

明 細 書

発明の名称：

ポリビニルアルコール系樹脂、懸濁重合用分散剤、ビニル系重合体粒子の製造方法、及びポリビニルアルコール系樹脂の製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、ポリビニルアルコール系樹脂、懸濁重合用分散剤、ビニル系重合体粒子の製造方法、及びポリビニルアルコール系樹脂の製造方法に関する。

背景技術

[0002] ポリ塩化ビニルなどのビニル系重合体の工業的な製造においては、塩化ビニルなどのビニル系化合物を水性媒体中に分散剤（分散安定剤と呼ばれる場合もある。）の存在下で分散させ、油溶性触媒を用いて重合を行う懸濁重合が広く実施されている。一般的に、ビニル系化合物の懸濁重合によって得られるビニル系重合体の品質を支配する要因としては、重合率、水－モノマー比、重合温度、油溶性触媒の種類及び量、重合槽の型式、重合槽内における内容物の攪拌速度、分散剤の種類などが挙げられるが、なかでも分散剤の種類による影響が大きい。

[0003] ビニル系化合物の懸濁重合用分散剤に要求される性能としては、少量の添加で安定的にビニル系重合体粒子が得られることなどが挙げられる。従来、ビニル系化合物の懸濁重合用分散剤としては、メチルセルロース、カルボキシメチルセルロース等のセルロース誘導体のほか、部分けん化ポリビニルアルコール等が単独で又は適宜組み合わせられて使用されている。

[0004] 懸濁重合用分散剤に用いられるポリビニルアルコール（以下、「PVA」とも称する。）として、特許文献1には、「0.1重量%水溶液としたときの紫外線吸収スペクトルにおける波長320nmの吸光度（X）が0.3以上であり、波長320nmの吸光度（X）に対する波長380nmの吸光度（Y）の比（Y/X）が0.09以上であるポリビニルアルコール系樹脂」

が記載されている。

先行技術文献

特許文献

[0005] 特許文献1：国際公開第2020/184397号

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0006] 特許文献1には、熱処理により $[-CO-(CH=CH)_4-]$ 構造が十分に形成される結果、所定の吸光度を有するPVA系樹脂が得られること（段落[0011]）、及びPVA系樹脂に2～3価の金属の塩及び水酸化物の少なくとも1つが含有されていることで、効果的に熱処理ができることが記載されている（段落[0042]等）。そのため、特許文献1においては、PVA系樹脂中の2～3価の金属の塩及び／又は水酸化物の含有量は、 $30\mu\text{mol/g}$ 以上が好ましいとされ（段落[0044]）、具体的に酢酸マグネシウムの含有量が $141\mu\text{mol/g}$ であるPVA系樹脂が製造されている（段落[0060]）。

[0007] しかし、2価金属元素及び3価金属元素の含有量が多いPVA系樹脂を懸濁重合用分散剤に用いた場合、得られるビニル系重合体の絶縁性が低下し、ビニル系重合体の電線被覆材等としての性能に影響を与えることがある。その他、2価金属元素及び3価金属元素の含有量が多い場合、PVA系樹脂自体、及び懸濁重合用分散剤として用いた場合に得られるビニル系重合体の着色等を引き起こすことがある。また、2価金属元素及び3価金属元素の含有量が多い場合、これらが触媒として作用し、PVA系樹脂自体、及び懸濁重合用分散剤として用いた場合に得られるビニル系重合体において、劣化等の好ましくない影響を与えることがあり得る。このため、懸濁重合用分散剤等として用いられるPVA系樹脂には、これらの金属元素の含有量が少ないことが望まれている。

[0008] また、従来の懸濁重合用分散剤は、特に添加量が少量である場合、安定的

に懸濁重合を行うことが困難であり、得られるビニル系重合体粒子の粒子径が大きくなるという不都合がある。上記特許文献1においては、実際に得られたPVA系樹脂の懸濁重合用分散剤としての具体的な性能については一切評価されていない。

[0009] 本発明は、以上のような事情に基づいてなされたものであり、2価金属元素及び3価金属元素の含有量が少なく、懸濁重合用分散剤として用いた場合、少量の添加量でも粒子径の小さいビニル系重合体粒子を製造することができるポリビニルアルコール系樹脂、このようなポリビニルアルコール系樹脂を用いた懸濁重合用分散剤、ビニル系重合体粒子の製造方法、及びこのようなポリビニルアルコール系樹脂の製造方法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

[0010] 上記目的は、

[1] 重合体成分としては実質的にポリビニルアルコールのみを含有し、0.1質量%水溶液としたときの光路長10mm、波長320nmの吸光度 $Ab_{s_{320}}$ が0.09以上であり、0.1質量%水溶液としたときの光路長10mm、波長370nmの吸光度 $Ab_{s_{370}}$ に対する上記吸光度 $Ab_{s_{320}}$ の比($Ab_{s_{320}}/Ab_{s_{370}}$)が4.9以下であり、2価金属元素及び3価金属元素の合計含有量が $30\mu\text{mol/g}$ 未満である、ポリビニルアルコール系樹脂；

[2] 上記比($Ab_{s_{320}}/Ab_{s_{370}}$)が2.0以上である、[1]のポリビニルアルコール系樹脂；

[3] 上記吸光度 $Ab_{s_{320}}$ が0.30未満である、[1]又は[2]のポリビニルアルコール系樹脂；

[4] 4質量%水溶液としたときの20℃における粘度が $4.5\text{mPa}\cdot\text{s}$ 以上 $8.0\text{mPa}\cdot\text{s}$ 以下である、[1]～[3]のいずれかのポリビニルアルコール系樹脂；

[5] [1]～[4]のいずれかのポリビニルアルコール系樹脂を含む懸濁重合用分散剤；

〔６〕〔５〕の懸濁重合用分散剤を用いてビニル系化合物を懸濁重合する工程を備える、ビニル系重合体粒子の製造方法；

〔７〕けん化されたポリビニルエステルを容器内で攪拌加熱する工程を備え、上記攪拌加熱を、上記容器内に気体を流通させながら、 90°C 以上 180°C 以下で 350 分間以上 $1,300$ 分間以下行い、上記気体の流通量が、上記けん化されたポリビニルエステル 100 質量部に対して毎時 2 質量部以上 11 質量部以下である、ポリビニルアルコール系樹脂の製造方法；

のいずれかを提供することにより達成される。

発明の効果

[0011] 本発明によれば、 2 価金属元素及び 3 価金属元素の含有量が少なく、懸濁重合用分散剤として用いた場合、少量の添加量でも粒子径の小さいビニル系重合体粒子を製造することができるポリビニルアルコール系樹脂、このようなポリビニルアルコール系樹脂を用いた懸濁重合用分散剤、及びこのようなポリビニルアルコール系樹脂の製造方法を提供することができる。

発明を実施するための形態

[0012] <ポリビニルアルコール系樹脂>

本発明のポリビニルアルコール系樹脂（ PVA 系樹脂）は、重合体成分としては実質的に PVA のみを含有し、 0.1 質量％水溶液としたときの光路長 10 mm 、波長 320 nm の吸光度 $A_{b\ 320}$ が 0.09 以上であり、 0.1 質量％水溶液としたときの光路長 10 mm 、波長 370 nm の吸光度 $A_{b\ 370}$ に対する上記吸光度 $A_{b\ 320}$ の比（ $A_{b\ 320}/A_{b\ 370}$ ）が 4.9 以下であり、 2 価金属元素及び 3 価金属元素の合計含有量が $30\text{ }\mu\text{mol/g}$ 未満である。

[0013] 当該 PVA 系樹脂は、 2 価金属元素及び 3 価金属元素の含有量が少なく、懸濁重合用分散剤として用いた場合、少量の添加量でも粒子径の小さいビニル系重合体粒子を製造することができる。当該 PVA 系樹脂を懸濁重合用分散剤として用いた場合、少量の添加量でも粒子径の小さいビニル系重合体粒子を製造することができる理由としては定かではないが、以下が推測される

。一般的に懸濁重合用分散剤として用いられるPVAは、 $R-CO-(CH=CH)_n-$ （Rは、アルキル基である。nは、自然数である。）で表される末端構造を有する。上記末端構造中のポリエン構造は、PVAに対する熱処理により生じる脱水反応により形成される。一方、PVAの吸収スペクトルに関し、波長320nmの吸収は $-CO-(CH=CH)_3-$ の構造に帰属し、波長370nmの吸収は $-CO-(CH=CH)_4-$ の構造に帰属すると考えられる。すなわち、当該PVA系樹脂において、吸光度 $Ab_{s_{320}}$ が0.09以上であり、吸光度の比（ $Ab_{s_{320}}/Ab_{s_{370}}$ ）が4.9以下であるということは、 $-CO-(CH=CH)_3-$ の構造を十分に有し、さらに $-CO-(CH=CH)_4-$ の構造も十分に有することを意味する。このように当該PVA系樹脂は、比較的長いポリエン構造（n=3、4）の量が多く、この結果、十分な界面活性が生じることから、懸濁重合用分散剤として用いた場合、重合安定性が高まり、少量の添加量でも粒子径の小さいビニル系重合体粒子を製造することができると考えられる。また、当該PVA系樹脂を懸濁重合用分散剤として用いて得られるビニル系重合体粒子は、可塑剤吸収能も良好である。

[0014] また、上記吸収スペクトルを有する当該PVA系樹脂は、後に詳述するように、所定条件で気体を流通させながら攪拌加熱処理を行うことで得られる。これは気体を流通させながら攪拌加熱を行うことで、上述の脱水反応が進行しやすくなり、形成されるポリエン構造が長くなるためと推測される。従って、このような方法を用いれば、2～3価の金属の塩及び水酸化物を用いなくとも、熱処理により良好な末端構造を導入させることができる。このようなことから、当該PVA系樹脂は、2価金属元素及び3価金属元素の合計含有量が $30\mu\text{mol/g}$ 未満であるにも拘らず、懸濁重合用分散剤として用いた場合、少量の添加量でも粒子径が小さく、可塑剤吸収能が良好であるビニル系重合体粒子を製造することができる。

[0015] なお、「ポリビニルアルコール（PVA）」とは、構造単位として、ビニルアルコール単位（ $-CH_2CHOH-$ ）を有する重合体をいう。PVAは、

通常、ビニルエステル単位をさらに有し、その他の構造単位をさらに有していてもよい。また、「PVA系樹脂」とは、重合体成分としてPVAを含有し、その他の任意成分を含んでいてもよい樹脂をいう。

[0016] 「重合体成分としては実質的にPVAのみを含有し」とは、本発明の効果に影響を与えない範囲でPVA以外の他の重合体成分を含有していてもよいことをいう。重合体成分とは、単量体が重合してなる化合物をいう。重合体成分とは、分子量が500以上の有機物であってよい。重合体成分におけるPVAの含有量は、95質量%以上であってもよく、99質量%以上であってもよい。

[0017] 「2価金属元素」とは、2価の陽イオンとなることができる金属元素をいう。2価金属元素は、2価の陽イオンとなることができれば、他の価数のイオンとなることができる金属元素であってもよい。同様に、「3価金属元素」とは、3価の陽イオンとなることができる金属元素をいう。3価金属元素は、3価の陽イオンとなることができれば、他の価数のイオンとなることができる金属元素であってもよい。2価金属元素及び3価金属元素は、化合物、単体、イオン等、いずれの形態で存在するものも含む。2価金属元素及び3価金属元素は、PVAが有する極性基と塩を形成していてもよい。

[0018] 以下、本発明のPVA系樹脂について詳説する。

[0019] 本発明のPVA系樹脂に含まれるPVAは、ビニルアルコール単位を構造単位として有する重合体である。PVAは、通常、ポリビニルエステルをけん化することで得られる。

[0020] PVAのけん化度の下限としては、50モル%が好ましく、55モル%がより好ましく、60モル%がさらに好ましく、65モル%がよりさらに好ましく、68モル%が特に好ましい。一方、上記けん化度の上限は、100モル%又は99モル%であってよいが、98モル%が好ましく、95モル%がより好ましく、90モル%がさらに好ましく、85モル%がよりさらに好ましく、80モル%が特に好ましい。PVAのけん化度が上記範囲であることで、界面活性が好適化されることなどにより、当該PVA系樹脂を懸濁重

合用分散剤として用いた場合に、より粒子径が小さく、可塑剤吸収能がより良好なビニル系重合体粒子を製造することができる。けん化度は、J I S K 6 7 2 6 : 1 9 9 4 に記載の方法により測定される値である。

[0021] P V A は、ビニルアルコール単位及びビニルエステル単位以外の他の構造単位を有していてもよい。上記他の構造単位を与える単量体としては、エチレン、プロピレン、1-ブテン、イソブテン、1-ヘキセン等の α -オレフィン；アクリル酸、メタクリル酸；アクリル酸メチル、アクリル酸エチル等のアクリル酸エステル；メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル等のメタクリル酸エステル；N-メチルアクリルアミド、N-エチルアクリルアミド等のアクリルアミド誘導体；N-メチルメタクリルアミド、N-エチルメタクリルアミド等のメタクリルアミド誘導体；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、イソプロピルビニルエーテル、n-ブチルビニルエーテル等のビニルエーテル；エチレングリコールビニルエーテル、1, 3-プロパンジオールビニルエーテル、1, 4-ブタンジオールビニルエーテル等のヒドロキシ基含有ビニルエーテル；アリルアセテート；プロピルアリルエーテル、ブチルアリルエーテル、ヘキシルアリルエーテル等のアリルエーテル；オキシアルキレン基を有する単量体；酢酸イソプロペニル；3-ブテン-1-オール、4-ペンテン-1-オール、5-ヘキセン-1-オール、7-オクテン-1-オール、9-デセン-1-オール、3-メチル-3-ブテン-1-オール等のヒドロキシ基含有 α -オレフィン；ビニルトリメトキシシラン、ビニルメチルジメトキシシラン、ビニルジメチルメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、ビニルメチルジエトキシシラン、3-(メタ)アクリルアミドプロピルトリメトキシシラン、3-(メタ)アクリルアミドプロピルトリエトキシシラン等のシリル基を有する単量体等が挙げられる。これらの中でも、 α -オレフィン、アクリル酸、メタクリル酸、アクリル酸エステル及びメタクリル酸エステルが好ましい。

[0022] P V A における全構造単位中の上記他の構造単位の割合は、20モル%以

下が好ましいことがあり、10モル%以下、5モル%以下又は1モル%以下がより好ましいことがある。一方、上記他の構造単位の割合は、例えば0.1モル%以上であってよく、1モル%以上であってもよい。

[0023] PVAの粘度平均重合度の下限としては、300が好ましく、500がより好ましく、700がさらに好ましい。粘度平均重合度が上記下限以上であることで、保護コロイド性が高まり、当該PVA系樹脂を懸濁重合用分散剤に用いたときに、より粒子径の小さいビニル系重合体粒子を製造することができる。一方、この粘度平均重合度の上限としては、3,000が好ましく、2,000がより好ましく、1,500がさらに好ましい。粘度平均重合度が上記上限以下であることで、界面活性が高まり、当該PVA系樹脂を懸濁重合用分散剤に用いたときに、得られるビニル系重合体粒子の可塑剤吸収能が高まり、また、より粒子径の小さいビニル系重合体粒子を製造することができる。粘度平均重合度はJIS K6726:1994に準じて測定される値である。すなわち、PVAをけん化度99.5モル%以上に再けん化し、精製した後、30℃の水中で測定した極限粘度 $[\eta]$ （単位：リットル/g）から、下記式により求めることができる。

$$\text{粘度平均重合度} = ([\eta] \times 10^4 / 8.29)^{(1/0.62)}$$

[0024] PVAは、通常、 $R-CO-(CH=CH)_n-$ （Rは、アルキル基である。nは、自然数である。）で表される末端構造を有する。Rは、炭素数1～4のアルキル基が好ましく、メチル基又はエチル基がより好ましい。nは、例えば1～4の整数であってよい。当該PVA系樹脂は、 $R-CO-(CH=CH)_3-$ で表される末端構造を有するPVAと、 $R-CO-(CH=CH)_4-$ で表される末端構造を有するPVAとを少なくとも含む。 $R-CO-(CH=CH)_n-$ で表される末端構造は、後述するように、前駆体であるポリビニルエステルを重合する際に、連鎖移動剤（変性剤）として、アルデヒド、ケトン等を用い、係る重合体を熱処理することで効果的に重合体に導入することができる。

[0025] PVAにおいて、残存ビニルエステル単位のブロックキャラクターの下限

は、0.40が好ましい場合があり、0.42、0.45、0.50又は0.54がより好ましい場合もある。一方、このブロックキャラクターの上限は例えば1であってよい。

[0026] 上記のブロックキャラクターとは、残存エステル（通常、アルコキシカルボニル基）と、エステルのけん化によって生じるヒドロキシル基との分布を表した数値であり、0から2の間の値をとる。0が完全にブロック的に残存エステル又はヒドロキシル基が分布していることを示し、値が増加するにつれて交互性が増していき、1が残存エステルとヒドロキシル基が完全にランダムに存在し、2が残存エステルとヒドロキシル基が完全に交互に存在することを示している。上記残存エステルとは、けん化処理を経て得られるPVAにおけるビニルエステル単位に含まれるエステル（ $-\text{O}-\text{C}(=\text{O})-\text{Q}$ （Qはビニルエステル単量体に含まれる $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{O}-\text{C}(=\text{O})$ 部分以外の炭化水素基を表す。））を意味する。換言すれば、ブロックキャラクターは、残存ビニルエステル単位とビニルアルコール単位との分布を表した数値である。なお、ブロックキャラクターは ^{13}C -NMR測定により求めることができる。PVAが、ビニルエステル単位及び／又はビニルアルコール単位以外の繰り返し単位を含む場合には、ブロックキャラクターは、PVA中のビニルエステル単位及び／又はビニルアルコール単位が連続する部位すべてを対象として算出される。

[0027] 上記のブロックキャラクターはビニルエステル単量体の種類、触媒や溶媒等のけん化条件、けん化後の熱処理等で調整することができる。なお、けん化後に熱処理を行った場合、ブロックキャラクターは0.40以上となる傾向にある。

[0028] 当該PVA系樹脂における重合体成分中のPVAの含有量の下限としては、99質量%が好ましく、99.9質量%がより好ましい。当該PVA系樹脂における重合体成分中のPVAの含有量の上限は、100質量%であってもよく、99.99質量%であってもよい。当該PVA系樹脂に含有され得るPVA以外の重合体成分としては、ポリビニルエステル等が挙げられる。

- [0029] 当該PVA系樹脂における不揮発成分中のPVAの含有量の下限としては、95質量%が好ましく、98質量%がより好ましく、99質量%又は99.9質量%であってもよい。当該PVA系樹脂における不揮発成分中のPVAの含有量の上限は、100質量%であってもよく、99.99質量%であってもよい。当該PVA系樹脂に含有され得るPVA以外の不揮発成分としては、PVA以外の重合体、製造時に用いた各化合物、その他の不純物等が挙げられる。通常、2価金属元素及び3価金属元素を含む化合物等も、PVA以外の不揮発成分である。また、当該PVA系樹脂におけるPVAの含有量の下限としては、90質量%が好ましく、95質量%がより好ましく、98質量%又は99質量%であってもよい。当該PVA系樹脂におけるPVAの含有量の上限は、100質量%であってもよく、99.99質量%であってもよい。
- [0030] 当該PVA系樹脂は、揮発成分を含んでいてよい。PVAは吸湿性を有すること、乾燥が不十分である場合は溶媒が残存し得ることなどから、PVA系樹脂は、任意の含有量で揮発成分を含み得る。揮発成分としては、水、アルコール等が挙げられる。揮発成分は、例えば標準沸点が250℃以下の成分であってもよい。当該PVA系樹脂における揮発成分の含有量は、通常10質量%以下であり、1質量%以下が好ましい。
- [0031] 当該PVA系樹脂を0.1質量%水溶液としたときの光路長10mm、波長320nmの吸光度 Abs_{320} の下限は、0.09であり、0.15が好ましく、0.20がより好ましく、0.25がさらに好ましい。波長320nmの吸収は、PVA中の $-CO-(CH=CH)_3-$ の構造に帰属する。吸光度 Abs_{320} が上記下限以上であることで、十分な界面活性が生じ、当該PVA系樹脂を懸濁重合用分散剤として用いた場合に、粒子径が小さく、可塑剤吸収能が良好なビニル系重合体粒子を製造することができる。吸光度 Abs_{320} は、0.5以下が好ましく、0.4以下がより好ましく、0.40未満がさらに好ましく、0.35以下がよりさらに好ましく、0.30以下又は0.30未満がよりさらに好ましい場合もある。吸光度 Abs_{320} が上記下限

以上且つ上記上限以下又は未満である場合、界面活性能がより好適化されることなどにより、当該PVA系樹脂を懸濁重合用分散剤に用いたときに、より粒子径が小さく、可塑剤吸収能がより良好なビニル系重合体粒子を製造することができる。PVA系樹脂を0.1質量%水溶液としたときの光路長10mmにおける吸光度は、公知の方法、例えば実施例に記載の方法により測定することができる。

[0032] 当該PVA系樹脂を0.1質量%水溶液としたときの光路長10mm、波長370nmの吸光度 Abs_{370} の下限は、0.01が好ましく、0.03がより好ましく、0.05がさらに好ましく、0.06が特に好ましい。吸光度 Abs_{370} の上限は、0.3が好ましく、0.2がより好ましく、0.1がさらに好ましい。波長370nmの吸収は、PVA中の $-CO-(CH=CH)_4-$ の構造に帰属する。吸光度 Abs_{370} が上記範囲内である場合、界面活性能がより好適化されることなどにより、当該PVA系樹脂を懸濁重合用分散剤に用いたときに、より粒子径が小さく、可塑剤吸収能がより良好なビニル系重合体粒子を製造することができる。

[0033] 吸光度 Abs_{370} に対する吸光度 Abs_{320} の比(Abs_{320}/Abs_{370})の上限は、4.9であり、4.7が好ましく、4.5がより好ましく、4.3がさらに好ましく、4.1がよりさらに好ましく、3.8又は3.5がよりさらに好ましい場合もある。吸光度の比(Abs_{320}/Abs_{370})が上記上限以下であることで、当該PVA系樹脂を懸濁重合用分散剤に用いたときに、粒子径が小さく、可塑剤吸収能が良好なビニル系重合体粒子を製造することができる。特に、後述する吸光度 Abs_{280} が比較的高い(例えば、0.30以上)場合において吸光度の比(Abs_{320}/Abs_{370})が3.8以下さらには3.5以下であることで、当該PVA系樹脂を懸濁重合用分散剤に用いたときに粒子径がより小さいビニル系重合体粒子を製造できる傾向にある。上記吸光度の比(Abs_{320}/Abs_{370})の下限としては、2.0が好ましく、2.4がより好ましく、2.8がさらに好ましい。吸光度の比(Abs_{320}/Abs_{370})が上記下限以上である場合、当該PVA系樹脂を懸

濁重合用分散剤に用いたときに、粒子径がより小さく、可塑剤吸収能がより良好なビニル系重合体粒子を製造することができる。

[0034] 当該PVA系樹脂を0.1質量%水溶液としたときの光路長10mm、波長280nmの吸光度 Abs_{280} の下限としては、0.1が好ましく、0.2がより好ましく、0.26がさらに好ましく、0.28、0.30又は0.32が特に好ましい。吸光度 Abs_{280} の上限は、0.5が好ましく、0.4がより好ましい。波長280nmの吸収は、PVA中の $-CO-(CH=CH)_2-$ の構造に帰属する。吸光度 Abs_{280} が上記範囲内である場合、界面活性能がより好適化されることなどにより、当該PVA系樹脂を懸濁重合用分散剤に用いたときに、より粒子径が小さいビニル系重合体粒子を製造することができる。

[0035] 当該PVA系樹脂における2価金属元素及び3価金属元素の合計含有量は、 $30\mu\text{mol/g}$ 未満である。当該PVA系樹脂は、2価金属元素及び3価金属元素を含有していなくてもよい。当該PVA系樹脂が、2価金属元素及び3価金属元素を含有している場合、当該PVA系樹脂における2価金属元素及び3価金属元素の合計含有量は、 $30\mu\text{mol/g}$ 未満である。この2価金属元素及び3価金属元素の合計含有量が $30\mu\text{mol/g}$ 未満であることにより、当該PVA系樹脂を懸濁重合用分散剤として用いたときに、絶縁性等に優れ且つ着色等が抑えられたビニル系重合体を得ることができる。また、この2価金属元素及び3価金属元素の合計含有量が $30\mu\text{mol/g}$ 未満であることにより、当該PVA系樹脂自体の着色も抑制される。さらに、2価金属元素及び3価金属元素の合計含有量が $30\mu\text{mol/g}$ 未満であることにより、これらの金属元素が触媒として作用してPVA系樹脂の劣化が生じること等も抑制される。なお、ナトリウム元素等の1価金属元素の場合は、例えば $30\mu\text{mol/g}$ 程度の量で含有されていても、2価金属元素及び3価金属元素が含有されている場合と比べて、着色及び劣化等は生じ難い。上記2価金属元素及び3価金属元素の合計含有量の上限は、 $10\mu\text{mol/g}$ が好ましく、 $1\mu\text{mol/g}$ がより好ましく、 $0.1\mu\text{mol/g}$ が

さらに好ましく、 $0.05 \mu\text{mol/g}$ がよりさらに好ましい。この2価金属元素及び3価金属元素の合計含有量の下限は、 $0 \mu\text{mol/g}$ であってもよく、 $0.0001 \mu\text{mol/g}$ であってもよく、 $0.001 \mu\text{mol/g}$ であってもよい。当該PVA系樹脂においては、2価金属元素及び3価金属元素は不可避免的に含有され得る。当該PVA系樹脂は、2価金属元素及び3価金属元素を含有していなくてもよい。PVA系樹脂における2価金属元素及び3価金属元素の合計含有量は、公知の方法、例えば実施例に記載のICP発光分析により測定することができる。なお、この2価金属元素及び3価金属元素の合計含有量は、含有されていてもよい揮発成分等も含むPVA系樹脂全体を基準とした含有量である。

[0036] 2価金属元素及び3価金属元素は、アルカリ金属元素以外の全金属元素であってもよい。2価金属元素及び3価金属元素は、Al、Ba、Ca、Cd、Co、Cr、Cu、Fe、Mg、Mn、Mo、Ni、Pb、Sb、Ti、V、及びZnであってもよい。

[0037] 当該PVA系樹脂を4質量%水溶液としたときの 20°C における粘度の下限としては、 $4.5 \text{ mPa}\cdot\text{s}$ が好ましく、 $5.0 \text{ mPa}\cdot\text{s}$ がより好ましく、 $5.5 \text{ mPa}\cdot\text{s}$ がさらに好ましく、 $6.0 \text{ mPa}\cdot\text{s}$ がよりさらに好ましい。一方、この粘度の上限としては、 $8.0 \text{ mPa}\cdot\text{s}$ が好ましく、 $7.5 \text{ mPa}\cdot\text{s}$ がより好ましく、 $7.0 \text{ mPa}\cdot\text{s}$ がさらに好ましい場合もある。上記粘度が上記範囲内である場合、当該PVA系樹脂を懸濁重合用分散剤に用いたときに、粒子径がより小さいビニル系重合体粒子を製造することができる。上記粘度は、JIS K6726：1994に記載の方法により測定される値である。

[0038] 当該PVA系樹脂を1質量%水溶液としたときの黄色度(YI)の下限としては、10が好ましく、20がより好ましく、30がさらに好ましい。一方、この黄色度(YI)の上限としては、70が好ましく、60がより好ましく、50がさらに好ましい。黄色度(YI)が上記範囲内である場合、着色を抑制しつつ十分な界面活性を発現することができ、当該PVA系樹脂

を懸濁重合用分散剤に用いたときに、粒子径がより小さく、可塑剤吸収能がより良好なビニル系重合体粒子を製造することができる。黄色度（YI）は、ASTM E 313-05に記載の方法により測定される値である。

[0039] 当該PVA系樹脂の形状は特に限定されないが、通常、粒子状（粉体状）であることが好ましい。粒子状である場合のPVA系樹脂の平均粒径としては、例えば100 μ m以上1,000 μ m以下が好ましい。PVA系樹脂の平均粒径は、JIS K 7369:2009に記載の方法に準拠して測定される値である。

[0040] 当該PVA系樹脂は、フィルム及び繊維の原料、紙加工及び繊維加工用の添加剤、接着剤、乳化重合及び懸濁重合用の分散剤、無機物のバインダー等、従来公知のPVA系樹脂と同様の種々の用途に用いることができる。これらの中でも、後に詳述するように、ビニル化合物等の懸濁重合用分散剤として特に好適に用いることができる。

[0041] <PVA系樹脂の製造方法>

本発明のPVA系樹脂の製造方法は特に制限されないが、以下の方法が好ましい。すなわち、本発明のPVA系樹脂の製造方法は、けん化されたポリビニルエステル（未熱処理PVA）を容器内で攪拌加熱する工程（工程C）を備える。工程Cにおける上記攪拌加熱は、上記容器内に気体を流通させながら、90℃以上180℃以下で350分間以上1,300分間以下行われる。また、工程Cにおける上記気体の流通量は、上記けん化されたポリビニルエステル100質量部に対して毎時2質量部以上11質量部以下である。当該製造方法によれば、2価金属元素及び3価金属元素の含有量が少なく、懸濁重合用分散剤として用いた場合、少量の添加量でも粒子径の小さいビニル系重合体粒子を製造することができるPVA系樹脂を得ることができる。

[0042] 当該製造方法は、工程Cの前に、

ビニルエステル単量体を重合することによりポリビニルエステルを得る工程（工程A）、及び

上記ポリビニルエステルをけん化する工程（工程B）

をさらに備えていてもよい。

[0043] 当該PVA系樹脂の製造方法について、以下工程順に詳説する。

[0044] (工程A)

工程Aでは、ビニルエステル単量体を重合することにより、ポリビニルエステルを得る。ポリビニルエステルは、ビニルエステルの単独重合体であってもよく、複数種のビニルエステル又はビニルエステルと他の単量体との共重合体であってもよい。ビニルエステル単量体を重合する方法としては、例えば塊状重合法、溶液重合法、懸濁重合法、乳化重合法等の公知の方法が挙げられる。これらの方法のうち、無溶媒で行う塊状重合法及びアルコール等の溶媒を用いて行う溶液重合法が好ましく、低級アルコールの存在下で重合する溶液重合法がより好ましい。低級アルコールとしては、炭素数3以下のアルコールが好ましく、メタノール、エタノール、n-プロパノール及びイソプロパノールがより好ましく、メタノールがさらに好ましい。塊状重合法や溶液重合法で重合反応を行うにあたって、反応の方式は回分式及び連続式のいずれの方式も採用できる。

[0045] ビニルエステル単量体としては、例えばギ酸ビニル、酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、バレリン酸ビニル、カプリン酸ビニル、ラウリン酸ビニル、ステアリン酸ビニル、安息香酸ビニル、ピバリン酸ビニル、パーサチック酸ビニル等が挙げられる。中でも、酢酸ビニルが好ましい。

[0046] 重合反応に使用される重合開始剤としては、例えば2, 2'-アゾビスイソブチロニトリル、2, 2'-アゾビス(2, 4-ジメチルバレロニトリル)、2, 2'-アゾビス(4-メトキシ-2, 4-ジメチルバレロニトリル)等のアゾ系開始剤；過酸化ベンゾイル、n-プロピルパーオキシカーボネート、ジイソプロピルパーオキシジカーボネート等の有機過氧化物系開始剤等の公知の重合開始剤が挙げられる。重合反応を行う際の重合温度については特に制限はないが、5℃以上200℃以下の範囲が適当である。

[0047] ビニルエステル単量体を重合する際には、本発明の趣旨を損なわない範囲内で、さらに共重合可能な単量体を共重合させることができる。係る共重合

可能な単量体としては、PVAが含んでいてもよいビニルアルコール単位及びビニルエステル単位以外の他の構造単位を与える単量体として上述したものが挙げられる。

[0048] 上記した末端構造を有するPVAを効率的に得る観点からは、ビニルエステル単量体の重合に際して、所定の連鎖移動剤（変性剤）を共存させることが好ましい。係る連鎖移動剤としては、アセトアルデヒド、プロピオンアルデヒド、ブチルアルデヒド等のアルキル基を有するアルデヒド、及びアセトン、メチルエチルケトン等のアルキル基を有するケトン等が挙げられる。これらの連鎖移動剤は1種を単独で使用してよく、2種以上を併用してもよい。また、ビニルエステル単量体の重合に際して、得られるPVAの重合度を調節すること等を目的として、上述したアルキル基を有するアルデヒド又はアルキル基を有するケトン以外の連鎖移動剤をさらに共存させてもよい。係る連鎖移動剤としては、アルキル基を有するアルデヒド以外のアルデヒド；アルキル基を有するケトン以外のケトン；2-ヒドロキシエタンチオール等のメルカプタン；チオ酢酸等のチオカルボン酸；トリクロロエチレン、パークロロエチレン等のハロゲン化炭化水素等が挙げられる。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PVAの重合度等に応じて決定されるが、一般に、使用されるビニルエステルに対して0.1～10質量%が好ましい。

[0049] （工程B）

工程Bでは、例えば、ポリビニルエステルをアルコール溶液中でアルカリ触媒又は酸触媒を用いてけん化する。ポリビニルエステルのけん化反応には、従来公知の水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、ナトリウムメトキシド等の塩基性触媒、又はp-トルエンスルホン酸等の酸性触媒を用いた、加アルコール分解又は加水分解反応が適用できる。けん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；酢酸メチル、酢酸エチル等のエステル；アセトン、メチルエチルケトン等のケトン；ベンゼン、トルエン等の芳香族炭化水素等が挙げられる。これらは単独で、又は2種以上を

組み合わせて用いることができる。これら中でも、メタノール又はメタノールと酢酸メチルとの混合溶液を溶媒として用い、塩基性触媒である水酸化ナトリウムの存在下にけん化反応を行うことが簡便であり好ましい。

[0050] けん化は、ベルト型反応器、ニーダー型反応器、塔型反応器等により行うことができる。工程Bを経ることで、けん化されたポリビニルエステルの固形物が得られる。この固形物は、工程Cに供する前に、粉碎等を施してもよい。すなわち、当該製造方法は、工程Bと工程Cとの間に、けん化されたポリビニルエステルの固形物を粉碎する工程を備えていてもよい。また、粉碎前又は粉碎後の固形物に対して、洗浄処理や乾燥処理を行ってもよい。

[0051] (工程C)

工程Cでは、けん化されたポリビニルエステル（未熱処理PVA）を容器内で攪拌加熱する。この容器は、熱処理炉であってよい。この容器は、気体が流通可能な構造を有する、密閉されていない容器である。

[0052] 工程Cに供されるけん化されたポリビニルエステルの形状は特に制限されないが、粒子状が好ましく、平均粒径が $100\mu\text{m}$ 以上 $1,000\mu\text{m}$ 以下である粒子状がより好ましい。けん化されたポリビニルエステル粒子の平均粒径が $100\mu\text{m}$ 以上であることで、流通する気体によって粉塵として飛散することが抑制される。一方、けん化されたポリビニルエステル粒子の平均粒径が $1,000\mu\text{m}$ 以下であることで、粒子中の水及び有機溶媒含有量が低くなりやすく、粒子が融着することが抑制される。けん化されたポリビニルエステル粒子の平均粒径は、JIS K7369:2009に記載の方法に準拠して測定される値である。

[0053] 工程Cの加熱攪拌に用いられる装置としては、容器が回転するロータリーキルン、容器内で自公転するスクリー翼を備える遊星運動型混合機、回転するスクリー、バッフル等が容器内に設けられたミキサー等が挙げられる。容器が回転するロータリーキルン等においては、容器内に回転するスクリー、バッフル等が設けられていてよい。これらの装置においては、いずれも容器内に気体を流通可能に構成されている。工程Cにおける容器、又は容

器内に設けられたスクリー等の回転速度としては、例えば1rpm以上20rpm以下とすることができる。

- [0054] 工程Cにおける処理温度の下限は、90℃であり、100℃が好ましく、110℃がより好ましく、120℃がさらに好ましく、130℃がよりさらに好ましい。処理温度を上記下限以上とすることで、十分な熱処理が施され、吸光度 Abs_{370} 等が十分に高くなる結果、懸濁重合用分散剤として用いた場合、少量の添加量でも粒子径が小さく、可塑剤吸収能が良好なビニル系重合体粒子を製造することができるPVA系樹脂を得ることができる。一方、この処理温度の上限は、180℃であり、170℃が好ましく、160℃がより好ましく、150℃がさらに好ましい。処理温度を上記上限以下とすることで、PVAに架橋が生じることなどを抑制できる。なお、架橋が生じたPVA系樹脂を懸濁重合用分散剤として用いた場合、得られるビニル系重合体においてフィッシュアイの原因となる不溶解物が多くなる。
- [0055] 工程Cにおける処理時間の下限は、350分間であり、400分間が好ましく、500分間がより好ましく、600分間がさらに好ましい。処理時間を上記下限以上とすることで、十分な熱処理が施され、吸光度 Abs_{370} 等が十分に高いものが得られる結果、懸濁重合用分散剤として用いた場合、少量の添加量でも粒子径が小さく、可塑剤吸収能が良好なビニル系重合体粒子を製造することができる。一方、この処理時間の上限は、1,300分間であり、1,200分間が好ましく、1,100分間がより好ましく、1,000分間がさらに好ましい。処理時間を上記上限以下とすることで、PVAに架橋が生じて不溶化すること、過度な着色が生じることなどが抑制される傾向にある。
- [0056] 工程Cにおける容器への気体の流通量の下限は、けん化されたポリビニルエステル100質量部に対して毎時2質量部であり、2.5質量部が好ましく、3質量部がより好ましい。気体の流通量を上記下限以上とすることで、十分なポリエン化反応が進行し、吸光度 Abs_{370} 等が十分に高いPVA系樹脂が得られる。その結果、得られたPVA系樹脂を懸濁重合用分散剤として用

いた場合、少量の添加量でも粒子径が小さく、可塑剤吸収能が良好なビニル系重合体粒子を製造することができる。一方、この気体の流通量の上限は、11質量部であり、10質量部が好ましく、9質量部がより好ましい。気体の流通量を上記下限以下とすることで、得られるPVA系樹脂の着色を抑制し、その結果、このPVA系樹脂を懸濁重合用分散剤として用いた場合に得られるビニル系重合体の色相を良好なものとするすることができる。

[0057] 工程Cにおいて流通させる気体としては、窒素、酸素、これらの混合気体（空気等）等が挙げられ、空気を好適に用いることができる。

[0058] <懸濁重合用分散剤>

本発明の懸濁重合用分散剤は、上記した本発明のPVA系樹脂を含む。懸濁重合用分散剤は、懸濁重合の際にモノマーの分散性、重合安定性等を高め、得られる重合体粒子の粒径を制御するなどのために用いられる添加剤である。本発明の懸濁重合用分散剤における本発明のPVA系樹脂の含有量の下限としては、50質量%が好ましく、70質量%がより好ましく、90質量%又は99質量%がさらに好ましい場合もある。本発明の懸濁重合用分散剤における本発明のPVA系樹脂の含有量の上限は100質量%であってよい。本発明の懸濁重合用分散剤は、本発明のPVA系樹脂のみからなるものであってもよい。本発明の懸濁重合用分散剤に含まれていてよいPVA系樹脂以外の成分としては、他の樹脂、界面活性剤、可塑剤等の添加剤、製造時に用いられた各化合物等が挙げられる。本発明の懸濁重合用分散剤の形状は特に限定されないが、通常、粉体である。

[0059] 本発明の懸濁重合用分散剤は、ビニル系化合物の懸濁重合用分散剤として好適である。本発明の懸濁重合用分散剤を用いることで、重合安定性が高まり、粒子径が小さい重合体粒子を効率的に得ることができる。また、本発明の懸濁重合用分散剤を用いた懸濁重合により得られる重合体粒子は、可塑剤吸収能も良好である。

[0060] <ビニル系重合体粒子の製造方法>

ビニル系重合体粒子の製造方法は、本発明の懸濁重合用分散剤を用いてビ

ニル系化合物を懸濁重合する工程を備える。当該製造方法は、分散剤として、本発明の懸濁重合用分散剤を用いること以外は、公知のビニル系重合体粒子の製造方法と同様である。

[0061] ビニル系重合体粒子の製造方法は、本発明の懸濁重合用分散剤を用いて、通常、ビニル系化合物を水性媒体中で懸濁重合する。水性媒体としては、純粋な水のほか、各種の添加成分を含有する水溶液又は他の有機溶剤を含む水性媒体を用いることができる。

[0062] ビニル系化合物の懸濁重合を行う際に、本発明の懸濁重合用分散剤の添加量は特に制限はないが、下限としては、ビニル系化合物に対して質量基準で、100ppmが好ましく、300ppmがより好ましく、500ppmがさらに好ましい。一方、この上限としては、50,000ppmが好ましく、10,000ppmがより好ましく、5,000ppm、2,000ppm又は1,000ppmがさらに好ましい場合もある。本発明の懸濁重合用分散剤を用いることで、このような少ない添加量であっても、粒子径の小さいビニル系重合体粒子を得ることができる。

[0063] 本発明の懸濁重合用分散剤は単独で使用してもよいが、他の分散剤と併用してもよい。他の分散剤としては、ビニル系化合物を水性媒体中で懸濁重合する際に通常使用されるメチルセルロース、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、ヒドロキシプロピルメチルセルロース等の水溶性セルロースエーテル、ポリビニルアルコール、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コポリマー等の油溶性乳化剤；ポリオキシエチレンソルビタンモノラウレート、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。

[0064] ビニル系重合体粒子の製造方法において用いられる重合開始剤としては、ビニル系化合物の重合に従来使用されているものを使用することができ、具体的には上記ビニルエステル系単量体の重合において例示したものと同様の

重合開始剤が使用できる。

[0065] ビニル系重合体粒子の製造方法において、重合系に対してその他の各種添加剤を必要に応じて加えることができる。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-オキシド化合物等の重合禁止剤などが挙げられる。また、pH調整剤、スケール防止剤、架橋剤などを加えることもできる。上記添加剤を複数併用してもよい。

[0066] ビニル系重合体粒子の製造方法において懸濁重合することの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。これらのビニル系化合物の中でも、塩化ビニルが好ましい。ビニル系重合体粒子の製造方法は、塩化ビニルを単独で、又は塩化ビニル及び塩化ビニルと共重合することが可能な単量体を共に懸濁重合する際に特に好適に用いられる。塩化ビニルと共重合することが可能な単量体としては、酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル等のビニルエステル；（メタ）アクリル酸メチル、（メタ）アクリル酸エチル等の（メタ）アクリル酸エステル；エチレン、プロピレン等の α -オレフィン；無水マレイン酸、イタコン酸等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。

[0067] ビニル系重合体粒子の製造方法においてビニル系化合物を懸濁重合する際、各成分の仕込み割合、重合温度、重合時間等は、従来塩化ビニル等のビニル系化合物の懸濁重合で採用されている条件と同様にすることができる。また、ビニル系化合物、重合開始剤、分散剤、水性媒体及びその他添加物の仕込み順序や比率についても制限はない。

実施例

[0068] 本発明を以下の実施例により具体的に説明するが、本発明はこれらの実施

例により何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採用された各測定方法及び評価方法を以下に示す。

[0069] [PVA系樹脂の分析]

以下の分析はJIS K 6726 : 1994に定める試料採取方法に従って縮分された粉体試料を用いて測定を行った。

[0070] (1) けん化度

JIS K 6726 : 1994に従って測定した。

[0071] (2) 4%水溶液粘度

JIS K 6726 : 1994に従って測定した。

[0072] (3) 2価金属元素及び3価金属元素の合計含有量

サーモフィッシャーサイエンティフィック製ICP発光分析装置「iCAP-6500 Duo」を使用し、ICP発光分光分析法により、2価金属元素及び3価金属元素の合計含有量を測定した。具体的には、Al、Ba、Ca、Cd、Co、Cr、Cu、Fe、Mg、Mn、Mo、Ni、Pb、Sb、Ti、V及びZnについて、検出質量を原子量にて物質質量に換算し、合計値を2価金属元素及び3価金属元素の合計含有量とした。なお、全ての実施例及び比較例において、Al、Ca、Cr、Cu、Fe、Mg、Mn及びZn以外の2価金属元素及び3価金属元素は検出されなかった。

[0073] (4) 水溶液の黄色度

PVA系樹脂1gを精秤して蒸留水に溶解させ1.0質量%水溶液を作製した。かかる水溶液のYIを、日本電色工業製測色色差計Color meter ZE6000を用いて、ASTM E 313-05に準拠して測定した。

[0074] (5) 水溶液の吸光度

PVA系樹脂0.1gを精秤して蒸留水に溶解させ0.1質量%水溶液を作製した。かかる水溶液の紫外可視吸収スペクトルを、光路長10mmの石英セル容器を使用し、島津製作所製紫外可視分光光度計UV-1800を用いて測定した。

[0075] [塩化ビニル重合体粒子の評価]

(1) 平均粒径

タイラメッシュ基準の金網を使用して乾式篩分析により粒度分布を測定し、平均粒径を求めた。

[0076] (2) 可塑剤吸収能 (CPA)

ASTM-D3367-75に記載された方法より、23℃におけるジオクチルフタレートの吸収量を測定した。

[0077] [実施例1]

(PVA系樹脂の製造)

原料として、けん化度72.4モル%、4%水溶液粘度6.2mPa・s、2価金属元素及び3価金属元素の合計含有量0.009μmol/g、平均粒径570μmの粒子状のけん化されたポリビニルエステル(樹脂)10kgを準備した。なお、この樹脂は、アセトアルデヒドを連鎖移動剤として用いて得られたポリビニルエステルを、水酸化ナトリウムを触媒として部分けん化して得られた樹脂である。上記原料を熱処理炉(容器)に加え、樹脂(原料)100質量部に対して3.0~9.0質量部/hr・100質量部で空気を流通させながら、熱処理炉の回転数5rpm、処理温度135℃、処理時間1,200分間の熱処理を行い、実施例1のPVA系樹脂を得た。

[0078] 熱処理炉としては、内容積が50Lであり、ジャケット及び内部に樹脂を攪拌するためのバッフルを備えたロータリーキルン型の装置を用いた。熱処理炉は、回転軸が水平方向となるように配置された。上記装置は、回転軸の両端に気体の流通口が設けられ、熱処理炉(容器)内部に空気が所定量で回転軸方向に流通するように構成されたものであった。また、熱源にはスチームを用いた。

[0079] 得られたPVA系樹脂のけん化度、4%水溶液粘度、2価金属元素及び3価金属元素の合計含有量、水溶液の黄色度、並びに水溶液の吸光度(Abs_{280} 、 Abs_{320} 及び Abs_{370})を測定した。これらの測定結果及び吸光度比(Abs_{320}/Abs_{370})を表1に示す。

[0080] (ビニル系重合体粒子の製造)

得られたPVA系樹脂0.94g(塩化ビニルモノマーに対して1,000ppm)を溶解した水溶液1,390gを、容量5Lのオートクレーブに仕込んだ。次いでオートクレーブにクミルパーオキシネオデカノエート(パークミルND-R、日油製)0.6gと、t-ブチルパーオキシネオデカノエート(パーブチルND-R、日油製)0.9gを仕込んだ。オートクレーブ内の圧力が0.3MPaになるまで窒素ガスを充填して脱気する操作を6回繰り返して酸素を除いた。その後、塩化ビニル940gを仕込み、オートクレーブ内の内容物を57℃に昇温して、攪拌下に懸濁重合を開始した。重合開始時におけるオートクレーブ内の圧力は0.83MPaであった。懸濁重合を開始してから4時間が経過し、オートクレーブ内の圧力が0.70MPaとなった時点で重合を停止し、未反応の塩化ビニルを除去した。その後、重合スラリーを取り出し、65℃にて一晩乾燥を行い、塩化ビニル重合体粒子を得た。

[0081] 得られた塩化ビニル重合体(PVC)粒子について、平均粒径及び可塑剤吸収能を測定した。これらの測定結果を表1に示す。

[0082] [実施例2～5、比較例1～2]

原料及び熱処理条件を表1に記載の通りとしたこと以外は実施例1と同様にして、実施例2～5及び比較例1～2の各PVA系樹脂を得た。得られた各PVA系樹脂のけん化度、4%水溶液粘度、2価金属元素及び3価金属元素の合計含有量、水溶液の黄色度、並びに水溶液の吸光度(Abs_{280} 、 Abs_{320} 及び Abs_{370})を測定した。これらの測定結果及び吸光度比(Abs_{320}/Abs_{370})を表1に示す。

[0083] 得られた実施例2～5及び比較例1の各PVA系樹脂を用いて、実施例1と同様にして、塩化ビニル重合体粒子を得た。また、比較例2のPVA系樹脂は、重合安定性が低かったため、比較例2のPVA系樹脂を塩化ビニルモノマーに対して1,200ppm使用したこと以外は実施例1と同様にして、塩化ビニル重合体粒子を得た。なお、比較例2のPVA系樹脂を用い、他

の実施例等と同様の条件によって塩化ビニル重合体粒子を製造した場合、塩化ビニル重合体の粗大粒子化及びスケールの生成などが生じ、表1中比較例2の結果と比べても明らかに好ましくない結果となる。得られた塩化ビニル重合体（PVC）粒子について、平均粒径及び可塑剤吸収能を測定した。これらの測定結果を表1に示す。

[0084] [表1]

			実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	比較例1	比較例2
原料	けん化度	mol%	72.4	71.9	72.0	71.8	72.1	71.8	72.4
	4%水溶液粘度	mPa・s	6.2	6.6	6.6	6.6	6.6	6.6	5.5
	2価金属元素及び3価金属元素の合計含有量	μmol/g	0.009	0.010	0.010	0.010	0.010	0.010	0.010
熱処理条件	処理温度	°C	135	137	139	137	140	136	124
	処理時間	min	1200	760	740	800	830	720	330
	気体(空気)流通量	質量部/hr・100質量部	3.0-9.0	3.0-9.0	3.0-9.0	3.0-9.0	3.0-9.0	<1.5	3.0-9.0
PVA系樹脂	けん化度	mol%	72.4	71.9	72.0	71.8	72.1	72.1	72.4
	4%水溶液粘度	mPa・s	7.1	6.3	6.3	6.3	6.8	6.3	5.5
	2価金属元素及び3価金属元素の合計含有量	μmol/g	0.009	0.010	0.010	0.010	0.010	0.010	0.010
	水溶液の黄色度	-	42.9	30.5	35.5	37.4	50.7	33.7	8.0
	Abs ₂₈₀	-	0.275	0.342	0.325	0.355	0.378	0.355	0.710
	Abs ₃₂₀	-	0.287	0.266	0.298	0.292	0.331	0.243	0.258
	Abs ₃₇₀	-	0.092	0.065	0.079	0.078	0.102	0.049	0.013
	Abs ₃₂₀ /Abs ₃₇₀	-	3.1	4.1	4.1	3.7	3.2	5.0	19.8
評価	PVC平均粒径	μm	165	156	150	145	130	172	168 [※]
	PVC可塑剤吸収能	%	27.9	28.6	29.0	28.7	27.1	27.7	32.6 [※]

※:比較例2は、重合安定性が悪かったため、添加量を1200ppmにして評価した(他の実施例及び比較例は1000ppmで評価した。)

[0085] 表1に示されるように、実施例1～5のPVA系樹脂は、吸光度 Abs_{320} が0.09以上であり、且つ吸光度の比(Abs_{320}/Abs_{370})が4.9以下であり、懸濁重合用分散剤として用いた場合、塩化ビニルモノマーに対して1,000ppmの添加量でも、平均粒径が165μm以下のビニル系重合体粒子を製造することができた。実施例1～5のPVA系樹脂を懸濁重合用分散剤として用いて得られたビニル系重合体粒子は、可塑剤吸収能も25%以上であり、良好な値であった。なお、実施例1～5と比較例1、2との対比などから、吸光度の比(Abs_{320}/Abs_{370})が4.9以下であることによる効果は、懸濁重合用分散剤に求められる各種性能の中でも、得られるビニル系重合体粒子の粒子径を小さくできるという点にあることがわかる。また、実施例1～5のPVA系樹脂は、2価金属元素及び3価金属元素の合計含有量が30μmol/g未満であり、非常に少ない含有量であった。

。

[0086] また、実施例1～5のように、熱処理（攪拌加熱）を、所定の流通量で容器内に気体を流通させながら、90℃以上180℃以下で350分間以上1,300分間以下行うことで、2価金属元素及び3価金属元素の合計含有量が少なくても、吸光度 Abs_{320} が0.09以上であり、且つ吸光度の比（ Abs_{320}/Abs_{370} ）が4.9以下であるPVA系樹脂が得られることが確認できた。比較例1は、気体の流通量が少なく、比較例2は、処理時間が短いことなどから、吸光度 Abs_{320} が0.09以上であり、且つ吸光度の比（ Abs_{320}/Abs_{370} ）が4.9以下であるPVA系樹脂が得られなかった。

。

産業上の利用可能性

[0087] 本発明のPVA系樹脂は、ビニル系化合物の懸濁重合の際の分散剤等に用いることができる。

請求の範囲

- [請求項1] 重合体成分としては実質的にポリビニルアルコールのみを含有し、
0.1質量%水溶液としたときの光路長10mm、波長320nmの吸光度 Abs_{320} が0.09以上であり、
0.1質量%水溶液としたときの光路長10mm、波長370nmの吸光度 Abs_{370} に対する上記吸光度 Abs_{320} の比(Abs_{320}/Abs_{370})が4.9以下であり、
2価金属元素及び3価金属元素の合計含有量が $30\mu\text{mol/g}$ 未満である、ポリビニルアルコール系樹脂。
- [請求項2] 上記比(Abs_{320}/Abs_{370})が2.0以上である、請求項1に記載のポリビニルアルコール系樹脂。
- [請求項3] 上記吸光度 Abs_{320} が0.30未満である、請求項1又は2に記載のポリビニルアルコール系樹脂。
- [請求項4] 4質量%水溶液としたときの20℃における粘度が $4.5\text{mPa}\cdot\text{s}$ 以上 $8.0\text{mPa}\cdot\text{s}$ 以下である、請求項1～3のいずれかに記載のポリビニルアルコール系樹脂。
- [請求項5] 請求項1～4のいずれかに記載のポリビニルアルコール系樹脂を含む懸濁重合用分散剤。
- [請求項6] 請求項5に記載の懸濁重合用分散剤を用いてビニル系化合物を懸濁重合する工程を備える、ビニル系重合体粒子の製造方法。
- [請求項7] けん化されたポリビニルエステルを容器内で攪拌加熱する工程を備え、
上記攪拌加熱を、上記容器内に気体を流通させながら、90℃以上180℃以下で350分間以上1,300分間以下行い、
上記気体の流通量が、上記けん化されたポリビニルエステル100質量部に対して毎時2質量部以上11質量部以下である、ポリビニルアルコール系樹脂の製造方法。