

明 細 書

発明の名称：

ビニルアルコール系重合体、ビニルアルコール系重合体の製造方法、懸濁重合用分散剤、懸濁重合用分散助剤、及びビニル系重合体の製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、ビニルアルコール系重合体、ビニルアルコール系重合体の製造方法、懸濁重合用分散剤、懸濁重合用分散助剤、及びビニル系重合体の製造方法に関する。

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、水溶性の合成高分子として知られている。PVA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（分散安定剤等とも称される）及び分散助剤、無機物のバインダー等、種々の用途に用いられている。

[0003] PVAの性能を高めることなどのため、各種変性がなされたPVAが実用化又は開発されている。例えば特許文献1には、オレフィン系不飽和二重結合を有するモノアルデヒドによりポリビニルアルコール系重合体（A）をアセタール化して得られる、側鎖に二重結合を有するポリビニルアルコール系重合体（B）を含有することを特徴とする懸濁重合用分散安定剤が記載されている。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献1：国際公開第2015／182567号

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0005] PVAの更なる高性能化等のためには、新たなPVAの開発が求められる

。例えば、PVAが懸濁重合用分散剤として用いられる場合、粒径が小さく且つ粒径が揃っており、可塑剤吸収性が良好な重合体粒子が得られることなどが望まれる。

[0006] 本発明は、新規なビニルアルコール系重合体及びその製造方法、並びに平均粒径が小さく且つ粗大粒子が少なく、可塑剤吸収性が良好な重合体粒子を得ることができる懸濁重合用分散剤、懸濁重合用分散助剤、及びビニル系重合体の製造方法を提供することを目的とする。

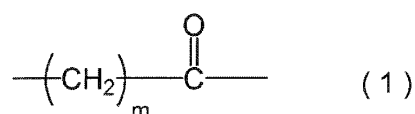
課題を解決するための手段

[0007] 上記目的は、

[1] 同一又は異なる分子中に、カルボニル基、ホルミル基及びアルケニル基を有する、ビニルアルコール系重合体；

[2] 上記カルボニル基を含む下記式（1）で表される構造を有する、[1]のビニルアルコール系重合体；

[化1]



式（1）中、mは1～11の整数である。

[3] 重合体鎖の末端に下記式（2）で表される基を有する、ビニルアルコール系重合体；

[化2]



式（2）中、R¹はアルケニル基である。

[4] 上記式（2）中のR¹で表されるアルケニル基が、カルボニル基側の末端にメチレン基を有する、[3]のビニルアルコール系重合体；

[5] 第3級炭素原子を有する、[1]～[4]のいずれかのビニルアルコール系重合体；

〔６〕脂肪族不飽和アルデヒドに由来する構造単位を有する、〔１〕～〔５〕のいずれかのビニルアルコール系重合体；

〔７〕上記脂肪族不飽和アルデヒドの炭素数が３～１４である、〔６〕のビニルアルコール系重合体；

〔８〕上記脂肪族不飽和アルデヒドが末端に炭素－炭素二重結合を有する、〔６〕又は〔７〕のビニルアルコール系重合体；

〔９〕脂肪族不飽和アルデヒドの存在下でビニルエステルを重合する工程、及び得られたビニルエステル系重合体をケン化する工程を備える、ビニルアルコール系重合体の製造方法；

〔１０〕〔１〕～〔８〕のいずれかのビニルアルコール系重合体を含む、懸濁重合用分散剤；

〔１１〕〔１〕～〔８〕のいずれかのビニルアルコール系重合体を含む、懸濁重合用分散助剤；

〔１２〕〔１〕～〔８〕のいずれかのビニルアルコール系重合体の存在下でビニル化合物を重合する工程を備える、ビニル系重合体の製造方法；
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

〔０００８〕 本発明によれば、新規なビニルアルコール系重合体及びその製造方法、並びに平均粒径が小さく且つ粗大粒子が少なく、可塑剤吸収性が良好な重合体粒子を得ることができる懸濁重合用分散剤、懸濁重合用分散助剤、及びビニル系重合体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

〔０００９〕 ＜ビニルアルコール系重合体＞

本発明の第一の形態に係るビニルアルコール系重合体（ＰＶＡ）は、同一又は異なる分子中に、カルボニル基、ホルミル基及びアルケニル基を有する。当該ＰＶＡにおいては、一つの分子中に、カルボニル基、ホルミル基及びアルケニル基の全てが含まれていなくてよい。すなわち、当該ＰＶＡは、例えばカルボニル基、ホルミル基及びアルケニル基のうちの２つの基を有する

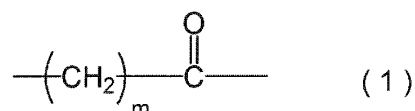
PVA (a) と、残りの1つの基を有するPVA (b) との混合物などであってよい。このとき、カルボニル基、ホルミル基及びアルケニル基のうちの1つの基以上を、PVA (a) とPVA (b) との双方が有していてもよい。当該PVAは、3種以上のPVAの混合物であってもよい。なお、一つの分子中にカルボニル基、ホルミル基及びアルケニル基の全てを有するPVAの形態と、複数種のPVAからなる混合物であって、この混合物がカルボニル基、ホルミル基及びアルケニル基を有する形態とは、実質的に同様の性質を有し、また、通常これらの2つの形態を分析等により区別することも一般的に極めて困難である。

[0010] 当該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。通常、当該PVAは、後に詳述するように、脂肪族不飽和アルデヒドの存在下でビニルエステルを重合し、得られたビニルエステル系重合体をケン化することで得られる。当該PVAのケン化度の下限としては、例えば20モル%、30モル%又は40モル%であってもよいが、50モル%が好ましく、60モル%がより好ましく、70モル%がさらに好ましい。一方、上記ケン化度の上限は、100モル%であってもよいが、95モル%が好ましく、90モル%がより好ましく、85モル%がさらに好ましく、80モル%がよりさらに好ましい。当該PVAのケン化度が上記範囲であることで、界面活性性能が好適化されることなどにより、例えば懸濁重合用分散剤として用いた場合の諸性能（平均粒径が小さく且つ粗大粒子が少なく、可塑剤吸収性が良好な重合体粒子を得ることができることなど）が向上する。一方、当該PVAを懸濁重合用分散助剤として使用する場合には、当該PVAのケン化度の下限としては、例えば20モル%が好ましく、30モル%が好ましい。係る場合の当該PVAのケン化度の上限としては、例えば80モル%が好ましく、70モル%がより好ましく、60モル%がさらに好ましい場合がある。ケン化度は、JIS K6726:1994に記載の方法により測定される値である。

[0011] 当該PVAが有するカルボニル基 ($-C(=O)-$) は、2つの結合手が

共に炭素原子と結合している 2 価の基である。すなわち、ホルミル基（ $-\text{C}(=\text{O})\text{H}$ ）中の $-\text{C}(=\text{O})-$ は、当該 PVA が有するカルボニル基には含まれない。当該 PVA は、カルボニル基を含む下記式（1）で表される構造を有することが好ましい。

[0012] [化3]



[0013] 式（1）中、 m は 1 ～ 11 の整数である。 m は、2 ～ 9 の整数であることが好ましく、3 ～ 7 の整数であることが好ましい場合もある。

[0014] なお、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值及び上限値として含む意味である。

[0015] 当該 PVA におけるビニルアルコール単位とビニルエステル単位との合計含有量に対するカルボニル基の含有量としては、0.001 モル％以上 5 モル％以下が好ましく、0.005 モル％以上 1 モル％以下がより好ましく、0.008 モル％以上 0.1 モル％以下がさらに好ましく、0.01 モル％以上 0.05 モル％以下がよりさらに好ましい。当該 PVA におけるカルボニル基の含有量が上記範囲である場合、例えば懸濁重合用分散剤等として用いた場合の諸性能が向上する。上記カルボニル基の含有量は、後述する実施例に記載の方法により求められる値とする。

[0016] 当該 PVA が有するホルミル基は、 $-\text{C}(=\text{O})\text{H}$ で表される 1 価の基である。

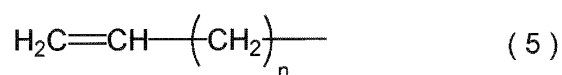
[0017] 当該 PVA におけるビニルアルコール単位とビニルエステル単位との合計含有量に対するホルミル基の含有量としては、0.01 モル％以上 5 モル％以下が好ましく、0.03 モル％以上 3 モル％以下がより好ましく、0.05 モル％以上 2 モル％以下がさらに好ましく、0.07 モル％以上 1 モル％以下がよりさらに好ましい。当該 PVA におけるホルミル基の含有量が上記範囲である場合、例えば懸濁重合用分散剤等として用いた場合の諸性能が向

上する。上記ホルミル基の含有量は、後述する実施例に記載の方法により求められる値とする。

[0018] 当該PVAが有するアルケニル基は、アルケンから任意の1個の水素原子を除去してなる1価の基である。アルケニル基の炭素数としては、2～13が好ましく、3～12がより好ましく、4～11がさらに好ましく、5～9がよりさらに好ましい場合もある。アルケニル基は、直鎖状であってもよく、分岐構造を有していてもよいが、直鎖状であることが好ましい。アルケニル基は、重合体鎖の末端に位置していることが好ましい。

[0019] 当該PVAが有するアルケニル基は、末端（先端）に炭素－炭素二重結合を有することが好ましい。すなわち、当該PVAは、末端（先端）にビニル基を有することが好ましい。当該PVAが有するアルケニル基は、下記式（5）で表される基であることがより好ましい。

[0020] [化4]



[0021] 式（5）中、nは1～11の整数である。nは2～9の整数であることが好ましく、3～7の整数であることがより好ましい場合もある。

[0022] 当該PVAにおけるビニルアルコール単位とビニルエステル単位との合計含有量に対するアルケニル基の含有量としては、0.005モル%以上5モル%以下が好ましく、0.01モル%以上3モル%以下がより好ましく、0.02モル%以上1モル%以下がさらに好ましく、0.03モル%以上0.5モル%以下がよりさらに好ましい場合もある。当該PVAにおけるアルケニル基の含有量が上記範囲である場合、例えば懸濁重合用分散剤等として用いた場合の諸性能が向上する。上記アルケニル基の含有量は、後述する実施例に記載の方法により求められる値とする。当該PVAにおけるビニルアルコール単位とビニルエステル単位との合計含有量に対するビニル基の好適な含有量の範囲は、上記アルケニル基の好適な含有量の範囲と同様である。

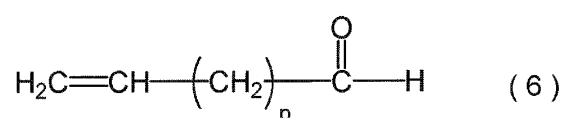
[0023] 当該PVAは、脂肪族不飽和アルデヒドに由来する末端基、又は脂肪族不

飽和アルデヒドに由来する構造単位を有することが好ましい。上記脂肪族不飽和アルデヒドの炭素数としては、3～14が好ましく、4～12がより好ましく、6～10がさらに好ましい場合もある。

[0024] 上記脂肪族不飽和アルデヒドは、炭素－炭素二重結合を有することが好ましく、末端（先端）に炭素－炭素二重結合を有することがより好ましい。すなわち、上記脂肪族不飽和アルデヒドは、ビニル基を含むことが好ましい。炭素－炭素二重結合を有する上記脂肪族不飽和アルデヒドとしては、カルボニル基側の末端にメチレン基を有するアルケニル基、すなわち $R-CH_2-$ （ R はアルケニル基である。）で表される基を有する脂肪族不飽和アルデヒドが好ましい。換言すれば、上記脂肪族不飽和アルデヒドは、 α ， β －不飽和アルデヒド以外の脂肪族不飽和アルデヒドであることが好ましい。上記のような構造を有する脂肪族不飽和アルデヒドを用いることで重合時の反応性が向上し、十分な量の官能基（カルボニル基等）が導入されたPVAが効果的に得られる。

[0025] 上記脂肪族不飽和アルデヒドは、下記式（6）で表される化合物であることが特に好ましい。

[0026] [化5]



[0027] 式（6）中、 p は1～11の整数である。 p は2～9の整数であることが好ましく、3～7の整数であることがより好ましい場合もある。

[0028] 上記脂肪族不飽和アルデヒドとしては、2－プロペナル、3－ブテナル、4－ペンテナル、5－ヘキセナル、3－メチル－5－ヘキサナル、6－ヘプテナル、6－オクテナル、7－オクテナル、7－メチル－7－オクテナル、3，7－ジメチル－7－オクテナル、8－ノネナル、9－デセナル、10－ウンデセナル、11－ドデセナル等が挙げられる。

[0029] 当該PVAが有することが好ましい脂肪族不飽和アルデヒドに由来する末端基としては、下記式(2)で表される基が挙げられる。

[0030] [化6]

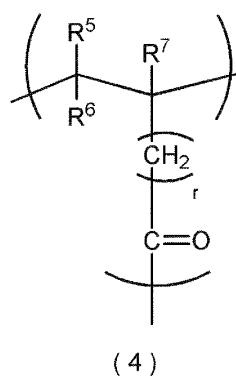
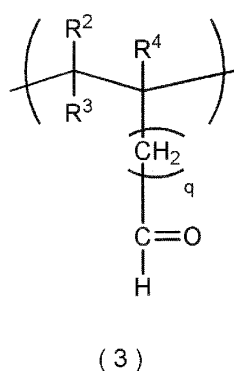


[0031] 式(2)中、R¹はアルケニル基である。

[0032] 式(2)におけるR¹で表されるアルケニル基の炭素数としては、2～13が好ましく、3～12がより好ましく、4～11がさらに好ましく、5～9がよりさらに好ましい場合もある。R¹で表されるアルケニル基は、直鎖状であってもよく、分岐構造を有していてもよいが、直鎖状であることが好ましい。R¹で表されるアルケニル基としては、カルボニル基側の末端にメチレン基を有する基(R-CH₂-(Rはアルケニル基である))で表される基が好ましく、末端(先端)に炭素-炭素二重結合を有する基がより好ましく、上記式(5)で表される基であることがさらに好ましい。式(2)で表される末端基は、通常、脂肪族不飽和アルデヒドが連鎖移動剤として作用した場合に形成される。

【0033】 当該PVAが有することが好ましい脂肪族不飽和アルデヒドに由来する構造単位としては、下記式（3）又は（4）で表される構造単位が挙げられる。

[0034] [化7]



- [0035] 式(3)及び(4)中、 $R^2 \sim R^7$ は、それぞれ独立して、水素原子又は炭素数1～3のアルキル基である。 q は1～11の整数である。 r は1～11の整数である。
- [0036] 式(3)における $R^2 \sim R^4$ は、水素原子であることが好ましい。 q は2～9の整数であることが好ましく、3～7の整数であることがより好ましい場合もある。式(3)で表される構造単位は、通常、脂肪族不飽和アルデヒドがモノマーとして作用した場合に形成され、重合体鎖中に導入される。
- [0037] 式(4)における $R^5 \sim R^7$ は、水素原子であることが好ましい。 r は2～9の整数であることが好ましく、3～7の整数であることがより好ましい場合もある。式(4)で表される構造単位は、通常、上記式(3)で表される構造単位中のホルミル基がさらに連鎖移動剤として作用した場合に形成される。
- [0038] 当該PVAは、第3級炭素原子(3つの炭素原子に直接結合した炭素原子)を有することが好ましい。また、当該PVAは、第3級炭素原子を含む構造単位を有することが好ましい。このような場合、すなわち当該PVAが分岐構造を有する場合、例えば懸濁重合用分散剤等として用いた場合の諸性能が向上する。当該PVAが例えば上記式(3)又は(4)で表される構造単位を有し、 $R^2 \sim R^7$ が水素原子である場合、当該PVAは第3級炭素原子を有する。
- [0039] 当該PVAは、ビニルエステルに由来する構造単位(ビニルアルコール単位及びビニルエステル単位)及び脂肪族不飽和アルデヒドに由来する構造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、2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸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；マレイン酸；マレイン酸モノメチル、マレイン酸ジメチルなどのマレイン酸エステル；フマル酸；フマル酸モノメチル、フマル酸ジメチル等のフマル酸エステル；イタコン酸；3，4－ジアセトキシ－1－ブテン；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。

[0040] 当該PVA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%以下がより好ましいことがあり、5モル%又は1モル%がさらに好ましい場合がある。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%以上であってよい。

[0041] 当該PVAの粘度平均重合度の下限としては、例えば50又は100であってもよいが、200が好ましく、300がより好ましく、400がさらに好ましく、500がよりさらに好ましい場合がある。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、例えば懸濁重合用分散剤として用いた場合の諸性能が高まる。一方、この粘度平均重合度の上限とし

ては、2,000が好ましく、1,500がより好ましく、1,000がさらに好ましく、800がよりさらに好ましい。粘度平均重合度が上記上限以下であることで、界面活性性能が高まり、例えば懸濁重合用分散剤として用いた場合の諸性能が向上する。一方、当該PVAを懸濁重合用分散助剤として使用する場合には、当該PVAの粘度平均重合度の下限としては、例えば50が好ましく、70がより好ましく、100がさらに好ましく、120がよりさらに好ましく、160が特に好ましく、200が極めて好ましい場合もある。係る場合の当該PVAの粘度平均重合度の上限としては、例えば800が好ましく、700がより好ましく、600がさらに好ましい。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をケン化度99.5モル%以上に再ケン化し、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、次式により求めることができる。

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

[0042] 本発明の第二の形態に係るPVAは、重合体鎖の末端に下記式（2）で表される基を有する。

[0043] [化8]



[0044] 式（2）中、 R^1 はアルケニル基である。上記式（2）で表される基（末端基）の具体形態及び好適形態は、上記した通りである。上記式（2）で表される基は、上記したように、脂肪族不飽和アルデヒドの存在下でビニルエステルを重合した際、脂肪族不飽和アルデヒドが連鎖移動剤として作用した場合に重合体鎖の末端に導入される。当該PVAは、1種のPVAのみからなっているとしてもよく、2種以上のPVAの混合物であってもよい。本発明の第二の形態に係るPVAの具体的形態及び好適形態は、「同一又は異なる分子中に、カルボニル基、ホルミル基及びアルケニル基を有する」ことを必須としないこと以外は、上記した本発明の第一の形態に係るPVAの具体的形態及

び好適形態と同様である。

[0045] 本発明のPVAは、上記アルケニル基以外に炭素－炭素二重結合を有していてもよく、特に $-\text{CO}-(\text{CH}=\text{CH})_p-$ （ p は1～5の整数）で示される構造を有することが好ましい。係る構造は、例えば、本発明のPVAを熱処理することにより導入される。

[0046] 本発明のPVA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及び分散助剤、無機物のバインダー等、従来公知のPVA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及び懸濁重合用分散助剤として特に好適に用いることができる。

[0047] <ビニルアルコール系重合体の製造方法>

本発明のビニルアルコール系重合体の製造方法は、
脂肪族不飽和アルデヒドの存在下でビニルエステルを重合する工程（工程A）、及び
得られたビニルエステル系重合体をケン化する工程（工程B）
を備える。

[0048] （工程A）

工程Aでは、脂肪族不飽和アルデヒドの存在下でビニルエステルを重合させてビニルエステル系重合体を得る。ビニルエステル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い。上記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。これらの方法により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。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。

[0049] 上記ビニルエステルとしては、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。

[0050] 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酸化物系開始剤等の公知の重合開始剤が挙げられる。重合開始剤の使用量としては、例えば使用されるビニルエステルに対して0.01～5質量%が好ましい。

[0051] ビニルエステルの重合の際に存在させる脂肪族不飽和アルデヒドの具体例及び好適例は上記した通りである。脂肪族不飽和アルデヒドは、1種又は2種以上を用いることができる。脂肪族不飽和アルデヒドの使用量としては、例えばビニルエステルに対して0.1～10質量%が好ましい。ビニルエステルの重合の際、脂肪族不飽和アルデヒド以外の他の連鎖移動剤等を共存させてもよい。他の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、1-ペンタナール、1-ヘキサナール、1-オクタナール、1-ノナナール、1-デカナール等の脂肪族飽和アルデヒド；アセトン、メチルエチルケトン等のケトン；2-ヒドロキシエタンチオール、3-メルカプトプロピオン酸等のメルカプタン；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。

[0052] ビニルエステル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、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。

[0053] (工程B)

工程Bでは、工程Aで得られたビニルエステル系重合体を、例えばアルコ

ール溶液中でアルカリ触媒又は酸触媒を用いてケン化し、PVAを得る。ビニルエステル系重合体のケン化反応には、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-トルエンサ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。ケン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ケン化反応を行うことが簡便であり好ましい。ケン化は、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。

[0054] 工程Bを経ることで、PVAを含む樹脂固形物が得られる。当該製造方法は、工程B以降の工程として、PVAを含む樹脂固形物を洗浄する工程、PVAを含む樹脂固形物を乾燥する工程、PVAを含む樹脂固形物を熱処理する工程等をさらに備えていてもよい。

[0055] <懸濁重合用分散剤>

本発明の懸濁重合用分散剤（以下、「分散剤」とも称する。）は、上述した本発明のPVAを含む。分散剤とは、懸濁重合の際にモノマーの分散性を高め、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。本発明の分散剤の不揮発分中の当該PVAの含有量の下限としては、30質量%が好ましく、50質量%がより好ましく、70質量%、90質量%又は99質量%がさらに好ましい場合もある。本発明の分散剤の不揮発分中の当該PVAの含有量の上限は100質量%であってよい。本発明の分散剤に含まれていてよい当該PVA以外の不揮発分は、本発明のPVA以外のPVA、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。本発明の分散剤の不揮発分中の全ての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、８０質量％、９０質量％又は９９質量％がさらに好ましい場合もある。本発明の分散剤の不揮発分中の全てのＰＶＡの含有量の上限は１００質量％であってよい。また、本発明の分散剤における揮発分の含有量は、通常２０質量％以下であり、１５質量％以下が好ましく、１０質量％以下がより好ましい。本発明の分散剤に含まれ得る揮発分としては、アルコール、水等が挙げられる。すなわち、本発明の分散剤は、実質的に本発明のＰＶＡからなるものであってよい。本発明の分散剤の形状は特に限定されないが、通常、粉体である。

[0056] 本発明の分散剤は、ビニル化合物の懸濁重合用分散剤として好適である。本発明の分散剤を用いることで、重合安定性が高まり、平均粒径が小さく且つ粗大粒子の少な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、可塑剤吸収性も良好である。

[0057] <懸濁重合用分散剤>

本発明の懸濁重合用分散剤（以下、「分散剤」とも称する。）は、上述した本発明のＰＶＡを含む。分散剤とは、通常、特に得られる重合体粒子の空孔率を高めることなどのために、分散剤と共に用いられる添加剤である。また、分散剤と共に分散剤を用いることで、分散性をより高めることもできる。本発明の分散剤の不揮発分中の当該ＰＶＡの含有量の下限としては、３０質量％が好ましく、５０質量％がより好ましく、７０質量％、９０質量％又は９９質量％がさらに好ましい場合もある。本発明の分散剤の不揮発分中の当該ＰＶＡの含有量の上限は１００質量％であってよい。本発明の分散剤に含まれていてよい当該ＰＶＡ以外の不揮発分は、本発明のＰＶＡ以外のＰＶＡ、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。本発明の分散剤の不揮発分中の全ての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、８０質量％、９０質量％又は９９質量％がさらに好ましい場合もある。本発明の分散剤の不揮発分中の全てのＰＶＡの含有量の

限は100質量%であってよい。また、本発明の分散助剤における揮発分の含有量は、通常20質量%以下であり、15質量%以下が好ましく、10質量%以下がより好ましい。本発明の分散助剤に含まれ得る揮発分としては、アルコール、水等が挙げられる。すなわち、本発明の分散助剤は、実質的に本発明のPVAからなるものであってよい。本発明の分散助剤の形状は特に限定されないが、通常、粉体である。

[0058] 本発明の分散助剤は、ビニル化合物の懸濁重合用分散助剤として好適である。本発明の分散助剤を用いることで、重合安定性が高まり、平均粒径が小さく且つ粗大粒子の少ない重合体粒子を効率的に得ることができる。また、本発明の分散助剤を用いた懸濁重合により得られる重合体粒子は、可塑剤吸収性も良好である。

[0059] <ビニル系重合体の製造方法>

本発明のビニル系重合体の製造方法は、本発明のPVA（本発明の分散剤又は分散助剤）を用いてビニル化合物を懸濁重合する工程を備える。当該製造方法は、分散剤又は分散助剤として、本発明のPVAを用いること以外は、公知のビニル系重合体の製造方法と同様である。

[0060] 本発明のビニル系重合体の製造方法は、本発明のPVA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。

[0061] ビニル系化合物の懸濁重合を行う際に、本発明のPVAの添加量は特に制限はないが、ビニル系化合物に対して、質量基準で100ppm以上50,000ppm以下が好ましく、200ppm以上20,000ppm以下がより好ましく、10,000ppm以下、5,000ppm以下又は2,000ppm以下がさらに好ましい場合もある。

[0062] 本発明のPVAは単独で使用してもよいが、他の分散剤等と併用してもよい。他の分散剤等としては、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、本発明のPVA以外のPVA、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。

- [0063] 本発明のビニル系重合体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。
- [0064] 本発明のビニル系重合体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、硫黄化合物、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。
- [0065] 本発明のビニル系重合体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。本発明のビニル系重合体の製造方法は、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。

[0066] 本発明のビニル系重合体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。

[0067] 本発明のビニル系重合体の製造方法によれば、重合の際の安定性が高く、平均粒径が小さく且つ粗大粒子の少ないビニル系重合体粒子を効率的に得ることができる。また、本発明の製造方法により得られるビニル系重合体粒子は、可塑剤吸収性も良好である。

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を以下に示す。

[0069] [PVAの粘度平均重合度]

PVAの粘度平均重合度をJIS K 6726 : 1994に準じて測定した。具体的には、PVAのケン化度が99.5モル%未満の場合には、ケン化度99.5モル%以上になるまでケン化し、得られたPVAについて、水中、30℃で測定した極限粘度 $[\eta]$ （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。

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

[0070] [PVAのケン化度]

PVAのケン化度をJIS K 6726 : 1994に記載の方法により求めた。

[0071] [PVAのカルボニル基の含有量]

$^1\text{H-NMR}$ 測定を行い、PVAのカルボニル基の含有量を算出した。サン

プルは、酢酸メチルでソックスレー洗浄を10時間実施し、40℃で16時間真空乾燥をすることで不純物を除いてから測定に供した。1質量%DMSO-d₆溶液（内部標準として0.03質量%テトラメチルシランを添加）として調製したサンプルを用いて、400MHzで測定した（80℃、積算256回）。PVAの主鎖のメチン基のうち、OH基が連結したCHのピークは3.8～4.0ppm（積分値[M]）に現れ、OAc基が連結したCHのピークは4.2～4.6ppm（積分値[N]）に現れる。また、ホルミル基とカルボニル基に隣接するメチレン基のピークは2.3～2.5ppm（積分値[O]）に現れる。さらに、ホルミル基を構成するプロトンのピークは9.5～10.0ppm（積分値[P]）に現れる。PVAのカルボニル基の含有量をビニルアルコール系単量体に由来する構造単位（ビニルアルコール単位及びビニルエステル単位）に対する値として、以下の式より求めた。

$$\text{カルボニル基の含有量（モル％）} = \left[\left\{ \left([O] / 2 \right) - [P] \right\} / \left([M] + [N] \right) \right] \times 100$$

[0072] [PVAのアルケニル基の含有量]

¹H-NMR測定を行い、PVAのアルケニル基（ビニル基）の含有量を算出した。サンプルは、酢酸メチルでソックスレー洗浄を10時間実施し、40℃で16時間真空乾燥をすることで不純物を除いてから測定に供した。1質量%DMSO-d₆溶液（内部標準として0.03質量%テトラメチルシランを添加）として調製したサンプルを用いて、400MHzで測定した（80℃、積算256回）。PVAの主鎖のメチン基のうち、OH基が連結したCHのピークは3.8～4.0ppm（積分値[M]）に現れ、OAc基が連結したCHにピークは4.2～4.6ppm（積分値[N]）に現れる。また、アルケニル基中のビニル基を構成する一つのプロトン（エテニル基における1位のH；CH₂=C「H」-）のピークは5.7～6.0ppm（積分値[Q]）に現れる。PVAのアルケニル基の含有量をビニルアルコール系単量体に由来する構造単位（ビニルアルコール単位及びビニルエステル単

位) に対する値として、以下の式より求めた。

$$\text{アルケニル基の含有量 (モル\%)} = \{ [Q] / ([M] + [N]) \} \times 100$$

[0073] [PVAのホルミル基の含有量]

$^1\text{H-NMR}$ 測定を行い、PVAのホルミル基の含有量を算出した。サンプルは、酢酸メチルでソックスレー洗浄を10時間実施し、40℃で16時間真空乾燥をすることで不純物を除いてから測定に供した。1質量%DMSO-d6溶液(内部標準として0.03質量%テトラメチルシランを添加)として調製したサンプルを用いて、400MHzで測定した(80℃、積算256回)。PVAの主鎖のメチン基のうち、OH基が連結したCHのピークは3.8~4.0ppm(積分値[M])に現れ、OAc基が連結したCHのピークは4.2~4.6ppm(積分値[N])に現れる。ホルミル基を構成するプロトンのピークは9.5~10.0ppm(積分値[P])に現れる。PVAのホルミル基の含有量をビニルアルコール系単量体に由来する構造単位(ビニルアルコール単位及びビニルエステル単位)に対する値として、以下の式より求めた。

$$\text{ホルミル基の含有量 (モル\%)} = \{ [P] / ([M] + [N]) \} \times 100$$

[0074] [実施例1] (PVA-1の製造)

攪拌機、還流冷却管、窒素導入管及び重合開始剤の添加口を備えた反応器に、酢酸ビニル1600質量部及び7-オクテナール35.0質量部を仕込み、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)2.4質量部を添加し、重合を開始した。60℃で3時間重合した後、冷却して重合を停止した。重合停止時の固形分濃度は44.3質量%、重合率は45%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単量体の除去を行い、ビニルエステル系重合体のメタノール溶液(濃度38.2質量%)を得た。次に、このメタノール

溶液にさらにメタノールを加えて調製したビニルエステル系重合体のメタノール溶液 58.0 質量部（溶液中の上記重合体 34 質量部）に、水酸化ナトリウムの 10 質量%メタノール溶液 1.0 質量部、イオン交換水 0.88 質量部及び酢酸メチル 10 質量部を添加して、40℃でケン化を行った（ケン化溶液の上記重合体濃度 30 質量%、ケン化溶液の含水率 1 質量%、上記重合体中の酢酸ビニル単位に対する水酸化ナトリウムのモル比 0.0072）。水酸化ナトリウムのメタノール溶液を添加後約 15 分でゲル状物が生成したので、これを粉砕器にて粉砕し、さらに 40℃で 1 時間放置してケン化を進行させた。その後、酢酸メチル 160 質量部とメタノール 40 質量部とを加えて、40℃で 30 分間放置洗浄した。この洗浄操作を 2 回繰り返した後、脱液して得られた白色固体に対して 40℃で真空乾燥を 16 時間行い、PVA（PVA-1）を得た。PVA-1 の物性を表 2 に示す。

[0075] [実施例 2、3、6～8、10、11、14、比較例 1]（PVA-2、3、6～8、10、11、14、15 の製造）

酢酸ビニルの仕込み量、重合時に使用するアルデヒド（a）の種類や使用量等の重合条件、ケン化時におけるビニルエステル系重合体の濃度、酢酸ビニル単位に対する水酸化ナトリウムのモル比等のケン化条件を表 1 に示すように示すように変更したこと以外は、実施例 1 と同様の方法により、実施例 2、3、6～8、10、11、14 及び比較例 1 の各 PVA（PVA-2、3、6～8、10、11、14、15）を製造した。実施例 6～8、14 においては、表 1 に記載のように、アルデヒド（a）と共に連鎖移動剤（b）も使用して製造した。PVA-2、3、6～8、10、11、14、15 の物性を表 2 に示す。

[0076] [実施例 4]（PVA-4 の製造）

攪拌機、還流冷却管、窒素導入管、連鎖移動剤滴下口及び重合開始剤の添加口を備えた反応器に、酢酸ビニル 960 質量部及びメタノール 640 質量部、7-オクテナール 17.5 質量部を仕込み、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) 1.5 質量部を添加し、重合を開始した。60℃で3時間重合した後、冷却して重合を停止した。重合停止時の固形分濃度は39.4質量%、重合率は65%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単量体の除去を行い、ビニルエステル系重合体のメタノール溶液（濃度40.5質量%）を得た。次に、このメタノール溶液にさらにメタノールを加えて調製したビニルエステル系重合体のメタノール溶液58.1質量部（溶液中の上記重合体30質量部）に、水酸化ナトリウムの10質量%メタノール溶液1.0質量部、イオン交換水0.88質量部及び酢酸メチル10質量部を添加して、40℃でケン化を行った（ケン化溶液の上記重合体濃度30質量%、ケン化溶液の含水率1質量%、上記重合体中の酢酸ビニル単位に対する水酸化ナトリウムのモル比0.0075）。水酸化ナトリウムのメタノール溶液を添加後約10分でゲル状物が生成したので、これを粉碎器にて粉碎し、さらに40℃で1時間放置してケン化を進行させた。その後、酢酸メチル160質量部とメタノール40質量部とを加えて、40℃で30分間放置洗浄した。この洗浄操作を2回繰り返した後、脱液して得られた白色固体に対して40℃で真空乾燥を16時間行い、PVA（PVA-4）を得た。PVA-4の物性を表2に示す。

[0077] [実施例5、9、比較例3]（PVA-5、9、17の製造）

酢酸ビニル及びメタノールの仕込み量、重合時に使用するアルデヒド（a）の種類や使用量等の重合条件、ケン化時におけるビニルエステル系重合体の濃度、酢酸ビニル単位に対する水酸化ナトリウムのモル比等のケン化条件を表1に示すように示すように変更したこと以外は、実施例4と同様の方法により、実施例5、9及び比較例3の各PVA（PVA-5、9、17）を製造した。比較例3においては、アルデヒド（a）を使用せずに製造した。PVA-5、9、17の物性を表2に示す。

[0078] [実施例12]（PVA-12）

攪拌機、還流冷却管、窒素導入管、連鎖移動剤滴下口及び重合開始剤の添

加口を備えた反応器に、酢酸ビニル 1050 質量部及びメタノール 450 質量部、7-オクテナール 9.0 質量部を仕込み、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) 1.1 質量部を添加し、重合を開始した。上記反応器に連鎖移動剤 (b) として 3-メルカプトプロピオン酸のメタノール溶液 (濃度 6 質量%) を滴下した。重合溶液中の酢酸ビニルとの組成比を一定に保ちながら滴下し (滴下した全量 43.3 質量部)、60℃で 4 時間重合した後、冷却して重合を停止した。重合停止時の固形分濃度は 27.6 質量%、重合率は 40%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単量体の除去を行い、ビニルエステル系重合体のメタノール溶液 (濃度 54.0 質量%) を得た。次に、このメタノール溶液にさらにメタノールを加えて調製したビニルエステル系重合体のメタノール溶液 93.7 質量部 (溶液中の上記重合体 42.6 質量部) に、水酸化ナトリウムの 10 質量%メタノール溶液 6.3 質量部、イオン交換水 0.88 質量部を添加して、40℃でケン化を行った (ケン化溶液の上記重合体濃度 40 質量%、ケン化溶液の含水率 1 質量%、上記重合体中の酢酸ビニル単位に対する水酸化ナトリウムのモル比 0.0298)。40℃で 1 時間放置してケン化を進行させた。その後、酢酸メチル 160 質量部とメタノール 40 質量部とを加えて、40℃で 30 分間放置洗浄した。この洗浄操作を 2 回繰り返した後、脱液して得られた白色固体に対して 40℃で真空乾燥を 16 時間行い、PVA (PVA-12) を得た。PVA-12 の物性を表 2 に示す。

[0079] [実施例 13] (PVA-13 の製造)

酢酸ビニル及びメタノールの仕込み量、重合時に使用するアルデヒド (a) 及び連鎖移動剤 (b) である 3-メルカプトプロピオン酸の使用量等の重合条件、ケン化時におけるビニルエステル系重合体の濃度、酢酸ビニル単位に対する水酸化ナトリウムのモル比等のケン化条件を表 1 に示すように変更したこと以外は、実施例 12 と同様の方法により、実施例 13 の PVA-1

3を製造した。

[0080] [比較例2] (PVA-16の製造)

上記で得られたPVA-16の粉末100質量部を7-オクテナールのメタノール溶液(0.5質量%)500質量部に3時間浸漬した。その後、1N塩酸水溶液30質量部を添加し、40℃で2時間反応を行った。その後、1N水酸化ナトリウム水溶液30質量部で中和し、濾過により反応液を除去した。その後、酢酸メチル160質量部とメタノール40質量部とを加えて、40℃で30分間放置洗浄した。この洗浄操作を2回繰り返した後、脱液して得られた白色固体に対し70℃で16時間乾燥して比較例2のアセタール化させたPVA(PVA-16)を製造した。PVA-16の物性を表2に示す。

[0081] [評価]

実施例1～11及び比較例1～3で得られた各PVAを懸濁重合用分散剤として用いて、下記の方法で塩化ビニルの懸濁重合を行った。次いで、得られた塩化ビニル重合体の粒子について、平均粒子径、粗大粒子量及び可塑剤吸収性の評価を行った。評価結果を表2に示す。

[0082] (塩化ビニルの懸濁重合)

表2に記載の各PVAを、塩化ビニルに対して1000ppmに相当する量となるように脱イオン水に溶解させ、分散剤水溶液(A)を調製し、100質量部を容量5Lのオートクレーブに仕込んだ。さらにPVA(B)として、粘度平均重合度450、ケン化度40モル%のビニルアルコール系重合体を、塩化ビニルに対して300ppmに相当する量となるように脱イオン水に溶解させ、分散剤水溶液(B)を調整し、100質量部仕込んだ。次いで、脱イオン水の合計が1200質量部となるように脱イオン水を添加した。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の70質量%トルエン溶液0.65質量部及びt-ブチルパーオキシネオデカノエートの70質量%トルエン溶液1.05質量部を仕込んだ。オートクレーブ内の圧力が0.0067MPaになるまで脱気して酸素を除いた。その後、塩化ビ

ニル 800 質量部を仕込み、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 0.83 MPa であった。重合を開始してから 3.5 時間が経過し、オートクレーブ内の圧力が 0.70 MPa 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 17 時間乾燥を行い、塩化ビニル重合体粒子を得た。

[0083] (1) 塩化ビニル重合体粒子の平均粒子径

得られた塩化ビニル重合体粒子について、タイラー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た。その結果をロジン・ラムラー (Rosin-Rammle) 分布式にプロットして平均粒子径 (d_{p50} ; メジアン径) を算出した。

[0084] (2) 塩化ビニル重合体粒子の粗大粒子量

得られた塩化ビニル重合体粒子について、目開き 250 μm の篩 (JIS 標準篩のメッシュ換算では、60 メッシュ) を通過しなかった含有量を質量 % で求めた。値が小さいほど粗大粒子が少なく、使用した分散剤 (PVA) が重合安定性に優れていることを示している。

[0085] (3) 塩化ビニル重合体粒子の可塑剤吸収性 (CPA)

脱脂綿を 0.02 g 詰めた容量 5 mL のシリンジの質量を量り (A (g) とする)、そこに塩化ビニル重合体粒子 0.5 g を入れ質量を量った (B (g) とする)。そこにジオクチルフタレート (DOP) 1 g を入れ 15 分静置した。その後、3000 rpm、40 分の条件で遠心分離して吸収されていない DOP を除去し、除去後の質量を量った (C (g) とする)。そして、下記の計算式より、塩化ビニル重合体粒子の可塑剤吸収性 (%) を求めた。可塑剤吸収性が高いほど、加工が容易で、主にシートへの加工時にブツなどの外観に生じる欠陥が生じにくいことを示す。本評価においては、可塑剤吸収性が 28.0 % 以上の場合、可塑剤吸収性が良好であると判断した。

$$\text{可塑剤吸収性 (\%)} = 100 \times [\{ (C - A) / (B - A) \} - 1]$$

[0086]

[表1]

	PVA	使用量					重合温度 (℃)			ケン化条件			
		酢酸ビニル (質量部)	メタノール (質量部)	アルデヒド(a)		連鎖移動剤(b)	AIBN (質量部)	重合率 (%)	ビニル重合体濃度 (質量%)	NaOH モル比	含水率 (質量%)		
				種類	質量部	種類	質量部						
実施例1	PVA-1	1600	0	7-オクタナール	35.0	—	2.4	45	30	0.0072	1		
実施例2	PVA-2	1600	0	7-オクタナール	35.0	—	2.4	45	30	0.0112	1		
実施例3	PVA-3	1600	0	7-オクタナール	35.0	—	2.4	45	30	0.0117	1		
実施例4	PVA-4	960	640	7-オクタナール	17.5	—	1.5	65	30	0.0075	1		
実施例5	PVA-5	960	640	7-オクタナール	17.5	—	1.5	65	30	0.0100	1		
実施例6	PVA-6	1600	0	7-オクタナール	17.5	アセトアルデヒド	15	45	30	0.0128	1		
実施例7	PVA-7	1600	0	7-オクタナール	17.5	アセトアルデヒド	15	45	30	0.0130	1		
実施例8	PVA-8	1600	0	7-オクタナール	17.5	アセトアルデヒド	15	45	30	0.0128	1		
実施例9	PVA-9	1568	32	7-オクタナール	14.1	アセトアルデヒド	16	60	30	0.0093	1		
実施例10	PVA-10	1600	0	10-ウンデセナール	43.0	—	1.8	45	30	0.0087	1		
実施例11	PVA-11	1600	0	4-ペンタナール	18.0	—	1.6	45	30	0.0079	1		
実施例12	PVA-12	1050	491	7-オクタナール	9.0	3-メルカプトプロピオン酸	2.6	40	40	0.0298	1		
実施例13	PVA-13	1050	562	7-オクタナール	30.3	3-メルカプトプロピオン酸	5.9	40	40	0.0178	1		
実施例14	PVA-14	1600	0	7-オクタナール	17.5	アセトアルデヒド	250	65	40	0.0347	1		
比較例1	PVA-15	1600	0	アセトアルデヒド	28.0	—	—	45	30	0.0097	1		
比較例2	PVA-16	612	588	(7-オクタナール)	0.0	—	—	70	25	0.0071	1		
比較例3	PVA-17	612	588	—	—	—	1.0	70	25	0.0071	1		

[0087] [表2]

	PVA	物性					評価		
		粘度平均 重合度	ケン化度 (モル%)	含有量 (モル%)			平均粒子径 (μm)	粗大粒子量 (質量%)	可塑剤 吸収性 (%)
				カルボニル基	ホルミル基	アルケニル基			
実施例1	PVA-1	620	70.0	0.05	0.26	0.36	136	1.6	30.7
実施例2	PVA-2	620	76.4	0.03	0.27	0.32	95	1.9	28.4
実施例3	PVA-3	620	79.6	0.04	0.26	0.35	104	2.0	31.8
実施例4	PVA-4	590	71.6	0.01	0.08	0.22	148	1.0	29.1
実施例5	PVA-5	590	76.7	0.01	0.09	0.24	106	1.4	28.8
実施例6	PVA-6	445	72.8	0.01	0.14	0.15	139	1.3	32.2
実施例7	PVA-7	445	74.4	0.02	0.13	0.14	125	3.3	33.2
実施例8	PVA-8	445	78.6	0.01	0.15	0.15	141	2.6	29.3
実施例9	PVA-9	480	72.5	0.03	0.03	0.15	119	1.8	34.6
実施例10	PVA-10	720	72.3	0.03	0.09	0.13	140	2.5	33.0
実施例11	PVA-11	800	71.1	0.01	0.07	0.08	130	1.1	30.1
実施例12	PVA-12	200	45.8	0.03	0.17	0.29	実施していない		
実施例13	PVA-13	90	49.6	0.40	0.50	0.80	実施していない		
実施例14	PVA-14	60	63.8	0.01	0.05	0.06	実施していない		
比較例1	PVA-15	760	73.0	0.11	0.00	0.00	210	40.8	33.9
比較例2	PVA-16	750	72.5	0.00	0.44	0.00	180	12.1	26.8
比較例3	PVA-17	750	72.5	0.00	0.00	0.00	ブロック化のため測定できず		

[0088] 表2に示されるように、実施例1～11の各PVAは、カルボニル基、ホルミル基及びアルケニル基を有し、これらを懸濁重合用分散剤として用いた場合、平均粒径が小さく且つ粗大粒子が少なく、可塑剤吸収性が良好な塩化ビニル重合体粒子を得ることができた。実施例1～11の各PVAは、懸濁重合用分散剤として有用であることが確認できた。なお、合成時に脂肪族不飽和アルデヒドを共存させ、また、PVA中にアルケニル基及びカルボニル基の存在が確認できていることなどから、各実施例のPVAにおいては、重合体鎖の末端に上記式(2)で表される基が形成されたと推測できる。

[0089] 一方、比較例1のPVA-15は、アルケニル基及びホルミル基を有さず、得られた塩化ビニル重合体粒子の平均粒子径が大きく、粗大粒子も多かった。比較例2のPVA-16は、カルボニル基及びホルミル基を有さず、得られた塩化ビニル重合体粒子の平均粒子径が大きく、粗大粒子も多かった。また、得られた塩化ビニル重合体粒子の可塑剤吸収性も低かった。比較例3のPVA-17は、塩化ビニル重合体がブロック化し、評価は行えなかった。

産業上の利用可能性

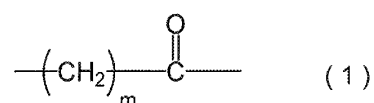
[0090] 本発明のPVAは、ビニル系化合物の懸濁重合の際の分散剤等に用いることができる。

請求の範囲

[請求項1] 同一又は異なる分子中に、カルボニル基、ホルミル基及びアルケニル基を有する、ビニルアルコール系重合体。

[請求項2] 上記カルボニル基を含む下記式（1）で表される構造を有する、請求項1に記載のビニルアルコール系重合体。

[化1]



式（1）中、mは1～11の整数である。

[請求項3] 重合体鎖の末端に下記式（2）で表される基を有する、ビニルアルコール系重合体。

[化2]



式（2）中、R¹はアルケニル基である。

[請求項4] 上記式（2）中のR¹で表されるアルケニル基が、カルボニル基側の末端にメチレン基を有する、請求項3に記載のビニルアルコール系重合体。

[請求項5] 第3級炭素原子を有する、請求項1～4のいずれかに記載のビニルアルコール系重合体。

[請求項6] 脂肪族不飽和アルデヒドに由来する構造単位を有する、請求項1～5のいずれかに記載のビニルアルコール系重合体。

[請求項7] 上記脂肪族不飽和アルデヒドの炭素数が3～14である、請求項6に記載のビニルアルコール系重合体。

[請求項8] 上記脂肪族不飽和アルデヒドが末端に炭素－炭素二重結合を有する、請求項6又は7に記載のビニルアルコール系重合体。

[請求項9] 脂肪族不飽和アルデヒドの存在下でビニルエステルを重合する工程

、及び

得られたビニルエステル系重合体をケン化する工程
を備える、ビニルアルコール系重合体の製造方法。

[請求項10] 請求項1～8のいずれかに記載のビニルアルコール系重合体を含む
、懸濁重合用分散剤。

[請求項11] 請求項1～8のいずれかに記載のビニルアルコール系重合体を含む
、懸濁重合用分散剤。

[請求項12] 請求項1～8のいずれかに記載のビニルアルコール系重合体の存在
下でビニル化合物を重合する工程を備える、ビニル系重合体の製造方
法。