明　細　書

発明の名称 ：

重合体及びその製造方法、並びに重合体を含む組成物、水溶液、成形体及び包装体

技術分野

[0001]　本発明は、重合体及びその製造方法、並びに重合体を含む組成物、水溶液、成形体及び包装体に関する。

背景技術

[0002]　ビニルアルコール系重合体は、親水性又は高い結晶性に起因する優れた皮膜特性（機械的強度、耐油性、造膜性、酸素ガスバリア性等）を有する。このためビニルアルコール系重合体は、当該特性を利用して、粘度調整剤（増粘剤）、接着剤、紙用塗工剤、繊維加工剤、バインダー、エマルジョン安定剤、フィルム、繊維等の原料として広く利用されている。また、用途に合わせてビニルアルコール系重合体の性能を向上させるために、官能基の導入、結晶性の制御等による変性ビニルアルコール系重合体の開発が行われている。

[0003]　ポリビニルアルコールは結晶性高分子であるため、けん化度が高過ぎると水への溶解度が低くなる。それに対して、水溶性を担保するために、ビニルエステルとその他の単量体とをランダム共重合することにより結晶性を下げる方法が知られている。

　特許文献１には、水溶性、水溶液安定性及び強度に優れるビニルアルコール系ブロック共重合体として、ビニルアルコール系重合体ブロック（Ｂ－ｂ）と、ビニルアルコール系単量体単位及びアクリル酸系単量体単位を含む共重合体ブロック（Ｂ－ｃ）からなるブロック共重合体が記載されている。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献1：国際公開第２０２０／２６２５１７号

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0005] ところで、ビニルアルコール系重合体は生分解性を有する材料として知られているが、本発明者等の検討によると、特許文献１の技術のように水溶性を高めるためにアクリル酸系単量体を共重合した場合に、生分解性が低下することが判明している。そのため、水溶性と生分解性とを両立するビニルアルコール系重合体を得ることは困難であった。

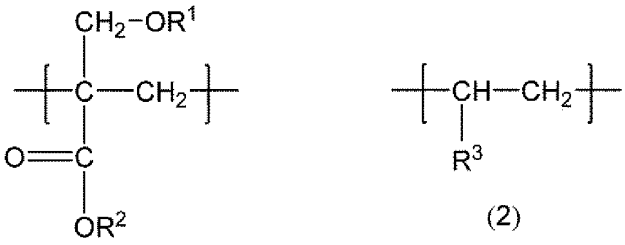
[0006] 本発明は、上記問題の解決を課題とするものであり、水溶性及び生分解性に優れる重合体及びその製造方法、並びに該重合体を含む組成物、水溶液、成形体及び包装体を提供することを課題とする。

課題を解決するための手段

[0007] 本発明者等は上記の課題を解決すべく検討を進めた結果、下記の本実施形態［１］～［１７］によって当該課題を解決できることを見出した。

［１］下記一般式（１）で表される構造単位（Ａ）及び下記一般式（２）で表される構造単位（Ｂ）を含む重合体（Ｘ）。

[化1]



(1) (2)

（式（１）中、Ｒ[1]は、水素原子、アミノ基、置換若しくは無置換の炭素数１～２０の炭化水素基、又は置換若しくは無置換の炭素数３～２０の複素環基を示す。式（１）中、Ｒ[2]は、水素原子、金属原子、アンモニウム基、ホスホニウム基、又は置換若しくは無置換の炭素数１～２０の炭化水素基を示す。式（２）中、Ｒ[3]は、水酸基又は－Ｏ－Ｃ（＝Ｏ）－Ｒ[4]で表される基を示す。Ｒ[4]は、置換若しくは無置換の炭素数１～２０の炭化水素基を示す。）

［２］前記一般式（２）中のＲ^{3}が、水酸基又は－Ｏ－Ｃ（＝Ｏ）－ＣＨ$_{3}$である、上記［１］に記載の重合体（Ｘ）。

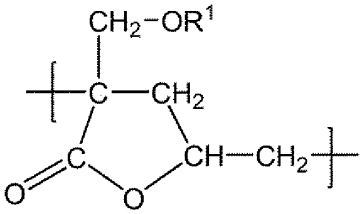
［３］前記一般式（１）中のＲ^{1}が、水素原子又はアリル基である、上記［１］又は［２］に記載の重合体（Ｘ）。

［４］前記一般式（１）中のＲ^{2}が、水素原子、アルカリ金属原子又はメチル基である、上記［１］～［３］のいずれかに記載の重合体（Ｘ）。

［５］さらに、任意で下記一般式（３）で表される構造単位（Ｃ）を含み、

前記構造単位（Ａ）及び前記任意で含まれる構造単位（Ｃ）との合計含有量が、前記重合体（Ｘ）の全単量体単位（１００モル％）中、０．０１～２０．０モル％である、上記［１］～［４］のいずれかに記載の重合体（Ｘ）。

[化2]



(3)

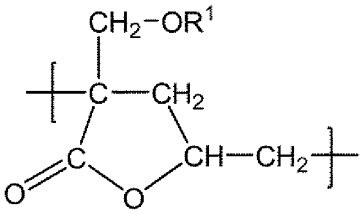
（式中のＲ^{1}は、前記一般式（１）中のＲ^{1}と同じである。）

［６］けん化度が、７０．００～９９．９９モル％である、上記［１］～［５］のいずれかに記載の重合体（Ｘ）。

［７］数平均重合度ＤＰｎが、１００～５，０００である、上記［１］～［６］のいずれかに記載の重合体（Ｘ）。

［８］さらに、下記一般式（３）で表される構造単位（Ｃ）を含み、前記構造単位（Ａ）及び前記構造単位（Ｃ）のモル基準の合計含有量に対する、前記構造単位（Ａ）のモル基準の含有量の比［（構造単位（Ａ））／（構造単位（Ａ）＋構造単位（Ｃ））］が、０．０１～０．９９である、上記［１］～［７］のいずれかに記載の重合体（Ｘ）。

[化3]



(3)

（式中のＲ[1]は、前記一般式（１）中のＲ[1]と同じである。）

［９］上記［１］～［８］のいずれかに記載の重合体（Ｘ）を含む組成物。

［１０］上記［１］～［８］のいずれかに記載の重合体（Ｘ）を含む水溶液。

［１１］上記［１］～［８］のいずれかに記載の重合体（Ｘ）を含む成形体。

［１２］フィルムである、上記［１１］に記載の成形体。

［１３］水溶性である、上記［１１］又は［１２］に記載の成形体。

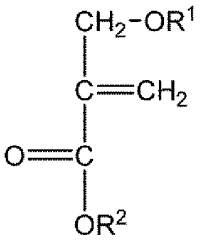
［１４］上記［１２］又は［１３］に記載の成形体で薬品を収容してなる、包装体。

［１５］前記薬品が農薬又は洗剤である、上記［１４］に記載の包装体。

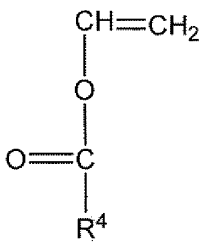
［１６］上記［１］～［８］のいずれかに記載の重合体（Ｘ）を製造する方法であって、

下記一般式（Ｉ）で表される単量体（ａ）と、下記一般式（ＩＩ）で表される単量体（ｂ）とを共重合させて共重合体を得る工程、及び前記共重合体をけん化する工程を含む、重合体（Ｘ）の製造方法。

[化4]



(I)

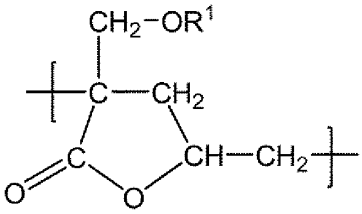


(II)

（式（Ｉ）中のＲ[1]及びＲ[2]は前記一般式（１）中のＲ[1]及びＲ[2]と同じであり、式（ＩＩ）中のＲ[4]は、前記一般式（２）の説明におけるＲ[4]と同じである。）

［１７］下記一般式（３）で表される構造単位（Ｃ）を含む重合体（Ｘ’）。

[化5]



(3)

（式（３）中、Ｒ[1]は、水素原子、アミノ基、置換若しくは無置換の炭素数１～２０の炭化水素基、又は置換若しくは無置換の炭素数３～２０の複素環基を示す。）

発明の効果

[0008] 本発明によると、水溶性及び生分解性に優れる重合体及びその製造方法、並びに該重合体を含む組成物、水溶液、成形体及び包装体を提供することができる。

発明を実施するための形態

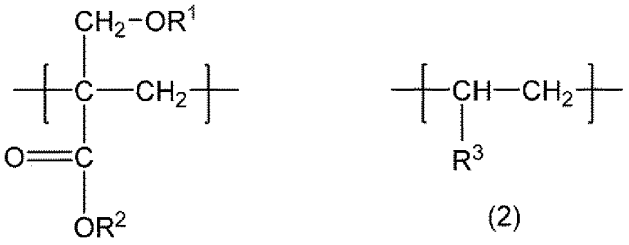
[0009] 以下、本発明を適用した実施形態の一例について説明する。なお、本発明の趣旨に合致する限り、他の実施形態も本発明に含まれる。

[0010] ［重合体（Ｘ）］

本発明の重合体（Ｘ）は、下記一般式（１）で表される構造単位（Ａ）及び下記一般式（２）で表される構造単位（Ｂ）を含む重合体である。

[0011]

[化6]



(1) (2)

（式（１）中、Ｒ[1]は、水素原子、アミノ基、置換若しくは無置換の炭素数１～２０の炭化水素基、又は置換若しくは無置換の炭素数３～２０の複素環基を示す。式（１）中、Ｒ[2]は、水素原子、金属原子、アンモニウム基、ホスホニウム基、又は置換若しくは無置換の炭素数１～２０の炭化水素基を示す。式（２）中、Ｒ[3]は、水酸基又は－Ｏ－Ｃ（＝Ｏ）－Ｒ[4]で表される基を示す。Ｒ[4]は、置換若しくは無置換の炭素数１～２０の炭化水素基を示す。）

[0012] ＜構造単位（Ａ）＞

本発明の重合体（Ｘ）が含む構造単位（Ａ）は上記一般式（１）で表される。

構造単位（Ａ）は重合体（Ｘ）に１種のみ含まれていてもよいし、２種以上が含まれていてもよい。

本発明の重合体（Ｘ）は、構造単位（Ａ）を含むことで、水溶性と生分解性とを両立するものになったと考えられる。これは、構造単位（Ａ）が有する－Ｃ（＝Ｏ）－ＯＲ[2]基が水溶性の向上に寄与し、さらに、構造単位（Ａ）が重合体（Ｘ）の主鎖を構成する４級炭素を含み、かつ水素結合が生じ得る－ＯＲ[1]基を有することによって分子の運動性が低くなり、分解酵素の攻撃を受け易くなったことが要因と推測される。

[0013] （一般式（１）中のＲ[1]）

上記一般式（１）中のＲ[1]は、水素原子、アミノ基、置換若しくは無置換の炭素数１～２０の炭化水素基、又は置換若しくは無置換の炭素数３～２０の複素環基を示す。

なお、上記一般式（１）中の－ＣＨ$_2$－ＯＲ^{1}基の－ＣＨ$_2$－基と－Ｒ^{1}基の両方と結合している酸素原子（－Ｏ－）を「酸素原子（１）」と称する場合がある。

また、以下の説明において、環形成原子とは、原子が環状に結合した構造の当該環自体を構成する原子を表し、環を構成する原子に結合している水素原子、置換基等の原子は当該環形成原子には含まない。

[0014] 本発明において、Ｒ^{1}が複素環を有し、酸素原子（１）と結合する原子が該複素環の環形成原子である場合、当該Ｒ^{1}は複素環基に分類する。なお、上記複素環が縮合環を形成しており、酸素原子（１）と結合する原子が上記縮合環の環形成原子である場合、その結合する原子がいずれの環形成原子であっても当該Ｒ^{1}は複素環基に分類する。

また、上記複素環基以外であって、Ｒ^{1}が炭化水素基を有し、酸素原子（１）と結合する原子が該炭化水素基の炭素原子である場合、当該Ｒ^{1}は炭化水素基に分類する。

[0015] 上記一般式（１）中のＲ^{1}が表す置換若しくは無置換の炭素数１～２０の炭化水素基としては、例えば、置換若しくは無置換の炭素数１～２０の脂肪族炭化水素基、置換若しくは無置換の炭素数６～２０の芳香族炭化水素基等が挙げられる。

なお、本発明において、Ｒ^{1}が複素環以外の縮合環を有し、該縮合環が芳香族環と非芳香族環とから形成されている場合、酸素原子（１）と結合する原子が上記縮合環を構成する芳香環の環形成原子である場合、当該Ｒ^{1}は芳香族炭化水素基に分類し、酸素原子（１）と結合する原子が上記縮合環を構成する非芳香族環の環形成原子である場合、当該Ｒ^{1}は脂環式炭化水素基に分類する。

[0016] 置換若しくは無置換の炭素数１～２０の炭化水素基が有し得る置換基としては、例えば、ヒドロキシ基、ハロゲン原子、シアノ基、ニトロ基、カルボキシ基、アミノ基、四級アンモニウム塩基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アシルオキシ基等が挙げられる。

[0017] 置換若しくは無置換の炭素数１～２０の炭化水素基の置換基を除く炭素数は、好ましくは１～１５、より好ましくは１～１０、さらに好ましくは１～５である。

また、置換若しくは無置換の炭素数１～２０の炭化水素基の置換基を含む炭素数は、好ましくは１～１５、より好ましくは１～１０、さらに好ましくは１～５である。

炭素数が上記上限値以下であると、重合体（Ｘ）の増粘が抑制されるため、フィルム成膜時の塗工性が良好になり、フィルムの生産性及び厚み精度等がより良好になる。

[0018] 置換若しくは無置換の炭素数１～２０の脂肪族炭化水素基は、直鎖状、分岐鎖状又は環状のいずれであってもよい。また、脂肪族炭化水素基は、飽和脂肪族炭化水素基であってもよいし、不飽和脂肪族炭化水素基であってもよい。

置換若しくは無置換の炭素数１～２０の脂肪族炭化水素基が有し得る置換基としては、上記で挙げたものの他、例えば、芳香族炭化水素基、複素環基等が挙げられる。

[0019] 置換若しくは無置換の炭素数１～２０の脂肪族炭化水素基としては、例えば、置換若しくは無置換の炭素数１～２０のアルキル基、置換若しくは無置換の炭素数２～２０の不飽和脂肪族炭化水素基、置換若しくは無置換の炭素数３～２０の分岐鎖状不飽和脂肪族炭化水素基、置換若しくは無置換の炭素数３～２０の脂環式炭化水素基等が挙げられる。

[0020] 炭素数１～２０の直鎖状アルキル基としては、例えば、メチル基、エチル基、ｎ－プロピル基、ｎ－ブチル基、ｎ－ペンチル基、ｎ－ヘキシル基、ｎ－ヘプチル基、ｎ－オクチル基、ｎ－ノニル基、ｎ－デシル基、ｎ－ウンデシル基、ｎ－ドデシル基、ｎ－トリデシル基、ｎ－テトラデシル基、ｎ－ペンタデシル基、ｎ－ヘキサデシル基、ｎ－ヘプタデシル基、ｎ－オクタデシル基、ｎ－ノナデシル基、ｎ－イコシル基等が挙げられる。

[0021] 炭素数３～２０の分岐鎖状アルキル基としては、例えば、イソプロピル基

（１－メチルエチル基）、１－メチルプロピル基、２－メチルプロピル基、ｔ－ブチル基、１，１－ジメチルプロピル基、２，２－ジメチルプロピル基、１，２－ジメチルプロピル基、１－エチルプロピル基、２－エチルプロピル基、１，１－ジエチルプロピル基、１－メチルブチル基、２－メチルブチル基、３－メチルブチル基、１，１－ジメチルブチル基、２，２－ジメチルブチル基、３，３－ジメチルブチル基、１，３，３－トリメチルブチル基、１－エチルブチル基、２－エチルブチル基、１－プロピルブチル基、１－メチルペンチル基、２－メチルペンチル基、３－メチルペンチル基、４－メチルペンチル基、４，４－ジメチルペンチル基、１－メチルヘキシル基、２－メチルヘキシル基、３－メチルヘキシル基、４－メチルヘキシル基、５－メチルヘキシル基、５，５－ジメチルヘキシル基、１－メチルヘプチル基、２－メチルヘプチル基、３－メチルヘプチル基、４－メチルヘプチル基、５－メチルヘプチル基、６－メチルヘプチル基、６，６－ジメチルヘプチル基、１－メチルオクチル基、２－メチルオクチル基、３－メチルオクチル基、４－メチルオクチル基、５－メチルオクチル基、６－メチルオクチル基、７－メチルオクチル基、７，７－ジメチルオクチル基、１－メチルノニル基、２－メチルノニル基、３－メチルノニル基、４－メチルノニル基、５－メチルノニル基、６－メチルノニル基、７－メチルノニル基、８－メチルノニル基、３，５，５－トリメチルヘキシル基、３，７，１１，１５－テトラメチルヘキサデシル基等が挙げられる。

[0022] 炭素数２～２０の直鎖状不飽和脂肪族炭化水素基としては、例えば、エテニル基（ビニル基）、プロペニル基（アリル基）、ブテニル基、ペンテニル基、ヘキセニル基、ヘプテニル基、オクテニル基、ノネニル基、ウンデセニル、ドデセニル基、トリデセニル基、テトラデセニル基、ペンタデセニル基、ヘキサデセニル基、ヘプタデセニル基、オクタデセニル基、ノナデセニル基、イコセニル基等の直鎖状アルケニル基；プロピニル基、ブチニル基、ペンチニル基、ヘキシニル基、オクチニル基、ウンデシニル基等の直鎖状のアルキニル基；ヘプタジエニル基、ヘキサジエニル基、オクタジエニル基、ノ

ナジエニル基、デカジエニル基、ウンデカジエニル基、デカトリエニル基等の２以上の不飽和結合を含む直鎖状不飽和脂肪族炭化水素基等が挙げられる。なお、上記直鎖状不飽和脂肪族炭化水素基において、二重結合又は三重結合の位置は任意である。

[0023] 炭素数３～２０の分岐鎖状不飽和脂肪族炭化水素基としては、例えば、イソプロペニル基、１－メチルプロペニル基、２－メチルプロペニル基、ｔ－ブテニル基、１，１－ジメチルプロペニル基、２，２－ジメチルプロペニル基、１，２－ジメチルプロペニル基、１－エチルプロペニル基、２－エチルプロペニル基、１，１－ジエチルプロペニル基、１－メチルブテニル基、２－メチルブテニル基、３－メチル－２－ブテニル基、３－メチル－３－ブテニル基、１，１－ジメチルブテニル基、２，２－ジメチルブテニル基、３，３－ジメチルブテニル基、１，３，３－トリメチルブテニル基、１－エチルブテニル基、２－エチルブテニル基、３，３－ジメチルブテニル基、１－プロピルブテニル基、１－メチルペンテニル基、２－メチルペンテニル基、３－メチルペンテニル基、４－メチルペンテニル基、４，４－ジメチルペンテニル基、１－メチルヘキセニル基、２－メチルヘキセニル基、３－メチルヘキセニル基、４－メチルヘキセニル基、５－メチルヘキセニル基、５，５－ジメチルヘキセニル基、１－メチルヘプテニル基、２－メチルヘプテニル基、３－メチルヘプテニル基、４－メチルヘプテニル基、５－メチルヘプテニル基、６－メチルヘプテニル基、６，６－ジメチルヘプテニル基、１－メチルオクテニル基、２－メチルオクテニル基、３－メチルオクテニル基、４－メチルオクテニル基、５－メチルオクテニル基、６－メチルオクテニル基、７－メチルオクテニル基、７，７－ジメチルオクテニル基、１－メチルノネニル基、２－メチルノネニル基、３－メチルノネニル基、４－メチルノネニル基、５－メチルノネニル基、６－メチルノネニル基、７－メチルノネニル基、８－メチルノネニル基、１－エテニルノニル基、３，５，５－トリメチルヘキセニル基等が挙げられる。なお、上記分岐鎖状不飽和脂肪族炭化水素基において、二重結合又は三重結合の位置は任意である。

[0024] 置換若しくは無置換の炭素数３～２０の脂環式炭化水素基としては、例えば、シクロプロピル基、シクロブチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロヘプチル基、シクロヘキセン－１－イル基、ビシクロ［２．２．１］ヘプタン－１－イル基、１，２，３，４－テトラヒドロ－１－ナフタレニル基、１，４－ジオキサスピロ［４．５］デカ－８－イル基、トリシクロ［３．３．１．１^{3,7}］デカ－１－イル基等が挙げられる。

[0025] 置換若しくは無置換の炭素数６～２０の芳香族炭化水素基としては、例えば、フェニル基、１－ナフタレニル基、２－ナフタレニル基、５，６，７，８－テトラヒドロ－１－ナフタレニル基、２，３－ジヒドロ－１Ｈ－インデン－５－イル基、アントラセニル基、フルオレニル基、フェナントレニル基、ピレニル基、テトラセニル基等が挙げられる。

置換若しくは無置換の炭素数６～２０の芳香族炭化水素基が有し得る置換基としては、上記で挙げたものの他、脂肪族炭化水素基、複素環基等が挙げられる。

[0026] 上記一般式（１）中のＲ^{1}が表す置換若しくは無置換の炭素数３～２０の複素環基としては、例えば、オキセタニル基、テトラヒドロ－３－フラニル基、テトラヒドロ－２－フラニル基、テトラヒドロ－２Ｈ－ピラン－２－イル基、テトラヒドロ－２Ｈ－ピラン－４－イル基、１，３－ベンゾジオキソール－５－イル基、テトラヒドロチオフェニウム基、シラシクロヘキサ－１－イル基、３－イソチアゾリル基、３－ピリジニル基、１Ｈ－インドール－４－イル基、３－キノリニル基、５－キノリニル基、７－キノリニル基、８－キノリニル基等が挙げられる。

置換若しくは無置換の炭素数３～２０の複素環基が有し得る置換基としては、上記で挙げたものの他、脂肪族炭化水素基、芳香族炭化水素基等が挙げられる。

[0027] 以上の選択肢の中でも、Ｒ^{1}は、水溶性及び生分解性の観点から、水素原子又は置換若しくは無置換の炭素数１～２０の脂肪族炭化水素基であることが好ましく、水素原子、置換若しくは無置換の炭素数１～２０のアルキル基又

は置換若しくは無置換の炭素数２～２０の不飽和脂肪族炭化水素基であることがさらに好ましく、水素原子又はアリル基であることがよりさらに好ましい。

[0028]（一般式（１）中のＲ^{2}）

上記一般式（１）中、Ｒ^{2}は、水素原子、金属原子、アンモニウム基、ホスホニウム基、又は置換若しくは無置換の炭素数１～２０の炭化水素基を示す。

上記一般式（１）のＲ^{2}が表す金属原子としては、例えば、リチウム、ナトリウム、カリウム等のアルカリ金属原子；マグネシウム、カルシウム等のアルカリ土類金属原子等が挙げられる。

なお、Ｒ^{2}が金属原子、アンモニウム基又はホスホニウム基である場合、－ＯＲ^{2}は、酸素原子と、金属原子、アンモニウム基又はホスホニウム基との塩を表す。

上記一般式（１）のＲ^{2}が表す置換若しくは無置換の炭素数１～２０の炭化水素基としては、上記一般式（１）のＲ^{1}が表す置換若しくは無置換の炭素数１～２０の炭化水素基と同様に説明され、例示される構造も同一である。

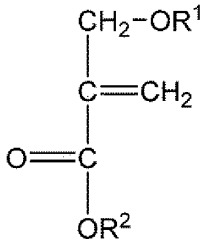
[0029] 以上の選択肢の中でも、Ｒ^{2}は、水溶性及び生分解性の観点から、水素原子、アルカリ金属原子、置換若しくは無置換の炭素数１～２０の脂肪族炭化水素基であることが好ましく、水素原子、アルカリ金属原子、置換若しくは無置換の炭素数１～２０のアルキル基であることがより好ましく、水素原子、アルカリ金属原子又はメチル基であることがさらに好ましく、アルカリ金属原子であることがよりさらに好ましく、ナトリウムであることが特に好ましい。

重合体（Ｘ）に含まれる構造単位（Ａ）の全量（１００モル％）に対する、Ｒ^{2}がアルカリ金属原子である構造単位（Ａ）の含有量は、水溶性の観点から、好ましくは２０～１００モル％、より好ましくは５０～１００モル％、さらに好ましくは７０～１００モル％、よりさらに好ましくは９０～１００モル％、よりさらに好ましくは９５～１００モル％である。

[0030]（構造単位（Ａ）を与える単量体（ａ））

構造単位（Ａ）は、下記一般式（Ｉ）で表される単量体（ａ）を重合することで形成される。

[0031][化7]



(I)

（式中、Ｒ[1]及びＲ[2]は上記一般式（１）中のＲ[1]及びＲ[2]と同じである。）

[0032] 単量体（ａ）としては、例えば、２－（ヒドロキシメチル）アクリル酸メチル、２－（アリルオキシメチル）アクリル酸メチル、２－（メトキシメチル）アクリル酸メチル、２－（エトキシメチル）アクリル酸メチル、２－（プロポキシメチル）アクリル酸メチル、２－［（１－メチルエトキシ）メチル］アクリル酸メチル、２－（ｎ－ブトキシメチル）アクリル酸メチル、２－［［（３，７，１１，１５－テトラメチルヘキサデシル）オキシ］メチル］アクリル酸メチル、２－［（ｎ－ドデシルオキシ）メチル］アクリル酸メチル、２－［（ｎ－ヘキサデシルオキシ）メチル］アクリル酸メチル、２－［（３－ブテン－１－イルオキシ）メチル］アクリル酸メチル、２－［［（２－メチル－２－プロペン－１－イル）オキシ］メチル］アクリル酸メチル、２－［（２－ブテン－１－イルオキシ）メチル］アクリル酸メチル、２－［（１－エテニルノニルオキシ）メチル］アクリル酸メチル、２－［［（１，１－ジメチル－３－ブテン－１－イル）オキシ］メチル］アクリル酸メチル、２－［（３，５－ヘキサジエニルオキシ）メチル］アクリル酸メチル、２－［（２－プロピン－１－イルオキシ）メチル］アクリル酸メチル、２－［（２－ペンチン－１－イルオキシ）メチル］アクリル酸メチル、２－（ヒドロペルオキシメチル）アクリル酸メチル、２－［（１，４－ジオキサスピ

ロ［４．５］デカ－８－イルオキシ）メチル］アクリル酸メチル、２－［（３－イソチアゾリルオキシ）メチル］アクリル酸メチル、２－［（５－キノリニルオキシ）メチル］アクリル酸メチル、２－［（トリシクロ［３．３．１．１^{3,7}］デカ－１－イルオキシ）メチル］アクリル酸メチル、２－（フェノキシメチル）アクリル酸メチル、２－［（シクロヘキシルオキシ）メチル］アクリル酸メチル、２－［（５，６，７，８－テトラヒドロ－１－ナフタレニルオキシ）メチル］アクリル酸メチル、２－（ｎ－ブトキシメチル）アクリル酸ブチル、２－［（ｎ－ペンチルオキシ）メチル］アクリル酸エチル、２－［（ｎ－ヘキシルオキシ）メチル］アクリル酸エチル、２－［（ｎ－ヘプチルオキシ）メチル］アクリル酸エチル、２－［（ｎ－ヘキサデシルオキシ）メチル］アクリル酸エチル、２－［（ｎ－オクタデシルオキシ）メチル］アクリル酸エチル、２－［（１０－ウンデシン－１－イルオキシ）メチル］アクリル酸エチル、２－［（２－ヘプチン－１－イルオキシ）メチル］アクリル酸エチル、２－［（１－メチルエトキシ）メチル］アクリル酸エチル、２－［（１－メチルプロポキシ）メチル］アクリル酸エチル、２－［（３－メチルブトキシ）メチル］アクリル酸エチル、２－［（１－メチルブトキシ）メチル］アクリル酸エチル、２－［（１－エチルプロポキシ）メチル］アクリル酸エチル、２－［（アミノオキシ）メチル］アクリル酸エチル、２－［（２－プロペン－１－イルオキシ）メチル］アクリル酸エチル、２－［（３－ブテン－１－イルオキシ）メチル］アクリル酸エチル、２－［（４－ペンテン－１－イルオキシ）メチル］アクリル酸エチル、２－［（シクロプロピルオキシ）メチル］アクリル酸エチル、２－［（シクロブチルオキシ）メチル］アクリル酸エチル、２－［（シクロペンチルオキシ）メチル］アクリル酸エチル、２－［（シクロヘプチルオキシ］アクリル酸エチル、２－［（１－シクロヘキセン－１－イルオキシ）メチル］アクリル酸エチル、２－［［（２，３－ジヒドロ－１Ｈ－インデン－５－イル）オキシ］メチル］アクリル酸エチル、２－［［（５，６，７，８－テトラヒドロ－２－ナフタレニル）オキシ］メチル］アクリル酸エチル、２－［（２－ナフタレニルオ

キシ）メチル］アクリル酸エチル、２－［（１－ナフタレニルオキシ）メチル］アクリル酸エチル、２－［［（１，２，３，４－テトラヒドロ－１－ナフタレニル）オキシ］メチル］アクリル酸エチル、２－［（３－オキセタニルオキシ）メチル］アクリル酸エチル、２－［［（テトラヒドロ－３－フラニル）オキシ］メチル］アクリル酸エチル、２－［（２－プロペン－イルオキシ）メチル］アクリル酸テトラヒドロ－２－フラニル、２－［［（テトラヒドロ－２Ｈ－ピラン－２－イル）オキシ］メチル］アクリル酸エチル、２－［［（テトラヒドロ－２Ｈ－ピラン－４－イル）オキシ］メチル］アクリル酸エチル、２－［（１，３－ベンゾジオキソール－５－イルオキシ）メチル］アクリル酸エチル、１－［［２－（エトキシカルボニル）－２－プロペン－１－イル］オキシ］テトラヒドロチオフェニウム、２－［（３－イソチアゾリルオキシ）メチル］アクリル酸メチル、２－［（シラシクロヘキサ－１－イルオキシ）メチル］アクリル酸１－メチルエチル、１－［［２－（エトキシカルボニル）－２－プロペン－１－イル］オキシ］ピリジウム、２－［（３－ピリジニルオキシ）メチル］アクリル酸エチル、２－［（１Ｈ－インドール－４－イルオキシ）メチル］アクリル酸エチル、２－［（７－キノリニルオキシ）メチル］アクリル酸エチル、２－［（３－キノリニルオキシ）メチル］アクリル酸エチル、２－［（８－キノリニルオキシ）メチル］アクリル酸エチル、２－［（５－キノリニルオキシ）メチル］アクリル酸エチル、１－［［２－（エトキシカルボニル）－２－プロペン－１－イル］オキシ）］キノリニウム、トリス［２－［（２－プロペン－１－イルオキシ－κＯ）メチル］－２－プロペノアト－κＯ］ユーロピウム、ビス［２－［（２－プロペン－１－イルオキシ－κＯ）メチル］－２－プロペノアト－κＯ］マンガン、［２－［（２－プロペン－１－イルオキシ－κＯ）メチル］－２－プロペノアト－κＯ］銀、ビス［２－［（２－プロペン－１－イルオキシ－κＯ）メチル］－２－プロペノアト－κＯ］亜鉛、トリス［２－［（２－プロペン－１－イルオキシ－κＯ）メチル］－２－プロペノアト－κＯ］ランタン、トリス［２－［［（２－メチル－２－プロペン－１－イル）オキシ

－κＯ］メチル］－２－プロペノアト－κＯ］亜鉛、ビス［２－［［（２－メチル－２－プロペン－１－イル）オキシ－κＯ］メチル］－２－プロペノアト－κＯ］亜鉛、ビス［２－［（２－プロペン－１－イルオキシ－κＯ）メチル］－２－プロペノアト－κＯ］コバルト等が挙げられる。

これらの中でも、水溶性及び生分解性の観点から、２－（ヒドロキシメチル）アクリル酸メチル及び２－（アリルオキシメチル）アクリル酸メチルが好ましい。

単量体（ａ）は、１種を単独で用いてもよく、２種以上を併用してもよい。

[0033] ＜構造単位（Ｂ）＞

本発明の重合体（Ｘ）が含む構造単位（Ｂ）は上記一般式（２）で表されるものである。構造単位（Ｂ）は重合体（Ｘ）に１種のみ含まれていてもよいし、２種以上が含まれていてもよい。

[0034] （一般式（２）中のＲ^{3}）

上記一般式（２）中のＲ^{3}は、水酸基又は－Ｏ－Ｃ（＝Ｏ）－Ｒ^{4}で表される基である。

－Ｏ－Ｃ（＝Ｏ）－Ｒ^{4}で表される基のＲ^{4}が表す置換若しくは無置換の炭素数１～２０の炭化水素基としては、前記一般式（１）中のＲ^{1}が表す置換若しくは無置換の炭素数１～２０の炭化水素基と同様に説明され、例示される構造も同一である。これらの中でも、Ｒ^{4}は、置換若しくは無置換の炭素数１～２０のアルキル基、置換若しくは無置換の炭素数２～２０の不飽和脂肪族炭化水素基が好ましく、置換若しくは無置換の炭素数１～２０のアルキル基がより好ましく、エチル基、メチル基がさらに好ましく、メチル基が特に好ましい。

[0035] 以上の選択肢の中でも、Ｒ^{3}は、工業的観点及び水溶性の観点から、水酸基又は－Ｏ－Ｃ（＝Ｏ）－ＣＨ$_{3}$であることが好ましく、水酸基であることがより好ましい。

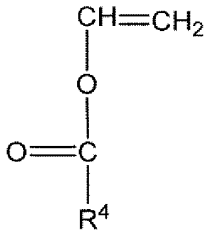
重合体（Ｘ）に含まれる構造単位（Ｂ）の全量（１００モル％）に対する

、R^3が水酸基である構造単位（Ｂ）の含有量は、水溶性の観点から、好ましくは７０．００～９９．９９モル％、より好ましくは７５．００～９９．００モル％、さらに好ましくは８０．００～９８．００モル％、よりさらに好ましくは８５．００～９７．００モル％、よりさらに好ましくは８８．００～９６．００モル％である。

[0036]（構造単位（Ｂ）を与える単量体（ｂ））

構造単位（Ｂ）は、下記一般式（ＩＩ）で表される単量体（ｂ）を重合することで形成される。

[0037][化8]



(II)

（式中のR^4は、前記一般式（２）の説明におけるR^4と同じである。）

[0038] 単量体（ｂ）としては、例えば、酢酸ビニル、ギ酸ビニル、プロピオン酸ビニル、カプリル酸ビニル、バーサチック酸ビニル等が挙げられる。これらの中でも、工業的観点から、酢酸ビニルが好ましい。

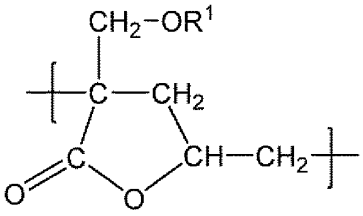
単量体（ｂ）は、１種を単独で用いてもよく、２種以上を併用してもよい。

[0039]＜構造単位（Ｃ）＞

本発明の重合体（Ｘ）は、さらに、下記一般式（３）で表される構造単位（Ｃ）を含んでいてもよい。構造単位（Ｃ）は重合体（Ｘ）に１種のみ含まれていてもよいし、２種以上が含まれていてもよい。

[0040]

[化9]



(3)

（式中のＲ[1]は、前記一般式（１）中のＲ[1]と同じである。）

[0041] 構造単位（Ｃ）は、単量体（ａ）と単量体（ｂ）とを共重合した後、得られた共重合体をけん化した場合に、単量体（ａ）に由来する構造単位（Ａ）と、該構造単位（Ａ）と隣接する単量体（ｂ）に由来する構造単位（Ｂ）とがラクトン環を形成した構造に相当する。重合体（Ｘ）が構造単位（Ｃ）を含むことで、重合体（Ｘ）の表面が溶けて癒着して塊状になり、その結果として重合体（Ｘ）が水に溶解し難くなることを防止できる。

本発明の重合体（Ｘ）は、上述の通り、構造単位（Ａ）及び構造単位（Ｂ）を含むものであるが、本発明は、重合体（Ｘ）の前駆体に相当する上記構造単位（Ｃ）を含む重合体（Ｘ’）も提供するものである。

[0042] ＜その他の構造単位＞

本発明の重合体（Ｘ）は、上記各構造単位以外のその他の構造単位（以下、単に「その他の構造単位」ともいう）を含んでいてもよいし、含んでいなくてもよい。

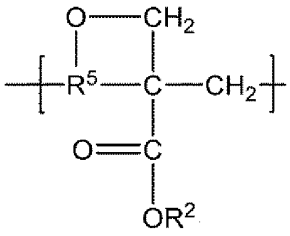
その他の構造単位としては、例えば、単量体（ａ）及び単量体（ｂ）以外のエチレン性不飽和単量体に由来する構造単位が挙げられ、当該エチレン性不飽和単量体としては、例えば、エチレン、プロピレン、ｎ－ブテン、イソブチレン等のα－オレフィン；アクリル酸及びその塩、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸ｎ－プロピル、アクリル酸ｉ－プロピル、アクリル酸ｎ－ブチル、アクリル酸ｉ－ブチル、アクリル酸ｔ－ブチル、アクリル酸２－エチルヘキシル、アクリル酸ドデシル、アクリル酸オクタデシル等のアクリル酸エステル類；メタクリル酸及びその塩；メタクリル酸メチル

、メタクリル酸エチル、メタクリル酸ｎ－プロピル、メタクリル酸ｉ－プロピル、メタクリル酸ｎ－ブチル、メタクリル酸ｉ－ブチル、メタクリル酸ｔ－ブチル、メタクリル酸２－エチルヘキシル、メタクリル酸ドデシル、メタクリル酸オクタデシル等のメタクリル酸エステル類；アクリルアミド、Ｎ－メチルアクリルアミド、Ｎ－エチルアクリルアミド、Ｎ，Ｎ－ジメチルアクリルアミド、ジアセトンアクリルアミド、アクリルアミドプロパンスルホン酸及びその塩、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－メチロールアクリルアミド及びその誘導体等のアクリルアミド誘導体；メタクリルアミド、Ｎ－メチルメタクリルアミド、Ｎ－エチルメタクリルアミド、メタクリルアミドプロパンスルホン酸及びその塩、メタ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－メチロールメタクリルアミド及びその誘導体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、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ビニルエーテル類；アクリロニトリル、メタクリロニトリル等のニトリル類；塩化ビニル、フッ化ビニル等のハロゲン化ビニル類；塩化ビニリデン、フッ化ビニリデン等のハロゲン化ビニリデン類；酢酸アリル、塩化アリル等のアリル化合物；マレイン酸、イタコン酸、フマル酸等の不飽和ジカルボン酸及びその塩又はそのエステル；ビニルトリメトキシシラン等のビニルシリル化合物；酢酸イソプロペニル等が挙げられる。

[0043] 本実施形態の重合体（Ｘ）は、さらに、下記一般式（４）で表される構造単位を含んでいてもよい。

[0044]

[化10]



(4)

（式中、Ｒ^{2}は、上記一般式（１）中のＲ^{2}と同じである。Ｒ^{5}は、置換若しくは無置換の炭素数１～２０の３価の炭化水素基を示す。）

[0045] 置換若しくは無置換の炭素数１～２０の３価の炭化水素基の置換基を含まない炭素数は、好ましくは１～１５、より好ましくは１～１０、さらに好ましくは１～５である。

また、置換若しくは無置換の炭素数１～２０の３価の炭化水素基の置換基を含む炭素数は、好ましくは１～１５、より好ましくは１～１０、さらに好ましくは１～５である。

置換若しくは無置換の炭素数１～２０の３価の炭化水素基としては、置換若しくは無置換の炭素数１～２０の３価の飽和脂肪族炭化水素基が好ましく、置換若しくは無置換の炭素数１～２０の３価の飽和脂肪族炭化水素基がより好ましい。

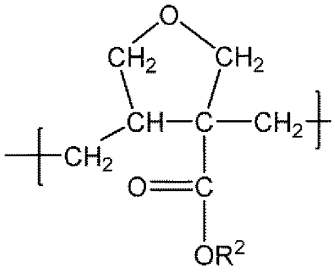
[0046] 上記一般式（４）のＲ^{5}が表す置換若しくは無置換の炭素数１～２０の３価の炭化水素基が有し得る置換基としては、例えば、ヒドロキシ基、ハロゲン原子、シアノ基、ニトロ基、カルボキシ基、アミノ基、四級アンモニウム塩基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アシルオキシ基等が挙げられる。

[0047] 置換若しくは無置換の炭素数１～２０の３価の炭化水素基としては、例えば、メタントリイル基、エタントリイル基、１，２，３－プロパントリイル基、１，２，４－ブタントリイル基、１，２，５－ペンタントリイル基、１，３，５－ペンタントリイル基、１，２，６－ヘキサントリイル基、１，３，６－ヘキサントリイル基等のアルカントリイル基；１，２，３－ベンゼントリイル基、１，２，４－ベンゼントリイル基、１，３，５－ベンゼントリ

イル基等のアレーントリイル基等が挙げられる。

[0048] 上記一般式（４）で表される構造単位は、生産性の観点から、下記式（４’）で表される構造単位が好ましい。

[0049] [化11]

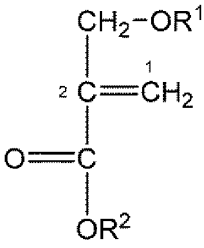


(4’)

（式中、Ｒ２は、上記一般式（１）中のＲ２と同じである。）

[0050] 上記一般式（４）で表される構造単位は、上述した単量体（ａ）が分子内環化反応を伴いながら重合することで形成され得る構造単位である。具体的には、例えば、下記一般式（Ｉ）におけるＲ１がエチレン性不飽和結合を含む基である場合に、Ｒ１のエチレン性不飽和結合を含む基と、下記式中に明示した２位の炭素とが付加反応しながら重合が進行することで上記一般式（４）で表される構造単位が形成され得る。

[0051] [化12]



(I)

（式中、Ｒ１及びＲ２は、上述した通りである。）

[0052] Ｒ１で示されるエチレン性不飽和結合を含む基としては、上述したＲ１の選択肢の中でも、炭素数１～２０の直鎖状アルケニル基が好ましく、アリル基がより好ましい。

[0053] ＜各構造単位の含有量＞

本発明の重合体（Ｘ）中における構造単位（Ａ）の含有量は、重合体（Ｘ）の全単量体単位（１００モル％）中、好ましくは０．０１～２０．０モル％、より好ましくは０．０１～１５．０モル％、さらに好ましくは０．０１～１０．０モル％、よりさらに好ましくは０．０１～８．０モル％、よりさらに好ましくは０．０１～７．０モル％、よりさらに好ましくは０．０１～５．０モル％、よりさらに好ましくは０．０１～４．０モル％である。

構造単位（Ａ）の含有量が上記範囲であると、重合体（Ｘ）の水溶性及び生分解性をより高度に両立できる傾向にある。

なお、本発明において、重合体（Ｘ）の全単量体単位（１００モル％）中における各構造単位の含有量は、実施例に記載の方法によって測定することができる。

また、上記「重合体（Ｘ）の全単量体単位」とは、単量体１分子が重合することによって形成される、単量体１分子に基づく構造単位を「単量体単位」とした場合の、重合体（Ｘ）に含まれる全ての単量体単位の総数である。

[0054] 本発明の重合体（Ｘ）中における構造単位（Ｂ）の含有量は、重合体（Ｘ）の全単量体単位（１００モル％）中、好ましくは５０．０～９９．９モル％、より好ましくは６０．０～９９．８モル％、さらに好ましくは７０．０～９９．６モル％、よりさらに好ましくは８０．０～９９．４モル％、よりさらに好ましくは８５．０～９９．２モル％、よりさらに好ましくは８７．０～９９．０モル％、よりさらに好ましくは８８．０～９８．０モル％、よりさらに好ましくは９０．０～９７．０モル％である。

構造単位（Ｂ）の合計含有量が上記範囲であると、重合体（Ｘ）の水溶性及び生分解性をより高度に両立できる傾向にある。

[0055] 本発明の重合体（Ｘ）中における構造単位（Ａ）及び任意で含まれる構造単位（Ｃ）の合計含有量［構造単位（Ａ）＋構造単位（Ｃ）］は、重合体（Ｘ）の全単量体単位（１００モル％）中、好ましくは０．０１～２０．０モル％、より好ましくは０．０１～１５．０モル％、さらに好ましくは０．０

１～１０．０モル％、よりさらに好ましくは０．１～９．０モル％、よりさらに好ましくは１．０～８．０モル％、よりさらに好ましくは３．０～６．０モル％、よりさらに好ましくは４．０～５．０モル％である。

構造単位（Ａ）及び任意で含まれる構造単位（Ｃ）の合計含有量が上記範囲であると、重合体（Ｘ）の水溶性及び生分解性をより高度に両立できる傾向にある。

上記の「構造単位（Ａ）及び任意で含まれる構造単位（Ｃ）の合計含有量」は、重合体（Ｘ）が構造単位（Ｃ）を含まない場合、「構造単位（Ａ）の含有量」を意味する。

[0056] 本発明の重合体（Ｘ）中における構造単位（Ｂ）及び任意で含まれる構造単位（Ｃ）の合計含有量［構造単位（Ｂ）＋構造単位（Ｃ）］は、重合体（Ｘ）の全単量体単位（１００モル％）中、好ましくは５０．０～９９．９モル％、より好ましくは６０．０～９９．８モル％、さらに好ましくは７０．０～９９．６モル％、よりさらに好ましくは８０．０～９９．４モル％、よりさらに好ましくは９０．０～９９．２モル％、よりさらに好ましくは９２．０～９９．０モル％、よりさらに好ましくは９４．０～９８．５モル％、よりさらに好ましくは９５．０～９８．０モル％である。

構造単位（Ｂ）及び任意で含まれる構造単位（Ｃ）の合計含有量が上記範囲であると、重合体（Ｘ）の水溶性及び生分解性をより高度に両立できる傾向にある。

上記の「構造単位（Ｂ）及び任意で含まれる構造単位（Ｃ）の合計含有量」は、重合体（Ｘ）が構造単位（Ｃ）を含まない場合、「構造単位（Ｂ）の含有量」を意味する。

[0057] 本発明の重合体（Ｘ）が構造単位（Ｃ）を含む場合、構造単位（Ａ）及び構造単位（Ｃ）のモル基準の合計含有量に対する、構造単位（Ａ）のモル基準の含有量の比［構造単位（Ａ）／（構造単位（Ａ）＋構造単位（Ｃ））］は、好ましくは０．０１～０．９９、より好ましくは０．０５～０．９９、さらに好ましくは０．０５～０．９０、よりさらに好ましくは０．１０～０

．９０、よりさらに好ましくは０．１０～０．８０、よりさらに好ましくは０．１０～０．７０、よりさらに好ましくは０．１５～０．７０、よりさらに好ましくは０．２０～０．６０である。

比［（構造単位（Ａ））／（構造単位（Ａ）＋構造単位（Ｃ））］が上記範囲であると、重合体（Ｘ）の水溶性及び生分解性をより高度に両立できる傾向にある。

[0058] 本発明の重合体（Ｘ）中における、上記合計含有量［構造単位（Ａ）＋構造単位（Ｃ）］と、上記合計含有量［構造単位（Ｂ）＋構造単位（Ｃ）］と、の総和は、水溶性及び生分解性の観点から、好ましくは７０．０～１００．０モル％、より好ましくは８０．０～１００．０モル％、さらに好ましくは９０．０～１００．０モル％、よりさらに好ましくは９５．０～１００．０モル％、特に好ましくは９９．０～１００．０モル％である。

[0059] ＜けん化度＞

本発明の重合体（Ｘ）のけん化度は、好ましくは７０．００～９９．９９モル％、より好ましくは８０．００～９９．００モル％、さらに好ましくは８５．００～９８．００モル％、よりさらに好ましくは８６．００～９７．００モル％、よりさらに好ましくは８８．００～９６．００モル％である。

けん化度が上記下限値以上であると、機械的強度が向上する傾向にあり、上記上限値以下であると、水溶性がより向上する傾向にある。

なお、本発明において、けん化度とは、重合体（Ｘ）中のビニルエステル系単量体に由来する全構造単位のうち、けん化された構造単位の割合（モル％）を意味する。

上記「ビニルエステル系単量体」とは、カルボン酸ビニルエステル（CH_2＝ＣＨ－Ｏ－Ｃ（＝Ｏ）－Ｒ、Ｒは炭化水素基）を意味し、典型的には、上記単量体（ｂ）であるが、単量体（ｂ）以外の単量体も含んでいてもよい。

けん化度の算出に用いる「ビニルエステル系単量体に由来する全構造単位」とは、ビニルエステル系単量体に由来する構造単位であって、けん化されずにアシルオキシ基（－Ｏ－Ｃ（＝Ｏ）－Ｒ）を有したままの構造単位（以

下、「ビニルエステル単位」ともいう。特に－Ｏ－Ｃ（＝Ｏ）－ＣＨ$_3$を有したままの構造単位を「酢酸ビニル単位」ともいう。）、けん化によってアシルオキシ基が水酸基（－ＯＨ）に変換された構造単位（以下、「ビニルアルコール単位」ともいう）、けん化によってラクトン環を形成している構造単位（以下、「ラクトン環単位」ともいう）等である。

また、けん化度の算出に用いる「けん化された構造単位」とは、ビニルエステル系単量体に由来する構造単位のうち、けん化によってアシルオキシ基が水酸基に変換された構造単位（以下、「ビニルアルコール単位」ともいう）、けん化によってラクトン環を形成している構造単位等である。

重合体（Ｘ）のけん化度は実施例に記載の方法によって測定することができる。

[0060] ＜数平均重合度ＤＰｎ＞

本発明の重合体（Ｘ）の数平均重合度ＤＰｎは、好ましくは１００～５，０００、より好ましくは２００～４，０００、さらに好ましくは５００～３，０００、よりさらに好ましくは８００～２，０００、特に好ましくは１，２００～１，７００である。

重合体（Ｘ）の数平均重合度ＤＰｎが上記下限値以上であると、機械的強度に優れる傾向にあり、上記上限値以下であると、工業的に製造し易い傾向にある。

重合体（Ｘ）の数平均重合度ＤＰｎは、実施例に記載の方法によって測定することができる。

[0061] ＜生分解率＞

本発明の重合体（Ｘ）の生分解率は、生分解性の観点から、好ましくは３８％以上、より好ましくは４０％以上、さらに好ましくは４５％以上、よりさらに好ましくは５０％以上である。生分解率の上限値は特に限定されないが、１００％以下であってもよく、９５％以下であってもよい。

なお、生分解率は実施例に記載の方法によって測定することができる。

[0062] ［重合体（Ｘ）の製造方法］

本発明の重合体（Ｘ）の製造方法は特に限定されない。

本発明の重合体（Ｘ）の製造方法は、例えば、上記一般式（Ｉ）で表される単量体（ａ）と、上記一般式（ＩＩ）で表される単量体（ｂ）とを共重合させて共重合体を得る工程（以下、「重合工程」ともいう）、及び前記共重合体をけん化する工程（以下、「けん化工程」ともいう）を含む製造方法が簡便であり好ましい。

[0063]（重合工程）

重合工程で使用する単量体（ａ）及び単量体（ｂ）についての説明は、構造単位（Ａ）及び構造単位（Ｂ）についての説明で行った通りである。

単量体（ａ）及び単量体（ｂ）を共重合させる重合方式としては、回分重合、半回分重合、連続重合、半連続重合等のいずれの方式でもよく、重合方法には塊状重合法、溶液重合法、懸濁重合法、乳化重合法、分散重合法等の公知の方法を適用できる。工業的観点から、溶液重合法、乳化重合法及び分散重合法が好ましい。重合工程に用いる有機溶媒は特に限定されないが、例えば、酢酸メチル、酢酸エチル等のエステル；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；等が挙げられる。これらの中でも、コストの観点から、好ましくは低級アルコール、より好ましくはメタノールである。重合系における溶媒の使用量は、目的とする重合体の平均重合度に応じて溶媒の連鎖移動を考慮して選択すればよく、例えば溶媒がメタノールの場合、溶媒と重合系に含まれる全単量体との質量比｛（溶媒）／（全単量体）｝は、０．０１～１０の範囲が好ましく、０．０５～３の範囲がより好ましい。

[0064] 単量体（ａ）及び単量体（ｂ）の共重合に使用される重合開始剤は特に限定されず、例えば、アゾ系開始剤、過酸化物系開始剤、レドックス系開始剤等の公知の重合開始剤から重合方法に応じて選択される。

アゾ系開始剤としては、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）（富士フィルム

和光純薬社製、商品名「Ｖ－７０」）等が挙げられる。

過酸化物系開始剤としては、例えば、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－２－パーオキシフェノキシアセテート等が挙げられる。また、これらに、過硫酸カリウム、過硫酸アンモニウム、過酸化水素等をさらに組み合わせて過酸化物系開始剤としてもよい。

レドックス系開始剤としては、上記の過酸化物系開始剤と、亜硫酸水素ナトリウム、炭酸水素ナトリウム、酒石酸、Ｌ－アスコルビン酸、ロンガリット等の還元剤とを組み合わせたものが挙げられる。

これらの中でも、アゾ系開始剤が好ましく、比較的低温で重合し、副反応を抑制する観点から、２，２’－アゾビスイソブチロニトリルがより好ましい。

重合開始剤の使用量は、重合触媒により異なるために一概には決められないが、重合速度に応じて選択することが好ましい。

重合開始剤の添加量は、重合体（Ｘ）の原料単量体の全量（１００質量部）に対して、好ましくは０．００１～１．０質量部、より好ましくは０．００３～０．１質量部、さらに好ましくは０．００５～０．０５質量部である。

[0065] 重合工程において単量体（ａ）及び単量体（ｂ）を重合させる際、本開示の効果が得られる限り、連鎖移動剤の存在下で行ってもよい。連鎖移動剤は、例えば、ホルムアルデヒド、アセトアルデヒド、プロピオンアルデヒド等のアルデヒド類；アセトン、メチルエチルケトン等のケトン類；２－ヒドロキシエタンチオール等のメルカプタン類；ホスフィン酸ナトリウム一水和物等のホスフィン酸塩類などである。中でもアルデヒド類及びケトン類が好適

に用いられる。重合系への連鎖移動剤の添加量は、添加する連鎖移動剤の連鎖移動係数及び目的とする共重合体の重合度に応じて決定されるが、重合体（Ｘ）の原料単量体の全量に対して、例えば、１～１，０００，０００質量ｐｐｍであってもよく、５～８０，０００質量ｐｐｍであってもよく、１０～６０，０００質量ｐｐｍであってもよい。

[0066] 重合温度は特に限定されないが、０～１５０℃であってもよく、好ましくは０～８０℃、より好ましくは１０～８０℃、さらに好ましくは２０～８０℃、よりさらに好ましくは４０～７５℃、よりさらに好ましくは５０～７０℃である。重合温度が０℃以上であると、重合速度が十分となり、生産性が向上する。一方、重合温度が１５０℃以下であると、分子量分布が狭い重合体（Ｘ）を得ることができる。

[0067] 単量体（ａ）と単量体（ｂ）は、一括で添加してもよいし、逐次的に添加してもよいが、単量体（ａ）の一部と単量体（ｂ）の全量を混合してから重合反応を開始し、残りの単量体（ａ）を逐次的に添加することが好ましい。これにより、重合溶液における単量体組成を一定に保つことができ、所望する組成の重合体（Ｘ）を製造することが容易になる。

[0068] 目的とする重合率になったところで、反応系内の急冷又は重合停止剤の添加、あるいはその両方を同時に行うことによって重合反応を停止させる。

反応系内を急冷する場合は、反応器のジャケットに冷却水を流す方法もあるが、予め冷却された液体媒体を反応器に添加する方法が好ましい。

以上の方法によって、けん化前の共重合体が得られる。

[0069]（けん化工程）

けん化は、けん化前の共重合体をアルコール又は含水アルコールに溶解した状態で行うことが好ましい。

けん化反応に使用されるアルコールとしては、メタノール、エタノール等の低級アルコールが挙げられ、メタノールが好ましい。

けん化反応に使用されるアルコールは、アセトン、酢酸メチル、酢酸エチル等のエステル、トルエン等の他の溶媒を含有していてもよいし、含有して

いなくてもよいが、他の溶媒の含有量は、アルコール及び他の溶媒の総量に対して、好ましくは４０質量％以下、より好ましくは１０質量％以下である。

けん化前の共重合体のアルコール溶液の濃度は、好ましくは１～５０質量％、より好ましくは５～４５質量％、さらに好ましくは８～４０質量％である。

けん化反応に用いられる触媒としては、例えば、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム等のアルカリ金属の水酸化物、ナトリウムメチラート等のアルカリ触媒；鉱酸、有機酸等の酸触媒等が挙げられる。これらの中でも、取り扱いが簡便な観点から、水酸化ナトリウムが好ましい。

[0070] けん化反応を行う温度は限定されないが、例えば、２０～７０℃が好ましい。２０℃以上であるとけん化反応を速やかに進行させることができる。けん化の進行に従ってゲル状の生成物が析出してくる場合には、生成物を粉砕した後、洗浄、乾燥して、けん化後の共重合体を得ることができる。けん化方法は、前述した方法に限らず公知の方法を適用できる。

[0071] けん化後の共重合体において、上記したラクトン環が形成されている場合は、必要に応じて、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム等のアルカリ金属の水酸化物によって処理することで、けん化及び、ラクトン環を開環させて、けん化度及び構造単位（Ｃ）の含有量比を調整してもよい。

[0072] ［水溶液、組成物］

本発明の水溶液は、本発明の重合体（Ｘ）を含む水溶液である。

本発明の水溶液中における重合体（Ｘ）の含有量は、好ましくは０．１～５０．０質量％、より好ましくは１．０～４０．０質量％、さらに好ましくは５．０～３５．０質量％、よりさらに好ましくは１０．０～３０．０質量％である。

本発明の水溶液は、本発明の趣旨を損なわない範囲で、重合体（Ｘ）及び水以外の成分を含んでいてもよい。重合体（Ｘ）及び水以外の成分としては、後述する本発明の成形体が含み得るその他成分と同じものが挙げられる。

[0073] 本発明の組成物は、本発明の重合体（Ｘ）を含む組成物である。

本発明の組成物は、本発明の重合体（Ｘ）と、重合体（Ｘ）及び溶媒以外の成分と、を含むものであれば特に限定されない。

重合体（Ｘ）及び溶媒以外の成分としては、後述する本発明の成形体が含み得るその他成分と同じものが挙げられる。

[0074] 本発明の水溶液及び組成物は、種々の用途に使用される。以下にその例を挙げるがこれらに限定されるものではない。

（１）分散剤用途：塗料、接着剤等の有機・無機顔料の分散安定剤、塩化ビニル、塩化ビニリデン、スチレン、（メタ）アクリレート、酢酸ビニル等の各種ビニル化合物の懸濁重合用分散安定剤及び分散助剤

（２）被覆剤用途：紙のコーティング剤、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）乳化剤用途：乳化重合用乳化剤、ビチュメン等の後乳化剤

（５）凝集剤用途：水中懸濁物及び溶存物の凝集剤、金属凝集剤

（６）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

（７）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

（８）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

（９）粘度調整剤用途：増粘剤、レオロジー調整剤

（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）ゲル用途：医薬用ゲル、工業用ゲル

（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

[0075] ［成形体］

本発明の成形体は、本発明の重合体（Ｘ）を含む成形体である。

本発明の成形体の形状は特に限定されず、例えば、繊維、フィルム、シート、チューブ、ボトル等の任意の形状が挙げられる。

本発明の成形体を成形する方法は特に限定されず、例えば、本発明の重合体（Ｘ）を水、ジメチルスルホキシド等に溶解した溶液の状態から成形する方法（例えば、キャスト成形法）；加熱により重合体（Ｘ）を可塑化して成形する方法（例えば、押出成形法、射出成形法、インフレ成形法、プレス成形法、ブロー成形法）等が挙げられる。

[0076] 本発明の成形体における重合体（Ｘ）の含有量は、成形体に必要な物性に応じて任意に設定することができる。例えば、成形体の強度の観点からは、成形体の質量（１００質量％）に基づいて、重合体（Ｘ）の含有量は、好ましくは１０質量％以上、より好ましくは３０質量％以上、さらに好ましくは５０質量％以上、よりさらに好ましくは７０質量％以上、よりさらに好ましくは８０質量％以上、よりさらに好ましくは９０質量％以上であり、実質的に１００質量％であってもよい。

[0077] 本発明の成形体は、さらに、必要に応じて、重合体（Ｘ）以外の成分（以下、「その他の成分」ともいう）を含んでいてもよい。その他の成分としては、例えば、重合体（Ｘ）以外の重合体；可塑剤、界面活性剤、糖類、無機フィラー、酸化防止剤、潤滑剤、離型剤、消泡剤、嫌悪剤、充填剤、架橋剤、紫外線吸収剤、加工安定剤、帯電防止剤、難燃剤、光安定剤、剥離剤、防腐剤、香料、消臭剤、増量剤、防錆剤、耐候性安定剤、着色剤、補強剤、防かび剤、結晶化速度遅延剤、相溶化剤、滑剤、漂白剤（亜硫酸水素ナトリウム、ピロ亜硫酸ナトリウム）等の添加剤等が挙げられる。これらの成分は、

１種を単独で用いてもよく、２種以上を併用してもよい。

[0078] 可塑剤としては、可塑剤として一般に用いられているものであれば特に制限はなく、例えば、グリセリン、ジグリセリン、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、プロピレングリコール、ジプロピレングリコール、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール、１，３－ブタンジオール等の多価アルコール類；ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール等のポリエーテル類；ポリビニルピロリドン等のポリビニルアミド類；Ｎ－メチルピロリドン、ジメチルアセトアミド等のアミド化合物；グリセリン、ペンタエリスリトール、ソルビトール等の多価アルコールにエチレンオキサイドを付加した化合物又は水等が挙げられる。これらは１種又は２種以上を用いることができる。これらの可塑剤の中でも、水溶性を向上させる目的には、グリセリン、ジグリセリン、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、プロピレングリコール、ジプロピレングリコール、トリメチロールプロパン、ポリエチレングリコール、ポリビニルピロリドンが好ましく、特に可塑剤のブリードアウトによるフィルムの水溶性低下を抑制する効果の点からは、グリセリン、ジグリセリン、トリメチロールプロパン、ポリエチレングリコール、ポリビニルピロリドンが好ましい。

[0079] 可塑剤としてのポリエチレングリコールの分子量について特に制限はないが、重合体（Ｘ）との相溶性及びブリードアウトによる水溶性の低下を抑制する効果の点から数平均分子量が１００～１，０００であることが好ましい。可塑剤としてのポリビニルピロリドンの分子量についても特に制限はないが、重合体（Ｘ）との相溶性の点から質量平均分子量で１，０００～２０，０００であることが好ましい。

[0080] 可塑剤の配合量は、重合体（Ｘ）１００質量部に対して、好ましくは１～５０質量部である。可塑剤の配合量が１質量部以上の場合には、可塑剤を配合することによる効果が十分に発現する。一方、可塑剤の配合量が５０質量部以下の場合には、可塑剤のブリードアウトを抑制できる。

また、得られる成形体の水に対する溶解速度の点から、可塑剤の配合量は

、重合体（Ｘ）１００質量部に対して、２０質量部以上であることよりが好ましい。一方、得られる成形体の腰（製袋機等の工程通過性）の点から、可塑剤の配合量は、重合体（Ｘ）１００質量部に対して、４０質量部以下であることよりが好ましい。

[0081] 界面活性剤の種類としては特に限定はないが、アニオン性あるいはノニオン性の界面活性剤が好ましい。アニオン性界面活性剤としては、例えば、ラウリン酸カリウム等のカルボン酸型；オクチルサルフェート等の硫酸エステル型；ドデシルベンゼンスルホネート等のスルホン酸型のアニオン性界面活性剤が好適である。ノニオン性界面活性剤としては、例えば、ポリオキシエチレンラウリルエーテル、ポリオキシエチレンオレイルエーテル等のアルキルエーテル型；ポリオキシエチレンオクチルフェニルエーテル等のアルキルフェニルエーテル型；ポリオキシエチレンラウレート等のアルキルエステル型；ポリオキシエチレンラウリルアミノエーテル等のアルキルアミン型；ポリオキシエチレンラウリン酸アミド等のアルキルアミド型；ポリオキシエチレンポリオキシプロピレンエーテル等のポリプロピレングリコールエーテル型；オレイン酸ジエタノールアミド等のアルカノールアミド型；ポリオキシアルキレンアリルフェニルエーテル等のアリルフェニルエーテル型等のノニオン性界面活性剤が好適である。これらの界面活性剤の１種又は２種以上の組み合わせで使用することができる。

[0082] 界面活性剤の配合量は、重合体（Ｘ）１００質量部に対して、好ましくは０．０１～２質量部、より好ましくは０．１～１質量部、さらに好ましくは０．２～０．５質量部である。界面活性剤の配合量が０．０１質量部以上であると、製膜装置のドラム等の金属表面と、製膜したフィルムとの剥離性が向上して生産性が向上する。界面活性剤の配合量が２質量部以下であると、フィルム表面における界面活性剤の溶出を抑制できる。

[0083] 糖類としては、単糖類、オリゴ糖、多糖類、鎖状糖アルコール等が挙げられる。単糖類としては、グルコース等が挙げられる。オリゴ糖としては、ガラクトオリゴ糖、イソマルトオリゴ糖、キシロオリゴ糖、大豆オリゴ糖、ニ

ゲロオリゴ糖、乳果オリゴ糖、フラクトオリゴ糖等が挙げられる。多糖類としては、澱粉、セルロース、キチン、キトサン、ヘミセルロース、ペクチン、プルラン、寒天、アルギン酸、カラギーナン、デキストリン、トレハロース等が挙げられる。鎖状糖アルコールとしては、トレイット、エリトリット等の炭素数４のテトリット類；アラビット、キシリット等の炭素数５のペンチット類；グリシット、マンニット、ソルビット等の炭素数６のヘキシット類が挙げられる。これらは１種又は２種以上を用いることができる。糖類を添加することにより、成形体の水溶性、生分解性をさらに高めたり、耐ホウ酸イオン性を高めたり、薬品包装後、特に重合体を劣化させる薬品（塩素系物質等）を包装した後の冷水溶解性の低下を抑制させることができる。糖類添加時のフィルムの冷水溶解性が良好な点から、糖類の中でも澱粉が好ましい。澱粉としては、例えば、トウモロコシ、馬鈴薯等の生澱粉、これらに物理的又は化学的処置を施した加工澱粉（デキストリン、酸化澱粉、エーテル化澱粉、カチオン化澱粉等）等を用いることができる。

[0084] 本発明の成形体には、さらに必要に応じて、無機フィラーを配合することができる。本発明の成形体に用いられる無機フィラーとしては、例えば、シリカ、重質、軽質又は表面処理された炭酸カルシウム、水酸化アルミニウム、酸化アルミニウム、酸化チタン、珪藻土、硫酸バリウム、硫酸カルシウム、ゼオライト、酸化亜鉛、珪酸、珪酸塩、マイカ、炭酸マグネシウム、カオリン、ハロイサイト、パイロフィライト、セリサイト等のクレー、タルク等が挙げられる。これらは１種又は２種以上を用いることができる。これらの中でも、特に重合体（Ｘ）への分散性の点から、タルクが好ましい。無機フィラーの平均粒子径は、フィルムのブロッキング防止性の点から１μｍ以上であることが好ましく、一方で、重合体（Ｘ）への分散性の点から１０μｍ以下であることが好ましい。無機フィラーを配合することにより発現するフィルムのブロッキング防止性と、重合体（Ｘ）への無機フィラーの分散性の両方の要求特性を満足させる観点から、平均粒子径が１～７μｍ程度の大きさの無機フィラーを用いることがより好ましい。

[0085] 無機フィラーの配合量は、成形体のブロッキング防止性及び重合体（Ｘ）への無機フィラーの分散性の点から、重合体（Ｘ）１００質量部に対して、好ましくは０．５～２０質量部、より好ましくは０．７～１５質量部、さらに好ましくは１～１０質量部である。無機フィラーの配合量が２０質量部以下であると、重合体（Ｘ）への分散性が良好になり、得られる成形体の水溶性が向上する傾向がある。

[0086] 本発明の成形体を製造するにあたり、その製造原料は、重合体（Ｘ）に、必要に応じて、可塑剤、糖類、無機フィラー等のその他の成分を配合し、これらを撹拌槽中にて溶媒に溶解又は分散させる方法又は押出機中にて溶融混練する方法等、公知の方法で混合することにより調製することができる。

[0087]（フィルム）

本発明の成形体の形状の中でも、特にフィルムが好適な様態の一つである。

フィルムである成形体は、水溶性であることが好ましい。

本発明の重合体（Ｘ）を含むフィルムは、重合体（Ｘ）のみから形成されていてもよいし、上記したその他の成分を含んでいてもよい。

本発明の重合体（Ｘ）を含むフィルムは、単層フィルムであってもよいし、他のフィルムとの複層であってもよい。

本発明の重合体（Ｘ）を含むフィルムの厚さは、単層フィルムの場合には、好ましくは１０～２００μｍ、より好ましくは２０～１５０μｍ、さらに好ましくは３０～１２０μｍである。フィルムの厚さが上記下限値以上であると、ハンドリング性に優れ、上記上限値以下であると、水溶性に優れる。

[0088] 本発明の重合体（Ｘ）を含むフィルムの製造方法は特に限定されるものではなく、キャスト法、溶融押し出し法等の公知の方法により製造できる。例えば、重合体（Ｘ）と所望により上記その他の成分とを水性溶媒に溶解し、得られる溶液を平滑な流延面に静置させ、水性溶媒が蒸発した後、流延面から剥離すると、本発明の水溶性フィルムが得られる。水性溶媒は水が好ましい。流延面は、スチール、アルミニウム、ガラス、ポリマー（例えば、ポリ

オレフィン、ポリエチレン、ポリアミド、ポリ塩化ビニル、ポリカーボネート、ポリハローカーボン等）等のように、平滑で硬質の材料であればいずれでもよい。水性溶媒の蒸発速度は、流延面を加熱するか、沈着した溶液を、例えば、被加熱空気か赤外線にさらすことにより高めることができる。流延面は平らであってもよいし、標準（ドラム型）の工業用のフィルム製造用流延機であってもよい。

[0089] フィルムのブロッキング防止性を向上させるために、必要に応じて、当該フィルム表面をロールマット化したり、シリカ又は澱粉等のブロッキング防止用の粉体をフィルムに塗布したり、エンボス処理を行ってもよい。フィルム表面のロールマット化は、製膜時に乾燥前のフィルムが接するロールに微細な凹凸を形成しておくことにより施すことができる。エンボス処理は、一般にフィルムが形成された後で、熱又は圧力を加えながらエンボスロールとゴムロールでニップすることで行える。粉体の塗布はブロッキング防止の効果が大きいが、フィルムの用途によっては使用できないことがあるため、ロールマット化又はエンボス処理を施すことが好ましく、ブロッキング防止効果の大きさの点から、ロールマット化することが特に好ましい。

[0090] 本発明の重合体（Ｘ）を含むフィルムは、優れた水溶性及び生分解性を有するため、衛生材料、薬品包装用フィルム、液圧転写用ベースフィルム、刺繍用基材フィルム、人工大理石成形用離型フィルム、種子包装用フィルム、汚物収容袋用フィルム等幅広い分野に有用である。薬品包装用フィルムとして使用する場合における薬品の種類については、後述の本発明の包装体に使用される薬品の説明の通りである。

[0091] ［包装体］

本発明の包装体は、本発明のフィルムである成形体で薬品を収容してなる、包装体である。本発明の成形体の一態様である本発明の重合体（Ｘ）を含むフィルムの好適な態様は上述の通りである。

本発明の包装体に収容される薬品としては、農薬、洗剤（漂白剤を含む）、消毒薬等が挙げられる。これらの中でも、薬品は、農薬又は洗剤であるこ

とが好ましい。薬品の物性に特に制限はなく、酸性であっても、中性であっても、アルカリ性であってもよい。また、薬品にはホウ素含有化合物が含まれていてもよい。薬品の形態としては、粉末状、塊状、ゲル状及び液体状のいずれであってもよい。

実施例

[0092] 以下、実施例により本発明をより詳細に説明するが、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。

[0093] ［重合体の製造及び重合体のフィルムの製造］

以下の手順で、重合体及び重合体のフィルムを製造した。

なお、以下の説明で、実施例で製造した重合体（Ｘ）の比較対象である、比較例において製造した重合体を「重合体（Ｙ）」と称する。

[0094] 実施例１～３

＜重合体（Ｘ）の製造及び重合体（Ｘ）のフィルムの製造＞

（重合工程）

還流冷却器、撹拌機、温度計、窒素導入管、後添加液の仕込み部及びポンプを備える反応器に、表１に示す単量体（１）、単量体（２）及びメタノールを、表１に示す組成で仕込んで混合液とした。当該混合液を撹拌しながら系内を窒素置換した。これとは別に、逐次添加溶液として、単量体（１）のメタノール溶液（濃度４０質量％）を調製し、３０分間窒素バブリングした。反応器の昇温を開始し、６０℃に到達した時点で、表１に示す量の重合開始剤（２，２’－アゾビスイソブチロニトリル（ＡＩＢＮ））を添加して重合を開始した。重合反応の進行中は、調製した単量体（１）のメタノール溶液を系内に滴下することで、重合溶液における単量体組成（単量体（１）と単量体（２）のモル比率）が一定となるようにした。単量体（２）の重合率が３０％となった時点で重合を終了した。

[0095] （けん化工程）

次いで、メタノールを時々添加しながら、減圧下にて未反応の単量体を除去し、けん化前の共重合体のメタノール溶液を調製した。該けん化前の共重

合体のメタノール溶液に、さらにメタノールを添加して、けん化前の共重合体のメタノール溶液の濃度を、表１における「重合体のメタノール溶液濃度」に示す濃度に調整した。次いで、温度を４０℃に保ちながら、けん化前の共重合体中の単量体（２）に由来する構造単位に対する水酸化ナトリウムのモル比が、表１における「モル比［ＮａＯＨ／単量体（２）］」の値となるように水酸化ナトリウムのメタノール溶液を添加して、けん化を行った。水酸化ナトリウムのメタノール溶液を添加後に重合体のゲル化物が生成したので、これを粉砕機にて粉砕し、４０℃で１時間空気中で放置してけん化反応を行った。濾別して得られた白色固体の生成物にメタノール１，０００質量部を加えて室温（２３℃）で３時間放置洗浄した。上記洗浄操作を２回繰り返した後、遠心脱液して得られた生成物を、乾燥機中４０℃にて１．３Ｐａの減圧下で２０時間乾燥することにより、けん化後の共重合体を得た。

[0096]（後処理工程）

次いで、還流冷却器、撹拌機及び温度計を備える反応器に、上記で得たけん化後の共重合体を１００質量部、水を２，４００質量部仕込み、反応器の昇温を開始し、９５℃で１時間撹拌することで、けん化後の共重合体の水溶液を得た。

次いで、けん化後の共重合体中の構造単位（Ｃ）に対する水酸化ナトリウムのモル比が１となるように水酸化ナトリウム水溶液を添加して、温度を４０℃に保ち、１時間撹拌することで、重合体（Ｘ）の水溶液を得た。

[0097]（フィルム形成工程）

後処理工程で得られた重合体（Ｘ）の水溶液をＰＥＴフィルム上に流延し、２５℃、６５％ＲＨにおいて５日間風乾し、重合体（Ｘ）のフィルム（厚さ：５０μｍ）を得た。

[0098] 実施例４

合成条件及びけん化条件を表１に記載の条件に変更したこと以外は、実施例１と同様の方法により、重合工程及びけん化工程を行った。実施例１における後処理工程は行わずに、けん化工程で得られた重合体を重合体（Ｘ）と

した。得られた重合体（Ｘ）を使用して、実施例１のフィルム形成工程と同様の方法により、重合体（Ｘ）のフィルム（厚さ：５０μｍ）を得た。

[0099] 実施例５

実施例４において、けん化工程後に実施例１と同一条件による後処理工程を行ったこと以外は、実施例４と同様にして重合体（Ｘ）を得た。得られた重合体（Ｘ）を使用して、実施例１のフィルム形成工程と同様の方法により、重合体（Ｘ）のフィルム（厚さ：５０μｍ）を得た。

[0100] 実施例６

合成条件及びけん化条件を表１に記載の条件に変更したこと以外は、実施例１と同様の方法により、重合工程及びけん化工程を行った。実施例１における後処理工程は行わずに、けん化工程で得られた重合体を重合体（Ｘ）とした。得られた重合体（Ｘ）を使用して、重合体（Ｘ）のフィルム（厚さ：５０μｍ）を得た。

[0101] ＜重合体（Ｙ）の製造及び重合体（Ｙ）のフィルムの製造＞

比較例１

（重合工程）

還流冷却器、撹拌機、温度計、窒素導入管及びポンプを備える反応器に、表１に示す組成で、単量体（２）及びメタノールを仕込んで混合液とした。当該混合液を撹拌しながら系内を窒素置換した。反応器の昇温を開始し、６０℃に到達した時点で、表１に示す量の重合開始剤（２，２’－アゾビスイソブチロニトリル（ＡＩＢＮ））を添加して重合を開始した。単量体（２）の重合率が３０％となった時点で重合を終了した。

[0102] （けん化工程）

次いで、減圧下にて未反応の単量体（２）を除去し、けん化前の重合体のメタノール溶液を調製した。その後、実施例１と同様の方法でけん化工程を行った。実施例１における後処理工程は行わずに、けん化工程で得られた重合体を重合体（Ｙ）とした。

[0103] （フィルム形成工程）

還流冷却器、撹拌機及び温度計を備える反応器に、けん化工程で得られた重合体（Ｙ）を１００質量部、水を２，４００質量部仕込み、反応器の昇温を開始し、９５℃で１時間撹拌することで重合体（Ｙ）の水溶液を得た。得られた重合体（Ｙ）の水溶液をＰＥＴフィルム上に流延し、２５℃、６５％ＲＨにおいて５日間風乾し、重合体（Ｙ）のフィルム（厚さ：５０μｍ）を得た。

[0104] 比較例２

合成条件及びけん化条件を表１に記載の条件に変更したこと以外は、実施例１と同様の方法により、重合工程、けん化工程及び後処理工程を行い、重合体（Ｙ）の水溶液を得た。得られた重合体（Ｙ）の水溶液を使用して、実施例１のフィルム形成工程と同様の方法により、重合体（Ｙ）のフィルム（厚さ：５０μｍ）を得た。

[0105] 比較例３～４

合成条件及びけん化条件を表１に記載の条件に変更したこと以外は、実施例１と同様の方法により、重合工程及びけん化工程を行った。実施例１における後処理工程は行わずに、けん化工程で得られた重合体を重合体（Ｙ）とした。得られた重合体（Ｙ）を使用して、比較例１のフィルム形成工程と同様の方法により、重合体（Ｙ）のフィルム（厚さ：５０μｍ）を得た。

[0106] ＜各構造単位の含有量及びモル比＞

実施例で得られた重合体（Ｘ）及び比較例で得られた重合体（Ｙ）中の各構造単位の含有量（モル％）は、^{1}Ｈ－ＮＭＲ（５００ＭＨｚ）分析によって測定した。

具体的には、実施例１～３で得た重合体（Ｘ）については、以下で説明する酸処理をした重合体（Ｘ）の^{1}Ｈ－ＮＭＲ測定結果、及び酸処理をしていない重合体（Ｘ）の^{1}Ｈ－ＮＭＲ測定結果から、各構造単位の含有量（モル％）を求めた。

[0107] （酸処理した重合体（Ｘ）の^{1}Ｈ－ＮＭＲ測定）

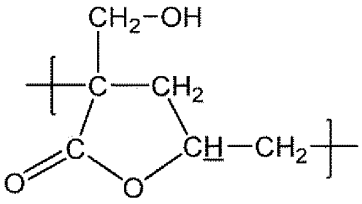
重合体（Ｘ）の酸処理は以下の通り実施した。重合体（Ｘ）をｐＨ２の塩

酸水溶液中で１００℃にて１時間撹拌した後に１２０℃で乾固することで、重合体（Ｘ）中の単量体（１）に由来する構造単位中の全ての－Ｃ（＝Ｏ）－ＯＣＨ$_3$又は－Ｃ（＝Ｏ）－ＯＮａを、カルボン酸構造（－ＣＯＯＨ）又はラクトン環構造に変換した。

なお、側鎖にカルボン酸構造（－ＣＯＯＨ）を有する２－（ヒドロキシメチル）アクリル酸メチルに由来する構造単位は、以下の分析において「２－（ヒドロキシメチル）アクリル酸単位」とする。

また、ラクトン環構造を有する２－（ヒドロキシメチル）アクリル酸メチルに由来する構造単位は下記式（３’）で表される、２－（ヒドロキシメチル）アクリル酸メチルに由来する構造単位と、該構造単位に隣接する単量体（２）に由来する構造単位とが反応することにより形成される構造単位（当該構造単位を以下では「ラクトン環単位」と称する。）である。なお、下記式（３’）において下線を付した１つの水素原子が、後述する「ラクトン環単位中の主鎖のメチンプロトン」に相当し、当該メチンプロトンを有する炭素原子の左右に隣接する２つのメチレン基（－ＣＨ$_2$－）を構成する４つの水素原子が「ラクトン環単位中の主鎖のメチレンプロトン」に相当する。

[化13]



(3')

当該酸処理後の重合体（Ｘ）をメタノールで洗浄して塩を除去した後、９０℃にて２日間減圧乾燥したものを^{1}Ｈ－ＮＭＲの測定対象とした。測定装置は、日本電子株式会社製の核磁気共鳴装置「ＬＡＭＢＤＡ　５００」を用い、溶媒としてＤＭＳＯ－ｄ６を使用して、８０℃で^{1}Ｈ－ＮＭＲ測定を行なった。重合体（Ｘ）の全単量体単位に対する単量体（ａ）に由来する構造単位の含有量（Ｚ$_a$）（モル％）、単量体（ｂ）に由来する構造単位の含有量（Ｚ

$_b$）（モル％）は下記式により算出した。

（Z_a）（モル％）＝（（Ｘ＋Ｙ）／（（Ｗ－Ｔ×３）／２））×１００

（Z_b）（モル％）＝１００－（Z_a）

式中の各記号の意味は以下の通りである。なお、以下の説明の括弧内に記載した化学式において、積分値を求めたピークの由来となるプロトンに下線を付した。

Ｙ：２－（ヒドロキシメチル）アクリル酸単位中の側鎖プロトン（－CH_2Ｃ（CH_2ＯＨ）（ＣＯＯ<u>Ｈ</u>）－）に由来するピークの積分値（１１．０ｐｐｍ～１３．０ｐｐｍの範囲に検出されるブロードピーク）

Ｘ：ラクトン環単位中の主鎖のメチンプロトンの積分値（４．５ｐｐｍ～４．８ｐｐｍのピーク）

Ｗ：ビニルアルコール単位、酢酸ビニル単位及び２－（ヒドロキシメチル）アクリル酸単位中の主鎖のメチレンプロトン、ラクトン環単位中の主鎖のメチレンプロトン、並びに酢酸ビニル単位中の側鎖プロトン（－CH_2ＣＨ（ＯＣＯＣ<u>Ｈ</u>$_3$）－）に由来するピークの全積分値（１．２ｐｐｍ～２．４ｐｐｍのピーク）

Ｔ：酢酸ビニル単位中の主鎖のメチンプロトン（－CH_2Ｃ<u>Ｈ</u>（ＯＣＯＣＨ$_3$）－）に由来するピークの積分値（４．８ｐｐｍ～５．２ｐｐｍのピーク）

[0108]（酸処理をしていない重合体（Ｘ）の^{1}Ｈ－ＮＭＲ測定）

酸処理を行っていない重合体（Ｘ）の^{1}Ｈ－ＮＭＲ測定は、溶媒として重水を使用し、上記と同じ核磁気共鳴装置を使用して５０℃で測定した。重合体（Ｘ）の全単量体単位に対する構造単位（Ａ）の含有量（Z_A）（モル％）、構造単位（Ｂ）の含有量（Z_B）（モル％）、構造単位（Ｃ）の含有量（Z_C）（モル％）、上記一般式（２）におけるR^3が水酸基である構造単位（Ｂ）の含有量（Z_{BH}）（モル％）は下記式により算出した。

（Z_C）（モル％）＝（Ｑ／（（Ｐ－３×Ｒ）／２））×１００

（Z_A）（モル％）＝（Z_a）－（Z_C）

（Z_B）（モル％）＝（Z_b）－（Z_C）

（Z_{BH}）（モル％）＝（Z_B）－（（R／（（P－3×R）／2））×100）

式中の各記号の意味は以下の通りである。

P：ビニルアルコール単位、酢酸ビニル単位及び2－（ヒドロキシメチル）アクリル酸単位中の主鎖のメチレンプロトン、ラクトン環単位中の主鎖のメチレンプロトン、並びに酢酸ビニル単位中の側鎖プロトン（－CH_2CH（OCOC$\underline{H}_3$）－）に由来するピークの全積分値（1．5ｐｐｍ－3．1ｐｐｍのピーク）

Q：ラクトン環単位中の主鎖のメチンプロトンの積分値（5．0ｐｐｍ～5．1ｐｐｍのピーク）

R：酢酸ビニル単位中の主鎖のメチンプロトン（－CH_2C$\underline{H}$（OCOCH_3）－）に由来するピークの積分値（5．1ｐｐｍ～5．7ｐｐｍのピーク）

[0109] 実施例4～5で得られた重合体（X）における各構造単位の含有量（モル％）も、実施例1～3に準ずる方法で測定した。

[0110] 実施例6で得られた重合体（X）の^{1}H－NMR測定は、溶媒としてDMSO－d6を使用し、上記と同じ核磁気共鳴装置を使用して80℃で測定した。重合体（X）の全単量体単位に対する構造単位（A）の含有量（Z_A）（モル％）、構造単位（B）の含有量（Z_B）（モル％）、構造単位（C）の含有量（Z_C）（モル％）、上記一般式（2）におけるR^3が水酸基である構造単位（B）の含有量（Z_{BH}）（モル％）、重合体（X）の全単量体単位に対する単量体（a）に由来する構造単位の含有量（Z_a）（モル％）、単量体（b）に由来する構造単位の含有量（Z_b）（モル％）は下記式により算出した。

（Z_A）（モル％）＝（N’）／（（（P’－D’）－5×（S’－G’）－2×N’－3×（R’－N’））／2＋（S’－G’）＋N’）×100

（Z_a）（モル％）＝（Z_A）＋（S’－G’）／（（（P’－D’）－5×（S’－G’）－2×N’－3×(R’－N’））／2＋（S’－G’）＋N’）×100

（Z_C）（モル％）＝（Q’）／（（（P’－D’）－5×（S’－G’）－

２×Ｎ’－３×（Ｒ’－Ｎ’））／２＋（Ｓ’－Ｇ’）＋Ｎ’）×１００

（Z_B）（モル％）＝１００－（Z_a）－（Z_C）

（Z_{BH}）（モル％）＝（Z_B）－（（Ｒ’－Ｎ’）／（（（Ｐ’－Ｄ’）－５×（Ｓ’－Ｇ’）－２×Ｎ’－３×（Ｒ’－Ｎ’））／２＋（Ｓ’－Ｇ’）＋Ｎ’））×１００

（Z_b）（モル％）＝１００－（Z_a）

式中の各記号の意味は以下の通りである。

Ｐ’：ビニルアルコール単位、酢酸ビニル単位及び２－（アリルオキシメチル）アクリル酸メチルに由来する単位中の主鎖のメチレンプロトン、２－（アリルオキシメチル）アクリル酸メチルの分子内環化により生じる主鎖のメチンプロトン、ラクトン環単位中の主鎖のメチレンプロトン、並びに酢酸ビニル単位中の側鎖プロトン（－ＣＨ$_2$ＣＨ（ＯＣＯＣ<u>Ｈ</u>$_3$）－）に由来するピークの全積分値（０．７ｐｐｍ－２．８ｐｐｍのピーク）

Ｄ’：ＤＭＳＯの溶媒ピークの積分値（２．４５ｐｐｍ－２．５５ｐｐｍ）

Ｑ’：ラクトン環単位中の主鎖のメチンプロトンの積分値（４．５ｐｐｍ～４．７ｐｐｍのピーク）

Ｒ’：酢酸ビニル単位中の主鎖のメチンプロトン（－ＣＨ$_2$Ｃ<u>Ｈ</u>（ＯＣＯＣＨ$_3$）－）、２－（アリルオキシメチル）アクリル酸メチルに由来する単位中の側鎖アリル基のメチレンプロトン（－ＣＨ$_2$－Ｏ－ＣＨ$_2$－ＣＨ＝Ｃ<u>Ｈ</u>$_2$）の２つに分離した１つのプロトンに由来するピークの全積分値（４．７ｐｐｍ～５．２ｐｐｍのピーク）

Ｎ’：２－（アリルオキシメチル）アクリル酸メチルに由来する単位中の側鎖アリル基のメチレンプロトン（－ＣＨ$_2$－Ｏ－ＣＨ$_2$－ＣＨ＝Ｃ<u>Ｈ</u>$_2$）の２つに分離した１つのプロトンに由来するピークの積分値（５．２ｐｐｍ～５．３ｐｐｍのピーク）

Ｇ’：ビニルアルコール単位が形成する１，２－グリコール結合に由来する主鎖のメチンプロトンの２つに分離した１つのプロトンに由来するピーク

の積分値（３．２ｐｐｍ～３．３ｐｐｍのピーク）

Ｓ’：ビニルアルコール単位が形成する１，２－グリコール結合に由来する主鎖のメチンプロトンの２つに分離した１つのプロトン、２－（アリルオキシメチル）アクリル酸メチルの分子内環化により生じる５員環のメチレンプロトン（－ＣＨ$_2$－Ｏ－Ｃ$\underline{Ｈ}_2$－ＣＨ－ＣＨ$_2$－）の２つに分離した１つのプロトンに由来するピークの全積分値（３．２ｐｐｍ～３．３ｐｐｍのピーク）

[0111] 比較例２で得られた重合体（Ｙ）の^{1}Ｈ－ＮＭＲ測定は、溶媒として重水を使用し、上記と同じ核磁気共鳴装置を使用して８０℃で測定した。重合体（Ｙ）の全単量体単位に対する構造単位（Ａ’）の含有量（$Z_{A'}$）（モル％）、構造単位（Ｂ）の含有量（Z_B）（モル％）、構造単位（Ｃ’）の含有量（$Z_{C'}$）（モル％）、上記一般式（２）におけるＲ^{3}が水酸基である構造単位（Ｂ）の含有量（Z_{BH}）（モル％）は下記式により算出した。

（$Z_{C'}$）（モル％）＝（Ｔ／（（Ｓ－３×Ｕ）／２））×１００

（$Z_{A'}$）（モル％）＝（Ｖ／（（Ｓ－３×Ｕ）／２））×１００

（Z_B）（モル％）＝１００－（$Z_{A'}$）－（$Z_{C'}$）×２

（Z_{BH}）（モル％）＝（Z_B）－（（Ｕ／（（Ｓ－３×Ｕ）／２））×１００）

式中の各記号の意味は以下の通りである。

Ｓ：ビニルアルコール単位、酢酸ビニル単位及びアクリル酸メチルに由来する構造単位中の主鎖のメチレンプロトン、ラクトン環単位中の主鎖のメチレンプロトン、並びに酢酸ビニル単位中の側鎖プロトン（－ＣＨ$_2$ＣＨ（ＯＣＯＣ$\underline{Ｈ}_3$）－）に由来するピークの全積分値（１．３ｐｐｍ－２．４ｐｐｍのピーク、２．６－２．８ｐｐｍのピーク）

Ｔ：ラクトン環単位中の主鎖のメチンプロトンの（（－ＣＨ$_2$ＣＨ）（Ｒ^a）ＣＨ$_2$Ｃ$\underline{Ｈ}$（Ｒ^b）－））に由来するピーク（ここでＲ^a－Ｒ^{b}は互いに結合を形成しており、－Ｒ^a－Ｒ^b－は、－ＣＯ－Ｏ－構造を意味する）積分値（４．６ｐｐｍ～５．０ｐｐｍのピーク）

Ｕ：酢酸ビニル単位中の主鎖のメチンプロトン（－ＣＨ$_2$ＣＨ（ＯＣＯＣＨ$_3$）－）に由来するピークの積分値（５．０ｐｐｍ～５．４ｐｐｍのピーク）

Ｖ：アクリル酸メチルに由来する構造単位中の主鎖のメチンプロトンに由来するピークの積分値（２．４ｐｐｍ～２．６ｐｐｍのピーク）

[0112] 比較例３～４で得られた重合体（Ｙ）における各構造単位の含有量（モル％）も、比較例２の方法に準ずる方法で測定した。

なお、表３に示す重合体（Ｙ）の構造単位（Ａ’）及び構造単位（Ｃ’）は次の通り説明される。

[0113] ＜構造単位（Ａ’）＞

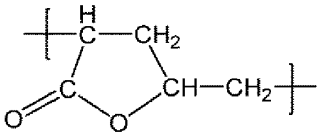
比較例２の構造単位（Ａ’）：アクリル酸メチルに由来する構造単位の側鎖（－ＣＯＯＲ’）において、Ｒ’がメチル基、水素原子又はナトリウムである構造単位

比較例３の構造単位（Ａ’）：イタコン酸ジメチルに由来する構造単位の側鎖（－ＣＯＯＲ’）において、Ｒ’がメチル基、水素原子又はナトリウムである構造単位

比較例４の構造単位（Ａ’）：マレイン酸モノメチルに由来する構造単位の側鎖（－ＣＯＯＲ’）において、Ｒ’がメチル基、水素原子又はナトリウムである構造単位

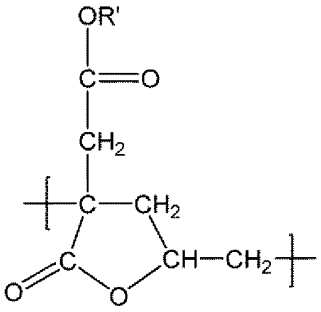
[0114] ＜構造単位（Ｃ’）＞

比較例２の構造単位（Ｃ’）：下記式（３ｃ－１）で表される構造単位



(3c-1)

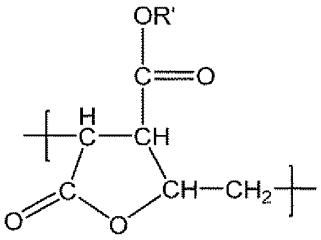
[0115] 比較例３の構造単位（Ｃ’）：下記式（３ｃ－２）で表される構造単位



(3c-2)

（式中、Ｒ’は、メチル基、水素原子又はナトリウムである。）

[0116] 比較例４の構造単位（Ｃ’）：下記式（３ｃ－３）で表される構造単位



(3c-3)

（式中、Ｒ’は、メチル基、水素原子又はナトリウムである。）

[0117] 上記^{1}Ｈ－ＮＭＲ測定によって算出した構造単位の含有量から、構造単位（Ａ）及び構造単位（Ｃ）のモル基準の合計含有量に対する、構造単位（Ａ）のモル基準の含有量の比［構造単位（Ａ）／（構造単位（Ａ）＋構造単位（Ｃ））］、並びに構造単位（Ａ’）及び構造単位（Ｃ’）のモル基準の合計含有量に対する、構造単位（Ａ’）のモル基準の含有量の比［構造単位（Ａ’）／（構造単位（Ａ’）＋構造単位（Ｃ’））］を、各々算出した。

[0118] ＜数平均重合度ＤＰｎの測定方法＞

数平均重合度ＤＰｎは以下の方法で測定した。

重合体（Ｘ）及び重合体（Ｙ）の数平均分子量（Ｍｎ）を、東ソー株式会社製のサイズ排除高速液体クロマトグラフィー装置「ＨＬＣ－８３２０ＧＰＣ」を用いて測定した。測定条件は以下の通りである。

カラム：東ソー株式会社製ＨＦＩＰ系カラム「ＧＭＨＨＲ－Ｈ（Ｓ）」２本直列接続

標準試料：ポリメチルメタクリレート

溶媒及び移動相：トリフルオロ酢酸ナトリウム－ＨＦＩＰ溶液（濃度２０ｍＭ）

流量：０．２ｍＬ／ｍｉｎ

温度：４０℃

試料溶液濃度：０．１質量％（開口径０．４５μｍフィルターでろ過）

注入量：１０μＬ

検出器：ＲＩ

上記で得られた数平均分子量（Ｍｎ）及び上記^{1}Ｈ－ＮＭＲ測定から算出した組成に基づき重合体（Ｘ）又は重合体（Ｙ）の重合体中に含まれる全ての構造単位の平均分子量（ＭＷ）を算出し、下記式から数平均重合度ＤＰｎを求めた。

ＤＰｎ＝Ｍｎ／ＭＷ

[0119] ＜けん化度の測定方法＞

上記^{1}Ｈ－ＮＭＲ測定から算出した組成に基づき下記式からけん化度（モル％）を求めた。

けん化度（モル％）＝（（Z_{BH}）＋（Z_{C}））×１００／（Z_{b}）

[0120] ＜フィルムの水溶性の評価方法＞

実施例及び比較例で製造した重合体（Ｘ）及び重合体（Ｙ）のフィルム（以下、単に「フィルム」ともいう）を、３０ｍｍ×４０ｍｍの長方形に裁断し、これをスライドマウントに挟みこんだ。別途、５℃に調整した恒温バスに、５００ｍｌの蒸留水を入れた容量６００ｍｌのガラスビーカーを設置し、ビーカー内の蒸留水に投入した５ｃｍ×直径１ｃｍの回転子及びマグネチックスターラー（アズワン株式会社製ＨＳ－４ＳＰ）を用いて４００ｒｐｍで撹拌を行った。ビーカー内の蒸留水が５℃になった後、蒸留水の温度を５℃に保ち、上述のスライドマウントを撹拌している蒸留水中に浸漬して水溶性の測定を開始した。この際、フィルムの溶解状態を目視で観察し、フィルムが破れて溶解するまでの時間（実測破断時間）を測定した。各フィルムの

実測破断時間を下記式に従ってフィルム厚さ５０μｍの値に規格化し、各フィルムの完溶時間を算出した。

完溶時間（秒）＝［５０／フィルムの厚み（μｍ）］^{2}×実測破断時間（秒）

算出されたフィルムの完溶時間を、以下の基準に従って評価した。下記１～４の４段階の評価は、４に近づくほど優れていることを示す。

４：７０秒未満

３：７０秒以上７５秒未満

２：７５秒以上１４５秒未満

１：１４５秒以上

[0121] ＜生分解性の評価方法＞

実施例及び比較例で合成した重合体（Ｘ）及び重合体（Ｙ）を試料として用い、ＯＥＣＤ　３０１Ｂに記載の生分解性評価方法を参考に生分解性を評価した。すなわち、無機培地液２００ｍｌに３０ｐｐｍとなるように活性汚泥（下水処理場より入手したもの）と、１５ｍｇＤＯＣ／Ｌとなるように試料の重合体とを加え、圧力センサー式ＢＯＤ測定器「Ｏｘｉｔｏｐ」（ＷＴＷ社製）を用いて、２２℃で２８日間培養し、この培養期間において生分解により消費された酸素量を測定した。得られた酸素量から、下記式によって生分解率（％）を算出した。

生分解率（％）＝（$R1O_2$－$R2O_2$）×１００／ＴｈＯＤ

$R1O_2$：重合体を添加した系において消費された酸素量（ｍｇ／Ｌ）

$R2O_2$：ブランクで消費された酸素量（ｍｇ／Ｌ）

ＴｈＯＤ：理論的酸素要求量（ｍｇ／Ｌ）

[0122] なお、重合体の生分解性試験は、対照物質である安息香酸ナトリウムの分解率が６０％を超えた場合に試験が正常に実施されていると判断した。正常と認められた試験における重合体の生分解率を、以下の基準に従って評価した。下記１～３の３段階の評価は、３に近づくほど優れていることを示す。

３：５０％以上

２：３８％以上５０％未満

１：３８％未満

[0123] 重合体（Ｘ）及び重合体（Ｙ）の合成条件等を表１、重合体（Ｘ）の評価結果を表２、重合体（Ｙ）の評価結果を表３に示す。

[0124] [表1]

表1

	重合体の分類	合成条件								けん化条件	
		単量体(1)				単量体(2)		メタノール	重合開始剤	重合体のメタノール溶液濃度(質量%)	モル比[NaOH/単量体(2)]
		単量体(a)		単量体(a')		単量体(b)					
		種類	仕込み量(質量部)	種類	仕込み量(質量部)	種類	仕込み量(質量部)	仕込み量(質量部)	仕込み量(質量部)		
実施例1	重合体(X)	2-(ヒドロキシメチル)アクリル酸メチル	0.06	-	-	酢酸ビニル	100	50.75	0.08	25	0.009
実施例2	重合体(X)	2-(ヒドロキシメチル)アクリル酸メチル	0.11	-	-	酢酸ビニル	100	49.69	0.09	25	0.009
実施例3	重合体(X)	2-(ヒドロキシメチル)アクリル酸メチル	0.08	-	-	酢酸ビニル	100	29.69	0.09	25	0.008
実施例4	重合体(X)	2-(ヒドロキシメチル)アクリル酸エチル	0.05	-	-	酢酸ビニル	100	52.40	0.05	25	0.005
実施例5	重合体(X)	2-(ヒドロキシメチル)アクリル酸エチル	0.05	-	-	酢酸ビニル	100	52.40	0.05	25	0.005
実施例6	重合体(X)	2-(アリルオキシメチル)アクリル酸メチル	0.14	-	-	酢酸ビニル	100	41.03	0.05	25	0.006
比較例1	重合体(Y)	-	-	-	-	酢酸ビニル	100	37.64	0.08	25	0.008
比較例2	重合体(Y)	-	-	アクリル酸メチル	0.06	酢酸ビニル	100	25.39	0.08	25	0.100
比較例3	重合体(Y)	-	-	イタコン酸ジメチル	0.09	酢酸ビニル	100	32.34	0.08	25	0.008
比較例4	重合体(Y)	-	-	マレイン酸モノメチル	0.06	酢酸ビニル	100	53.91	0.08	25	0.075

表中「-」は使用していない成分を意味する。

[0125] [表2]

表2

	重合体(X)												物性	
	単量体(1)の種類	構造単位の含有量(単位:モル%)								モル比[構造単位(A)/(構造単位(A)+構造単位(C))]	けん化度(モル%)	数平均重合度DPn	フィルムの水溶性	生分解性
		単量体(1)に由来する構造単位	単量体(2)に由来する構造単位	構造単位(A)	構造単位(B)	構造単位(C)	構造単位(A)と(C)の合計	構造単位(B)と(C)の合計	R^3が水酸基である構造単位(B)					
実施例1	2-(ヒドロキシメチル)アクリル酸メチル	4.4	95.6	1.4	92.6	3.0	4.4	95.6	85.8	0.32	92.89	1,250	3	3
実施例2	2-(ヒドロキシメチル)アクリル酸メチル	7.3	92.7	2.6	88.0	4.7	7.3	92.7	84.4	0.36	96.12	1,034	4	2
実施例3	2-(ヒドロキシメチル)アクリル酸メチル	5.5	94.5	2.5	91.5	3.0	5.5	94.5	85.4	0.45	93.54	1,799	4	2
実施例4	2-(ヒドロキシメチル)アクリル酸エチル	3.0	97.0	0.5	94.5	2.5	3.0	97.0	77.2	0.17	82.10	1,660	3	3
実施例5	2-(ヒドロキシメチル)アクリル酸エチル	3.0	97.0	1.0	95.0	2.0	3.0	97.0	80.2	0.33	84.76	1,660	4	3
実施例6	2-(アリルオキシメチル)アクリル酸メチル	3.2	96.8	0.02	95.7	1.1	1.1	96.8	83.1	0.01	87.00	1,170	2	3

[0126]

[表3]

表3

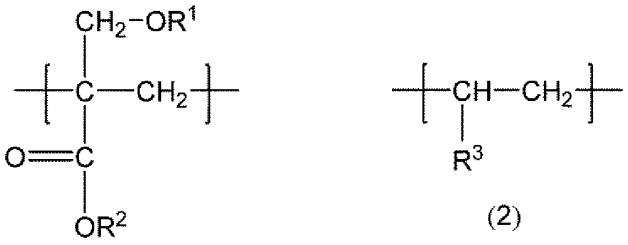
	重合体(Y)											物性	
	単量体(1)の種類	構造単位の含有量(単位:モル%)								モル比[構造単位(A')/(構造単位(A')+構造単位(C'))]	けん化度(モル%)	数平均重合度DPn	フィルムの水溶性	生分解性
		単量体(1)に由来する構造単位	単量体(2)に由来する構造単位	構造単位(A')	構造単位(B)	構造単位(C')	構造単位(A')と(C')の合計	構造単位(B)と(C')の合計	R^3が水酸基である構造単位(B)					
比較例1	未使用	0	100.0	0	100.0	0	0	100.0	88.0	-	88.00	1,350	1	3
比較例2	ｱｸﾘﾙ酸ﾒﾁﾙ	5.0	95.0	3.5	93.5	1.5	5.0	95.0	93.5	0.70	99.95	1,320	1	1
比較例3	ｲﾀｺﾝ酸ｼﾞﾒﾁﾙ	1.6	98.4	0.9	97.7	0.7	1.6	98.4	85.2	0.55	87.32	1,260	2	1
比較例4	ﾏﾚｲﾝ酸ﾓﾉﾒﾁﾙ	4.5	95.5	2.1	93.1	2.4	4.5	95.5	82.9	0.46	89.35	1,210	4	1

[0127] 表２及び表３に示した結果から、本発明の重合体（Ｘ）である実施例１～６の重合体は、水溶性及び生分解性に優れていることが分かる。

請求の範囲

[請求項1] 下記一般式（１）で表される構造単位（Ａ）及び下記一般式（２）で表される構造単位（Ｂ）を含む重合体（Ｘ）。

[化1]



(1) (2)

（式（１）中、Ｒ[1]は、水素原子、アミノ基、置換若しくは無置換の炭素数１～２０の炭化水素基、又は置換若しくは無置換の炭素数３～２０の複素環基を示す。式（１）中、Ｒ[2]は、水素原子、金属原子、アンモニウム基、ホスホニウム基、又は置換若しくは無置換の炭素数１～２０の炭化水素基を示す。式（２）中、Ｒ[3]は、水酸基又は－Ｏ－Ｃ（＝Ｏ）－Ｒ[4]で表される基を示す。Ｒ[4]は、置換若しくは無置換の炭素数１～２０の炭化水素基を示す。）

[請求項2] 前記一般式（２）中のＲ[3]が、水酸基又は－Ｏ－Ｃ（＝Ｏ）－ＣＨ[3]である、請求項１に記載の重合体（Ｘ）。

[請求項3] 前記一般式（１）中のＲ[1]が、水素原子又はアリル基である、請求項１又は２に記載の重合体（Ｘ）。

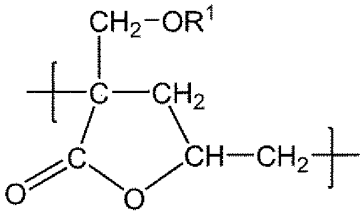
[請求項4] 前記一般式（１）中のＲ[2]が、水素原子、アルカリ金属原子又はメチル基である、請求項１又は２に記載の重合体（Ｘ）。

[請求項5] さらに、任意で下記一般式（３）で表される構造単位（Ｃ）を含み、

前記構造単位（Ａ）及び前記任意で含まれる構造単位（Ｃ）の合計含有量が、前記重合体（Ｘ）の全単量体単位（１００モル％）中、０．０１～２０．０モル％である、請求項１又は２に記載の重合体（Ｘ

）。

[化2]



(3)

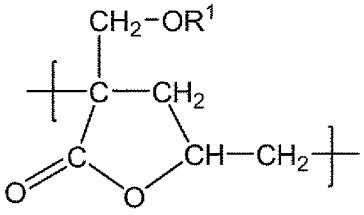
（式中のＲ[1]は、前記一般式（１）中のＲ[1]と同じである。）

[請求項6] けん化度が、７０．００～９９．９９モル％である、請求項１又は２に記載の重合体（Ｘ）。

[請求項7] 数平均重合度ＤＰｎが、１００～５，０００である、請求項１又は２に記載の重合体（Ｘ）。

[請求項8] さらに、下記一般式（３）で表される構造単位（Ｃ）を含み、前記構造単位（Ａ）及び前記構造単位（Ｃ）のモル基準の合計含有量に対する、前記構造単位（Ａ）のモル基準の含有量の比［（構造単位（Ａ））／（構造単位（Ａ）＋構造単位（Ｃ））］が、０．０１～０．９９である、請求項１又は２に記載の重合体（Ｘ）。

[化3]



(3)

（式中のＲ[1]は、前記一般式（１）中のＲ[1]と同じである。）

[請求項9] 請求項１又は２に記載の重合体（Ｘ）を含む組成物。

[請求項10] 請求項１又は２に記載の重合体（Ｘ）を含む水溶液。

[請求項11] 請求項１又は２に記載の重合体（Ｘ）を含む成形体。

[請求項12] フィルムである、請求項１１に記載の成形体。

[請求項13] 水溶性である、請求項１２に記載の成形体。

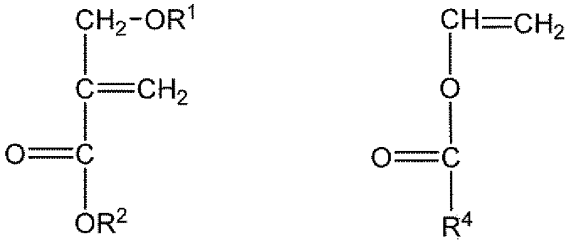
[請求項14] 請求項１２に記載の成形体で薬品を収容してなる、包装体。

[請求項15] 前記薬品が農薬又は洗剤である、請求項１４に記載の包装体。

[請求項16] 請求項１又は２に記載の重合体（Ｘ）を製造する方法であって、

下記一般式（Ｉ）で表される単量体（ａ）と、下記一般式（ＩＩ）で表される単量体（ｂ）とを共重合させて共重合体を得る工程、及び前記共重合体をけん化する工程を含む、重合体（Ｘ）の製造方法。

[化4]

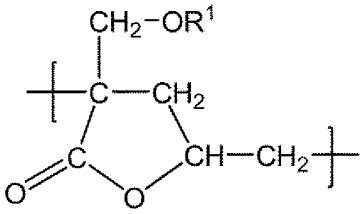


(I) (II)

（式（Ｉ）中のＲ^{1}及びＲ^{2}は前記一般式（１）中のＲ^{1}及びＲ^{2}と同じであり、式（ＩＩ）中のＲ^{4}は、前記一般式（２）の説明におけるＲ^{4}と同じである。）

[請求項17] 下記一般式（３）で表される構造単位（Ｃ）を含む重合体（Ｘ’）。

[化5]



(3)

（式（３）中、Ｒ^{1}は、水素原子、アミノ基、置換若しくは無置換の炭素数１～２０の炭化水素基、又は置換若しくは無置換の炭素数３～２０の複素環基を示す。）