

明 細 書

発明の名称：ポリビニルアルコール系重合体

技術分野

[0001] 本発明は、ポリビニルアルコール系重合体（部分ケン化ポリビニルアルコール系重合体）等に関する。

背景技術

[0002] ポリビニルアルコール系重合体（以下、PVA、PVA系重合体等ということがある）は、ビニルエステルを重合成分とする重合体（ポリビニルエステル等）をケン化することにより得られる高分子であり、その特性、例えば、水溶性や皮膜特性（強度、耐油性、造膜性、ガスバリア性等）を利用して、乳化剤、懸濁剤、界面活性剤、繊維加工剤、各種バインダー、紙加工剤、接着剤、フィルム等の各種用途に利用されている。

[0003] このようなPVAとしては、用途や所望の特性等に応じて、特定のケン化度、重合度等を有するものが使用されている。

[0004] 一方、高分子を構成するモノマーの組成が同一でも、その配列が変わると高分子の性質が変化することが考えられる。例えば、ブロック共重合体は、そのランダム共重合体とは異なった物性を示すことが考えられる。

[0005] このような配列（ブロック性）に関し、PVAについては、ブロックキャラクターの概念が知られている。例えば、特許文献1には、スルホン酸基又はその塩を側鎖に有し、上記スルホン酸基又はその塩の変性量が0.01モル%以上10モル%以下であり、残存ビニルエステル単位のブロックキャラクターが0.55以上1以下である変性ビニルアルコール系重合体（A）が開示されている。

先行技術文献

特許文献

[0006] 特許文献1：国際公開第2019/159757号

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0007] 本発明の目的は、ポリビニルアルコール系重合体（PVA）等を提供することにある。

課題を解決するための手段

[0008] PVA〔部分ケン化ポリビニルアルコール（系重合体）〕は、ビニルアルコール単位（ユニット）と、ビニルエステル単位（ユニット）を有する。ビニルアルコール単位は、親水性、ビニルエステル単位は一般的に疎水性であり、このような点ではPVAは親水性ユニットと疎水性ユニットを両方有する高分子ともいえる。

[0009] そして、前述のように、PVAのブロック性に関して、ブロックキャラクターの概念が知られている。

PVAにおけるブロックキャラクターは、PVA〔部分ケン化ポリビニルアルコール（系重合体）〕のビニルエステル単位〔残存ビニルエステル単位（けん化されず残存するビニルエステル由来の単位）、 $-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{OCOR})-$ 〕の分布を示す指標であり、0～2の値をとり、0に近いほどブロック性（ビニルエステル基分布のブロック性）が高いことを示し、1に近いほどランダム性が高いことを示し、2に近いほど交互性が高いことを示す。

[0010] 本発明者の検討によれば、このようなブロック性はケン化の際の反応条件によりある程度調整できる（例えば、ケン化触媒として、水酸化ナトリウム等の塩基性触媒を用いると、残存ビニルエステル基の分布がブロックになりやすく、硫酸などの酸性触媒を用いると、残存ビニルエステル基の分布がランダムになりやすい）ようである。

[0011] このような中、本発明者は、高いブロック性（例えば、ブロックキャラクター0.4以下、0.35以下等）のPVAや水中における流体力学的半径が比較的大きなPVAが得られること（さらには、このようなブロック性の高さにも起因してか水中における流体力学的半径が比較的大きなPVA、ひいては、高いブロック性を有し、かつ水中における流体力学的半径が比較的大きなPVAが得られること）等を見出し、さらに研究を重ねて本発明を完

成した。

[0012] すなわち、本発明は、以下の発明等に関する。

[1]

ブロックキャラクター [ビニルエステル単位 (残存ビニルエステル単位) のブロックキャラクター、ビニルエステル由来の単位・ユニットのブロックキャラクター] が 0.4 以下である、ポリビニルアルコール系重合体 (部分ケン化ポリビニルアルコール系重合体)。

[2]

水中 (25℃) における流体力学的半径 (水中において形成された会合体の流体力学的半径) が 8 nm 以上である、ポリビニルアルコール系重合体。

[3]

ブロックキャラクターが 0.4 以下であり、水中 (25℃) における流体力学的半径が 8 nm 以上である、ポリビニルアルコール系重合体。

[4]

ブロックキャラクターが 0.37 以下 (例えば、0.35 以下) である、[1] ~ [3] のいずれかに記載のポリビニルアルコール系重合体。

[5]

ビニルエステル単位 (残存ビニルエステル単位) が 2 種以上のビニルエステル単位を含む、[1] ~ [4] のいずれかに記載のポリビニルアルコール系重合体。

[6]

ビニルエステル単位 (残存ビニルエステル単位) が、酢酸ビニル単位と、酢酸ビニル単位以外のビニルエステル単位を含む、[1] ~ [5] のいずれかに記載のポリビニルアルコール系重合体。

[7]

ビニルエステル単位 (残存ビニルエステル単位) が、酢酸ビニル単位と、塩素を含有しないビニルエステル単位を含む、[1] ~ [6] のいずれかに記載のポリビニルアルコール系重合体。

[8]

ビニルエステル単位（残存ビニルエステル単位）が、酢酸ビニル単位と、
ピバリン酸ビニル単位を含む、[1] ～ [7] のいずれかに記載のポリビニ
ルアルコール系重合体。

[9]

1 質量% DMSO（ジメチルスルホキシド）溶液の η_{sp}/c が 4.0 以下である
、[1] ～ [8] のいずれかに記載のポリビニルアルコール系重合体。

[1 0]

完全ケン化したときの分子量分布 (M_w/M_n) が 2.2 以下である、[
1] ～ [9] のいずれかに記載のポリビニルアルコール系重合体。

[1 1]

塩素（塩素原子）の含有量が 1000 ppm 以下である、[1] ～ [1 0
] のいずれかに記載のポリビニルアルコール系重合体。

[1 2]

ケン化度が 40 ～ 96 モル%である、[1] ～ [1 1] のいずれかに記載
のポリビニルアルコール系重合体。

[1 3]

2 種以上のビニルエステルを重合成分とする、ブロック共重合体（例えば
、ジブロック共重合体、トリブロック共重合体）のケン化物である、[1]
～ [1 2] のいずれかに記載のポリビニルアルコール系重合体。

[1 4]

重合度が 50 以上である、[1] ～ [1 3] のいずれかに記載のポリビニ
ルアルコール系重合体。

[1 5]

重合度が 50 ～ 1000 であり、ケン化度が 40 ～ 96 モル%である、[
1] ～ [1 4] のいずれかに記載のポリビニルアルコール系重合体。

[1 6]

ブロックキャラクターが 0.37 以下（例えば、0.35 以下）であり、

水中（25℃）における流体力学的半径が10nm以上であり、
重合度が50～1000であり、
ケン化度が40～96モル%であり、
下記（１）、（２）及び（３）から選択される少なくとも１つを充足する
、ポリビニルアルコール系重合体。

（１）完全ケン化したときの分子量分布（ M_w/M_n ）が2以下

（２）1質量%DMSO溶液の η_{sp}/c が30以下

（３）塩素（塩素原子）の含有量が100ppm以下

[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を含む、水性液（例えば、[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の会合体（ミセル）[会合体（ミセル）を形成した[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]を含む水性液）。

[18]

ポリビニルアルコール系重合体が流体力学的半径10nm以上で存在する
[会合体（ミセル）を形成している]、[17]記載の水性液。

[19]

ポリビニルアルコール系重合体（例えば、[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）を製造する方法であって、下記工程1、2及び3を少なくとも含む工程を経る、製造方法。

工程1 第一のビニルエステルをリビングラジカル重合し、マクロ連鎖移動剤を合成する工程

工程2 工程1で得たマクロ連鎖移動剤の存在下、第一のビニルエステルとは異なる第二のビニルエステルをリビングラジカル重合し、ブロック共重合体を合成する工程

工程3 少なくとも工程2を経て得られたブロック共重合体を部分的に鹸化する工程

[20]

リビングラジカル重合が可逆的付加開裂連鎖移動重合（RAFT重合）である、[19]記載の方法。

[21]

[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を含む、医用材料（又は医療材料、例えば、ドラッグデリバリーシステム等）。

[22]

[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の医用材料（又は医療材料、例えば、ドラッグデリバリーシステム等）のための使用。

[23]

[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のミセル（会合体）。

[24]

[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と、内容物[このポリビニルアルコール系重合体に内包された内容物、例えば、薬物、疎水性成分（例えば、水100mL（100g）に対する溶解度（20℃）が500mg（20℃における溶解度が500mg／100gH₂O）以下の成分]とを含むミセル（会合体、製剤）。

[25]

内容物が、疎水性成分（例えば、100mLの水に対する溶解度（20℃）が500mg以下の成分）を含有する、[24]記載のミセル。

[26]

[24]又は[25]記載のミセル（会合体、製剤）を含む、水性液。

発明の効果

[0013] 本発明によれば、PVA[新規ないし特定のPVA、部分ケン化ポリビニルアルコール（系重合体）]を提供できる。

[0014] 本発明のPVAは、一態様では、特定の小さいブロックキャラクター（0

、4以下、0.35以下等）を有する。

このようなPVAは、いわばブロック共重合体（高度のブロック共重合体）といえるほど、高いブロック性を有しており、従来のPVA（例えば、ブロックキャラクターの大きいPVA）とは物性等において大きく異なるものとできることが期待できる。

[0015] 例えば、そのブロック性の高さから、両親媒性（優れた両親媒性）のポリマーとして効率よく機能でき、このような両親媒性ポリマーとして各種用途（例えば、ドラッグデリバリーシステム等の医用材料等）に効率よく適用しうる。特に、このような機能は、PVAとしての物性・機能も有しつつ、実現しうるので好適である。

[0016] 本発明のPVAは、一態様では、水中における流体力学的半径において比較的大きい。

このようなPVAは、水中において、効率よく会合体（大きな会合体）を形成しやすいものと思われ、このような機能を利用して、各種用途（例えば、ドラッグデリバリーシステム等の医用材料等）に効率よく適用しうる。このような機能は、前記と同様に、PVAとしての物性・機能も有しつつ、実現しうるので好適である。

[0017] 本発明のPVAは、一態様では、上記のような特定の小さいブロックキャラクター（0.4以下、0.35以下等）や水中における比較的大きな流体力学的半径を充足しつつ、特定の色相（着色特性）を備えうる。そのため、上記のような機能・特性（例えば、両親媒性ポリマーとしての機能、効率よい会合体の形成等）の発揮と、着色の抑制とを両立して実現しうる。

[0018] 本発明の一態様では、PVAの製造方法を提供できる。このような製造方法によれば、上記のようなPVAを容易にないし効率よく得やすい。

発明を実施するための形態

[0019] 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。

[0020] [PVA]

本発明では、特定のポリビニルアルコール系重合体（以下、PVA系重合体、PVA等ということがある）を提供できる。このようなPVAは、通常、ビニルエステルを重合成分とする重合体（ポリマー）の部分ケン化物であってもよい。

[0021] PVAのブロックキャラクター〔ビニルエステル（残存ビニルエステル）単位のブロックキャラクター〕は、小さいもの（すなわち、PVAとしてブロック性が高いもの）であってもよく、例えば、0.42以下（例えば、0.4以下、0.38以下）であってもよく、好ましくは0.37以下（例えば、0.36以下）、さらに好ましくは0.35以下（例えば、0.34以下、0.33以下、0.32以下、0.31以下）、特に0.3以下（例えば、0.29以下、0.28以下、0.27以下、0.26以下、0.25以下）であってもよく、0.24以下（例えば、0.23以下、0.22以下、0.21以下、0.2以下、0.19以下、0.18以下、0.17以下、0.16以下、0.15以下）等であってもよい。

[0022] PVAのブロックキャラクターの下限値は、特に限定されないが、例えば、0以上、0.01以上、0.03以上、0.05以上、0.07以上、0.08以上、0.09以上、0.1以上等であってもよい。

[0023] なお、これらの範囲（上限値と下限値）を適宜組み合わせる範囲を選択してもよい（例えば、0.01～0.33、0.03～0.3等、以下、範囲の記載について同じ）。

[0024] 具体的なPVAのブロックキャラクターとしては、例えば、0.01～0.35、0.05～0.30、0.07～0.25等が挙げられる。

[0025] ここで、ブロックキャラクター（ η ）とは、前述の通り、PVA（部分ケン化PVA）のビニルエステル単位（ケン化されずに残存するビニルエステル由来の単位、ビニルエステル基）の分布を示す指標であり、例えば、 ^{13}C -NMRスペクトル中のメチレン領域に現れる3本のピークの解析により求められる。前記の3本のピークは、（OH、OH）、（OH、OCOR）、（OCOR、OCOR）に相当する3個の2単位連鎖構造に相当し、その吸

収強度は3個の構造に比例している〔OCORは、ビニルエステル単位（残存ビニルエステル基）を意味する（に対応する）。例えば、酢酸ビニルの場合は、 $R = CH_3$ である〕。ブロックキャラクター（ η ）は、下記式（1）で表される。

$$[0026] \quad \eta = (OH, OCOR) / [2 (OH) (OCOR)] \quad \text{式 (1)}$$

〔式中、（OH、OCOR）はOH基とOCOR基が隣接する2単位連鎖構造（OH、OCOR）の割合、（OH）はビニルアルコールの割合、（OCOR）は残存ビニルエステル基の割合をそれぞれ表し、モル分率で表される。〕

[0027] このブロックキャラクターは、0～2の値をとり、0に近いほどビニルエステル基分布のブロック性が高いことを示し、1に近いほどランダム性が高いことを示し、2に近いほど交互性が高いことを示す。尚、このブロックキャラクターに関しては、Macromolecules, 10, 532 (1977年) にその測定法等が詳述されている。

[0028] なお、上記のように小さいブロックキャラクターのPVAは、例えば、後述のようにビニルエステルを重合成分とする重合体におけるビニルエステルの選択、重合方法の選択、ケン化条件の選択等により、効率よく得られうる。

[0029] なお、上記のように低いブロックキャラクターを有するものは、いわばブロック共重合体ということもできる。

[0030] 前述のように、PVAは、通常、ビニルエステルを重合成分とする重合体（ポリマー）の部分ケン化物であるが、この際、後述のように、ビニルエステルを重合成分とする重合体（ポリマー）をブロック共重合体とすることで、効率よくPVAにおいてもいわばブロック共重合体といえるもの（ブロック性の高いPVA）を得やすい。

[0031] このようなブロック共重合体の形態（ブロックの形態）は、特に限定されず、所望の性能等に応じて適宜選択でき、ジブロック共重合体、3以上のブロックからなるブロック共重合体（例えば、トリブロック重合体、テトラブ

ロック重合体等) などであってもよいが、効率よく製造しやすい等の観点から、ジブロック共重合体、トリブロック共重合体等であってもよい。

[0032] PVAは、水又は水を含む媒体（水性媒体）に溶解（又は分散）してもよく、水又は水を含む媒体において（水又は水を含む媒体中で）、会合体（ミセル）を形成してもよい（形成可能であってもよい）。

[0033] このようなPVAの水中〔例えば、25℃、25℃（例えば、1g/Lの濃度でPVAを含む水中）〕における流体力学的半径（水中において形成された会合体の流体力学的半径）は、比較的大きいものであってもよく、例えば、7nm以上（例えば、7.5nm以上）、好ましくは8nm以上（例えば、9nm以上）、さらに好ましくは10nm以上（例えば、11nm以上）であってもよく、12nm以上（例えば、13nm以上、14nm以上、15nm以上、16nm以上、17nm以上、18nm以上、19nm以上、20nm以上、21nm以上、22nm以上、23nm以上、24nm以上、25nm以上、26nm以上、27nm以上、28nm以上、29nm以上、30nm以上、31nm以上、32nm以上、33nm以上、35nm以上、38nm以上、40nm以上、45nm以上、48nm以上、50nm以上）等であってもよい。

[0034] PVAの水中〔例えば、25℃、25℃（例えば、1g/Lの濃度でPVAを含む水中）〕における流体力学的半径（水中において形成された会合体の流体力学的半径）の上限値は、特に限定されないが、例えば、200nm以下、180nm以下、150nm以下、120nm以下、100nm以下、80nm以下、70nm以下、60nm以下等であってもよい。

[0035] 具体的なPVAの水中〔例えば、25℃、25℃（例えば、1g/Lの濃度でPVAを含む水中）〕における流体力学的半径（水中において形成された会合体の流体力学的半径）としては、例えば、10～200nm等が挙げられる。

[0036] なお、流体力学的半径は、例えば、動的光散乱法（DLS; Dynamic Light Scattering）（DLS分析装置）を利用して測定できる。

- [0037] 上記のような流体力学的半径は、会合体〔例えば、ビニルアルコール単位を（豊富に）含むセグメント（親水性セグメント）をシェル、ビニルエステル単位を（豊富に）含むセグメント（疎水性セグメント）をコアとする会合体〕の形成しやすさやその程度（能力）の指標となりうるものと考えられ、前記のようなブロック性の程度等にも起因するものと考えられる。
- [0038] なお、上記のような流体力学的半径のPVAは、例えば、後述のように、ビニルエステルを重合成分とする重合体におけるビニルエステルの選択、ケン化度（さらには重合度）の選択、重合方法の選択、ケン化条件の選択等により、効率よく得られうる。
- [0039] PVAの1質量%ジメチルスルホキシド（DMSO）溶液のYI（黄色度、イエロー・インデックス）は、例えば、80以下（例えば、70以下）程度の範囲から選択してもよく、好ましくは65以下（例えば、65未満、60以下）、さらに好ましくは55以下（例えば、50以下、45以下、35以下、30以下、28以下、25以下、22以下、20以下、18以下、15以下、12以下、10以下、8以下）等であってもよい。
- [0040] なお、PVAの1質量%DMSO溶液のYIは、例えば、20℃において、1質量%DMSO溶液のUV-Visスペクトル（例えば、光路長10mmの石英セル）を紫外可視分光光度計を用いて測定して、得られるデータより計算することができる。
- [0041] このようなYIは着色を反映しており、このようなYIであれば、色相に優れる（着色が抑制されている）。なお、YIは、後述のように、PVAの原料を選択する（例えば、ビニルエステルとして塩素含有ビニルエステルを使用しないか又はその使用割合を少なくする等）こと、重合工程の後で未反応のビニルエステルの含有量を減らす（除去する）こと、ケン化工程の後で、残存するアルカリ触媒を中和すること、中和後の乾燥温度を高くし過ぎないこと等により、効率よく上記のような範囲のものとしやすい。
- [0042] PVAは、ビニルアルコール単位〔ビニルエステル由来の単位がケン化（加水分解）された単位（ $-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{OH})-$ ）〕と、ビニルエステル単

位〔ビニルエステル由来の単位、 $-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{OCOR})-$ 〕とを有する。通常、このようなPVAは、ビニルエステルを含む重合成分の重合体（ポリマー）のケン化物である。

[0043] PVAのケン化度（後述の $[x/(x+y+z) \times 100\% \text{ (モル\%)}]$ に対応）は、例えば、99モル%（又は99%）以下程度の範囲から選択してもよく、所望の機能（例えば、水溶性、会合体の形成しやすさ等）、ブロックキャラクターや前述の流体力学的半径を得やすい（また効率よくこれらを両立させやすい）等の観点から、98%以下（例えば、97モル%以下）、好ましくは96モル%以下（例えば、95モル%以下）、さらに好ましくは94モル%以下（例えば、93.5モル%以下）程度であってもよく、93モル%以下（例えば、92モル%以下、91モル%以下、90モル%以下、90モル%未満、89.5モル%以下、89モル%、88モル%以下、87モル%以下、86モル%以下、85モル%以下、84モル%以下、83モル%以下、82モル%以下、81モル%以下、80モル%以下、80モル%未満、79モル%以下、78モル%以下、77モル%以下、76モル%以下、75モル%以下、74モル%以下、73モル%以下、72モル%以下、71モル%以下、70モル%以下、70モル%未満、69モル%以下、68モル%以下、67モル%以下、66モル%以下、65モル%以下、64モル%以下、63モル%以下、62モル%以下、61モル%以下、60モル%以下、60モル%未満、59モル%以下、58モル%以下、57モル%以下、56モル%以下、55モル%以下、54モル%以下、53モル%以下、52モル%以下、51モル%以下、50モル%以下、50モル%未満）等であってもよい。

[0044] PVAのケン化度（又は後述の $[x/(x+y+z) \times 100\% \text{ (モル\%)}]$ ）は、所望の特性（例えば、水溶性、会合体の形成しやすさ等）等に応じて選択しうるが、例えば、10モル%（又は10%）以上程度の範囲から選択してもよく、12モル%以上（例えば、15モル%以上）、好ましくは20モル%以上（例えば、25モル%以上）、さらに好ましくは30モル%

以上（例えば、35モル%以上、38モル%以上）程度であってもよく、40モル%以上（例えば、40モル%超、41モル%以上、42モル%以上、43モル%以上、44モル%以上、45モル%以上、46モル%以上、47モル%以上、48モル%以上、49モル%以上、50モル%以上、50モル%超、51モル%以上、52モル%以上、53モル%以上、54モル%以上、55モル%以上、56モル%以上、57モル%以上、58モル%以上、59モル%以上、60モル%以上、60モル%超、61モル%以上、62モル%以上、63モル%以上、64モル%以上、65モル%以上、66モル%以上、67モル%以上、68モル%以上、69モル%以上、70モル%以上、70モル%超、71モル%以上、72モル%以上、73モル%以上、74モル%以上、75モル%以上、76モル%以上、77モル%以上、78モル%以上、79モル%以上、80モル%以上、80モル%超、81モル%以上、82モル%以上、83モル%以上、84モル%以上、85モル%以上、86モル%以上、87モル%以上、88モル%以上、89モル%以上、90モル%以上、90モル%超、91モル%以上）等であってもよい。

[0045] 具体的なPVAのケン化度（又は後述の $\left[x / (x + y + z) \times 100\% \right]$ （モル%））としては、例えば、40～96モル%、50～94モル%、60～92モル%等が挙げられる。

[0046] なお、ケン化度（又は後述の $\left[x / (x + y + z) \times 100\% \right]$ （モル%））は、例えば、NMR（重合度と、NMRによる組成分析との組み合わせ）や、JIS K 6726で規定されているPVAのケン化度測定方法、その他の分析出法に基づく計算等により求められる。

[0047] PVAの重合度（平均重合度） $\left[\text{モノマー由来の単位の合計数} \cdot \text{総量、又はビニルアルコール単位とビニルエステル単位の合計数} \cdot \text{総量} \right]$ （後述の $x + y + z$ ）は、20以上（例えば、30以上）程度の範囲から選択してもよく、所望の機能（良好な両親媒性等）、ブロックキャラクターや前述の流体力学的半径を得やすい（また効率よくこれらを両立させやすい）等の観点から、例えば、35以上、好ましくは40以上、さらに好ましくは50以上（

例えば、55以上)程度であってもよく、60以上(例えば、65以上、70以上、75以上、80以上、85以上、90以上、95以上、100以上、105以上、110以上、120以上、130以上、140以上、150以上)等であってもよい。

[0048] PVAの重合度(平均重合度)[モノマー由来の単位の合計数・総量、又はビニルアルコール単位とビニルエステル単位の合計数・総量(後述の $x + y + z$)]の上限値は、特に限定されないが、例えば、10000、8000、7000、6000、5000、4000、3000、2000、1500、1200、1000、900、800、700、600、500、450、400、350、300、300未満、290、280、270、260、250、240、230、220、210、200等であってもよい。

[0049] 重合度は高すぎないもの(例えば、1000以下等)であると、重合を制御しやすい。

[0050] 具体的なPVAの重合度(平均重合度)[モノマー由来の単位の合計数・総量、又はビニルアルコール単位とビニルエステル単位の合計数・総量(後述の $x + y + z$)]としては、例えば、40~1000、50~1000、60~700、70~500等が挙げられる。

[0051] PVAにおいて、ビニルアルコール単位の合計数・総量(後述の x)は、10以上(例えば、15以上)程度の範囲から選択してもよく、所望の機能(良好な両親媒性等)、ブロックキャラクターや前述の流体力学的半径を得やすい(また効率よくこれらを両立させやすい)等の観点から、例えば、20以上、好ましくは30以上、さらに好ましくは40以上(例えば、45以上)程度であってもよく、50以上(例えば、55以上、60以上、65以上、70以上、80以上、85以上、90以上、95以上、100以上、120以上、150以上)等であってもよい。

[0052] PVAにおいて、ビニルアルコール単位の合計数・総量(後述の x)の上限値は、特に限定されないが、例えば、5000、4000、3000、2

000、1500、1200、1000、900、800、700、600、500、450、400、350、300、300未満、290、280、270、260、250、240、230、220、210、200、180、150、120、100等であってもよい。

[0053] ビニルアルコール単位の合計数・総量（後述のx）は高すぎないもの（例えば、1000以下等）であると、重合を制御しやすい。

[0054] 具体的なPVAにおけるビニルアルコール単位の合計数・総量（後述のx）としては、例えば、30～1000、40～1000、40～700、50～400等が挙げられる。

[0055] PVAにおいて、ビニルエステル単位の合計数・総量（後述のy+z）は、2以上（例えば、3以上）程度の範囲から選択してもよく、所望の機能（良好な両親媒性等）、ブロックキャラクターや前述の流体力学的半径を得やすい（また効率よくこれらを両立させやすい）等の観点から、例えば、3.5以上、好ましくは4以上、さらに好ましくは4.5以上（例えば、5以上）程度であってもよく、6以上（例えば、6.5以上、7以上、7.5以上、8以上、8.5以上、9以上、9.5以上、10以上、10.5以上、11以上）等であってもよい。

[0056] PVAにおいて、ビニルエステル単位の合計数・総量（後述のy+z）は、の上限値は、特に限定されないが、例えば、3000、2000、1500、1200、1000、900、800、700、600、500、450、400、350、300、300未満、290、280、270、260、250、240、230、220、210、200、180、150、120、100、80、70、60、50、40、30、20、18、15、12等であってもよい。

[0057] ビニルエステル単位の合計数・総量（後述のy+z）は高すぎないもの（例えば、500以下等）であると、重合を制御しやすい。

[0058] 具体的なPVAにおけるビニルエステル単位の合計数・総量（後述のy+z）としては、例えば、4～500、6～300、8～200等が挙げられ

る。

[0059] なお、重合度、ビニルアルコール単位やビニルエステル単位の合計数・総量等は、例えば、NMR、GPC [例えば、完全ケン化したものの値に基づく計算、再エステル化（例えば、酢化）したものに基づく計算]、JISK 6726で規定されている方法、その他の分析出法に基づく計算、これらを組み合わせた方法等により求めることができる。

[0060] PVAは、完全ケン化したとき（ケン化度100%とした場合）の分子量分布〔質量（重量）平均分子量（Mw）／数平均分子量（Mn）〕において、5以下（例えば、4以下、3.5以下）程度であってもよく、例えば、3以下（例えば、2.8以下）、好ましくは2.5以下（例えば、2.4以下、2.4未満、2.3以下）、さらに好ましくは2.2以下（例えば、2.1以下、2以下、1.9以下、1.8以下、1.7以下、1.6以下、1.5以下等）等であってもよく、1以上（例えば、1.01以上、1.02以上、1.05以上、1.07以上、1.1以上、1.15以上、1.2以上、1.3以上等）であってもよい。

[0061] 具体的な分子量分布としては、例えば、1～2.2、1.05～2、1.2～2、1.07～1.9、1.1～1.8等が挙げられる。

[0062] 分子量分布は、連鎖移動の有無（又はその多さ）や分岐構造の形成（又はその多さ）にも関連しているものと考えられ、そうすると、PVAの所望の物性（例えば、良好な両親媒性、会合のしやすさ）等によっては、狭い（小さい）分子量分布のものが好ましいと考えられる。

[0063] なお、PVAは、完全ケン化したとき（ケン化度100%とした場合）の数平均分子量（Mn）において、例えば、300以上（例えば、500以上、800以上）、好ましくは1000以上（例えば、1500以上）、さらに好ましくは2000以上（例えば、2500以上、3000以上、3500以上、4000以上、4500以上、5000以上、5500以上、6000以上、6500以上、7000以上、8000以上、9000以上等）であってもよい。

[0064] また、PVAは、完全ケン化したとき（ケン化度100%とした場合）の数平均分子量（ M_n ）において、例えば、1000000以下（例えば、500000以下）、好ましくは300000以下（例えば、200000以下）、さらに好ましくは100000以下（例えば、80000以下）程度であってもよく、50000以下（例えば、40000以下、30000以下、20000以下、15000以下、12000以下等）であってもよい。

[0065] なお、 M_n 、 M_w 、 M_w/M_n は、例えば、GPC（例えば、標準物質をポリエチレングリコールとしたGPC）により求めることができる。

[0066] PVAの塩素（塩素原子）含有量は、10000ppm（質量ppm）以下（例えば、9000ppm以下、8000ppm以下、7000ppm以下、6000ppm以下）程度の範囲から選択してもよく、例えば、5000ppm以下（例えば、4000ppm以下）、好ましくは3000ppm以下（例えば、2000ppm以下）、さらに好ましくは1000ppm以下（例えば、800ppm以下）、特に500ppm以下（例えば、300ppm以下、200ppm以下、100ppm以下、80ppm以下、60ppm以下、50ppm以下、40ppm以下、30ppm以下）であってもよい。

[0067] なお、PVAに含まれる塩素の態様としては、例えば、置換基（例えば、後述のモノクロロ酢酸ビニル単位における塩素原子）として含まれる場合、不純物（例えば、塩化ナトリウムにおける塩化物イオン等）として含まれる場合等が挙げられる。

塩素は、その由来にもよるが、例えば、ビニルエステルに由来する場合、ビニルエステル単位（残基）の含有量、連鎖移動の有無（又はその多さ）や分岐構造の形成（又はその多さ）にも関連しているものと考えられ、そうすると、PVAの所望の物性（例えば、良好な両親媒性、会合のしやすさ）によっては、塩素含有量が少ないものが好ましいと考えられる。

[0068] また、塩素は、PVAの着色の要因ともなりうるようであり、そうすると、塩素含有量も少ない場合に着色の少ないPVAを効率よく得られやすいと

考えられる。

- [0069] なお、塩素含有量は、例えば、燃焼させたPVAについて測定してもよく、具体的には後述の方法等により、測定してもよい。
- [0070] PVAは、前記のように、ビニルアルコール単位と、ビニルエステル単位とを有する。
- [0071] このようなビニルエステル単位において、ビニルエステルとしては、塩素原子（特にフッ素原子以外のハロゲン原子）を有しないビニルエステル（例えば、ギ酸ビニル、酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、カプリル酸ビニル、ピバリン酸ビニル、バーサチック酸ビニル、トリフルオロ酢酸ビニル等のフッ素原子を有していてもよい脂肪酸ビニルエステル；安息香酸ビニル等のフッ素原子を有していてもよい芳香族ビニルエステル）、フッ素原子以外のハロゲン原子（例えば、塩素原子）を有するビニルエステル〔例えば、モノクロロ酢酸ビニル等の前記脂肪酸ビニルエステルに1以上のフッ素原子以外のハロゲン原子（例えば、塩素原子）が置換した脂肪酸エステル〕等が挙げられる。
- [0072] ビニルエステル単位は、1種又は2種以上のビニルエステル単位を有してもよい。
- [0073] 特に、後述のようにケン化前の重合体において2種以上のビニルエステル単位を有する場合、ケン化条件などにもよるが、PVAは、この2種以上のビニルエステル単位に対応する2種以上のビニルエステル単位（ケン化されることなく残存する2種以上のビニルエステル単位）を有する場合が多い。
- [0074] ビニルエステル単位は、工業的観点等も考慮し、好ましくは酢酸ビニル単位（酢酸ビニル由来の単位）を少なくとも有する場合が多く、代表的には、酢酸ビニル単位と酢酸ビニル単位以外のビニルエステル単位を有していてもよい。
- [0075] また、ビニルエステル単位は、フッ素原子以外のハロゲン原子（例えば、塩素原子）を有するビニルエステル単位（例えば、モノクロロ酢酸ビニル単位）を含まないか、含んでいてもビニルエステル単位全体に占める割合が少

ないのが（例えば、30モル%以下、20モル%以下、15モル%以下、10モル%以下、5モル%以下、1モル%以下であるのが）好ましい。

[0076] 酢酸ビニル単位以外のビニルエステル単位としては、酢酸ビニル単位以外のものであればよいが、ケン化しやすさ（加水分解性）において、酢酸ビニル単位と異なる（大きく異なる）もの（ケン化しやすい又はケン化しにくい）である場合が多い。

[0077] なお、酢酸ビニル単位以外のビニルエステル単位は、1種又は2種以上のビニルエステル単位であってもよく、簡便に合成しやすい等の観点から、多すぎない（例えば、1種又は2種、特に1種である）のが好ましい。

[0078] 具体的な酢酸ビニル単位以外のビニルエステル単位としては、例えば、ピバリン酸ビニル単位、バーサチック酸ビニル単位及びトリフルオロ酢酸ビニル単位から選択された少なくとも1種の単位（例えば、少なくともピバリン酸ビニル単位）を含むビニルエステル単位等が挙げられる。

[0079] ビニルエステル単位が2種以上のビニルエステル単位である場合、ある特定の1種のビニルエステル単位（例えば、酢酸ビニル単位）と、その他のビニルエステル単位（例えば、酢酸ビニル単位以外のビニルエステル単位）との割合又は比率〔ビニルエステル単位（例えば、酢酸ビニル単位）／その他のビニルエステル単位（例えば、酢酸ビニル単位以外のビニルエステル単位）、後述の y/z 又は z/y 等〕は、特に限定されないが、例えば、0.0001～10000、0.001～1000、0.01～100、1以上、2以上、3以上、4以上、5以上、1未満、0.5以下、0.3以下、0.25以下、0.2以下等であってもよい。

[0080] なお、PVAは、ビニルアルコール単位と、ビニルエステル単位とを有する限り、これらの範疇の属さない単位〔例えば、モノマー（非ビニルエステル系モノマー、ビニルエステルでないモノマー）由来の単位〕を有してもよい。

[0081] このようなモノマー（非ビニルエステル系モノマー、ビニルエステルでないモノマー、他のモノマー）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。

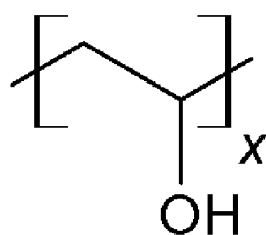
[0082] これらのモノマー（他のモノマー）は1種で又は2種以上を組み合わせで使用することができる。

[0083] PVAが、このような他のモノマー由来の単位を有する場合、他のモノマ

一由来の単位の割合は、ビニルアルコール単位及びビニルエステル単位の総量を100モル（又は100質量部）とするとき、例えば、20モル以下（又は20質量部以下）〔例えば、0.1～20モル（又は0.1～20質量部）〕、10モル以下（又は15質量部以下）、5モル以下（又は5質量部以下）、3モル以下（又は3質量部以下）等であってもよい。

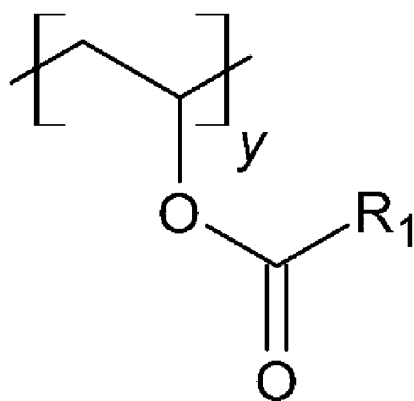
[0084] 前記のように、PVAは、ビニルアルコール単位とビニルエステル単位を有する（少なくとも有する）が、このようなPVAは、例えば、下記式（1）で表される単位（ビニルアルコール単位）と、下記式（2）で表される単位及び下記式（3）で表される単位から選択された少なくとも1種の単位（ビニルエステル単位）とを有するもの（PVA、重合体）であってもよい。

[0085] [化1]



(1)

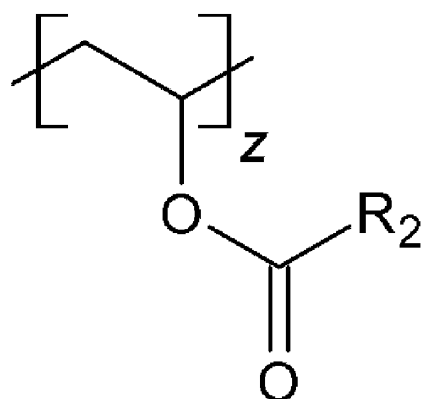
[0086] [化2]



(2)

[0087]

[化3]



(3)

[0088] ここで、 R_1 及び R_2 は、異なるビニルエステルに由来する残基であり、 x 、 y 、 z は、それぞれ、各単位の合計数・総量である。

[0089] 上記式 (1) で示される単位 (構造) は、ビニルアルコール単位 (ユニット) であって、通常、ビニルエステルユニットをケン化することにより得られる構造である。

[0090] また、上記式 (2) 又は (3) で示される単位 (構造) は、ビニルエステル単位 (ユニット) であり、前述のように R_1 及び R_2 は、いずれもビニルエステルに由来する残基であり、互いに異なるものである。

[0091] このような構造は、通常、対応するビニルエステルを重合工程で使用するにより得ることができる。

[0092] ビニルエステルに由来する残基としては、前述のビニルエステルに由来する残基、例えば、水素原子 (ギ酸ビニルに由来する残基)、塩素原子 (特にフッ素原子以外のハロゲン原子) を有しない脂肪族炭化水素基 (例えば、炭素数 1 ~ 10 の炭化水素基) や芳香族炭化水素基 [例えば、メチル基 (酢酸ビニルに由来する残基)、*t*-ブチル基 (ピバリン酸ビニルに由来する残基)、トリフルオロメチル基 (トリフルオロ酢酸ビニルに由来する残基)、エチル基、*n*-プロピル基、*i*so-プロピル基、*n*-ブチル基、*sec*-ブチル基、*i*so-ブチル基、*n*-ヘプチル基、ネオペンチル基、イソペンチ

ル基、sec-ペンチル基、3-ペンチル基、tert-ペンチル基、オクチル基、ノニル基、デシル基、フェニル等のフッ素原子を有していてもよい脂肪族炭化水素基（例えば、アルキル基）や芳香族炭化水素基」、フッ素原子以外のハロゲン原子（例えば、塩素原子）を有する脂肪族炭化水素基（例えば、炭素数1～10の炭化水素基）〔例えば、クロロメチル基（モノクロロ酢酸ビニルに由来する残基）等の前記脂肪族炭化水素基に1以上のフッ素原子以外のハロゲン原子（例えば、塩素原子）が置換した脂肪族炭化水素基〕等が挙げられる。

[0093] なお、前述のように、ビニルエステル単位は、フッ素原子以外のハロゲン原子（例えば、塩素原子）を有するビニルエステル単位（例えば、モノクロロ酢酸ビニル単位）を含まないか、含んでいてもビニルエステル単位全体に占める割合が少ないのが（例えば、３０モル％以下、２０モル％以下、１５モル％以下、１０モル％以下、５モル％以下、１モル％以下であるのが）好ましい。

[0094] そのため、これに対応して、 R_1 及び R_2 のいずれもフッ素原子以外のハロゲン原子（例えば、塩素原子）を有するビニルエステルに由来する残基（例えば、モノクロロメチル基）を含まないか、含んでいても R_1 及び R_2 全体（ $y+z$ ）に占める割合が少ないのが（例えば、30モル%以下、20モル%以下、15モル%以下、10モル%以下、5モル%以下、1モル%以下であるのが）好ましい。

[0095] ここで、 R_1 と R_2 は、異なるものであり、例えば、メチル基（例えば、 R_1 がメチル基である場合）と、メチル基以外の基（例えば、 t -ブチル等のメチル基以外の基である場合）との組み合わせ等が挙げられる。

[0096] なお、 R_1 は、通常、1種の基（残基）であり、 R_2 は1種又は異なる2種以上の基（残基）であってもよい。

[0097] 原料であるビニルエステルの入手のしやすさやブロックキャラクターの制御のしやすさの観点から、 R_1 と R_2 のいずれか一方が、メチル基またはtert-ブチル基であることが好ましく、 R_1 がメチル基、 R_2 がtert-ブチル基であることが好ましい。

チル基であることが更に好ましい。

[0098] 前記式において、 x は、式(1)で示される単位(構造)の合計数・総量(重合体又はPVAにおける式(1)で示される単位(構造)の合計数・総量)である(すなわち、 x 個の式(1)で示される単位が連続的に結合したものであることを示すものではない)。

[0099] x は、前述の通りであり、例えば、10以上(例えば、15以上)程度の範囲から選択してもよく、所望の機能(良好な両親媒性等)、ブロックキャラクターや前述の流体力学的半径を得やすい(また効率よくこれらを両立させやすい)等の観点から、例えば、20以上、好ましくは30以上、さらに好ましくは40以上(例えば、45以上)程度であってもよく、50以上(例えば、55以上、60以上、65以上、70以上、80以上、85以上、90以上、95以上、100以上、120以上、150以上)等であってもよい。

[0100] また、 x の上限値は、特に限定されないが、例えば、5000、4000、3000、2000、1500、1200、1000、900、800、700、600、500、450、400、350、300、300未満、290、280、270、260、250、240、230、220、210、200、180、150、120、100等であってもよい。

[0101] x は高すぎないもの(例えば、1000以下等)であると、重合を制御しやすい。

[0102] 具体的な x としては、例えば、30~1000、40~1000、40~700、50~400等が挙げられる。

[0103] 前記式において、 y 、 z は、それぞれ、式(2)で示される単位(構造)、式(3)で示される単位(構造)の合計数・総量(それぞれ、重合体又はPVAにおける式(2)で示される単位(構造)の合計数・総量、重合体又はPVAにおける式(2)で示される単位(構造)の合計数・総量)である(すなわち、 y 個の式(2)で示される単位が連続的に結合したものであることや、 z 個の式(3)で示される単位が連続的に結合したものであること

を示すものではない)。

- [0104] y 、 z の値は、それぞれ、0又は0超(有限値)である。ただし、 y 及び z が同時に0になることはない。
- [0105] $y + z$ は、前記の通りであり、2以上(例えば、3以上)程度の範囲から選択してもよく、所望の機能(良好な両親媒性等)、ブロックキャラクターや前述の流体力学的半径を得やすい(また効率よくこれらを両立させやすい)等の観点から、例えば、3.5以上、好ましくは4以上、さらに好ましくは4.5以上(例えば、5以上)程度であってもよく、6以上(例えば、6.5以上、7以上、7.5以上、8以上、8.5以上、9以上、9.5以上、10以上、10.5以上、11以上)等であってもよい。
- [0106] $y + z$ の上限値は、特に限定されないが、例えば、3000、2000、1500、1200、1000、900、800、700、600、500、450、400、350、300、300未満、290、280、270、260、250、240、230、220、210、200、180、150、120、100、80、70、60、50、40、30、20、18、15、12等であってもよい。
- [0107] $y + z$ は高すぎないもの(例えば、500以下等)であると、重合を制御しやすい。
- [0108] 具体的な $y + z$ としては、例えば、4~500、6~300、8~200等が挙げられる。
- [0109] y 及び z のいずれも0超である場合、 y/z は、前述の通りであり、特に限定されないが、例えば、0.0001~10000、0.001~10000、0.01~100程度であってもよい。
- [0110] $x + y + z$ は、前述の通りであり、20以上(例えば、30以上)程度の範囲から選択してもよく、所望の機能(良好な両親媒性等)、ブロックキャラクターや前述の流体力学的半径を得やすい(また効率よくこれらを両立させやすい)等の観点から、例えば、35以上、好ましくは40以上、さらに好ましくは50以上(例えば、55以上)程度であってもよく、60以上(

例えば、65以上、70以上、75以上、80以上、85以上、90以上、95以上、100以上、105以上、110以上、120以上、130以上、140以上、150以上)等であってもよい。

[0111] $x + y + z$ の上限値は、特に限定されないが、例えば、10000、8000、7000、6000、5000、4000、3000、2000、1500、1200、1000、900、800、700、600、500、450、400、350、300、300未満、290、280、270、260、250、240、230、220、210、200等であってもよい。

[0112] $x + y + z$ は高すぎないもの(例えば、1000以下等)であると、重合を制御しやすい。

[0113] 具体的な $x + y + z$ としては、例えば、40~1000、50~1000、60~700、70~500等が挙げられる。

[0114] $x / (x + y + z) \times 100\%$ (モル%)の値は、前述の通りであり、例えば、99モル% (又は99%) 以下程度の範囲から選択してもよく、所望の機能(例えば、水溶性、会合体の形成しやすさ等)、ブロックキャラクターや前述の流体力学的半径を得やすい(また効率よくこれらを両立させやすい)等の観点から、98%以下(例えば、97モル%以下)、好ましくは96モル%以下(例えば、95モル%以下)、さらに好ましくは94モル%以下(例えば、93.5モル%以下)程度であってもよく、93モル%以下(例えば、92モル%以下、91モル%以下、90モル%以下、90モル%未満、89.5モル%以下、89モル%、88モル%以下、87モル%以下、86モル%以下、85モル%以下、84モル%以下、83モル%以下、82モル%以下、81モル%以下、80モル%以下、80モル%未満、79モル%以下、78モル%以下、77モル%以下、76モル%以下、75モル%以下、74モル%以下、73モル%以下、72モル%以下、71モル%以下、70モル%以下、70モル%未満、69モル%以下、68モル%以下、67モル%以下、66モル%以下、65モル%以下、64モル%以下、63モル%

%以下、62モル%以下、61モル%以下、60モル%以下、60モル%未満、59モル%以下、58モル%以下、57モル%以下、56モル%以下、55モル%以下、54モル%以下、53モル%以下、52モル%以下、51モル%以下、50モル%以下、50モル%未満)等であってもよい。

[0115] $x / (x + y + z) \times 100\%$ (モル%) の値は、前述の通りであり、所望の特性 (例えば、水溶性、会合体の形成しやすさ等) 等に応じて選択するが、例えば、10モル% (又は10%) 以上程度の範囲から選択してもよく、12モル%以上 (例えば、15モル%以上)、好ましくは20モル%以上 (例えば、25モル%以上)、さらに好ましくは30モル%以上 (例えば、35モル%以上、38モル%以上) 程度であってもよく、40モル%以上 (例えば、40モル%超、41モル%以上、42モル%以上、43モル%以上、44モル%以上、45モル%以上、46モル%以上、47モル%以上、48モル%以上、49モル%以上、50モル%以上、50モル%超、51モル%以上、52モル%以上、53モル%以上、54モル%以上、55モル%以上、56モル%以上、57モル%以上、58モル%以上、59モル%以上、60モル%以上、60モル%超、61モル%以上、62モル%以上、63モル%以上、64モル%以上、65モル%以上、66モル%以上、67モル%以上、68モル%以上、69モル%以上、70モル%以上、70モル%超、71モル%以上、72モル%以上、73モル%以上、74モル%以上、75モル%以上、76モル%以上、77モル%以上、78モル%以上、79モル%以上、80モル%以上、80モル%超、81モル%以上、82モル%以上、83モル%以上、84モル%以上、85モル%以上、86モル%以上、87モル%以上、88モル%以上、89モル%以上、90モル%以上、90モル%超、91モル%以上) 等であってもよい。

[0116] 具体的な $x / (x + y + z) \times 100\%$ (モル%) としては、例えば、40～96モル%、50～94モル%、60～92モル%等が挙げられる。

[0117] なお、PVAが、前記式(1)で表される単位と、前記式(2)で表される単位及び前記式(3)で表される単位から選択された少なくとも1種の単

位とを有する場合、さらに、他の単位（前記式（１）～（３）で表されるいずれの範疇にも属さない単位）を有していてもよい。

このような単位としては、前述の他のモノマーに由来する単位が挙げられる。

PVAが、このような他のモノマー由来の単位を有する場合、他のモノマー由来の単位の割合は、前記式（１）で表される単位と、前記式（２）で表される単位及び前記式（３）で表される単位から選択された少なくとも１種の単位との総量を１００モル（又は１００質量部）とするとき、例えば、２０モル以下（又は２０質量部以下）〔例えば、０．１～２０モル（又は０．１～２０質量部）〕、１０モル以下（又は１５質量部以下）、５モル以下（又は５質量部以下）、３モル以下（又は３質量部以下）等であってもよい。

[0118] [PVAの製造方法]

PVAを製造する方法は特に限定されないが、例えば、下記工程１、２及び３を少なくとも含む工程を経ることにより、製造することができる。

工程１ 第一のビニルエステルをリビングラジカル重合し、マクロ連鎖移動剤を合成する工程

工程２ 工程１で得たマクロ連鎖移動剤の存在下、第一のビニルエステルとは異なる第二のビニルエステルをリビングラジカル重合し、ブロック共重合体を合成する工程

工程３ 少なくとも工程２を経て得られたブロック共重合体を部分的にケン化する工程

[0119] <工程１：第一のビニルエステルをリビングラジカル重合する工程>

リビングラジカル重合の方法としては、可逆的付加開裂連鎖移動（*reversible addition-fragmentation chain-transfer*）重合（以下、RAFT重合）を好ましく使用することができる。

[0120] RAFT重合は、チオカルボニル化合物（RAFT剤）を連鎖移動剤として用いて行うリビングラジカル重合の一種で、分子量分布の狭いポリマーを

、分子量を制御しつつ合成することができる。

[0121] 工程1で用いられるビニルエステル（ビニルエステル系単量体）としては、前記例示のもの（ビニルエステル単位に対応するモノマー）、例えば、酢酸ビニル、ギ酸ビニル、プロピオン酸ビニル、酪酸ビニル、イソ酪酸ビニル、カプロン酸ビニル、カプリル酸ビニル、バーサチック酸ビニル（商品名：VeoVa9、VeoVa10、HEXION社製等）、ピバリン酸（ピバル酸）ビニル、トリフルオロ酢酸ビニル等の脂肪酸ビニルエステル、安息香酸ビニル等の芳香族ビニルエステルを挙げることができる。なかでも、酢酸ビニルまたはピバリン酸ビニルが好適に使用できる。

ただし、工程2で使用する第二のビニルエステル（ビニルエステル系単量体）とは、異なるビニルエステルを使用する。なお、モノクロロ酢酸ビニル等は、前述のように、着色の要因になったり、連鎖移動（例えば、クロロメチル基による連鎖移動）による重合度を大きくしがたくなる場合がある等点から、使用しないか又は使用する場合でもその量を少なくするのが好ましい。

[0122] 重合方法としては、塊状重合法、溶液重合法、懸濁重合法、乳化重合法等の公知の方法が挙げられる。その中でも、無溶媒で重合する塊状重合法あるいは種々の有機溶媒中で重合する溶液重合法が通常採用される。塊状重合法は、大きい重合速度が得られる点や溶媒が連鎖移動やRAFT剤との反応を起こす恐れがない点から好ましい。溶液重合法は、有機溶媒を加えることにより、重合反応液の粘度や重合速度を制御することができることから好ましい。溶液重合法で使用する有機溶媒としては、酢酸メチル、酢酸エチル等のエステル；ベンゼン、トルエン等の芳香族炭化水素；メタノール、エタノール等の低級アルコール；ジエチルエーテル、テトラヒドロフラン（THF）などのエーテル等が挙げられる。溶媒の使用量は、目的とする重合体の数平均分子量や反応収率に合わせ、反応溶液の粘度を考慮して決定すればよい。例えば、質量比（溶媒／単量体）が0.01～10の範囲から選択される。質量比（溶媒／単量体）は好適には0.1以上であり、好適には5以下であ

る。

[0123] 工程1で用いるRAFT剤としては、ジチオカルバマート ($R-S-C(=S)-N(Z_1Z_2)$) 型もしくはキサントート型 ($R-S-C(=S)-O-Z$) のRAFT剤が好ましい。ジチオカルバマート型のRAFT剤としては、メチル(フェニル)カルバモジチオ酸シアノメチル (Cyanomethylmethyl(phenyl)carbamodithioate)、ジフェニルカルバモジチオ酸シアノメチル (Cyanomethyl diphenylcarbamodithioate) が好ましく利用できる。キサントート型のRAFT剤としては、2-[(エトキシカルボノチオイル)チオ]プロピオンサンエチル (Ethyl 2-[(Ethoxycarbonothioyl)thio]propionate) が好ましく利用できる。

[0124] RAFT重合は、理論上、添加するRAFT剤1分子から、1つのポリビニルエステル鎖が生成する。RAFT剤の添加量は、目的とする数平均分子量と重合率とを考慮して決定され、通常、ビニルエステル単量体100モルに対して、0.01~2モルのRAFT剤を使用することが好ましい。

[0125] 工程1で使用されるラジカル開始剤としては、従来公知のアゾ系開始剤、過酸化物系開始剤、レドックス系開始剤、光重合開始剤等が適宜選ばれる。アゾ系開始剤としては、2, 2'-アゾビスイソブチロニトリル (AIBN)、2, 2'-アゾビス(2, 4-ジメチルバレロニトリル) (ADVN)、2, 2'-アゾビス(4-メトキシ-2, 4-ジメチルバレロニトリル) (「V-70」) 等が挙げられ、過酸化物系開始剤としては、ジ-n-プロピルパーオキシジカーボネート、ジイソプロピルパーオキシジカーボネート、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ネート、 α -クミルパーオキシネオデカネート、t-ブチルパーオキシネオデカネ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、ジイソブチリルパーオキシド；2, 4, 4-トリメ

チルペンチルー 2-パーオキシフェノキシアセテート等が挙げられる。

[0126] 用いられるラジカル開始剤のモル数は、RAFT 剤のモル数の 0.1～5 倍が好ましく、用いるラジカル開始剤の種類（開始剤効率や半減期温度）や重合温度を考慮して決められる。ラジカル開始剤のモル数が少ない場合、十分な反応速度を得られにくく、誘導期が発生する場合がある。ラジカル開始剤のモル数が多すぎる場合、発生するラジカルのモル数がRAFT 剤のモル数よりも多くなると、制御されないラジカル重合の割合が増えるので、工程 2 においてブロック共重合体を得られにくくなる。

[0127] 重合温度については、例えば 0℃～80℃であることが好ましい。重合温度が 0℃未満の場合は重合速度が不十分となり、生産性が低下する。この点からは重合温度は 10℃以上であることがより好ましく、20℃以上であることがさらに好ましい。一方、重合温度が 80℃を超えるとRAFT 重合を制御することが難しくなる。この点からは重合温度は 70℃以下であることがより好ましく、60℃以下であることがさらに好ましい。

[0128] 本重合工程において目的とする重合率になったところで、冷却等により重合反応を停止させ、未反応のビニルエステルを除去してもよい。未反応のビニルエステルを除去する方法としては、反応液をヘキサン等の貧溶媒に滴下し、得られる重合体を沈殿させ回収する方法や減圧乾燥により未反応のビニルエステルを留去する方法が挙げられる。なお、重合率を 100%とすることで、ビニルエステルをすべて重合により消費してもよい。その場合、有機溶媒を添加する溶液重合法が好ましい。こうして得られたポリビニルエステル重合体を次の工程 2 において連鎖移動剤（マクロRAFT 剤）として用いる。

[0129] <工程 2：ポリビニルエステルのブロック共重合体を合成する工程>

工程 1 で得られたポリビニルエステル重合体を連鎖移動剤（マクロRAFT 剤）として用いて、工程 1 とは異なるビニルエステル単量体のRAFT 重合を行い、例えば、2 種類のポリビニルエステルからなる A-B タイプのブロック共重合体を合成する。

[0130] 工程2で用いられる第二のビニルエステル（ビニルエステル系単量体）としては、工程1と同様に、酢酸ビニル、ギ酸ビニル、プロピオン酸ビニル、酪酸ビニル、イソ酪酸ビニル、カプロン酸ビニル、カプリル酸ビニル、バーサチック酸ビニル（商品名：VeoVa9、VeoVa10、HEXION社製）、ピバリン酸（ピバル酸）ビニル、トリフルオロ酢酸ビニル等の脂肪酸ビニルエステル、安息香酸ビニル等の芳香族ビニルエステルを挙げることができるが、工程1で使用した第一のビニルエステルとは異なるビニルエステルを使用する。なお、前述の通り、クロロ酢酸ビニル等は使用しないか、使用しても少なくするのが好ましい。

[0131] 第一のビニルエステルとして酢酸ビニルを使用した場合、第二のビニルエステルは、酢酸ビニル以外のビニルエステルを使用する。また、第一のビニルエステルとしてピバリン酸ビニルを使用した場合、第二のビニルエステルは、ピバリン酸ビニル以外のビニルエステルを使用する。第一のビニルエステルと第二ビニルエステルは、エステル基の耐加水分解性が大きく異なることが好ましい。続くケン化工程において、耐加水分解性が低いエステル基を選択的にケン化することにより、ブロック性の高いPVA（部分ケン化ポリビニルアルコール）を得ることができる。

エステル基の耐加水分解性は、ビニルエステル基の構造（立体的因子、電子的因子）に依存する。このような観点から、第一のビニルエステルと第二のビニルエステルは、立体的構造が大きく異なる酢酸ビニルとピバリン酸（ピバル酸）ビニル等の組み合わせが好ましい。

[0132] 工程2におけるビニルエステルの重合方法としては、塊状重合法、溶液重合法、懸濁重合法、乳化重合法等の公知の方法が挙げられるが、工程1と同様に、無溶媒で重合する塊状重合法あるいは種々の有機溶媒中で重合する溶液重合法が通常採用される。塊状重合法は、大きい重合速度が得られる点や溶媒が連鎖移動やRAFT剤との反応を起こす恐れがない点から好ましい。溶液重合法は、有機溶媒を加えることにより、重合反応液の粘度や重合速度を制御することができることから好ましい。溶液重合法で使用する有機溶媒

としては、酢酸メチル、酢酸エチル等のエステル；ベンゼン、トルエン等の芳香族炭化水素；メタノール、エタノール等の低級アルコール；ジエチルエーテル、テトラヒドロフラン（THF）などのエーテル等が挙げられる。溶媒の使用量は、目的とする重合体の数平均分子量や反応収率に合わせ、反応溶液の粘度を考慮して決定すればよい。例えば、質量比（溶媒／単量体）が0.01～10の範囲から選択される。質量比（溶媒／単量体）は好適には0.1以上であり、好適には5以下である。

- [0133] 工程2で用いるRAFT剤としては、工程1で得られたポリビニルエステル重合体を連鎖移動剤（マクロRAFT剤）として用い、第二のビニルエステルのRAFT重合を行い、A-Bタイプのブロック共重合体を合成する。RAFT剤の添加量は、目的とする数平均分子量と重合率とを考慮して決定され、通常、ビニルエステル単量体100モルに対して、0.1～10モルのRAFT剤を使用することが好ましい。
- [0134] 工程2で使用されるラジカル開始剤としては、従来公知のアゾ系開始剤、過氧化物系開始剤、レドックス系開始剤、光重合開始剤等が適宜選ばれるが、工程1で使用した開始剤をそのまま用いてもよい。
- [0135] 用いるラジカル開始剤のモル数は、RAFT剤のモル数の0.1～5倍が好ましく、用いるラジカル開始剤の種類（開始剤効率や半減期温度）や重合温度を考慮して決められる。ラジカル開始剤のモル数が少ない場合、十分な反応速度を得られにくく、誘導期が発生する場合がある。ラジカル開始剤のモル数が多すぎる場合、発生するラジカルがRAFT剤のモル数よりも多くなると、制御されないラジカル重合の割合が増え、第二のビニルエステルのホモポリマーが生成する要因となる。
- [0136] 重合温度については、例えば0℃～80℃であることが好ましい。重合温度が0℃未満の場合は重合速度が不十分となり、生産性が低下する。この点からは重合温度は10℃以上であることがより好ましく、20℃以上であることがさらに好ましい。一方、重合温度が80℃を超えるとRAFT重合を制御することが難しくなる。この点からは重合温度は70℃以下であること

がより好ましく、60℃以下であることがさらに好ましい。

[0137] 工程2の重合工程において目的とする重合率になったところで、冷却や重合禁止剤を添加すること等により重合反応を停止させ、未反応のビニルエステルを除去してもよい。未反応のビニルエステルを除去する方法としては、工程1と同様に反応液をヘキサン等の貧溶媒に滴下し、得られる重合体を沈殿させ回収する方法や減圧乾燥により未反応のビニルエステルを留去する方法が挙げられる。こうして、二つのポリビニルエステルセグメントからなるA-Bタイプのジブロック共重合体を得ることができる。

[0138] なお、工程2で得られたジブロック重合体を連鎖移動剤（マクロRAFT剤）として用いて、工程2とは異なるビニルエステル（第三のビニルエステル）のRAFT重合を行い、A-B-CタイプまたはA-B-Aタイプのトリブロック共重合体を合成することもできる。

[0139] 第三のビニルエステルとしては、工程1と同様に、酢酸ビニル、ギ酸ビニル、プロピオン酸ビニル、酪酸ビニル、イソ酪酸ビニル、カプロン酸ビニル、カプリル酸ビニル、バーサチック酸ビニル、ピバリン酸（ピバル酸）ビニル、トリフルオロ酢酸ビニル等の脂肪酸ビニルエステル、安息香酸ビニル等の芳香族ビニルエステルを挙げることができるが、工程2で使用した第二のビニルエステルとは異なるビニルエステルを使用する。なお、前述の通り、クロロ酢酸ビニル等は使用しないか、使用しても少なくするのが好ましい。工程1で使用したビニルエステルと同じものを使用すれば、A-B-Aタイプのトリブロック共重合体を合成することができ、工程1で使用していないビニルエステルを使用すれば、A-B-Cタイプのトリブロック共重合体を合成することができる。トリブロック共重合体の合成方法は、前述のジブロック共重合体と同様である。

さらに、第四以上のビニルエステルを用いて、同様の工程を繰り返すこともできる。

また、必要に応じて、他のモノマーを適宜工程3の前後（特に前）において重合（例えば、第一、第二や第三のビニルエステルとともに他のモノマー

を共重合)させてもよい。

[0140] <工程3: ポリビニルエステルのブロック共重合体を部分ケン化する工程>

少なくとも工程2を経て得られた複数のポリビニルエステルセグメントを有するブロック共重合体(ポリビニルエステルブロック共重合体)を部分ケン化する。ここで、ポリビニルエステルを構成するビニルエステル単位は、エステル基の耐加水分解性が異なるので、適切なケン化条件とすることで、セグメント毎に加水分解度の差を付けることができる。すなわち、耐加水分解性の比較的高いポリビニルエステルセグメント(例えば、ポリピバリン酸ビニルセグメント)の加水分解を抑え、耐加水分解性の比較的低いポリビニルエステルセグメント(例えば、ポリ酢酸ビニルセグメント)の加水分解を十分起こすことにより、ポリビニルエステルが豊富なセグメントとビニルアルコールが豊富なセグメントからなる両親媒性の部分ケン化ポリビニルアルコールを得ることができる。

[0141] ポリビニルエステルブロック共重合体のケン化の方法は、特に限定されず、従来公知の方法に従ってよいが、例えば、従来公知の水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸ナトリウム、炭酸ナトリウム、ナトリウムメトキシド等の塩基性触媒、又は硫酸、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、水のほか、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。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ケン化反応を行うのが簡便であり好ましい。

[0142] ケン化反応のコントロールは、ケン化温度、ケン化時間、触媒の種類、触媒の使用量、ポリビニルエステルブロック共重合体の濃度、含水率等により、実施することができる。

ケン化温度としては、通常20℃～70℃の範囲から選択することができ

、30℃～60℃の範囲が好ましい。ケン化時間としては、通常5分～5時間の範囲から選択することができ、10分～1時間の範囲が好ましい。触媒の使用量としては、ポリビニルエステルブロック共重合体のビニルエステルユニットを基準として、通常0.2～10モル%の範囲から選択することができ、0.4～5モル%の範囲が好ましい。メタノールを溶媒とする場合、ポリビニルエステルブロック共重合体の濃度は、通常5～70質量%の範囲から選択することができ、10～60%が好ましい。含水率は、通常0～5質量%の範囲から選択することができ、0.2～2質量%が好ましい。

[0143] なお、ケン化条件が厳しすぎる場合、耐加水分解性の低いビニルエステル基のみならず、耐加水分解性の高いビニルエステル基までケン化される場合があり、この場合、得られるPVAのブロックキャラクターは低下する傾向となる。

反対に、ケン化条件が緩すぎる場合、耐加水分解性の低いビニルエステル基が十分にケン化されない場合があり、この場合、得られるPVAのブロックキャラクターは低下する傾向となる。

[0144] 以上のようにして、前記のようなPVAを効率よく製造しうる。

[0145] [水性液]

PVAは、前述のように、水又は水を含む水性媒体に溶解（又は分散）してもよい。

そのため、本発明には、PVAを含む水性液〔例えば、水溶液、水分散液、水性媒体（例えば、水と有機溶媒（アルコール等の親水性溶媒）の混合溶媒）に溶解又は分散した液〕も含まれる。

[0146] 水性液において、PVA（又は会合体）の割合は、特に限定されないが、例えば、0.00001質量%以上（例えば、0.00005質量%以上）程度の範囲から選択してもよく、0.0001質量%以上（例えば、0.0005質量%以上）、好ましくは0.001質量%以上（例えば、0.005質量%以上、0.01質量%以上、0.05質量%以上、0.1質量%以上、0.5質量%以上）等であってもよく、90質量%以下（例えば、80

質量%以下、50質量%以下、30質量%以下、20質量%以下、10質量%以下、5質量%以下、3質量%以下、2質量%以下、1質量%以下、0.5質量%以下等)であってもよい。

[0147] このような水性液において、PVAは、会合体(ミセル)を形成していてもよい。本発明は、このような会合体(ミセル)も包含する。

[0148] 会合体を形成している場合、会合体のサイズ(流体力学的半径)は、前記と同様の範囲(例えば、10~200nm等)であってもよい。

また、会合体(ミセル)は、内容物[薬物(疎水性の薬物等)、疎水性成分、親水性成分等]を含んでいても(内包しても)よい。本発明は、このような会合体(ミセル、製剤)も包含する。

[0149] 特に、内容物は、疎水性成分であってもよい。

[0150] 疎水性成分(又は疎水性物質、例えば、疎水性薬物等)としては、例えば、水100mL(100g)に対する溶解度(20℃)(20℃における溶解度)が、500mg(500mg/100g H₂O)以下、300mg以下、200mg以下、100mg以下、50mg以下(例えば、30mg以下、20mg以下、10mg以下、5mg以下、3mg以下、2mg以下、1.5mg以下、1.2mg以下、1mg以下、0.8mg以下、0.5mg以下、0.3mg以下、0.2mg以下)等である成分(物質)等が挙げられる。

[0151] 会合体[ミセル、内容物を含む会合体(ミセル)]において、内容物(疎水性成分等)の割合は、PVA100質量部に対して、例えば、0.0001質量部以上(例えば、0.001質量部以上)程度の範囲から選択してもよく、0.01質量部以上(例えば、0.05質量部以上)、好ましくは0.1質量部以上(例えば、0.5質量部以上、1質量部以上、3質量部以上、5質量部以上、10質量部以上)等であってもよく、1000質量部以下(例えば、500質量部以下、300質量部以下、200質量部以下、100質量部以下、80質量部以下、50質量部以下、40質量部以下、30質量部以下、20質量部以下、10質量部以下等)であってもよい。

実施例

[0152] 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。

[0153] (ポリビニルエステル (PVE1) の理論重合度及び理論数平均分子量 M_n (理論) の算出方法)

理論重合度及び理論数平均分子量 M_n (理論) は、それぞれ以下の計算式により算出した。

理論重合度 = (ビニルエステル (VE1) の仕込モル量 / RAFT 剤の仕込モル量) × ビニルエステル (VE1) の反応率

なお、ポリビニルエステルブロック共重合体 (PVE1-b-PVE2) の PVE2 成分の理論重合度は、VE2 の反応率を用いて、上式と同様に算出することができる。

理論数平均分子量 : M_n (理論) = RAFT 剤の分子量 + ビニルエステル (VE1) の分子量 × 理論重合度

[0154] (ポリビニルエステルの数平均分子量 M_n (GPC) 及び分子量分布 M_w/M_n の測定方法)

数平均分子量 M_n (GPC) 及び分子量分布 M_w/M_n は、検出器を備えた高速液体クロマトグラフを用いて、ゲル浸透クロマトグラフィー (GPC) 測定により、ポリスチレン換算値として求めた。具体的な測定条件は、以下の通りである。

- ・ 移動相 : テトラヒドロフラン (THF)
- ・ 流速 : 1.0 mL / 分
- ・ カラム : KF-804L (昭光サイエンス株式会社製) 2 本直列接続
- ・ カラム温度 : 40℃
- ・ 試料濃度 : 0.1 wt / vol %
- ・ 試料注入量 : 100 μ L

- ・検出器：示差屈折率（R I）検出器
- ・標準物質：ポリスチレン

[0155]（完全ケン化ポリビニルアルコールの数平均分子量 M_n （GPC）及び分子量分布 M_w/M_n の測定方法）

数平均分子量 M_n （GPC）及び分子量分布 M_w/M_n は、検出器を備えた高速液体クロマトグラフを用いて、ゲル浸透クロマトグラフィー（GPC）測定により、ポリエチレングリコール（PEG）換算値として求めた。具体的な測定条件は、以下の通りである。

- ・移動相：0.05 mol/L 硝酸ナトリウム水溶液
- ・流速：1.0 mL/分
- ・カラム：SB-804 HQ（昭光サイエンス株式会社製）2本直列接続
- ・カラム温度：50℃
- ・試料濃度：0.1 wt/vol %
- ・試料注入量：100 μ L
- ・検出器：示差屈折率（R I）検出器
- ・標準物質：ポリエチレングリコール（PEG）

[0156]（部分ケン化ポリビニルアルコールの組成決定の方法）

一例として、実施例C1のようにVE1として酢酸ビニル、VE2としてピバリン酸ビニルを用いて得られるブロック共重合体を部分ケン化して得られる部分ケン化ポリビニルアルコールの各ユニットの含有量（x, y, z）の算出方法を示す。

まず、得られた部分ケン化ポリビニルアルコールをd6-DMSOに溶解し、 $^1\text{H-NMR}$ 測定（測定温度＝100℃）を行い、下記のシグナルの積分値A～Cを求める。

- ・1.0～1.18 ppmのシグナル（ピバリン酸基のメチルプロトン）の積分値＝A
- ・1.18～1.88 ppmのシグナル（主鎖のメチレンプロトン）の積分値＝B

・ 1. 9 ～ 2. 0 6 p p m のシグナル（酢酸基のメチルプロトン）の積分値
= C

つづいて、上記で得られた A ～ C を用いて、部分ケン化ポリビニルアルコール（重合度 = P とする）に含まれるビニルアルコールのユニット数 x、酢酸ビニルのユニット数 y とピバリン酸ビニルのユニット数 z を以下の計算式により算出した。

・ ビニルアルコールのユニット数 $x = P - y - z$

・ 酢酸ビニルのユニット数 $y = ((C / 3) / (B / 2)) \times P = 2 C P / 3 B$

・ ピバリン酸ビニルのユニット数 $z = ((A / 9) / (B / 2)) \times P = 2 A P / 9 B$

なお、重合度 P には、前述の理論重合度や、完全ケン化ポリビニルアルコールの分子量（数平均分子量 M_n 、重量平均分子量 M_w 等）又は再エステル化（酢化等）して得られるポリビニルエステルの分子量（数平均分子量 M_n 、重量平均分子量 M_w 等）をもとに算出（分子量／ビニルアルコール単位の分子量又は分子量／ビニルエステル単位の分子量として算出）した重合度等を使用できる（本実施例では理論重合度を用いた）。

[0157] （ブロックキャラクターの測定方法）

一例として、実施例 C 1 のように V E 1 として酢酸ビニル、V E 2 としてピバリン酸ビニルを用いて得られるブロック共重合体を部分ケン化して得られる部分ケン化ブロックキャラクターの算出方法を示す。

まず、得られた部分ケン化ポリビニルアルコール（P V A）を P V A : H F I P : D₂O = 1 : 4 : 1（重量比）で溶解し、ブルカー社製 4 0 0 M H z 核磁気共鳴装置を用いて、¹³C-NMR 測定（測定温度 = 3 0 °C、積算回数 = 2 0, 0 0 0 回）を行い、下記のシグナルの積分値 A ～ D を求めた（H F I P = 1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサフルオロ-2-プロパノール）。

・ 積分値 A = 3 7. 2 ～ 4 0. 4 p p m のシグナル（（O C O R、O C O R）及びピバリン酸基の 4 級炭素に帰属する）

・ 積分値 $B = 38.3 \sim 38.8$ ppm のシグナル (ピバリン酸基の 4 級炭素に帰属する)

・ 積分値 $C = 40.4 \sim 41.8$ ppm のシグナル ((OH、OCOR) に帰属する)

・ 積分値 $D = 41.8 \sim 44.9$ ppm のシグナル ((OH、OH) に帰属する)

つづいて、上記で得られた積分値を用いて、ブロックキャラクター (η) を以下の計算式により算出した。

・ ブロックキャラクター (η) = (OH、OCOR) / [2 (OH) (OCOR)]

ここで、(OH、OCOR)、(OH)、(OCOR) は、以下の通り計算する。

・ (OH、OCOR) = C

・ (OH) = (OH、OH) + (OH、OCOR) / 2

・ (OCOR) = (OCOR、OCOR) + (OH、OCOR) / 2

なお、(OH、OH) 及び (OCOR、OCOR) は、以下の通りとする。

。

・ (OH、OH) = D

・ (OCOR、OCOR) = A - B

[0158] (流体力学的半径 (DLS) の測定)

得られた部分ケン化ポリビニルアルコールを水に溶解し、形成される会合体 (ミセル) のサイズを DLS (Dynamic Light Scattering) 測定により求めた。

具体的には、得られた部分ケン化ポリビニルアルコールを 1 g/L の濃度で水に溶解し、孔径 1 μ m のメンブレンフィルターで濾過した。このサンプル液を Malvern 社製ゼータサイザー Nano ZS (He-Ne レーザー、4 mW at 632.8 nm) を用いて、流体力学的半径を 25℃ で測定した。

[0159] (Y I の測定)

得られた部分ケン化ポリビニルアルコールの1重量%DMSO溶液を調製し、20℃においてそのUV-Visスペクトル(光路長10mmの石英セル)を紫外可視分光光度計(日本分光株式会社製; V-730)を用いて測定し、得られるデータより1重量%DMSO溶液のY Iを計算した。

[0160] (塩素含有量(燃焼イオンクロマトグラフ)の測定)

日東精工アナリテック株式会社製の試料燃焼装置AQF-2100H及びサーモフィッシャーサイエンティフィック社製イオンクロマトグラフを用いて、サンプル中に含まれる塩素の含有量を測定した。

[0161] (ポリビニルエステルのRAFT重合体(PVE1)合成)

[合成例A1]

反応器に、酢酸ビニル(VAc)100質量部とジフェニルカルバモジチオ酸シアノメチル(CDC)3.3質量部添加し、反応器内に15分間窒素を導入することにより脱気を行った。その後、反応器を40℃の温浴に浸漬し、V-70[2, 2'-アゾビス(4-メトキシ-2, 4-ジメチルバレロニトリル)]1.4質量部添加し、40℃で24時間反応を行った(「VAc: CDC: V-70=100: 1: 0.4」の仕込モル比)。

反応後の重合液をNMRで測定を行った結果、酢酸ビニルの反応率は86%と求められた。反応後の重合液から未反応の酢酸ビニルを25℃で減圧留去することにより、ポリ酢酸ビニルのRAFT重合体(PVE1)を得た。

分析の結果を表1に示す。数平均分子量Mn(理論)と数平均分子量Mn(GPC)は、よい一致を示した。

[0162] [合成例A2]

仕込モル比を「VAc: CDC: V-70=300: 1: 0.4」とした以外は、合成例A1と同様にRAFT重合を行った。得られたポリ酢酸ビニルのRAFT重合体の分析結果を表1に示す。数平均分子量Mn(理論)と数平均分子量Mn(GPC)は、よい一致を示した。

[0163] [合成例A3]

ビニルエステルをトリフルオロ酢酸ビニル（V T F A c）とした以外は、合成例 A 1 と同様に R A F T 重合を行った。得られたポリ（トリフルオロ酢酸ビニル）の R A F T 重合体の分析結果を表 1 に示す。数平均分子量M n （理論）と数平均分子量M n （G P C）は、比較的よい一致を示した。

[0164] [合成例 A 4]

酢酸ビニルの代わりにモノクロロ酢酸ビニル（V C I A c）を用いた以外は、合成例 A 1 と同様に R A F T 重合を行った。数平均分子量M n （G P C）は、数平均分子量M n （理論）の 7 割程度となり、モノクロロ酢酸ビニルのクロロメチル基による連鎖移動により重合度が低下していることが示唆された。また、分子量分布M_w/M_nも酢酸ビニルの場合と比べて、高い値となった。なお、得られた重合体は、褐色に着色した。

[0165] [表1]

	重合条件		結果				
	ビニルエステル(VE1)	仕込モル比	反応率	重合度	Mn	Mn	Mw/Mn
	種類	VE1 : CDC : V-70	%	(理論)	(理論)	(GPC)	(GPC)
合成例 A 1	VAc	100 : 1 : 0.4	86	86	7,700	7,800	1.22
合成例 A 2	VAc	300 : 1 : 0.4	78	234	20,000	21,000	1.34
合成例 A 3	VTFAc	100 : 1 : 0.4	85	85	12,000	11,000	1.50
合成例 A 4	VCIAc	100 : 1 : 0.4	85	85	11,000	7,500	2.14

[0166] (P V E 1－P V E 2 ブロック共重合体の合成)

[合成例 B 1]

反応器に、テトラヒドロフラン（T H F）1 7 0 質量部、ピバリン酸ビニル（V P i）6 6 質量部、合成例 A 1 で得られたポリ酢酸ビニルの R A F T 重合体（P V E 1）1 0 0 質量部を添加し、反応器内に窒素を 1 5 分間導入することにより脱気を行った。その後、反応器を 4 0℃の温浴に浸漬し、V－7 0 を 1. 7 質量部加え、4 0℃で 2 4 時間反応を行った（「V P i : P V E 1 : V－7 0 = 2 0 : 1 : 0. 4」の仕込モル比）。

反応後の重合液を NMR で測定を行った結果、ピバリン酸ビニルの反応率は 5 0 % と求められた。反応後の重合液に重合停止剤として 2, 2, 6, 6－テトラメチルピペリジン－1－オキシル（T E M P O）1. 7 質量部を添

加した後、THF及び未反応のピバリン酸ビニルを120℃で減圧留去した。

得られたポリ酢酸ビニルーポリピバリン酸ビニルブロック共重合体（PVE1ーPVE2）の分析結果を表2に示す。ここで、表2中の重合度（理論）とは、PVE2成分の重合度を示す。

[0167] [合成例B2～9]

第一のビニルエステルのRAFT重合体（PVE1）、第二のビニルエステル（VE2）、仕込モル比を表2に記載の通りに変えた以外は、合成例B1と同様にブロック共重合体（PVE1ーPVE2）を合成した。その分析結果を表2に示す。なお、合成例B4では、VPiに代えて、HEXION社製バーサチック酸ビニル（商品名：Veova9）を使用した。

合成例B9のM_w/M_nは、合成例B1～B8と比べ、かなり大きくなった。これは、合成例A4で得られたポリマーの一部がブロック重合可能なRAFT剤末端ではなく、塩素末端になっているためであると考えられる。

[0168] [表2]

	重合条件			結果			
	PVE1	ビニルエステル(VE2)	仕込モル比	反応率	重合度	Mn	Mw/Mn
	種類	種類	VE2:PVE1:V-70	%	(理論)	(GPC)	(GPC)
合成例B1	合成例A1	VPi	20:1:0.4	50	10	8,800	1.30
合成例B2	合成例A1	VPi	50:1:0.4	53	27	11,000	1.35
合成例B3	合成例A1	VPi	200:1:0.4	52	104	20,000	1.50
合成例B4	合成例A1	Veova9	20:1:0.4	48	10	9,000	1.55
合成例B5	合成例A2	VPi	20:1:0.4	50	10	21,000	1.40
合成例B6	合成例A2	VPi	50:1:0.4	55	28	23,000	1.47
合成例B7	合成例A3	VAc	20:1:0.4	55	11	12,000	1.60
合成例B8	合成例A3	VAc	50:1:0.4	50	25	13,000	1.65
合成例B9	合成例A4	VAc	50:1:0.4	55	28	9,500	2.50

[0169] （PVE1ーPVE2ーPVE1トリブロック共重合体の合成）

[合成例B10～11]

合成例B1で得られたジブロック共重合体（PVE1ーPVE2）、第三のビニルエステルとして酢酸ビニル（VE3）、開始剤（V-70）を表3記載の仕込モル比で、実施例B1と同様に反応し、酢酸ビニルーピバリン酸ビニルー酢酸ビニルのAーBーAタイプのトリブロック共重合体を合成した。

。

結果を表3に示す。

[0170] [表3]

	重合条件			結果			
	PVE2	ビニルエステル(VE3)	仕込モル比	反応率	重合度	Mn	Mw/Mn
	種類	種類	VE3:PVE2:V-70	%	(理論)	(GPC)	(GPC)
合成例B1 0	実施例B1	VAc	20:1:0.4	50	10	9,000	1.47
合成例B1 1	実施例B1	VAc	100:1:0.4	53	53	12,000	1.55

[0171] (部分ケン化ポリビニルアルコール (PVA) の合成)

[実施例C1]

反応器に、合成例B1で得られたポリ酢酸ビニルーポリピバリン酸ビニルブロック共重合体 (PVE1-b-PVE2) 100質量部及びメタノール900質量部を添加し、反応器を50℃の温浴に浸漬し、攪拌することでブロック共重合体を溶解した。

溶解後、ビニルエステルユニットに対して1モル%の水酸化ナトリウムを5%メタノール溶液として添加し、50℃で1時間ケン化を行った。反応の途中で溶液から固形物が析出した。反応後、酢酸を加え残存する水酸化ナトリウムを中和し、濾別により固形物を得た。

この固形物を65℃で24時間乾燥させることにより、目的の部分ケン化ポリビニルアルコールを得た。¹H-NMRによる解析の結果、ビニルアルコールユニット数x=84、酢酸ビニルユニット数y=2、ピバリン酸ビニルユニット数=10と決定した。その他の分析の結果を含めて表4及び5に示す。

なお、GPC測定で完全ケン化ポリビニルアルコールは、以下のように合成した。すなわち、メタノールに溶解または分散させた部分ケン化ポリビニルアルコールに水酸化ナトリウム水溶液を添加し、55℃で1時間以上反応させた後、酢酸水溶液を加え、残存水酸化ナトリウムを中和した。得られた固形状の完全ケン化ポリビニルアルコールを濾別し、これをソクスレー抽出 (溶媒:メタノール) により洗浄後、乾燥したものを測定試料とした。

[0172] [実施例C2~13]

用いるブロック共重合体及びケン化触媒の種類、その添加量を表4に記載の通りに変更した以外は、実施例C 1と同様に部分ケン化ポリビニルアルコールを合成した。分析の結果を表5に示す。

実施例C 1 2で得られた部分ケン化ポリビニルアルコールは、実施例C 1～C 1 1で得られた部分ケン化ポリビニルアルコールに比べて、Y I 値が高く、塩素含有量が多く、完全ケン化P V AのM w／M nが大きかった。

[0173] [比較例C 1]

ブロック共重合体に代えて、重合度3 0 0のポリ酢酸ビニルを使用し、表4に示す条件にて、部分ケン化ポリビニルアルコール（ケン化度8 8 m o l %）を合成した。

分析の結果を表5に示す。重合度3 0 0の部分ケン化ポリビニルアルコール（ポリ酢酸ビニルの部分ケン化物、ケン化度8 8 m o l %）は、ブロックキャラクターが0. 4 5であり、水中での流体力学的半径は6 n mであった。ブロック性が低く、会合体の形成能力も小さいものと考えられる。

[0174] [表4]

	PVE1-b-PVE2-b-PVE3								ケン化条件	
	[種類]	構成ユニット			重合度					
		VE1	VE2	VE3	PVE1	PVE2	PVE3	合計	[ケン化触媒]	[mol%]
実施例C1	合成例B1	VAc	VPI	-	86	10		96	水酸化ナトリウム	1
実施例C2	合成例B1	VAc	VPI	-	86	10		96	水酸化ナトリウム	10
実施例C3	合成例B2	VAc	VPI	-	86	27		113	水酸化ナトリウム	1
実施例C4	合成例B3	VAc	VPI	-	86	104		190	水酸化ナトリウム	1
実施例C5	合成例B4	VAc	VeoVa	-	86	10		96	水酸化ナトリウム	1
実施例C6	合成例B5	VAc	VPI	-	234	10		244	水酸化ナトリウム	1
実施例C7	合成例B6	VAc	VPI	-	234	28		262	水酸化ナトリウム	1
実施例C8	合成例B7	VTFAc	VAc	-	85	11		96	炭酸カリウム	1
実施例C9	合成例B8	VTFAc	VAc	-	85	25		110	炭酸カリウム	1
実施例C10	合成例B10	VAc	VPI	VAc	86	10	10	106	水酸化ナトリウム	1
実施例C11	合成例B11	VAc	VPI	VAc	86	10	53	149	水酸化ナトリウム	1
実施例C12	合成例B9	VClAc	VAc	-	85	28		113	炭酸カリウム	1
実施例C13	合成例B1	VAc	VPI	-	86	10		96	水酸化ナトリウム	0.3
比較例C1	重合度300/ケン化度88mol%のポリビニルアルコール							300	水酸化ナトリウム	1

[0175]

[表5]

	部分ケン化ポリビニルアルコール組成(1H-100P測定)							1H-100P測定	1H-100P測定	数均分子量	DL-500測定	GPC測定(ポリアセタール)	
	ビニルアルコール	ビニルエーテル	ビニルエーテル	重合度	重合度	重合度	重合度	重合度	重合度	重合度	重合度	重合度	
	x	[R1]	y	[R2]	z	重合度	重合度	重合度	重合度	重合度	重合度	重合度	
実施例C1	84	CH3	2	tert-Bu	10	96	86	0.90	12	10	15	4,200	1.4
実施例C2	89	CH3	0.2	tert-Bu	7	96	85	0.18	15	20	12	4,200	1.4
実施例C3	98	CH3	2	tert-Bu	20	113	78	0.16	10	10	25	5,000	1.5
実施例C4	90	CH3	2	tert-Bu	95	190	49	0.15	8	10	-	8,000	1.6
実施例C5	85	CH3	2	tert-Bu	9	96	85	0.25	16	30	30	4,000	1.5
実施例C6	230	CH3	5	tert-Bu	9	244	94	0.15	12	10	40	10,000	1.9
実施例C7	223	CH3	8	tert-Bu	28	262	87	0.12	7	10	96	11,000	1.6
実施例C8	66	CH3	0.5	CH3	10	97	89	0.16	20	30	17	8,000	1.5
実施例C9	96	CH3	0.5	CH3	24	111	78	0.15	20	30	20	4,200	1.8
実施例C10	94	CH3	2	tert-Bu	10	196	89	0.26	23	20	20	4,800	1.6
実施例C11	137	CH3	2	tert-Bu	10	149	92	0.22	20	20	35	6,400	1.7
実施例C12	85	CH2Cl	3	CH3	25	113	75	0.15	65	8000	10	3,500	2.8
実施例C13	63	CH3	33	tert-Bu	10	96	59	0.37	13	10	-	4,200	1.4
実施例C14	264	CH3	36	-	-	209	88	0.65	1	10	6	11,000	2.4

[0176] (疎水性物質(アントラセン等)の溶解度の検討)

実施例で得られた部分ケン化ポリビニルアルコールは、水中では疎水性セグメント(ビニルエステルユニットが豊富なセグメント)をコア、親水性セグメント(ビニルアルコールユニットが豊富なセグメント)をシェルとする良好な会合体(ミセル)を形成しやすいものと考えられる。

本検討では、水中において、疎水性コアに疎水性物質を内包し、ドラッグデリバリーシステム等に応用可能か検討した。

[0177] 本検討では、疎水性物質としてアントラセンを用い、水中に溶解しているアントラセンの溶解度をUV吸光度により見積もった。なお、アントラセンの水100mL(100g)に対する溶解度(20℃)は、概ね0.13mg(0.13mg/100g 水)である。具体的な方法を以下に示す。

[0178] [実施例D1]

実施例C1で得られた部分ケン化ポリビニルアルコール50mg、アントラセン5mgを1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサフルオロ-2-プロパノール(HFIP)950mgに溶解した。アントラセンは飽和し溶け残りが生じた。透析用セルロースチューブ(積水マテリアルソリューション株式会社製 透析膜 36/32 孔径5nm)を用いて24時間、水で透析することでアントラセン飽和水溶液を作成した。

[0179] 孔径0.45μmのメンブレンフィルターで溶解していないアントラセンを濾過した。このサンプル液を部分ケン化ポリビニルアルコール0.5質量

パーセントになるように水で希釈した。

20℃においてそのUV-Visスペクトル（光路長10mmの石英セル）を紫外可視分光光度計（日本分光株式会社製；V-730）で測定した。

ブランクとして部分ケン化ポリビニルアルコール0.5質量パーセント水溶液も同様にUV-Visスペクトルを測定した。サンプル液の254nmの吸光度からブランクの254nmの吸光度を差し引くことで、部分ケン化ポリビニルアルコール水溶液に溶解しているアントラセンの吸光度を求めた。

[0180] [実施例D2]

用いる部分ケン化ポリビニルアルコールを、実施例C12で得られたものに変えた以外は、実施例D1と同様にして、部分ケン化ポリビニルアルコール水溶液に溶解しているアントラセンの吸光度を求めた。

[0181] [比較例D1]

用いる部分ケン化ポリビニルアルコールを、比較例C1で得られた重合度300のポリ酢酸ビニルの部分ケン化物（ケン化度88mol%、ブロックキャラクター0.45）に変えた以外は、実施例D1と同様にして、重合度300のポリ酢酸ビニルの部分ケン化物水溶液中に溶解しているアントラセンの吸光度を求めた。

[0182] [比較例D2]

部分ケン化ポリビニルアルコールを添加しなかった以外は、実施例D1と同様にして、水中に溶解しているアントラセンの吸光度を求めた。なお、ブランクとして、水を用いた。

[0183] 結果を下記表に示す。

[0184]

[表6]

	部分ケン化ポリビニルアルコール	吸光度
実施例D1	実施例C 1	1.18
実施例D2	実施例C 1 2	0.12
比較例D1	比較例C 1	0.014
比較例D2	無	0.003

[0185] 実施例D 1 及びD 2 は比較例D 1 と比較して、アントラセンに由来する吸光度が大きく、特に、実施例D 1 においては8 0 倍以上にもなった。このことから、実施例C 1 及びC 1 2（特に実施例C 1）で得られた部分ケン化ポリビニルアルコールは、アントラセンをミセルの疎水性コアに内包することで、アントラセンの溶解度を大幅に向上できることが分かる。

[0186] [実施例E 1、E 2、比較例E 1、E 2]

実施例D 1、D 2、比較例D 1、D 2 において、アントラセンをエテンザミド [水1 0 0 m L（1 0 0 g）に対する溶解度（2 0℃）が概ね1 0 0 m g（1 0 0 m g／1 0 0 g 水）である成分] に、部分ケン化ポリビニルアルコール0. 5 質量パーセントを0. 2 質量%に変更したこと以外は、同様に吸光度を求めたところ、実施例D 1、D 2、比較例D 1、D 2 と同様の傾向を示した。

産業上の利用可能性

[0187] 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、各種用途、例えば、ドラッグデリバリーシステムなどの医療材料等に使用しうる。

請求の範囲

- [請求項1] ブロックキャラクターが0.4以下である、ポリビニルアルコール系重合体。
- [請求項2] 水中（25℃）における流体力学的半径が8 nm以上である、ポリビニルアルコール系重合体。
- [請求項3] ブロックキャラクターが0.4以下であり、水中（25℃）における流体力学的半径が8 nm以上である、ポリビニルアルコール系重合体。
- [請求項4] ブロックキャラクターが0.37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重合体。
- [請求項5] ビニルエステル単位が2種以上のビニルエステル単位を含む、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重合体。
- [請求項6] ビニルエステル単位が、酢酸ビニル単位と、酢酸ビニル単位以外のビニルエステル単位を含む、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重合体。
- [請求項7] ビニルエステル単位が、酢酸ビニル単位と、塩素を含有しないビニルエステル単位を含む、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重合体。
- [請求項8] ビニルエステル単位が、酢酸ビニル単位と、ピバリン酸ビニル単位を含む、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重合体。
- [請求項9] 1質量%DMSO溶液の η_{sp}/c が4.0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重合体。
- [請求項10] 完全ケン化したときの分子量分布（ M_w/M_n ）が2.2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重合体。
- [請求項11] 塩素の含有量が1000 ppm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重合体。

- [請求項12] ケン化度が40～96モル%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重合体。
- [請求項13] 2種以上のビニルエステルを重合成分とする、ブロック共重合体のケン化物である、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重合体。
- [請求項14] 重合度が50以上である、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重合体。
- [請求項15] 重合度が50～1000であり、ケン化度が40～96モル%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重合体。
- [請求項16] ブロックキャラクターが0.37以下であり、
水中（25℃）における流体力学的半径が10nm以上であり、
重合度が50～1000であり、
ケン化度が40～96モル%であり、
下記（1）、（2）及び（3）から選択される少なくとも1つを充足する、ポリビニルアルコール系重合体。
（1）完全ケン化したときの分子量分布（ M_w/M_n ）が2以下
（2）1質量%DMSO溶液の η_{sp}/c が30以下
（3）塩素の含有量が100ppm以下
- [請求項17] 請求項1～3及び16のいずれかに記載のポリビニルアルコール系重合体を含む、水性液。
- [請求項18] ポリビニルアルコール系重合体が流体力学的半径10nm以上で存在する、請求項17記載の水性液。
- [請求項19] 請求項1～3及び16のいずれかに記載のポリビニルアルコール系重合体を製造する方法であって、下記工程1、2及び3を少なくとも含む工程を経る、製造方法。
工程1 第一のビニルエステルをリビングラジカル重合し、マクロ連鎖移動剤を合成する工程

工程 2 工程 1 で得たマクロ連鎖移動剤の存在下、第一のビニルエステルとは異なる第二のビニルエステルをリビングラジカル重合し、ブロック共重合体を合成する工程

工程 3 少なくとも工程 2 を経て得られたブロック共重合体を部分的に鹸化する工程

[請求項 20] リビングラジカル重合が可逆的付加開裂連鎖移動重合である、請求項 19 記載の方法。

[請求項 21] 請求項 1 ～ 3 及び 16 のいずれかに記載のポリビニルアルコール系重合体と、内容物とを含むミセル。

[請求項 22] 内容物が、100 mL の水に対する溶解度（20℃）が 500 mg 以下の成分を含有する、請求項 21 記載のミセル。

[請求項 23] 請求項 21 又は 22 記載のミセルを含む、水性液。