

明 細 書

発明の名称：ポリビニルアルコールの製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、高重合度ポリビニルアルコールの製造方法に関する。

背景技術

[0002] ポリビニルアルコールは、ビニロン繊維、水溶性フィルム、偏光膜用原料フィルム、紙用サイジング剤、繊維用サイジング剤、接着剤、懸濁重合用分散剤、乳化重合用分散剤などの原料として広く使用されている。

[0003] 高重合度ポリビニルアルコールの製造方法としては、20℃以下の低温下で重合速度を10%/時間以下として懸濁重合する方法（特許文献1）、特定の乳化剤を用い15℃以下で乳化重合する方法（特許文献2）、10℃以下で光乳化重合する方法（特許文献3）などが知られている。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献1：特開昭61-148209号公報

特許文献2：特開昭63-37106号公報

特許文献3：特開昭63-284206号公報

非特許文献

[0005] 非特許文献1：「ポバール」長野、山根、豊島共著、高分子刊行会（1981）改定新版、pp. 105～107

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0006] しかしながら、これらの方法は、著しく生産性に劣る、得られたポリビニルアルコールの機械的強度が充分ではないなどの問題点を有していた。

[0007] 本発明は、機械的強度に優れるポリビニルアルコールを、生産性を著しく損なうことなく製造する方法を提供するものである。

課題を解決するための手段

[0008] このような目的は、下記 [1] ～ [11] に例示する本発明により達成される。

[1]

ビニルエステル系単量体を重合温度 10℃以上 50℃以下で、重合率 10%以上 70%以下として懸濁重合してビニルエステル系重合体を得る工程と、

ビニルエステル系重合体をアルコール系溶媒に溶解する工程と、

溶解されたビニルエステル系重合体のアルコール系溶液にケン化触媒を加えてケン化反応を行う工程と、

を含む、平均重合度が 5.0×10^3 以上 1.5×10^4 以下であるポリビニルアルコールの製造方法。

[2]

前記懸濁重合の重合温度 (T) とビニルエステル系単量体の重合率 (X) を以下の式 (1) を満たすように設定する [1] に記載のポリビニルアルコールの製造方法。

$$X \leq -0.05T^2 + 1.5T + 60 \quad \text{式 (1)}$$

(式 (1) において、T は重合温度 (℃) を表し、X は重合率 (質量%) ($0 < X < 100$) を表す。)

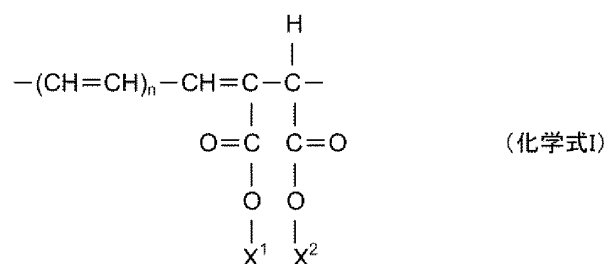
[3]

前記ビニルエステル系重合体をアルコール系溶媒に溶解する工程に供するビニルエステル系重合体のメジアン径が 100～800 μm である [1] または [2] に記載のポリビニルアルコールの製造方法。

[4]

前記懸濁重合の際、下記化学式 I で示される構造を有する変性ポリビニルアルコールを添加する工程を有する [1] 乃至 [3] の何れか一項に記載のポリビニルアルコールの製造方法。

[化1]



(化学式 I 中、 n は 0 以上、3 以下の整数を表し、 X^1 及び X^2 は、それぞれ独立に、炭素数 1 ～ 12 のアルキル基、水素原子または金属原子を表す。)

[5]

アルコール系溶媒に溶解する工程に供する前記ビニルエステル系重合体は、レーザー回折・散乱式粒度分布測定法により測定される体積基準の粒度分布から、

メジアン径 (d_{50}) を基準としたときの標準偏差 (σ_{50}) を測定し、 CV 値 ($\sigma_{50} / d_{50} \times 100$) を算出すると、

CV 値が 0.4 ～ 0.9 である [1] 乃至 [4] の何れか一項に記載のポリビニルアルコールの製造方法。

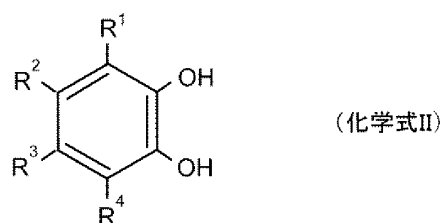
[6]

前記懸濁重合の際に重合停止剤を加えてビニルエステル系単量体の重合を停止する工程を含む [1] 乃至 [5] の何れか一項に記載のポリビニルアルコールの製造方法。

[7]

前記重合停止剤は、下記化学式 II で示される構造を有する化合物を含む [6] に記載のポリビニルアルコールの製造方法。

[化2]

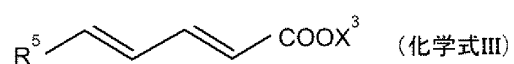


(化学式II中、R¹、R²、R³及びR⁴は、それぞれ独立に、水素原子、炭素数1～8の低級アルキル基、カルボニル基及び／又はアミド基を有する炭素数1～8の低級アルキル基又はハロゲン基を表す。)

[8]

前記重合停止剤は、下記化学式IIIで示される共役ジエン構造を有する不飽和カルボン酸系化合物を含む[6]に記載のポリビニルアルコールの製造方法。

[化3]



(化学式III中、R⁵は水素原子、炭素数1～4の低級アルキル基、フェニル基又は炭素数1～4の低級アルキル基をもつアルキルフェニル基を表し、X³は炭素数1～8のアルキル基、水素原子、または金属原子を表す。)

[9]

前記重合停止剤は、ニトロソ化合物を含む[6]に記載のポリビニルアルコールの製造方法。

[10]

重合停止剤として、酸素含有ガスを使用する[6]乃至[9]のいずれか一項に記載のポリビニルアルコールの製造方法。

[11]

前記ビニルエステル系重合体をアルコール系溶媒に溶解する工程において

、不揮発分が30～90質量%となるよう調整する工程を有する〔1〕乃至〔10〕のいずれか一項に記載のポリビニルアルコールの製造方法。

発明の効果

[0009] 本発明によれば、機械的強度に優れるポリビニルアルコールを、生産性を著しく損なうことなく製造することができる。

発明を実施するための形態

[0010] 本発明に係るポリビニルアルコールの製造方法の一実施形態においては、（
A）ビニルエステル系単量体を重合温度10～50℃、重合率10～70%で懸濁重合してビニルエステル系重合体を製造する工程（懸濁重合工程）
（B）得られたビニルエステル系重合体をアルコール系溶媒に溶解する工程
（C）前工程で溶解されたビニルエステル系重合体のアルコール系溶液にケン化触媒を加えてケン化反応を行い、ポリビニルアルコールとする工程を含む製造方法により、平均重合度が 5.0×10^3 以上 1.5×10^4 以下であるポリビニルアルコールを製造する。当該製造方法によれば、機械的強度に優れる高重合度のポリビニルアルコールを、生産性を著しく損なうことなく製造できる。

[0011] <重合度>

本発明で製造するポリビニルアルコールの平均重合度は 5.0×10^3 以上 1.5×10^4 以下であることが好ましい。重合温度や重合率の制御範囲を変更することで該範囲を外れるポリビニルアルコールを製造することも可能ではあるが、平均重合度が 5.0×10^3 を下回る場合、本発明の方法で得られる様な機械的強度に優れるポリビニルアルコールとはならない欠点がある。また、平均重合度が 1.5×10^4 を超えても機械的強度の向上効果は限定的であり、寧ろ生産性が著しく低下する欠点の方が大きくなる。

平均重合度の制御は、重合温度、重合率、重合速度（重合率の単位時間当たりの変化速度）を調整することで可能である。また、少量の連鎖移動剤の存在下で重合を行う方法によっても平均重合度の制御は可能である。

[0012] 尚、本発明で云う重合度は、JIS K6726：1994に準拠する方法

にて、測定される平均重合度を意味する。すなわち、ビニルエステル系重合体を完全にケン化し、精製した後、30℃の水中で測定して得られた相対粘度から算出した極限粘度 $[\eta]$ から求める。

[0013] <重合率>

ビニルエステル系単量体の懸濁重合は、重合率10質量%以上70質量%以下の範囲で止めることが必須である。重合率が10質量%未満の場合だと、生産効率が低いという欠点がある。また、重合率が70質量%超の場合だと、得られたビニルエステル系重合体のアルコール系溶媒への溶解性が低下して生産性が低下する、更には得られるポリビニルアルコールの機械的強度が低下するといった問題がある。重合率の下限値は好ましくは20質量%以上であり、より好ましくは30質量%以上である。重合率の上限値は好ましくは60質量%以下である。この際、(A)懸濁重合工程における重合温度(T)とビニルエステル系単量体の重合率(X)の関係を次式(1)を満たすように設定することで、本発明の効果を更に高めることが可能となる。得られたポリビニルアルコールの機械的強度と生産性のバランスを考慮すると、重合温度は20～40℃の間とすることがより好ましく、25～35℃の間が更に好ましい。

$$X \leq -0.05T^2 + 1.5T + 60 \quad \text{式(1)}$$

(式1において、Tは重合温度(℃)を表し、Xは重合率(質量%) ($0 < X < 100$)を表す。)

式(1)を外れた場合、ビニルエステル系重合体のアルコール系溶媒に対する溶解性が低下する。ここでいう溶解性の低下は、ビニルエステル系重合体のアルコール系溶媒に対する溶解時間が長くなることや、アルコール系溶媒への溶解時にビニルエステル系重合体の未溶解量の増加を指す。さらに式(1)を外れた場合、重合終了後の重合缶への未溶解の付着物が多くなるという生産性の低下を招く。

尚、ここで云う重合率とは、重合に用いたビニルエステル系単量体のうち、重合体へと反応した割合のことであり、質量%で表される。本発明において

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。

[0014] <単量体>

本発明に用いられるビニルエステル系単量体は、単独使用でも複数種類の混合使用でも良いが、作業の簡便さなどから単独使用の方が推奨される。ビニルエステル系単量体としては、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、ピバリン酸ビニル等が例示される。重合のし易さ、入手のし易さ等の観点から、酢酸ビニルの使用が好ましい。

[0015] 本発明では、本発明の効果を損なわない範囲でビニルエステル系単量体と共重合可能なビニルエステル系単量体以外の単量体を併用することも可能である。そのような単量体としては、例えば、エチレン、プロピレン等の α -オレフィン単量体、(メタ)アクリル酸メチル、(メタ)アクリル酸エチル、(メタ)アクリル酸ブチル、(メタ)アクリル酸2-エチルヘキシル等の(メタ)アクリル酸アルキルエステル単量体、(メタ)アクリルアミド、N-メチロールアクリルアミド等の不飽和アミド単量体、(メタ)アクリル酸、クロトン酸、マレイン酸、イタコン酸、フマル酸等の不飽和カルボン酸単量体、不飽和カルボン酸のアルキル(メチル、エチル、プロピル等)エステル単量体、無水マレイン酸等の不飽和カルボン酸の無水物、不飽和カルボン酸のナトリウム、カリウム、アンモニウム等との塩、アリルグリシジルエーテル、グリシジル(メタ)アクリレート等のグリシジル基含有単量体、2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸等のスルホン酸基含有単量体又はその塩、アシッドホスホオキシエチルメタアクリレート、アシッドホスホオキシプロピルメタアクリレート等のリン酸基含有単量体、アルキルビニルエーテル単量体などが挙げられる。これらビニルエステル系単量体以外の単量体の使用量は、本発明の効果を充分に発揮させる観点からは、ビニルエ

ステル系単量体に対し、5モル%以下が好ましく、より好ましくは2モル%以下、更に好ましくは1モル%以下である。

[0016] <重合開始剤>

ビニルエステル系単量体を懸濁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、アセチルパーオキサイド、ベンゾイルパーオキサイド、ラウロイルパーオキサイド、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ートなどの過酸化物、ジイソブチ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ネート、 α -クミルパーオキシネオデカネートなどのパーエステル化合物などを単独又は組み合わせて使用することができる。本発明では低温で重合することから、アゾビス(4-メトキシ-2,4-ジメチルバレロニトリル)の使用が好ましい。

[0017] <ビニルエステル系重合体の粒径分布>

懸濁重合で得られるビニルエステル系重合体粒子は、メジアン径が100～800 μ mに調整されることが好ましい。メジアン径はより好ましくは150～500 μ m、更に好ましくは200～400 μ mである。メジアン径を該範囲に調整することで、重合中の懸濁粒子の安定性と、次の工程でビニルエステル系重合体をアルコール系溶媒に溶解する際の溶解作業の軽減化が可能となる。

ビニルエステル系重合体粒子のメジアン径は、反応缶の攪拌動力及び使用する分散剤の種類や量を調整することで制御可能である。一般的に攪拌動力が上がるほど、また分散剤添加量が増えるほど、メジアン径は小さくなる。メジアン径はビニルエステル系重合体粒子に対して篩別等の粒径選別工程を実

施することで制御することも可能である。

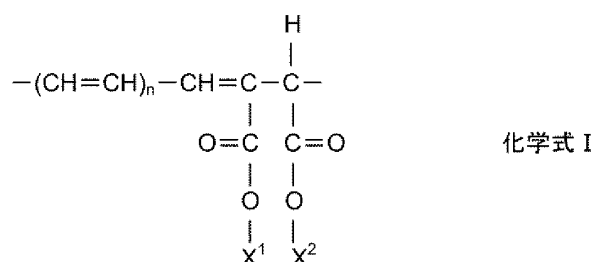
本発明において、ビニルエステル系重合体粒子のメジアン径 (d_{50}) は、レーザー回折・散乱式粒度分布測定法により体積基準の累積粒度分布を測定することで求められる。

[0018] また、ビニルエステル系重合体粒子について、レーザー回折・散乱式粒度分布測定法により測定される体積基準の粒度分布から、メジアン径 (d_{50}) を基準としたときの標準偏差 (σ_{50}) を測定し、CV値 ($\sigma_{50}/d_{50} \times 100$) を算出すると、CV値が2.0以下であることが好ましい。CV値が2.0以下であるということは粒度分布が狭いことを示す。細かい粒子の含有量が多いと、脱モノマーの効率が低下し問題であり、また粗い粒子の含有量が多いと、アルコール系溶媒への溶解性に影響し、問題となる。CV値は好ましくは1.5以下であり、より好ましくは1.0以下であり、更に好ましくは0.4～0.9であり、例えば0.2～2.0とすることができる。

[0019] <分散剤>

懸濁重合の際に使用する分散剤に特段の制約は無く、一般的に使用されるポリビニルアルコール系分散剤、セルロース系分散剤、ポリビニルピロリドン、アクリル酸またはその塩、メタクリル酸またはその塩、ポリ(メタ)アクリルアミド類等が使用可能である。懸濁重合の際の分散安定性や最終的にポリビニルアルコールとすることなどを鑑みた場合、ポリビニルアルコール系分散剤の使用が好ましく、中でも下記化学式Iで示される構造単位を有する変性ポリビニルアルコールを使用することが好ましい。この変性ポリビニルアルコールを使用することで、少量の添加(1000ppm/モノマー)で分散安定性を維持することが可能となる。この変性ポリビニルアルコールは公知であり、例えば、特開2010-202840号、特開2014-31487号及び特開2015-187215号に記載されている。

[化4]



(化学式 I 中、 X^1 と X^2 は、それぞれ独立に、炭素数 1 ～ 12 のアルキル基、水素原子または金属原子を表す。 n は、0 ～ 3 の整数を表す。)

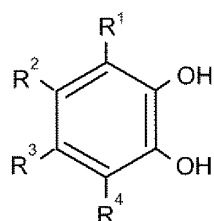
炭素数 1 ～ 12 のアルキル基の中では、炭素数が少ない方が粘度が低く取り扱いやすいことや、原料が安価なこと等の理由により、炭素数 1 ～ 2 の低級アルコールが好ましい。金属原子としては、アルカリ金属またはアルカリ土類金属が好ましい。

[0020] <重合停止剤>

先述したように、ビニルエステル系単量体の懸濁重合は、重合率 10 ～ 70 %で止めることが必須である。重合の停止は、反応液を反応温度よりも更に低温にすることでも可能ではあるが、重合率を確実に制御するためには、重合停止剤によって重合を停止させることが好ましい。この際の重合停止剤としては、特に制限されるものではないが、下記化学式 I I で示されるカテコール構造を有する化合物、下記化学式 I I I で示される共役ジエン構造を有する化合物、ニトロソ構造を有する化合物、酸素含有ガス(例: 空気、酸素)を使用することが好ましい。これらは単独で使用してもよく、二種以上を組み合わせ使用してもよい。空気または酸素を使用する場合は、保安上の理由により窒素等の不活性ガスで希釈してからの使用がより好ましい。

[0021]

[化5]



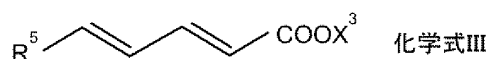
化学式II

(化学式II中の R^1 、 R^2 、 R^3 及び R^4 は、それぞれ独立に、水素原子、炭素数1～8の低級アルキル基、カルボニル基及び／又はアミド基を有する炭素数1～8の低級アルキル基、またはハロゲン基を表す。)

炭素数1～8の低級アルキル基の中では、tert-ブチル基、イソブチル基やイソプロピル基などかさ高い方が重合停止効果の観点から好ましいので、炭素数3以上が好ましい。

化学式IIで示されるカテコール構造を有する化合物としては、具体的には4-tert-ブチルカテコール等が例示される。

[0022] [化6]



化学式III

(化学式III中、 R^5 は水素原子、炭素数1～4の低級アルキル基、フェニル基、または炭素数1～4の低級アルキル基をもつアルキルフェニル基を表し、 X^3 は炭素数1～8のアルキル基、水素原子、または金属原子を表す。)

炭素数1～4の低級アルキル基の中では、重合停止効果が高く、また原料が安価なことから炭素数1が好ましい。アルキルフェニル基の中では、炭素数が少ない方が粘度が低く取り扱いやすいため、炭素数1～4の低級アルキル基をもつアルキルフェニル基が好ましい。化学式IIIで示される共役ジエン構造を有する不飽和カルボン酸系化合物としては、具体的にはソルビン酸等が例示される。

[0023] ニトロソ構造を有する化合物としては、具体的にはクペロン等が例示される

。

[0024] これら重合停止剤を使用することで、重合を確実に停止できるとともに、得られたポリビニルアルコールの着色を防止することが可能となる。重合停止剤の添加量は重合開始剤の1倍モル以上、3倍モル以下が好ましい。1倍モル未満の場合、重合が停止しない場合があり、また3倍モル超の場合不純物として系内に残存する。また重合缶内に残存してしまい次工程の重合反応への影響がある。

[0025] <脱モノマー>

重合を停止後、未反応のビニルエステル系単量体を除去するために脱モノマーを行う。脱モノマーの方法は、特に制限されるものではなく、何れの方法を採用しても良いが、反応液を減圧下で加熱しながら未反応の単量体を系外へ留出させる方法が簡便であり推奨される。

未反応モノマーを除去した反応液中から、濾過、乾燥することでビニルエステル系重合体を得られる。乾燥工程を省略して次の溶解工程へ供することも可能ではあるが、水分含有量のバラツキによりケン化反応の制御が難しくなることから、乾燥した後に溶解工程へ供することが推奨される。

[0026] <ケン化>

懸濁重合で得られたビニルエステル系重合体は、アルコール系溶媒に溶解される。この際に使用するアルコール系溶媒としては、メタノール、エタノール、ブタノール等が挙げられるが、メタノールの使用が好ましい。アルコール系溶媒中の重合体（不揮発分）の濃度は、30～90質量%の範囲が好ましく、より好ましくは40～88質量%、更に好ましくは50～85質量%である。不揮発分濃度を当該範囲とすることで、ケン化によって得られるポリビニルアルコールの粒子が微細化するという利点を得られる。不揮発分量は、ビニルエステル系重合体のアルコール溶液を150℃で30分間乾燥させ、残った固形分の重量から算出する。

[0027] 溶解装置については、特に制限されるものではなく、各種の溶解缶が使用可能であるが、重合体の濃度を高めたい場合にはニーダー型混練機を溶解缶と

して使用することが推奨される。ニーダー型混練機を使用することで、溶液粘度が高粘度となった際にも攪拌が可能であり、かつ溶解に掛かる時間も短縮することが可能となる。

- [0028] ケン化反応は、ビニルエステル系重合体のアルコール系溶液中にアルカリ触媒又は酸触媒を加えることで行う。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る。また、アルカリ触媒の代わりに酸触媒を使用してもケン化することが可能である。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。これらアルカリ触媒又は酸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。

ケン化反応温度には、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15～180分間に渡って行われる。

- [0029] ケン化に使用する反応装置は、特に限定されるものではなく、単軸スクレーパー型、横二軸型、回転板型、縦二軸多段攪拌翼型、ベルト型、パイプ型、スラリー型等の連続方式、ニーダー型混練機等を利用したバッチ方式などの定法（非特許文献1参照）が使用可能である。

溶解工程でニーダー型混練機を使用した場合、引き続きニーダー型混練機中でケン化反応まで実施することが簡便である（非特許文献1）。

- [0030] 本発明の高重合度ポリビニルアルコールのケン化度は、特に制限されるものではなく、目的に応じて選定される。例えば、水溶性フィルムや接着剤向けに製造される場合はケン化度65～95モル%に、偏光膜原料用フィルムやガラス繊維から製造される不織布用のバインダー向けに製造される場合はケン化度98.0モル%以上に設定可能である。ケン化度は、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。

- [0031] 本発明で製造されるポリビニルアルコールは、生産性に優れ、また機械的強度に優れており、ビニロン繊維、水溶性フィルム、偏光膜用原料フィルム、紙用サイジング剤、繊維用サイジング剤、接着剤、懸濁重合用分散剤、乳化重合用分散剤、ポリブチラル樹脂用の原料などの様々な用途で使用可能である。

実施例

- [0032] 以下に、本発明を実施例に基づいて具体的に説明するが、本発明はこれに限定されるものではない。尚、特に断りがない限り、「部」及び、「%」はそれぞれ「質量部」及び「質量%」を意味する。

- [0033] また、実施例により得られた酢酸ビニル樹脂、及びポリビニルアルコールの物性測定は、下記に記載した方法によって実施した。

- [0034] <酢酸ビニル樹脂のメジアン径>

メジアン径 (d_{50}) は、得られた酢酸ビニル樹脂を、レーザー回折式粒度分布装置 [島津製作所製 SALD-3000S] を用い、測定用セルに蒸留水を加えて測定した。

- [0035] <酢酸ビニル樹脂の粒度分布 (CV値)>

粒子径の分布は、レーザー回折式粒子径測定装置 SALD-3000S (株式会社島津製作所製) を用いて、体積基準におけるメジアン径 (d_{50}) と、 d_{50} を基準としたときの標準偏差 (σ_{50}) を測定し、CV値 ($\sigma_{50} / d_{50} \times 100$) を算出した。CV値は値が小さいほど粒子径の分布が狭いことを示す。

- [0036] <溶解性の評価>

ビニルエステル系重合体のアルコール系溶媒に対する溶解性の評価は、未溶解物量が 1000 質量 ppm 以下を○、1000 質量 ppm 超を×として評価した。未溶解物量の測定は次の手順で行った。酢酸ビニル樹脂 30 g にメタノール 800 mL を加え、アンカー翼の攪拌機で回転数 300 rpm で 3 時間溶解を行った。その後、その溶液を 150 mesh (株式会社ハギテッ

ク製、ナイロン66PAスクリーン、150メッシュ、製品番号N-150T、目開き108 μ m、線径61 μ m)の濾布を用いてろ過し、濾布上に残った固形物の質量から未溶解物量を求めた。

[0037] <付着性の評価>

付着性の評価は、ビニルエステル系重合体の反応停止後、未反応のビニルエステル系単量体を除去した後に、重合缶内にアルコール系溶媒に不溶の付着物が存在するかどうかを目視で評価した。重合缶内にそのような付着物が存在しない場合を○、存在する場合を×として評価した。

[0038] <酢酸ビニル樹脂の平均重合度(PAc)>

平均重合度は、JIS K6725-1977「ポリ酢酸ビニルの試験方法」の「3.2平均重合度」に準じて測定した。

[0039] <ポリビニルアルコールの平均重合度(PA)>

平均重合度は、JIS K6726:1994に準拠する方法にて測定した。すなわち、ポリビニルアルコールを完全にケン化し、精製した後、30℃の水中で測定した極限粘度 $[\eta]$ から求めた。

[0040] <引張強度>

ポリビニルアルコールを純水に溶かし、加圧濾過装置(アドバンテック社製KST-90-UH)により異物を除去後、アプリケーションを用いて、上記ポリビニルアルコール水溶液をポリエチレンテレフタレートフィルム上にキャストして、乾燥させ、その後ポリエチレンテレフタレートフィルムから剥がすことによって膜厚15.0 $\pm$ 1.0 μ mのフィルムを得た。ポリビニルアルコールフィルムを、20℃、60%RHで2日間室調後、引張試験を実施した。引張試験は、AG-X(島津製作所社製)を用いて、フィルムサンプル幅9.0mm、つかみ器具距離90.0mm、引張り速度50mm/分で行った。

[0041] (実施例1:懸濁重合)

還流冷却器、滴下漏斗、攪拌機を備えた重合缶に、酢酸ビニルモノマーを100質量部、水120質量部加え、窒素を1時間吹込み脱酸素を行った。そ

の後開始剤であるV-70（アゾビス（4-メトキシ-2,4-ジメチルバレロニトリル））を0.018質量部及び、マレイン酸ジメチル変性PVAを分散剤として0.1質量部仕込み、15℃で重合し、酢酸ビニル樹脂の重合率が約30%に到達したところで重合停止剤であるt-ブチルカテコールを開始剤に対して2.0倍モル加えて反応を停止した（反応停止したときの重合率=30%）。

重合反応終了後、その容器を密閉し、内部を減圧状態に保ちながら、攪拌下70℃で、3時間未反応モノマーの除去を行った。得られた酢酸ビニル樹脂スラリーを冷却、濾過、水洗、脱水、乾燥等の処理を行って細粒状の平均重合度が18500の酢酸ビニル樹脂を得た。

[0042] ニーダー型混練機（容量：10リットル）にメタノール2200gを投入し、そこへ上記で得られた酢酸ビニル樹脂500g（不揮発分濃度=81.5%）を少量ずつ加えた。180分間攪拌を継続し、酢酸ビニル樹脂を完全に溶解した。

そこに10%の水酸化ナトリウムのメタノール溶液を添加し（酢酸ビニル100質量部に対し水酸化ナトリウム0.03質量部換算）、30℃で160分ケン化反応を行った。酢酸で中和後に、得られた固形分を加熱乾燥して、ケン化度99.4モル%、平均重合度が11800のポリビニルアルコールを得た。

[0043] 上記で得られたポリビニルアルコールに対して、先述した方法でフィルムを作製し、引張試験を行って引張強度を求めたところ、フィルムの引張強度は72.2N/mm²であった。

これらの結果をまとめて表1に示した。

[0044] （実施例2～8：懸濁重合）

重合温度と重合率を表1のように変更した以外は、実施例1と同様に重合、ケン化を行い、その後、得られたポリビニルアルコールのフィルムを作製した。実施例1と同様の物性評価を行った結果を表1に示す。

[0045] （比較例1～5：懸濁重合）

重合温度と重合率を表1のように変更した以外は、実施例1と同様に重合、ケン化を行い、その後、得られたポリビニルアルコールのフィルムを作製した。実施例1と同様の物性評価を行った結果を表1に示す。

[0046] (比較例6：溶液重合)

還流冷却器、滴下漏斗、攪拌機を備えた重合缶に、酢酸ビニルモノマーを100質量部、メタノール14.3質量部、及び重合開始剤としてアゾビスイソブチロニトリルを酢酸ビニルに対して20質量ppm仕込み、窒素気流下で攪拌しながら外温65℃で8時間重合を行った。重合率が56%に達した時点で重合反応溶液中にメタノール蒸気を吹き込んで未反応モノマーを除去した後、メタノールにて希釈して酢酸ビニル樹脂のメタノール溶液を調製し、平均重合度が3300の酢酸ビニル樹脂のメタノール溶液を得た。

[0047] 上記で得られた酢酸ビニル樹脂のメタノール溶液に、水酸化ナトリウムのメタノール溶液を添加し、40℃で45分間ケン化反応を行った。得られたケン化反応溶液を加熱乾燥してケン化度99.1mol%、平均重合度が2450のポリビニルアルコール(PVA)を得た。

[0048] 上記で得られたPVAのフィルムを実施例1と同様の手順で作製し、実施例1と同様の物性評価を行った結果を表1に示す。

[0049] (比較例7：溶液重合)

還流冷却器、滴下漏斗、攪拌機を備えた重合缶に、酢酸ビニルモノマーを100質量部、メタノール8.2質量部、及び重合開始剤としてアゾビスイソブチロニトリルを酢酸ビニルに対して12質量ppm仕込み、窒素気流下で攪拌しながら外温65℃で8時間重合を行った。重合率が40%に達した時点で重合反応溶液中にメタノール蒸気を吹き込んで未反応モノマーを除去した後、メタノールにて希釈して酢酸ビニル樹脂のメタノール溶液を調製し、平均重合度が4150の酢酸ビニル樹脂のメタノール溶液を得た。

[0050] 上記で得られた酢酸ビニル樹脂のメタノール溶液に、水酸化ナトリウムのメタノール溶液を添加し、40℃で45分間ケン化反応を行った。得られたケン化反応溶液を加熱乾燥してケン化度99mol%、平均重合度が3050

のPVAを得た。

[0051] 上記で得られたPVAのフィルムを実施例1と同様の手順で作製し、実施例1と同様の物性評価を行った結果を表1に示す。

[0052] [表1]

	重合 温度 (°C)	重合率 (%)	式 (1) ※1	メジアン径 (μm)	C V 値	溶解性	付着性	PAc	PA	ケン化度 (mol%)	引張 強度 (N/mm ²)
実施例 1	15	30	71.3	265	0.4	○	○	18500	11800	99.4	72.2
実施例 2	20	30	70	255	0.5	○	○	16000	10200	99.3	71.4
実施例 3	25	51	66.3	260	0.6	○	○	18800	8800	99.3	64.9
実施例 4	30	52	60	165	0.7	○	○	15780	8170	99.3	63.7
実施例 5	35	32	51.3	358	0.6	○	○	10800	7580	99.2	64
実施例 6	40	18	40	384	0.7	○	○	10350	7920	99.4	65.5
実施例 7	40	33	40	335	0.9	○	○	11400	7600	99.2	64.4
実施例 8	40	69	40	187	1.2	○	○	17000	6000	99.1	57.2
比較例 1	25	90	66.3	324	1.1	×	×	40000	7400	99.1	57.1
比較例 2	30	89	60	311	1.2	×	×	39000	6700	99.1	56.1
比較例 4	45	93	26.3	200	1.5	×	×	25670	4660	99	51.1
比較例 5	50	93	10	116	1.7	×	×	22860	4140	99	50.7
比較例 6	65	56	-53.8	-	-	-	-	3300	2450	99.1	45.2
比較例 7	65	40	-53.8	-	-	-	-	4150	3050	99	48.5

※1: $-0.05T^2 + 1.5T + 60$

[0053] (重合停止剤の評価)

重合停止剤の評価は、重合中に重合停止剤を重合系内に添加し、その後、16時間20℃で冷却を行い、重合停止剤添加前の酢酸ビニルの重合率 P_1 と重合停止剤添加後の酢酸ビニルの重合率 P_2 を比較することにより評価した。重合停止剤の添加時から16時間20℃で冷却後の酢酸ビニルの重合率の増加($P_2 - P_1$)が5%以内である重合停止剤を○、5%超であるものを×として評価した。

[0054] (実験例A：懸濁重合)

還流冷却器、滴下漏斗、攪拌機を備えた重合缶に、酢酸ビニルモノマーを100質量部、水120質量部を加え、窒素を1時間吹込み脱酸素を行った。その後開始剤であるV-70を0.018質量部及び、マレイン酸ジメチル変性PVAを分散剤として0.1質量部仕込み、30℃で重合し、酢酸ビニル樹脂の重合率が27%に到達したところで重合停止剤であるt-ブチルカタコール(TBC)を表2に記載の質量部数加えて反応を停止した。その後20℃に冷却し、16時間静置後に重合率を測定すると28%であった。重

合停止剤の評価を表2に記載した。

[0055] (実験例B～C)

重合温度、重合率、並びに重合停止剤の種類及び添加量を表2のように変更した以外は、実験例Aと同様に重合を行い、重合停止剤の評価を行った。

[0056] (実験例D)

還流冷却器、滴下漏斗、攪拌機を備えた重合缶に、酢酸ビニルモノマーを100質量部、水120質量部加え、窒素を1時間吹込み脱酸素を行った。その後、開始剤であるV-70を0.018質量部及び、マレイン酸ジメチル変性PVAを分散剤として0.1質量部仕込み、30℃で重合し、酢酸ビニル樹脂の重合率が38%に到達したところで空気(60mL/分)を30分間加えて反応を停止した。ここで、重合系内の気相中の酸素濃度が9%を超えないよう酸素の流量の調整を行った。その後20℃に冷却し、16時間静置後に重合率を測定すると40%であった。

[0057] (実験例E、F：比較)

重合温度、重合率、並びに重合停止剤の種類及び添加量を表2のように変更した以外は、実験例Aと同様に重合を行い、重合停止剤の評価を行った。

[0058] [表2]

	重合停止剤の種類	停止剤 (質量部/開始剤に 対するモル比)	重合温度 (℃)	重合率 (%)		重合停止剤 評価
				重合終了時	16時間 冷却後	
実験例A	TBC※1	0.020/2.06	30	27	28	○
実験例B	ソルビン酸	0.014/2.14	30	29	30	○
実験例C	クペロン	0.027/2.98	40	33	34	○
実験例D	空気	-	30	38	40	○
実験例E (比較)	BHT※2	0.027/2.78	30	35	47	×
実験例F (比較)	DTBP※3	0.025/1.94	30	34	65	×

※1 TBC：t-ブチルカテコール

※2 BHT：3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシトルエン

※3 DTBP：ジ-tert-ブチルフェノール

[0059] (ケン化条件がポリビニルアルコールの粒度に与える影響の検討)

(実施例 α)

ニーダー型混練機（容量：10リットル）に、不揮発分が89.0%となるように酢酸ビニル樹脂（平均重合度：16000）とメタノールを加え、180分間攪拌を継続し、酢酸ビニル樹脂を完全に溶解した。

そこに10%の水酸化ナトリウムのメタノール溶液を添加し（酢酸ビニル100質量部に対し水酸化ナトリウム0.03質量部換算）、30℃で160分ケン化反応を行った。酢酸で中和後に、得られた固形分を加熱乾燥して、ケン化度99モル%、平均重合度が10200のポリビニルアルコールを得た。

[0060] 得られたポリビニルアルコールをJIS Z-8801-1（2006）の試験用ふるい—第一部：金属製網ふるいの規格に準じた目開き1.7mmの金属製の篩にかけたところ、篩上の量は26.0質量%であった。

[0061] （実施例 $\beta \sim \delta$ ）

用いた酢酸ビニル樹脂の平均重合度とメタノールに対する濃度（不揮発分）を表3のように変更した以外は、実施例 α と同様にケン化を行い、得られたポリビニルアルコールの粒度の評価を実施例 α と同じ篩を用いて篩上に残った質量割合を評価することで行った。

[0062] （比較例 ε ）

ニーダー型混練機（容量：10リットル）に、不揮発分が91.6%となるように酢酸ビニル樹脂（平均重合度：16000）とメタノールを加え、180分間攪拌を継続し、酢酸ビニル樹脂を完全に溶解した。

そこに10%の水酸化ナトリウムのメタノール溶液を添加し（酢酸ビニル100質量部に対し水酸化ナトリウム0.03質量部換算）、30℃で160分ケン化反応を行った。酢酸で中和後に、得られた固形分を加熱乾燥して、ケン化度99モル%、平均重合度が10200のポリビニルアルコールを得た。得られたポリビニルアルコールを実施例 α と同じ篩にかけたところ、篩上の量は92.0質量%であった。

[0063] （比較例 ζ ）

不揮発分濃度を表3のように変更した以外は、比較例 ε と同様にケン化を行い、得られたポリビニルアルコールの粒度の評価を実施例 α と同じ篩を用いて篩上に残った質量割合を評価することで行った。

[0064] [表3]

	不揮発分 (%)	PAc	PA	篩上 [質量%]
実施例 α	89.0	16000	10200	26.0
実施例 β	85.0	16000	10200	24.0
実施例 γ	79.0	16000	10200	29.0
実施例 δ	50.0	10350	7920	34.0
比較例 ε	91.6	16000	10200	92.0
比較例 ζ	93.9	16000	10200	97.0

請求の範囲

[請求項1] ビニルエステル系単量体を重合温度 10℃以上 50℃以下で、重合率 10%以上 70%以下として懸濁重合してビニルエステル系重合体を得る工程と、

ビニルエステル系重合体をアルコール系溶媒に溶解する工程と、
溶解されたビニルエステル系重合体のアルコール系溶液にケン化触媒を加えてケン化反応を行う工程と、
を含む、平均重合度が 5.0×10^3 以上 1.5×10^4 以下であるポリビニルアルコールの製造方法。

[請求項2] 前記懸濁重合の重合温度 (T) とビニルエステル系単量体の重合率 (X) を以下の式 (1) を満たすように設定する請求項 1 に記載のポリビニルアルコールの製造方法。

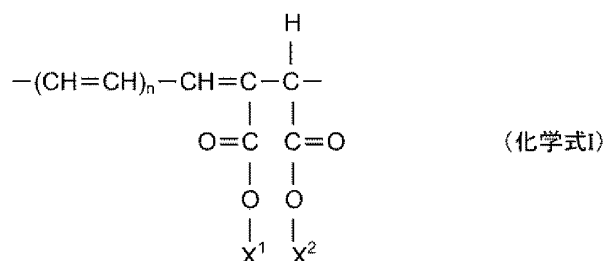
$$X \leq -0.05T^2 + 1.5T + 60 \quad \text{式 (1)}$$

(式 (1) において、T は重合温度 (℃) を表し、X は重合率 (質量%) ($0 < X < 100$) を表す。)

[請求項3] 前記ビニルエステル系重合体をアルコール系溶媒に溶解する工程に供するビニルエステル系重合体のメジアン径が $100 \sim 800 \mu\text{m}$ である請求項 1 または 2 に記載のポリビニルアルコールの製造方法。

[請求項4] 前記懸濁重合の際、下記化学式 I で示される構造を有する変性ポリビニルアルコールを添加する工程を有する請求項 1 乃至 3 の何れか一項に記載のポリビニルアルコールの製造方法。

[化1]



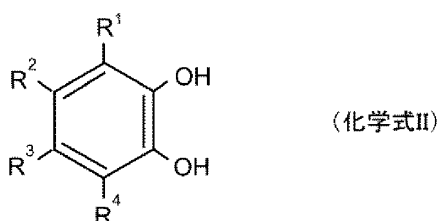
(化学式 I 中、 n は 0 以上、3 以下の整数を表し、 X^1 及び X^2 は、それぞれ独立に、炭素数 1 ～ 12 のアルキル基、水素原子または金属原子を表す。)

[請求項5] アルコール系溶媒に溶解する工程に供する前記ビニルエステル系重合体は、レーザー回折・散乱式粒度分布測定法により測定される体積基準の粒度分布から、メジアン径 (d_{50}) を基準としたときの標準偏差 (σ_{50}) を測定し、CV 値 ($\sigma_{50} / d_{50} \times 100$) を算出すると、CV 値が 0.4 ～ 0.9 である請求項 1 乃至 4 の何れか一項に記載のポリビニルアルコールの製造方法。

[請求項6] 前記懸濁重合の際に重合停止剤を加えてビニルエステル系単量体の重合を停止する工程を含む請求項 1 乃至 5 の何れか一項に記載のポリビニルアルコールの製造方法。

[請求項7] 前記重合停止剤は、下記化学式 II で示される構造を有する化合物を含む請求項 6 に記載のポリビニルアルコールの製造方法。

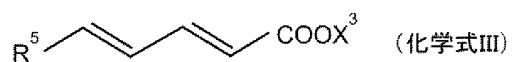
[化2]



(化学式 II 中、 R^1 、 R^2 、 R^3 及び R^4 は、それぞれ独立に、水素原子、炭素数 1 ～ 8 の低級アルキル基、カルボニル基及び／又はアミド基を有する炭素数 1 ～ 8 の低級アルキル基又はハロゲン基を表す。)

[請求項8] 前記重合停止剤は、下記化学式 III で示される共役ジエン構造を有する不飽和カルボン酸系化合物を含む請求項 6 に記載のポリビニルアルコールの製造方法。

[化3]



(化学式 III 中、R⁵は水素原子、炭素数 1～4 の低級アルキル基、フェニル基又は炭素数 1～4 の低級アルキル基をもつアルキルフェニル基を表し、X³は炭素数 1～8 のアルキル基、水素原子、または金属原子を表す。)

[請求項9] 前記重合停止剤は、ニトロソ化合物を含む請求項 6 に記載のポリビニルアルコールの製造方法。

[請求項10] 重合停止剤として、酸素含有ガスを使用する請求項 6 乃至 9 のいずれか一項に記載のポリビニルアルコールの製造方法。

[請求項11] 前記ビニルエステル系重合体をアルコール系溶媒に溶解する工程において、不揮発分が 30～90 質量%となるよう調整する工程を有する請求項 1 乃至 10 のいずれか一項に記載のポリビニルアルコールの製造方法。