明　細　書

発明の名称 ： 樹脂粉体

技術分野

[0001]　本発明は、樹脂粉体に関する。

背景技術

[0002]　ビニルアルコール系重合体（以下、「ＰＶＡ」とも称する。）は、ポリビニルエステル（以下、「ＰＶＡｃ」とも称する。）をけん化することで得られる合成樹脂である。ＰＶＡは、水溶性を有し、合成繊維原料、フィルム原料、乳化分散剤、接着剤等の用途に使用されている。

[0003]　ＰＶＡは通常、酢酸ビニルをメタノール溶媒中でラジカル重合して酢酸ビニル重合体のメタノール溶液を得た後に、アルカリ触媒を添加してけん化することにより得られる。けん化を経て得られた、溶媒等を含むＰＶＡ組成物に対して乾燥等の処理を施して、ＰＶＡの樹脂粉体が得られる（特許文献１等参照）。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献1：特開２０１３－２８７１２号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0005]　ＰＶＡを含有する従来の樹脂粉体は、一般的に乾燥効率が良くないという不都合を有する。樹脂粉体の製造等において乾燥工程を短時間化及び省エネルギー化し、製造コストを抑えるためには、樹脂粉体の乾燥効率の改善が望まれる。また、乾燥を経て得られたＰＶＡの樹脂粉体に対して液体を用いた処理（例えば、いわゆる後変性と称される変性ＰＶＡの合成等）等を施した後に再乾燥させる場合や、吸湿したＰＶＡの樹脂粉体を必要に応じ再乾燥させる場合もある。このような再乾燥を行う場合においても、ＰＶＡの樹脂粉体の乾燥効率は高いことが望ましい。

[0006] 本発明は、ビニルアルコール系重合体を含有する樹脂粉体であって、乾燥効率が改善された樹脂粉体を提供することを目的とする。

[0007] 前記目的は、

［１］ビニルアルコール系重合体を含有し、平均粒子径が１００～２，０００μｍであり、粒子径１０６～１，０００μｍの粒子から任意に抽出した１００個の粒子中の１μｍ以上の気泡を有する粒子の数が１０個以上である、樹脂粉体；

［２］前記ビニルアルコール系重合体の粘度平均重合度が２００～５，０００であり、けん化度が３５～９９．９９モル％である、［１］の樹脂粉体；

［３］前記粒子径１０６～１，０００μｍの粒子の含有量が５０質量％以上である、［１］又は［２］に記載の樹脂粉体；

［４］嵩密度が０．４～０．７ｇ／ｍＬである、［１］～［３］のいずれかの樹脂粉体；

［５］平均粒子径（μｍ）と嵩密度（ｇ／ｍＬ）との積が７００μｍ・ｇ／ｍＬ以下である、［１］～［４］のいずれかの樹脂粉体；

［６］有機揮発分が３．０質量％以下である、［１］～［５］のいずれかの樹脂粉体；

によって解決することができる。

発明の効果

[0008] 本発明によれば、ビニルアルコール系重合体を含有する樹脂粉体であって、乾燥効率が改善された樹脂粉体を提供することができる。

発明を実施するための形態

[0009] 本明細書において、「～」を用いて記載された数値範囲は、「～」の前後に記載される数値を下限値及び上限値として含む意味である。

[0010] ＜樹脂粉体＞

本発明の一実施形態に係る樹脂粉体は、ビニルアルコール系重合体（ＰＶＡ：ポリビニルアルコール）を含有し、平均粒子径が１００～２，０００μｍであり、粒子径１０６～１，０００μｍの粒子から任意に抽出した１００

個の粒子中の１μｍ以上の気泡を有する粒子の数が１０個以上である。以下、「１μｍ以上の気泡を有する粒子」を「気泡含有粒子」とも称する。「１μｍ以上の気泡」とは、後述する気泡サイズが１μｍ以上である気泡をいう。気泡サイズは、気泡の径と称してもよい。また、「粒子径１０６～１，０００μｍの粒子から任意に抽出した１００個の粒子中の１μｍ以上の気泡を有する粒子（気泡含有粒子）の数」を「気泡含有粒子数」とも称する。当該樹脂粉体は、複数の粒子（ＰＶＡ粒子）の集合体であり、これらの複数の粒子（ＰＶＡ粒子）は複数の気泡含有粒子を含む。当該樹脂粉体は、これらの複数の粒子（ＰＶＡ粒子）のみから構成されていてよい。

[0011] 本発明の一実施形態に係る樹脂粉体は、従来の樹脂粉体と比較して乾燥効率が改善されている。この理由は必ずしも明らかでないが、当該樹脂粉体は、十分な量の気泡含有粒子を含むことにより、表面積が増大していることなどが推測される。また、気泡を有しない粒子の場合、加熱による乾燥の際に、粒子の中心が十分に加熱されにくく、粒子の中心の揮発成分が揮発しにくい。これに対し、気泡含有粒子の場合は、気泡の存在によりこのような現象が抑制されることも、乾燥効率が改善された理由と推測される。

[0012] なお、ＰＶＡを含む樹脂粉体の乾燥のし易さには、ＰＶＡ自体の物性（けん化度、重合度、変性種の有無及び変性量等）及び樹脂粉体の粒径等が大きく影響する。そのため、本明細書において、乾燥効率が改善されたとは、同種のＰＶＡが用いられた実質的に同じ粒径の樹脂粉体と比べて、乾燥時間が十分に短縮化された場合、乾燥効率が改善されたとする。同種のＰＶＡとは、けん化度、重合度、変性種の有無及び変性量が等しいＰＶＡをいう。また、変性種とは、ビニルエステル以外の他の単量体をいう。変性量とは、ＰＶＡにおける全単量体単位に対する前記他の単量体に由来する単量体単位の含有量をいう。

[0013] また、本発明の一実施形態に係る樹脂粉体は、有機揮発分の含有量も少なく、水への溶解速度も速い。この理由も、当該樹脂粉体は、十分な量の気泡含有粒子を含む結果、表面積が十分に増大していることなどによると推測さ

れる。さらに当該樹脂粉体は、表面積が十分に増大しているため後変性等を行うときの反応性も良好であると考えられる。

[0014] ＰＶＡは、通常、本発明の一実施形態に係る樹脂粉体の主成分である。なお、主成分とは、質量基準で最も含有量の多い成分をいう。当該樹脂粉体の不揮発分中のＰＶＡ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％がさらに好ましく、９９質量％がよりさらに好ましい場合もある。当該樹脂粉体の不揮発分中のＰＶＡの含有量の上限は１００質量％であってよい。当該樹脂粉体におけるＰＶＡの含有量の下限としては、６０質量％が好ましく、７０質量％がより好ましく、９０質量％がさらに好ましく、９９質量％がよりさらに好ましい場合もある。当該樹脂粉体のＰＶＡの含有量の上限は１００質量％であってもよく、９９．９質量％であってもよい。

[0015] ＰＶＡは、ビニルアルコール単位を単量体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。ＰＶＡにおける全単量体単位に対するビニルアルコール単位の含有量の下限としては、３５モル％が好ましく、５０モル％がより好ましく、７０モル％がさらに好ましく、８０モル％、８５モル％、９０モル％又は９５モル％であってもよい。ＰＶＡにおけるビニルアルコール単位の含有量が多くなると、一般的に乾燥に時間がかかりやすくなる傾向にある。従って、ビニルアルコール単位の含有量が多いＰＶＡを含む樹脂粉体に本発明を適用した場合、乾燥効率を改善するという利点が特に顕著に得られやすくなる。一方、前記ビニルアルコール単位の含有量の上限は、１００モル％であってよいが、９９．９９モル％が好ましく、９９モル％がより好ましく、９８モル％、９５モル％又は９０モル％であってもよい。ＰＶＡにおけるビニルアルコール単位の含有量が前記上限以下である場合、乾燥時間の短縮化を図ることなどができる。

[0016] ＰＶＡのけん化度の下限としては、３５モル％が好ましく、５０モル％がより好ましく、７０モル％がさらに好ましく、８０モル％、８５モル％、９

０モル％又は９５モル％であってもよい。ＰＶＡのけん化度が高くなると、一般的に乾燥に時間がかかりやすくなる傾向にある。従って、けん化度が高いＰＶＡを含む樹脂粉体に本発明を適用した場合、乾燥効率を改善するという利点が特に顕著に得られやすくなる。一方、前記けん化度の上限は、１００モル％であってよいが、９９．９９モル％が好ましく、９９モル％がより好ましく、９８モル％、９５モル％又は９０モル％であってもよい。ＰＶＡのけん化度が前記上限以下である場合、乾燥時間の短縮化を図ることなどができる。けん化度は、ＪＩＳ　Ｋ６７２６：１９９４に記載の方法により測定される値である。

[0017]　ＰＶＡ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単量体単位を有していてもよい。前記他の単量体単位を与える単量体（変性種）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；マレイン酸、マレイン酸モノメチル、マレイン酸ジメチル等のマレイン酸及びその誘導体；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、ビニルジメチルエトキシシラン、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、メタクリル酸エステル、マレイン酸及びマレイン酸の誘導体が好ましい。

[0018] ＰＶＡにおける全単量体単位に対する前記他の単量体単位の含有量（変性量）の上限は、２０モル％が好ましいことがあり、１０モル％がより好ましいことがある。前記他の単量体単位の含有量の上限は、５モル％、３モル％、１モル％又は０．１モル％であってもよい。一方、前記他の単量体単位の含有量の下限は、例えば０．１モル％であってよく、１モル％であってもよい。

[0019] ＰＶＡの粘度平均重合度は特に制限されないが、その下限は、２００が好ましく、２５０がより好ましく、４００がさらに好ましく、６００が特に好ましく、１，０００、１，５００又は２，０００であってもよい。ＰＶＡの粘度平均重合度が高くなると、一般的に乾燥に時間がかかりやすくなる傾向にある。従って、粘度平均重合度が高いＰＶＡを含む樹脂粉体に本発明を適用した場合、乾燥効率を改善するという利点が特に顕著に得られやすくなる。前記粘度平均重合度の上限は、５，０００が好ましく、４，５００がより好ましく、３，５００がさらに好ましく、３，０００、２，５００又は２，０００であってもよい。ＰＶＡの粘度平均重合度が前記上限以下である場合、乾燥時間の短縮化を図ることなどができる。なお、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［η］（単位：リットル／ｇ）から、次式により求めることができる。

粘度平均重合度＝（［η］×１０，０００／８．２９）$^{(1/0.62)}$

[0020] 本発明の一実施形態に係る樹脂粉体は、ＰＶＡ以外の成分を含んでいてもよい。当該樹脂粉体に含まれていてよいＰＶＡ以外の不揮発分は、ＰＶＡ以外の樹脂、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。

[0021] 本発明の一実施形態に係る樹脂粉体における有機揮発分の含有量の上限は、例えば５．０質量％又は４．０質量％であってもよいが、３．０質量％であることが好ましい。有機揮発分の含有量が前記上限以下であることにより、取扱性等を高めることができる。前記有機揮発分の含有量の下限は、例えば０．１質量％であってもよく、０．５質量％、１．０質量％又は１．５質量％であってもよい。

[0022] 本発明の一実施形態に係る樹脂粉体における揮発分の含有量の上限は、例えば５．０質量％又は４．０質量％であってもよいが、３．０質量％であることが好ましい。揮発分の含有量が前記上限以下であることにより、取扱性等を高めることができる。前記揮発分の含有量の下限は、例えば０．１質量％であってもよく、０．５質量％、１．０質量％又は１．５質量％であってもよい。

[0023] 本発明の一実施形態に係る樹脂粉体における有機揮発分及び揮発分の含有量は、ＪＩＳ　Ｋ６７２６：１９９４に準じて測定することができる。なお、例えば樹脂粉体における前記の規格に準じて測定した揮発分の含有量が３．０質量％である場合、有機揮発分の含有量は３．０質量％以下であることは明らかである。

[0024] 本発明の一実施形態に係る樹脂粉体の平均粒子径の下限は１００μｍであり、１５０μｍが好ましく、３００μｍがより好ましく、４００μｍがさらに好ましい。平均粒子径を前記下限以上とすることで、樹脂粉体の濡れ性が高まり水溶液等の溶液を製造することが容易になること、飛散や壁面等への付着が抑制されること、粉塵爆発のリスクが低くなること等により、取り扱い性を高めることができる。また、樹脂粉体の平均粒子径が大きくなると、一般的に乾燥に時間がかかりやすくなる傾向にある。従って、平均粒子径が

比較的大きい樹脂粉体に本発明を適用した場合、乾燥効率を改善するという利点が特に顕著に得られやすくなる。一方、前記平均粒子径の上限は２，０００μｍであり、１，５００μｍが好ましく、１，０００μｍがより好ましく、８５０μｍがさらに好ましい。平均粒子径を前記上限以下とすることで、乾燥時間の短縮化を図ることなどができる。樹脂粉体の平均粒子径は、ＪＩＳ　Ｋ７３６９：２００９に記載の方法に準拠して測定される値である。

[0025] 本発明の一実施形態に係る樹脂粉体は、粒子径１０６～１，０００μｍの粒子を含む。当該樹脂粉体に含まれる粒子径１０６～１，０００μｍの粒子から任意に抽出した１００個の粒子中の気泡含有粒子の数（気泡含有粒子数）の下限は、１０個であり、１５個が好ましく、２０個がより好ましく、３０個がさらに好ましく、４０個、４５個又は５０個がよりさらに好ましい。気泡含有粒子数が前記下限以上であることで、乾燥効率を改善すること等ができる。前記気泡含有粒子数の上限は、１００個であってよく、９０個、８０個、７０個又は６０個であってもよい。なお、気泡含有粒子は、後に詳述するように、例えばけん化工程あるいはそれ以降の工程において、ＰＶＡを含むスラリー又は固形物中に気体を導入することなどにより得ることができる。また、気泡含有粒子数は、導入する気体の量等により調整することができる。

[0026] 本発明の一実施形態に係る樹脂粉体の気泡含有粒子における平均気泡サイズの下限は、１μｍであり、１０μｍが好ましく、３０μｍがより好ましく、４０μｍがさらに好ましく、５０μｍがよりさらに好ましい。平均気泡サイズを前記下限以上とすることで、乾燥効率をより改善することなどができる。一方、前記平均気泡サイズの上限としては、２００μｍが好ましく、１００μｍがより好ましい。前記平均気泡サイズを前記上限以下とすることで、樹脂粉体の生産性を高めることができる。平均気泡サイズとは、気泡含有粒子に含まれる１μｍ以上の気泡のサイズ（気泡サイズ）の平均値である。平均気泡サイズは、例えばＰＶＡを含むスラリー又は固形物中に気体を導入する際に用いられるフィルターの気孔径等により調整することができる。

[0027] 樹脂粉体の気泡含有粒子の個数及び平均気泡サイズは、下記の方法により求める。樹脂粉体中の粒子径１０６～１，０００μｍの粒子から任意に１００個の粒子を抽出する。粒子径１０６～１，０００μｍの粒子は、ふるい分けにおいて、公称目開き１，０００μｍ（１６メッシュ）のふるい網を通過し、公称目開き１０６μｍ（１５０メッシュ）のふるい網を通過しなかった粒子として選別することができる。前記機械ふるい分けは、例えばＪＩＳＫ７３６９：２００９に記載の方法により行うことができる。抽出した各粒子について、マイクロスコープを用いて、気泡の有無の観測及び気泡サイズ（気泡の径）の測定を行う。マイクロスコープを用いた各粒子の観測及び測定は、各粒子を水平面上に配置した状態における真上方向から行う。気泡が円形の場合は、気泡サイズは円の直径とし、気泡が楕円形の場合は、気泡サイズは長径とする。平均気泡サイズは、観察した気泡含有粒子に含まれる、気泡サイズ１μｍ以上の気泡の気泡サイズの平均値とする。気泡には、完全に閉じられたもの（粒子内部に存在するもの）のみならず、完全には閉じられていないもの（気泡由来と考えられる円形又は楕円形にくぼんだ表面形状のもの）も含まれる。完全には閉じられていない気泡（気泡由来と考えられる円形又は楕円形にくぼんだ表面形状）においても、その直径又は長径を気泡サイズとする。

[0028] 気泡含有粒子の気泡に含まれる気体は、安全性等の観点から、不活性ガスを含むことが好ましい。また、気泡含有粒子の気泡に含まれる気体は、取扱性等の観点から、無機物であることが好ましい。これらの観点及び製造コストの観点から、気泡含有粒子の気泡に含まれる気体としては、空気又は窒素が好ましく、窒素がより好ましい。気泡含有粒子の気泡に含まれる気体中の窒素の含有量としては、７８体積％以上が好ましく、８０体積％以上がより好ましく、９０体積％以上がさらに好ましい。

[0029] 本発明の一実施形態に係る樹脂粉体において、粒子径１０６～１，０００μｍの粒子の含有量は特に制限されないが、その下限は５０質量％が好ましく、６０質量％がより好ましく、７０質量％がさらに好ましい。一方、粒子

径１０６～１，０００μｍの粒子の含有量の上限は、１００質量％であってもよく、９９質量％又は９５質量％であってもよい。粒子径１０６～１，０００μｍの粒子の含有量が前記範囲内であることにより、乾燥効率がより改善される。樹脂粉体における粒子径１０６～１，０００μｍの粒子の含有量は、公称目開き１，０００μｍ（１６メッシュ）のふるい網及び公称目開き１０６μｍ（１５０メッシュ）のふるい網を使用し、ＪＩＳ　Ｋ７３６９：２００９に記載の方法に沿って求めることができる。

[0030] 本発明の一実施形態に係る樹脂粉体において、嵩密度は特に制限されないが、その上限は、０．７ｇ／ｍＬが好ましく、０．６ｇ／ｍＬがより好ましく、０．５５ｇ／ｍＬがさらに好ましい。嵩密度が前記上限以下であることで、乾燥効率がより改善される。一方、前記嵩密度の下限としては、０．４ｇ／ｍＬが好ましい。樹脂粉体における嵩密度は、

２５℃５０％ＲＨの条件下で、容積１００ｍＬのメスシリンダーに１００ｍＬまで樹脂粉体を入れ、係る容積（１００ｍＬ）とメスシリンダーに入れた樹脂粉体の質量（単位：ｇ）とから測定される。

[0031] 本発明の一実施形態に係る樹脂粉体においては、その平均粒子径（μｍ）とその嵩密度（ｇ／ｍＬ）との積の上限が、７００μｍ・ｇ／ｍＬであることが好ましく、５００μｍ・ｇ／ｍＬであることがより好ましく、４００μｍ・ｇ／ｍＬであることがさらに好ましく、３５０μｍ・ｇ／ｍＬ、３２０μｍ・ｇ／ｍＬ又は３００μｍ・ｇ／ｍＬであることがよりさらに好ましい。樹脂粉体の平均粒子径（μｍ）と嵩密度（ｇ／ｍＬ）との積が前記上限以下であることは、粒子の大きさの割に嵩密度が低いことを意味する。そのため、前記積の値が小さいほど表面積が大きい状態となっており、乾燥効率がより改善される傾向にある。前記積の下限としては、例えば１００μｍ・ｇ／ｍＬであってもよく、１５０μｍ・ｇ／ｍＬ又は２００μｍ・ｇ／ｍＬであってもよい。

[0032] 本発明の一実施形態に係る樹脂粉体は種々の用途に使用できる。以下にその例を挙げるが、これに限定されない。

（１）塩化ビニル分散剤用途：塩化ビニル、塩化ビニリデンの懸濁重合用分散安定剤及び分散助剤

（２）被覆剤用途：サイズ剤、繊維加工剤、皮革仕上剤、塗料、防曇剤、金属腐食防止剤、亜鉛メッキ用光沢剤、帯電防止剤

（３）接着剤、バインダー用途：接着剤、粘着剤、再湿接着剤、各種バインダー、セメントやモルタル用添加剤

（４）分散安定剤用途：塗料や接着剤等の有機・無機顔料の分散安定剤、各種ビニル化合物の乳化重合用分散安定剤、ビチュメン等の後乳化剤

（５）紙加工用途：紙力増強剤、耐油・耐溶剤付与剤、平滑性向上剤、表面光沢改良助剤、目止剤、バリア剤、耐光性付与剤、耐水化剤、染料・顕色剤分散剤、接着力改良剤、バインダー

（６）農業用途：農薬用バインダー、農薬用展着剤、農業用被覆剤、土壌改良剤、エロージョン防止剤、農薬用分散剤

（７）医療・化粧品用途：造粒バインダー、コーティング剤、乳化剤、貼付剤、結合剤、フィルム製剤基材、皮膜形成剤

（８）粘度調整剤用途：増粘剤、レオロジー調整剤

（９）凝集剤用途：水中懸濁物及び溶存物の凝集剤、金属凝集剤

（１０）フィルム用途：水溶性フィルム、偏光フィルム、バリアフィルム、繊維製品包装用フィルム、種子養生シート、植生シート、シードテープ、吸湿性フィルム

（１１）成形物用途：繊維、パイプ、チューブ、防漏膜、ケミカルレース用水溶性繊維、スポンジ

（１２）樹脂原料用途：ポリビニルブチラール用原料、感光性樹脂原料、グラフト重合体原料、各種ゲル原料

（１３）後反応用途：低分子有機化合物、高分子有機化合物、無機化合物との後反応用途

[0033] ＜樹脂粉体の製造方法＞

本発明の樹脂粉体の製造方法は特に制限されないが、一般的なＰＶＡ製造

工程である重合、けん化、洗浄、乾燥、粉砕等のいずれかの工程中において粒子中に気泡を包含させることが好ましい。当該製造方法においては、系中に気体を導入することにより、ＰＶＡを含み気泡が形成された固形物を得ることが好ましい。なお「系中」とは、ＰＶＡを含む液状、ゲル状又は固形状の混合物であってもよい。「系中」とは、ＰＶＡを製造する際の反応物及び生成物の少なくとも一方を含む液状、ゲル状又は固形状の混合物であってよい。例えばけん化工程（けん化反応）における系中とは、けん化反応中の反応液であってよい。けん化反応液中の反応液の一部はゲル状又は固形状であってもよい。系中への気体の導入は、けん化工程において行うことが好ましい。すなわち、ビニルエステル系重合体をけん化してＰＶＡを得る際に、反応液中に気体を導入することが好ましい。

[0034] 重合工程では、ビニルエステル単量体を重合させてビニルエステル重合体を得る。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。前記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。

[0035] 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、バ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。

[0036] 重合反応に使用される開始剤としては、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等の有機過酸化物系開始剤等の公知の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。

[0037] ビニルエステル単量体を重合させる際には、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他の単量体を共重合させることができる。このような他の単量体としては、前記した他の単量体単位を与える単量体（変性種）が挙げられる。これらの他の単量体の使用量の上限としては、その使用される目的及び用途等によっても異なるが、全単量体に対して２０モル％が好ましく、１０モル％がより好ましい。前記他の単量体単位の使用量の上限は、５モル％、３モル％、１モル％又は０．１モル％であってもよい。一方、前記他の単量体の使用量の下限は、例えば０．１モル％であってよく、１モル％であってもよい。

[0038] 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、連鎖移動剤を共存させてもよい。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、ベンズアルデヒド等のアルデヒド；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；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、中でもアルデヒド及びケトン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ＰＶＡの重合度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。

[0039] けん化工程では、ビニルエステル重合体をアルコール溶液中でアルカリ触媒を用いてけん化し、ＰＶＡを得る。ビニルエステル重合体のけん化反応には、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、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。

[0040] 上述のように、けん化工程において系中（反応液）に気体を導入し、ＰＶＡを含み気泡が形成された固形物を得ることが好ましい。けん化工程において系中に気体を導入する方法としては、ビニルエステル系重合体とアルカリ触媒との混合時に、気体を巻き込みながら混合する方法、ＰＶＡゲルを生成する直前のビニルエステル系重合体とアルカリ触媒との混合物に気泡を直接導入する方法等が挙げられる。なお、けん化工程の最初から最後まで、系中に気体を導入し続けなくてもよく、けん化工程の少なくとも一部の工程で、系中に気体を導入すればよい。

[0041] 系中に導入する気体、すなわち、形成される気泡中に含まれる気体としては特に限定されず、空気、窒素、二酸化炭素等が挙げられ、窒素が好ましい。

[0042] 得られる樹脂粉体における気泡含有粒子数は、例えば系中への気体の導入量等により調整することができる。また、系中への気体の導入は、所定の孔径を有する発泡用のフィルターを通して行うことができる。このようにすることで、形成される気泡のサイズの調整が容易になる。フィルターの孔径としては、例えば１～３００μｍが好ましく、５～２００μｍがより好ましい。

[0043] けん化工程を経て得られたＰＶＡを含む固形物に対して、通常、洗浄、乾燥及び粉砕を行い、樹脂粉体を得ることができる。前記の洗浄は、例えばメタノール等のアルコールを用いて行うことができる。前記の乾燥条件としては特に限定されないが、乾燥温度としては例えば５０℃以上１２０℃以下とすることができ、６０℃以上１００℃以下であってもよい。乾燥時間として

は例えば１時間以上２４時間以下とすることができ、２時間以上２０時間以下であってもよく、１６時間以下、１２時間以下又は６時間以下であってもよい。

実施例

[0044] 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した各測定方法を以下に示す。

[0045] ［ＰＶＡの粘度平均重合度］

ＰＶＡ（変性ＰＶＡを含む）の粘度平均重合度はＪＩＳ　Ｋ６７２６：１９９４に準じて測定した。具体的には、ＰＶＡのけん化度が９９．５モル％未満の場合には、けん化度９９．５モル％以上になるまでけん化し、得られたＰＶＡについて、水中、３０℃で測定した極限粘度［η］（リットル／ｇ）を用いて下記式により粘度平均重合度を求めた。

粘度平均重合度＝（［η］×１０，０００／８．２９）$^{(1/0.62)}$

[0046] ［ＰＶＡのけん化度］

ＰＶＡ（変性ＰＶＡを含む）のけん化度は、ＪＩＳ　Ｋ６７２６：１９９４に記載の方法により求めた。

[0047] ［有機揮発分の含有量］

樹脂粉体の有機揮発分の含有量は、ＪＩＳ　Ｋ６７２６：１９９４に記載の方法により求めた。

[0048] ［樹脂粉体の平均粒子径及び粒子径１０６～１，０００μｍの粒子の含有量］

ＪＩＳ標準ふるいを使用して、ＪＩＳ　Ｋ７３６９：２００９に記載の方法により樹脂粉体の平均粒子径及び粒子径１０６～１，０００μｍの粒子の含有量を求めた。

[0049] ［気泡含有粒子数及び平均気泡サイズ］

前記したふるい分けによって粒子径１０６～１，０００μｍの粒子を選別し、これらの粒子の中から任意の１００個を抽出した。これらの粒子に対し

て、株式会社キーエンス製デジタルマイクロスコープＶＨＸ－９００を用いた拡大率１００倍の画像に基づき、気泡含有粒子数と平均気泡サイズとを測定した。

[0050] ［嵩密度］

２５℃５０％ＲＨの条件下で、容積１００ｍＬのメスシリンダーに１００ｍＬまで樹脂粉体を入れ、係る容積（１００ｍＬ）とメスシリンダーに入れた樹脂粉体の質量（単位：ｇ）とから求めた。

[0051] ［実施例１］ＰＶＡ１の製造

撹拌機、還流冷却管、窒素導入管及び開始剤の添加口を備えた３Ｌの反応器に、酢酸ビニル１１２５ｇ及びメタノール３７５ｇ（酢酸ビニル７５質量％：メタノール２５質量％）を仕込み、窒素バブリングをしながら３０分間系内を窒素置換した。反応器の昇温を開始し、内温が６０℃となったところで、２，２’－アゾビスイソブチロニトリル（ＡＩＢＮ）０．５ｇを添加し重合を開始した。重合率が５０％となったところで冷却し、重合を停止した。重合停止時の固形分濃度は３７．０％であった。続いて３０℃、減圧下でメタノールを時々添加しながら未反応の酢酸ビニルモノマーの除去を行い、ポリ酢酸ビニル（ＰＶＡｃ）のメタノール溶液（濃度３５％）を得た。さらに、これにメタノールを加えて調製したＰＶＡｃのメタノール溶液１４２９ｇ（溶液中のＰＶＡｃ５００ｇ）に、４６．５ｇのアルカリ溶液（水酸化ナトリウムの１０％メタノール溶液）を添加してけん化を行った（けん化溶液のＰＶＡｃ濃度３０％、ＰＶＡｃ中の酢酸ビニルユニットに対する水酸化ナトリウムのモル比０．０２モル％）。アルカリ溶液を添加してから約３分後に、４０μｍの孔径を有するフィルターを通じて窒素を０．３Ｌ／分でけん化反応中の反応液に導入した。その後約１分で固形物（ゲル状物）が生成したので、これを粉砕機にて粉砕した。粉砕物を４０℃で１時間放置してけん化を進行させた後、酢酸メチル５０ｋｇを加えて残存するアルカリを中和した。フェノールフタレイン指示薬を用いて中和が終了したことを確認した後、ろ別して白色固体を得た。この白色固体にメタノール１０００ｇを加えて

室温で３時間放置洗浄した。前記の洗浄操作を３回繰り返した後、遠心脱液して得られた白色固体を乾燥機中７０℃で１６時間乾燥した。得られた粗粉体をジューサーミキサーに充填し、窒素雰囲気の室温下、粒子の粉砕を行い実施例１の樹脂粉体（ＰＶＡ１の樹脂粉体）を得た。

ＰＶＡ１の粘度平均重合度は１，７００、けん化度は９８．５モル％であった。ＰＶＡ１の樹脂粉体の有機揮発分は２．７質量％、平均粒子径は５５０μｍ、粒子径１０６～１０００μｍの粒子（所定粒子）の含有量は８５質量％、気泡含有粒子数は５５個、平均気泡サイズは５０μｍ、嵩密度は０．４９ｇ／ｍＬ、平均粒径と嵩密度との積は２６９．５μｍ・ｇ／ｍＬであった。

また、後述する乾燥効率の評価のため、前記方法で得られたＰＶＡｃに対して窒素の導入を行わないでけん化を行い、その後は同様の処理を行い、ＰＶＡ１’の樹脂粉体を得た。ＰＶＡ１’の粘度平均重合度及びけん化度並びにＰＶＡ１’の樹脂粉体の平均粒子径及び粒子径１０６～１０００μｍの粒子の含有量はＰＶＡ１及びＰＶＡ１の粉体と実質的に等しかった。ＰＶＡ１’の樹脂粉体の有機揮発分は６．１質量％、気泡含有粒子数は５個未満であった。

[0052] ［乾燥効率の評価］

それぞれ１００ｇのＰＶＡ１の樹脂粉体及びＰＶＡ１’の樹脂粉体を５００ｍＬのメタノールに室温で一晩浸漬しそれぞれの樹脂粉体を膨潤させた。膨潤した各樹脂粉体を１００℃の乾燥器で乾燥させ、各樹脂粉体のメタノール含有量が３質量％未満になるまでの時間を乾燥時間として測定した。ＰＶＡ１の樹脂粉体の乾燥時間（Ｔ）は２．５時間、ＰＶＡ１’の樹脂粉体の乾燥時間（Ｔ’）は６．０時間であった。

基準としたＰＶＡ１’の樹脂粉体の乾燥時間（Ｔ’）に対するＰＶＡ１の樹脂粉体の乾燥時間（Ｔ）の比（Ｔ／Ｔ’）を乾燥効率の改善指標として求めた。ＰＶＡ１の樹脂粉体における前記比（Ｔ／Ｔ’）の値は０．４２であった。また、前記比（Ｔ／Ｔ’）の値について、以下の基準で評価した。Ｐ

ＶＡ１の樹脂粉体の評価はＡであり、気泡を含むことによる優れた乾燥効率向上効果が認められた。

（基準）

Ａ：０．５０未満

Ｂ：０．５０以上０．６５未満

Ｃ：０．６５以上０．７５未満

Ｄ：０．７５以上

[0053] ［濡れ性の評価］

５００ｍＬのビーカーに３００ｍＬの蒸留水を満たし、３０ｍｍの回転子をビーカー内にセットした。そのビーカーをマグネチックスターラー上にセットし、１００ｒｐｍで攪拌した。１０ｇのＰＶＡ１の樹脂粉体を攪拌中のビーカーに一気に投入し粒子の分散状態を目視で観察したところ、９５％以上の粒子が水中に分散した。また、粒子の分散状態について、以下の基準で評価した。ＰＶＡ１の樹脂粉体の評価はＡであり、粒子が水中で分散しやすく、水溶液の製造が容易で取り扱い性に優れていた。

（基準）

Ａ：９０％以上の粒子が水中に分散

Ｂ：５０％以上９０％未満の粒子が水中に分散

Ｃ：５０％未満の粒子が水中に分散

[0054] ［実施例２～５］

製造条件を表１に記載の条件に変更し、それ以外は実施例１と同様の条件にて実施例２～５の各樹脂粉体（ＰＶＡ２～５の各樹脂粉体）を得た。またＰＶＡ２～５の各樹脂粉体の製造条件において、窒素の導入を行わないでけん化を行い、ＰＶＡ２’～５’の各樹脂粉末を得た。乾燥効率の評価における基準となるＰＶＡ２’～５’の各樹脂粉末においては、いずれも気泡含有粒子数は５個未満であった。実施例２～５の各樹脂粉体（ＰＶＡ２～５の各樹脂粉体）について、実施例１と同様に測定及び評価を行った。結果を表２、３に示す。

[0055] ［実施例６］

撹拌機、窒素導入口、エチレン導入口、開始剤添加口及びディレー溶液添加口を備えた５Ｌ加圧反応槽に、酢酸ビニル２４００ｇ及びメタノール６００ｇを仕込み、６０℃に昇温した後、窒素バブリングをしながら３０分間系内を窒素置換した。次いで反応槽内の圧力が０．５０ＭＰａとなるようにエチレンを導入した。前記の反応槽の内温を６０℃に調整した後、２，２’－アゾビスイソブチロニトリル（ＡＩＢＮ）１．０ｇを注入し重合を開始した。重合中は、エチレン圧力を調整しながら、重合温度を６０℃に維持し、３時間後に重合率が３０％となったところで冷却して重合を停止した。続いて実施例１と同様の手法及び表１に記載の条件でけん化を行い、実施例６の樹脂粉体（ＰＶＡ６の樹脂粉体）を製造した。また、ＰＶＡ６の樹脂粉体の製造条件において、窒素の導入を行わないでＰＶＡ６’の樹脂粉末を得た。乾燥効率の評価における基準となるＰＶＡ６’の樹脂粉末においては、気泡含有粒子数は５個未満であった。実施例６の樹脂粉体（ＰＶＡ６の樹脂粉体）について、実施例１と同様に測定及び評価を行った。結果を表２、３に示す。なおＰＶＡ６及びＰＶＡ６’はエチレン変性ＰＶＡであり、変性量は^{1}Ｈ－ＮＭＲによって求めた。

[0056] ［実施例７］

撹拌機、還流冷却管、窒素導入管、コモノマー滴下口及び開始剤の添加口を備えた３Ｌの反応器に、酢酸ビニル１２００ｇ、メタノール３００ｇ及びマレイン酸モノメチル（ＭＭＭ）０．７１ｇを仕込み、窒素バブリングをしながら３０分間系内を窒素置換した。また、ディレー溶液としてＭＭＭをメタノールに溶解して濃度１０質量％としたコ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。反応器の昇温を開始し、内温が６０℃となったところで、２，２’－アゾビスイソブチロニトリル（ＡＩＢＮ）１．０ｇを添加し重合を開始した。ディレー溶液を滴下して重合溶液中のモノマー組成（酢酸ビニルとＭＭＭとの比率）が一定となるようにしながら、６０℃で３時間重合したところで冷却し、重合を停止した。続いて実施例１と

同様の手法及び表１に記載の条件でけん化を行い、実施例７の樹脂粉体（ＰＶＡ７の樹脂粉体）を製造した。また、ＰＶＡ７の樹脂粉体の製造条件において、窒素の導入を行わないでＰＶＡ７’の樹脂粉末を得た。乾燥効率の評価における基準となるＰＶＡ７’の樹脂粉末においては、気泡含有粒子数は５個未満であった。実施例７の樹脂粉体（ＰＶＡ７の樹脂粉体）について、実施例１と同様に測定及び評価を行った。結果を表２、３に示す。なおＰＶＡ７及びＰＶＡ７’はＭＭＭ変性ＰＶＡであり、変性量は^{1}Ｈ－ＮＭＲによって求めた。

[0057] ［比較例１］

窒素の導入量を０．０５Ｌ／分に変更したこと以外は実施例１と同様の条件で比較例１の樹脂粉体（ＰＶＡ８の樹脂粉体）を製造した。比較例１の樹脂粉体（ＰＶＡ８の樹脂粉体）について、実施例１と同様に測定及び評価を行った。結果を表２、３に示す。なお、乾燥効率の評価における基準の樹脂粉体には、実施例１と同様のＰＶＡ１’の樹脂粉体を用いた。

[0058] ［比較例２］

窒素の導入量を０．０５Ｌ／分に変更したこと以外は実施例２と同様の条件で比較例２の樹脂粉体（ＰＶＡ９の樹脂粉体）を製造した。比較例２の樹脂粉体（ＰＶＡ９の樹脂粉体）について、実施例１と同様に測定及び評価を行った。結果を表２、３に示す。なお、乾燥効率の評価における基準の樹脂粉体には、実施例２と同様のＰＶＡ２’の樹脂粉体を用いた。

[0059] [表1]

	PVA	重合条件				けん化条件		
		酢酸ﾋﾞﾆﾙ	ﾒﾀﾉｰﾙ	変性種（ｺﾓﾉﾏｰ）	重合率	PVAc濃度	NaOHﾓﾙ比	窒素導入量
		質量%	質量%	種類	%	質量%	ﾓﾙ%	L/分
実施例1	PVA1	75	25	－	50	30	0.02	0.30
実施例2	PVA2	75	25	－	50	30	0.008	0.30
実施例3	PVA3	75	25	－	50	30	0.005	0.30
実施例4	PVA4	85	15	－	40	25	0.02	0.30
実施例5	PVA5	90	10	－	25	20	0.02	0.30
実施例6	PVA6	80	20	ｴﾁﾚﾝ	30	30	0.04	0.30
実施例7	PVA7	80	20	MMM	30	30	0.06	0.30
比較例1	PVA8	75	25	－	50	30	0.02	0.05
比較例2	PVA9	75	25	－	50	30	0.008	0.05

[0060] [表2]

	PVA			樹脂粉体				
	粘度平均重合度	けん化度	変性量	有機揮発分	平均粒子径	所定粒子の含有量(※1)	気泡含有粒子数	平均気泡サイズ
	-	mol%	mol%	質量%	μm	質量%	個	μm
実施例1	1700	98.5	-	2.7	550	85	55	50
実施例2	1700	88.0	-	2.3	600	90	40	60
実施例3	1700	80.0	-	2.1	720	92	20	40
実施例4	2400	98.5	-	2.8	420	80	52	60
実施例5	3200	98.5	-	2.9	460	75	53	80
実施例6	1750	98.5	4 (エチレン)	2.6	530	86	50	40
実施例7	1700	98.5	4 (MMM)	2.5	480	88	45	50
比較例1	1700	98.5	-	5.6	650	83	9	60
比較例2	1700	88.0	-	4.3	700	85	6	50

※1:粒子径106～1000μmの粒子の含有量

[0061] [表3]

	乾燥時間(T)	基準とした樹脂粉体の乾燥時間(T')	比(T/T')	乾燥効率評価	濡れ性評価
	時間	時間	-	-	-
実施例1	2.5	6.0	0.42	A	A
実施例2	1.8	2.8	0.64	B	A
実施例3	1.6	2.3	0.70	C	B
実施例4	2.8	6.5	0.43	A	A
実施例5	3.1	7.2	0.43	A	A
実施例6	2.3	5.2	0.44	A	A
実施例7	2.2	4.5	0.49	A	B
比較例1	4.5	6.0	0.75	D	A
比較例2	2.3	2.8	0.82	D	B

[0062] 表２、３に示されるように、実施例１～７の各樹脂粉体は、乾燥効率の評価がＡ～Ｃであり、乾燥効率が十分に改善された結果となった。

産業上の利用可能性

[0063] 本発明の樹脂粉体は、乾燥効率が改善されているため生産性に優れ、合成繊維原料、フィルム原料、乳化分散剤、接着剤等の各種用途に用いることができる。

請求の範囲

[請求項1] ビニルアルコール系重合体を含有し、

平均粒子径が１００～２，０００μｍであり、

粒子径１０６～１，０００μｍの粒子から任意に抽出した１００個の粒子中の１μｍ以上の気泡を有する粒子の数が１０個以上である、樹脂粉体。

[請求項2] 前記ビニルアルコール系重合体の粘度平均重合度が２００～５，０００であり、けん化度が３５～９９．９９モル％である、請求項１に記載の樹脂粉体。

[請求項3] 前記粒子径１０６～１，０００μｍの粒子の含有量が５０質量％以上である、請求項１又は請求項２に記載の樹脂粉体。

[請求項4] 嵩密度が０．４～０．７ｇ／ｍＬである、請求項１又は請求項２に記載の樹脂粉体。

[請求項5] 平均粒子径（μｍ）と嵩密度（ｇ／ｍＬ）との積が７００μｍ・ｇ／ｍＬ以下である、請求項１又は請求項２に記載の樹脂粉体。

[請求項6] 有機揮発分が３．０質量％以下である、請求項１又は請求項２に記載の樹脂粉体。