表し、 $1 \leq m \leq 30$ の整数である。）

- [請求項2] 一般式（Ⅰ）に示す前記ポリオキシアルキレン単位と主鎖のポリビニルアルコール鎖との間に、エーテル結合及び／又は炭素－炭素結合が介在する請求項1に記載の変性ビニルアルコール系重合体。

[請求項3] 一般式 (I I I) で表される単量体単位を有する請求項 1 又は 2 に記載の変性ビニルアルコール系重合体。

[化2]



(式中、 R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_5 、 R_6 、 n 及び m は一般式 (I) で定義した通りである。)

[請求項4] 前記カルボニル単位がホルミル基を含む請求項 1 ～ 3 の何れか一項に記載の変性ビニルアルコール系重合体。

[請求項5] 粘度平均重合度が 300 ～ 5000 であり、けん化度が 65 モル% ～ 90 モル% である請求項 1 ～ 4 の何れか一項に記載の変性ビニルアルコール系重合体。

[請求項6] 請求項 1 ～ 5 の何れか一項に記載の変性ビニルアルコール系重合体を含有する懸濁重合用分散安定剤。

[請求項7] 請求項 6 に記載された懸濁重合用分散安定剤を用いて、ビニル系化合物単量体、又はビニル系化合物単量体とそれに共重合し得る単量体との混合物を水中に分散させて懸濁重合を行うことを含むビニル系樹脂の製造方法。

[請求項8] ビニルエステル系単量体を、一般式 (I I) のカルボニル単位を有するアルデヒドの共存下で、一般式 (I) に示すポリオキシアルキレン単位を有する不飽和単量体と共重合して変性ビニルエステル系重合体を得る工程を含む請求項 1 ～ 5 の何れか一項に記載の変性ビニルアルコール系重合体の製造方法。

[請求項9] 変性ビニルエステル系重合体を得る工程を、酸素を含む気体を導入しながら実施する請求項 8 に記載の変性ビニルアルコール系重合体の

製造方法。