

明 細 書

発明の名称：ポリビニルアルコール系重合体及びその製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、イオン性基を有するアセタール骨格を有するポリビニルアルコール系重合体及びその製造方法等に関するものである。

背景技術

[0002] イオン性基を有するポリビニルアルコール系重合体（以下、ポリビニルアルコール系重合体ないしビニルアルコール系重合体を「PVA」「PVA系重合体」等と略記することがある。）は、そのイオン性基の存在により、イオン性基を有しないPVAと比べ、親水性を大きく向上させることができる等、イオン性基を有しないPVAとは物性面等において異なる場合が多い。

このようなPVAは、例えば、水への大きな溶解速度が求められる水溶性フィルムなどの用途等に好適であるほか、本来水溶性ではない低い鹼化度（例えば70モル%以下の鹼化度）のPVAに水分散性あるいは水溶解性を付与させうる。このように鹼化度の低いPVAに水溶解性または水分散性が備わることで、水溶性ホットメルト接着剤等様々な用途に展開することができる。

[0003] 例えば、特許文献1には、スルホン酸基又はその塩を側鎖に有し、上記スルホン酸基又はその塩の変性量が0.01モル%以上10モル%以下であり、残存ビニルエステル単位のブロックキャラクターが0.55以上1以下である変性ビニルアルコール系重合体とその製造方法が開示されている。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献1：WO2019/159757

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0005] 本発明の目的は、ポリビニルアルコール系重合体（PVA）等を提供する

ことにある。

課題を解決するための手段

- [0006] 上記の通り、イオン性基を有するPVA（変性PVA）として、特許文献1に記載のもの等が知られているが、本発明者の検討によれば、イオン性基を有するPVAは、着色しやすい、水不溶成分が生成（副生）しやすい、場合によっては水に溶解するどころか不溶化してしまう等の課題が生じる場合があることがわかった。
- [0007] しかし、イオン性基を有していながら、着色が少ないPVAや水不溶成分が少ない（水分散ないし溶解性に優れる）といったPVAの探索は困難を極めた。
- [0008] 例えば、特許文献1では、PVAとスルホン酸基又はその塩を有するアルデヒドとを加熱下で混合し反応させることでイオン性基を導入するが、本発明者の検討によれば、反応条件〔さらには用いるPVAの特性（重合度、鹸化度、粒度）〕等によっては混合が不均一もしくは不十分になり、反応斑（反応ムラ）が大きくなってしまうためか、水不溶成分の量が増える場合や、一方で、均一な混合を実現すべくPVAを完全に溶融できるような条件で加熱すると、着色しやすくなったり、不溶化しやすくなる場合があった。
- [0009] このような中、本発明者は、イオン性基を有するPVAの中でも、イオン性基を、イオン性基を有するアセタール骨格（アセタール基、アセタール単位）として導入したPVAを選択するととともに、この導入の際の条件を選択すること等により、着色や水不溶成分の低減（さらには不溶化の抑制ないし防止）を効率よく実現しうることを、特に、けん化度が完全ケン化型のような高けん化度のものでなくても、このような着色や水不溶成分の低減（さらには不溶化の抑制ないし防止）を効率よく実現しうることを等を見出し、さらに研究を重ねて本発明を完成した。
- [0010] すなわち、本発明は、以下の発明等に関する。

[1]

イオン性基を有するアセタール骨格を有し、4質量%ジメチルスルホキシ

ド溶液のＹＩ値が１０以下であるポリビニルアルコール系重合体（Ａ）。

[２]

イオン性基を有するアセタール骨格を有し、４質量％水溶液の透明度（２０℃、４３０ｎｍ）が２％以上及び／又は水不溶分率が２０質量％以下であるポリビニルアルコール系重合体（Ａ）（特に、７０モル％以下のような低いケン化度のポリビニルアルコール系重合体（Ａ））。

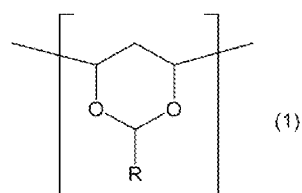
[３]

イオン性基を有するアセタール骨格を有し、４質量％ジメチルスルホキシド溶液のＹＩ値が１０以下であり、４質量％水溶液の透明度（２０℃、４３０ｎｍ）が２％以上及び／又は水不溶分率が２０質量％以下であるポリビニルアルコール系重合体（Ａ）。

[４]

イオン性基を有するアセタール骨格が、下記式（１）で示される骨格を含む、[１]～[３]のいずれかに記載のポリビニルアルコール系重合体（Ａ）。

[化１]



（式中、Ｒはイオン性基を有する基を示す。）

[５]

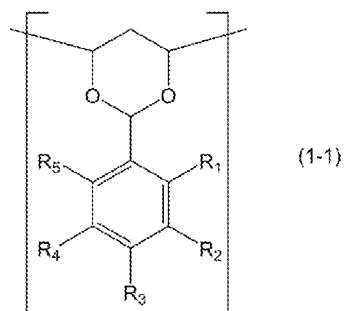
イオン性基を有するアセタール骨格が、前記式（１）において、Ｒがイオン性基を有する炭化水素基である骨格を含む、[１]～[４]のいずれかに記載のポリビニルアルコール系重合体（Ａ）。

[６]

イオン性基を有するアセタール骨格が、前記式（１）においてＲがイオン性基である骨格、及び下記式（１－１）で示される骨格から選択された少な

くとも1種の骨格を含む、[1]～[5]のいずれかに記載のポリビニルアルコール系重合体(A)。

[化2]



(式中、 $R_1 \sim R_5$ は、水素原子又は置換基を示す。ただし、 $R_1 \sim R_5$ の少なくとも1つは、イオン性基である。)

[7]

イオン性基が、酸基及びその塩から選択された少なくとも1種を含む、[1]～[6]のいずれかに記載のポリビニルアルコール系重合体(A)。

[8]

イオン性基を有するアセタール骨格が、グリオキシル酸、4-ホルミル安息香酸、2-ホルミルベンゼンスルホン酸及びこれらの塩から選択された少なくとも1種に由来する骨格を含む、[1]～[7]のいずれかに記載のポリビニルアルコール系重合体(A)。

[9]

イオン性基を有するアセタール骨格の含有量が、モノマーユニットあたり0.01～10モル%である[1]～[8]のいずれかに記載のポリビニルアルコール系重合体(A)。

[10]

ブロックキャラクター(残存ビニルエステル単位のブロックキャラクター)が0.35以上0.55未満である[1]～[9]のいずれかに記載のポリビニルアルコール系重合体(A)。

[11]

ケン化度が20～90モル％である〔1〕～〔10〕のいずれかに記載のポリビニルアルコール系重合体（A）。

〔12〕

ケン化度が70モル％以下である〔1〕～〔11〕のいずれかに記載のポリビニルアルコール系重合体（A）。

〔13〕

重合度が120～3000である〔1〕～〔12〕のいずれかに記載のポリビニルアルコール系重合体（A）。

〔14〕

ポリビニルアルコール系重合体（A）の4質量％水溶液の透明度（20℃、430nm）が40％以上である、〔1〕～〔13〕のいずれかに記載のポリビニルアルコール系重合体（A）。

〔15〕

水不溶分率が5質量％以下である、〔1〕～〔14〕のいずれかに記載のポリビニルアルコール系重合体（A）。

〔16〕

ポリビニルアルコール系重合体（B）及びイオン性基を有するカルボニル化合物を含む組成物を加熱（例えば、固体状態又は熔融状態で加熱）する加熱工程〔イオン性基を有するカルボニル化合物の存在下で、ポリビニルアルコール系重合体（B）を加熱する加熱工程（ポリビニルアルコール系重合体（B）とイオン性基を有するカルボニル化合物とを加熱する加熱工程）〕を備える、イオン性基を有するアセタール骨格を有するポリビニルアルコール系重合体（A）の製造方法。

〔17〕

ポリビニルアルコール系重合体（B）、イオン性基を有するカルボニル化合物及び溶媒を含む組成物（溶媒組成物、溶液状組成物、溶液）から溶媒を除去する溶媒除去工程を含み、加熱工程を、溶媒除去工程後（例えば、溶媒除去工程で得られた組成物を回収した後、当該組成物に対して別途加熱工程

を行う)又は溶媒除去工程と並行ないし連続して行う(例えば、溶媒除去工程で得られた組成物を、溶媒除去工程を行った系中でそのまま(並行ないし連続的に)加熱工程を行う)、[16]記載の製造方法。

[18]

組成物が、リン酸、リン酸水素塩及び酢酸から選択された少なくとも1種を含む[又は加熱工程(及び溶媒除去工程)を、リン酸、リン酸水素塩及び酢酸から選択された少なくとも1種の存在下で行う]、[16]又は[17]記載の製造方法。

[19]

組成物が、リン酸、リン酸水素塩及び酢酸から選択された少なくとも1種を、ポリビニルアルコール系重合体(B)のモノマーユニットあたり、0.005~0.3モル%の割合で含む、[16]又は[17]記載の製造方法。

[20]

加熱工程において、加熱温度が80~240℃である、[16]~[19]のいずれかに記載の製造方法。

[21]

加熱工程において、加熱時間が5分~5時間である、[16]~[20]のいずれかに記載の製造方法。

[22]

溶媒が、水、アルコール(アルカノール、低級アルコール、エタノール等)及びエステルから選択された少なくとも1種を含む、[17]~[21]のいずれかに記載の製造方法。

[23]

溶媒が、メタノールを含む(例えば、メタノールのみを含む、メタノールと水及び/又は酢酸メチルを含む)、[17]~[22]のいずれかに記載の製造方法。

[24]

ポリビニルアルコール系重合体（A）が、下記（１）、（２）及び（３）から選択された少なくとも１つの要件を充足する、〔１６〕～〔２３〕のいずれかに記載の製造方法。

（１）４質量％ジメチルスルホキシド溶液のＹＩ値が１０以下

（２）４質量％水溶液の透明度（２０℃、４３０ｎｍ）が２％以上

（３）水不溶分率が２０質量％以下

〔２５〕

〔１〕～〔１５〕のいずれかに記載のポリビニルアルコール系重合体（Ａ）を含むホットメルト接着剤。

〔２６〕

〔１〕～〔１５〕のいずれかに記載のポリビニルアルコール系重合体（Ａ）を含む、懸濁重合用分散剤。

〔２７〕

〔１〕～〔１５〕のいずれかに記載のポリビニルアルコール系重合体（Ａ）のホットメルト接着剤のための使用。

〔２８〕

〔１〕～〔１５〕のいずれかに記載のポリビニルアルコール系重合体（Ａ）の分散安定剤（分散剤）のための使用。

〔２９〕

分散安定剤が、懸濁重合用分散安定剤である、〔２８〕記載の使用。

〔３０〕

分散安定剤が、塩化ビニルを含むビニル系単量体の懸濁重合用分散安定剤である、〔２８〕又は〔２９〕記載の使用。

〔３１〕

〔１〕～〔１５〕のいずれかに記載のポリビニルアルコール系重合体（Ａ）のビニル系単量体の重合のための使用。

〔３２〕

重合が、懸濁重合である、〔３１〕記載の使用。

[3 3]

重合が、塩化ビニルを含むビニル系単量体の懸濁重合である、[3 1] 又は [3 2] 記載の使用。

発明の効果

- [0011] 本発明によれば、PVA（新規ないし特定のPVA）やその用途（ホットメルト接着剤、分散助剤等）を提供できる。
- [0012] このようなPVAは、一態様では、イオン性基を有していながら、特定の色相（着色特性）を有している。
- [0013] 本発明のPVAは、一態様では、イオン性基を有していながら、水不溶成分の量が少ない及び／又は水溶液の透明性が高い。このような物性は、PVAの均一性（特に、イオン性基の均一な導入）（反応斑の少なさ）の指標になり得るものと考えられ、PVAの機能（例えば、水溶解ないし分散性）を効率よく発揮しうる。
- [0014] そして、本発明のPVAの一態様では、イオン性基を有していながら、特定の色相（着色特性）と、水不溶成分の量が少ない及び／又は水溶液の透明性が高いことを両立して実現しうる。
- [0015] そのため、本発明のPVAによれば、イオン性基に起因する特性（特に、水溶解（分散）性）を有しつつ、着色の抑制や当該特性の効率よい発揮を実現しうる。
- [0016] とりわけ、本発明のPVAの一態様では、完全ケン化型のような高ケン化度でなくても〔例えば、けん化度90モル％以下等であっても、その他、本来水溶解（分散）性を示さないか又は示しにくいけん化度（例えば、けん化度70モル％以下）等であっても〕、上記のような着色の抑制や特性の効率よい発揮を実現しうる。
- [0017] また、本発明の一態様では、PVAの製造方法を提供できる。このような製造方法によれば、イオン性基を有していながらも、上記のようなPVA（例えば、着色が抑制されたPVA、水溶解ないし分散性を効率よく発揮できるPVA）を容易にないし効率よく得やすい。

発明を実施するための形態

[0018] 以下、本発明を実施するための形態について、詳細に説明する。なお、本発明は、以下に説明する実施形態に限定されるものではない。

[0019] 本発明では、特定のポリビニルアルコール系重合体、すなわち、ポリビニルアルコール系重合体（A）（以下、PVA系重合体（A）、PVA（A）等ということがある）を提供できる。

以下、本発明を詳述する。

[0020] [ポリビニルアルコール系重合体（A）]

PVA系重合体（A）は、イオン性基を有するアセタール骨格（アセタール基、アセタール単位）を有する。

[0021] イオン性基としては、アニオン性基〔例えば、酸基〔例えば、カルボキシル基、スルホン酸基（ $-\text{SO}_3\text{H}$ ）、リン酸基等〕等〕、カチオン性基〔例えば、アミノ基、アンモニウム（アンモニウムカチオン）〕、これらの塩（これらが塩を形成した基）等が挙げられる。

[0022] 塩としては、アニオン性、カチオン性等によるが、例えば、金属塩〔例えば、アルカリ又はアルカリ土類金属（例えば、リチウム塩、ナトリウム塩、カリウム塩、マグネシウム塩、カルシウム塩）等〕、ハロゲン化物（例えば、塩化物、臭化物、ヨウ化物等）等が挙げられる。

イオン性基が、多塩基酸等であるとき、塩は単独（同種）の塩又は2種以上組み合わせた塩であってもよい。

[0023] これらのイオン性基の中でも、酸基（特に、カルボキシル基、スルホン酸基）及びその塩〔酸基の塩、例えば、カルボン酸塩〔例えば、 $-\text{COOM}$ （Mはナトリウム等のアルカリ金属（又はその陽イオン））〕、スルホン酸塩〔例えば、 $-\text{SO}_3\text{M}$ （Mはナトリウム等のアルカリ金属（又はその陽イオン））〕〕が好ましい。

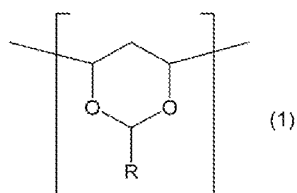
[0024] イオン性基は、前記のように、アセタール骨格（アセタール基、アセタール単位）に有している（アセタール骨格に置換している）。

[0025] アセタールは、環状アセタール、非環状（鎖状）アセタールのいずれであ

ってもよく、好ましくは環状アセタールであってもよい。

[0026] 代表的なイオン性基を有するアセタール骨格には、下記式（１）で示される骨格（構造単位）が含まれる。そのため、イオン性基を有するアセタール骨格は、下記式（１）で示される骨格を含んでいてもよい。

[0027] [化3]



（式中、Rはイオン性基を有する基を示す。）

[0028] 上記式（１）において、Rはイオン性基を有する基である。Rは、イオン性基そのものであってもよく、イオン性基を有する連結基（イオン性基と、このイオン性が置換した連結基とで構成された基）であってもよい。

[0029] 連結基（ベースとなる基）としては、例えば、炭化水素基が挙げられる。炭化水素基としては、脂肪族炭化水素基〔例えば、アルキル基〔例えば、鎖状アルキル基（例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ノニル基、デシル基、ウンデシル基等の C_{1-30} アルキル基）、シクロアルキル基（例えば、シクロペンチル基、シクロヘキシル基等の C_{3-10} シクロアルキル基）等の飽和脂肪族炭化水素基〕、芳香族炭化水素基〔例えば、アリール基（例えば、フェニル基、トリル基、キシリル基、ナフチル基等の C_{6-20} アリール基）、アラルキル基（例えば、ベンジル基、フェネチル基等の C_{6-20} アリール- C_{1-4} アルキル基）等〕等が挙げられる。

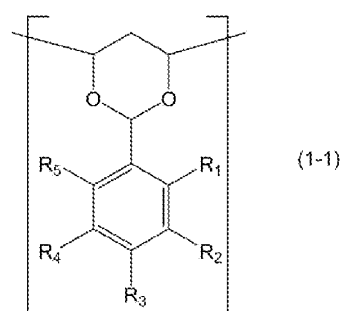
[0030] 連結基（炭化水素基）は、イオン性基以外に、置換基（イオン性基でない置換基）を有していてもよい。置換基としては、特に限定されず、例えば、水酸基、ハロゲン原子、アシル基、エステル基、アルコキシ基、ニトロ基、ベースとなる基とは異なる基（例えば、アリール基等の芳香族基）等が挙げられる。

置換基は、単独で又は2種以上組み合わせて連結基（炭化水素基）に置換されていてもよい。

[0031] イオン性基を有する連結基（炭化水素基等）において、イオン性基の数は1以上であればよく、2以上のイオン性基が連結基に置換していてもよい。

[0032] 具体的なイオン性基を有するアセタール骨格（式（1）で示される骨格）としては、例えば、前記式（1）においてRがイオン性基（例えば、カルボキシル基及びその塩等）である骨格、下記式（1-1）で示される骨格等が挙げられる。

[0033] [化4]



（式中、 $R_1 \sim R_5$ は、水素原子又は置換基を示す。ただし、 $R_1 \sim R_5$ の少なくとも1つは、イオン性基である。）

[0034] 上記式（1-1）において、イオン性基及び置換基としては、前記例示のものが挙げられる。 $R_1 \sim R_5$ の少なくとも1つは、イオン性基であるが、好ましくはいずれか1つがイオン性基であってもよい。代表的には、 $R_1 \sim R_5$ の1つがイオン性基（例えば、カルボキシル基、スルホン酸基、又はこれらの塩）、4つが水素原子であってもよい。

[0035] なお、イオン性基を有するアセタール骨格（例えば、式（1）で示される基（又は式（1）における、 $R-\langle$ ））は、対応するカルボニル化合物（例えば、アルデヒド、そのアセタール、ケトン等）、特に、アルデヒド（例えば、 $RCHO$ ）に由来してもよい。なお、カルボニル化合物は、置換基を有していてもよい。

[0036] このようなカルボニル化合物としては、例えば、イオン性基を有するアル

カナール（例えば、グリオキシル酸、ホルミル酢酸、ホルミルプロピオン酸、これらの塩等の酸基又はその塩を有するアルカナール）、イオン性基を有するアレーンカルボアルデヒド〔例えば、ホルミル安息香酸（例えば、4－ホルミル安息香酸）、ホルミルベンゼンスルホン酸（例えば、2－ホルミルベンゼンスルホン酸、4－ホルミルベンゼン－1，3－ジスルホン酸）、これらの塩等の酸基又はその塩を有するアレーンカルボアルデヒド〕等〕等のアルデヒド（特に、モノアルデヒド）、これらに対応するケトン、アセタール等が挙げられる。

なお、カルボニル化合物に、異性体（例えば、シストランス異性体等）が存在する場合、いずれの異性体（例えば、シス体及びトランス体の両方等）も含む。

[0037] また、PVA系重合体（A）において、イオン性基を形成可能であれば、カルボニル化合物におけるイオン性基は誘導体化（エステル化、無水物化等）されていてもよい。

例えば、エステル（例えば、アルキルエステル）や酸無水物であっても、これらがPVA系重合体（A）において対応する酸基（カルボキシ基、スルホン酸基）又はその塩を形成（例えば、加水分解により形成）できれば使用可能である（以下、イオン性基について同様である）。

[0038] これらのカルボニル化合物は、単独で又は2種以上を併用して用いることができる。

[0039] なお、カルボニル化合物は、水溶性等の観点から、モノカルボニル化合物（モノアルデヒド等）で構成するのが好ましく、多価カルボニル化合物（例えば、ジアルデヒド等の多価アルデヒド）を使用する場合でも、その量を少なくする等、水溶性等を担保できるレベルで使用する場合が多い。

[0040] なお、イオン性基を有するアセタール骨格（例えば、前記式（1）で示されるアセタール骨格）は、ヒドロキシ基を介して導入可能な骨格であってもよく、例えば、隣接する2つのヒドロキシ基（例えば、ビニルアルコール単位のヒドロキシ基）に由来する（を介して導入された）アセタール骨格であ

ってもよい。

例えば、イオン性基を有するカルボニル化合物（アルデヒド、ケトン等）を使用する場合、例えば、PVA系重合体における隣接した2つのOH基を、イオン性基を有するカルボニル化合物によってアセタール化することにより、イオン性基を有するアセタール骨格を有するPVA系重合体（A）を得ることができる。

[0041] PVA系重合体（A）は、イオン性基を有するアセタール骨格を単独で又は2種以上組み合わせて有していてもよい。

[0042] PVA系重合体（A）において、イオン性基を有するアセタール骨格（例えば、式（1）で示される骨格、式（1-1）で示される骨格）の含有量（割合、含有割合）は、モノマーユニットあたり、0.001モル%以上（例えば、0.005モル%以上）程度の範囲から選択してもよく、例えば、0.01モル%以上、好ましくは0.05モル%以上、さらに好ましくは0.1モル%以上等であってもよく、15モル%以下、例えば、10モル%以下、好ましくは5モル%以下、さらに好ましくは2モル%以下であってもよい。

[0043] なお、これらの範囲（上限値と下限値）を適宜組み合わせて範囲を選択してもよい（例えば、0.01～3モル%、0.03～5モル%等、以下、範囲の記載について同じ）。

[0044] 具体的には、イオン性基を有するアセタール骨格の含有量が、モノマーユニットあたり、0.01～10モル%、好ましくは0.05～5モル%、さらに好ましくは0.1～2モル%程度であってもよい。

[0045] なお、1モル%の含有量とは、モノマーユニット（例えば、ビニルアルコール単位、ビニルエステル単位等のモノマー単位の合計）100個あたり、イオン性基を有するアセタール骨格（例えば、式（1）で示される骨格、式（1-1）で示される骨格）を1個有する場合をいう。

[0046] 上記のような含有量であれば、PVA系重合体（A）の親水性を効率よく向上させやすい。特に、本来水溶解（分散）性を示さない鹼化度（例えば鹼

化度 70 モル%以下) の PVA でさえも水溶解 (分散) 性を効率よく付与しやすい。

[0047] また、上限値を高すぎないものとすることで、より一層効率よく着色 (例えば、アルデヒド等による着色) を抑制しやすい。

[0048] なお、イオン性基を有するアセタール骨格 (例えば、式 (1) で示される骨格、式 (1-1) で示される骨格) の含有量を測定する方法は、特に限定されないが、例えば、NMR、滴定、UV 吸光度等を利用して測定することができる。

具体的な例を挙げると、式 (1-1) で示される骨格の含有量は、PVA 系重合体 (A) を適当な溶媒 (d6-DMSO 等) に溶解させ、これを $^1\text{H-NMR}$ により測定し、ベンゼン環の置換基 (例えば、水素) に由来するシグナルを解析することで測定してもよい。

その他、PVA 系重合体 (A) を完全ケン化し、必要に応じてソクスレー抽出後の (例えば、酢酸ナトリウムを取り除いた) サンプルを水に溶解し、水酸化ナトリウム (NaOH) を少量加えたあと、希塩酸で伝導度滴定することで、カルボキシル基の量を塩酸の滴定量から求めることができる。

また、イオン性基を有するアセタール骨格が UV (紫外線) 吸収を有する場合、PVA 系重合体 (A) を含有する水溶液の UV 吸光度を測定することにより、イオン性基を有するアセタール骨格の含有量を測定することができる。

[0049] PVA 系重合体 (A) 中にイオン性基を有するアセタール骨格 (例えば、カルボキシル基、スルホン酸基又はこれらの塩を有するアセタール骨格) を含有させる (導入する) 方法は、特に限定されず、慣用の手法を利用できる。

[0050] 代表的な方法では、後述のように、PVA 系重合体 (B) を、イオン性基を有するカルボニル化合物 (アルデヒド、そのアセタール、ケトン等) によりアセタール化してもよい。

[0051] イオン性基を有するアルデヒドとしては、例えば、グリオキシル酸、2-

ホルミル安息香酸、4-ホルミル安息香酸、2-ホルミルベンゼンスルホン酸ナトリウム、4-ホルミルベンゼンスルホン酸ナトリウム、4-ホルミルベンゼン-1, 3-ジスルホン酸二ナトリウム等が挙げられるが、4-ホルミル安息香酸又は2-ホルミルベンゼンスルホン酸ナトリウム等が好ましい。

[0052] 前記のように、カルボニル化合物として、アルデヒドとアルコールとの縮合物であるアセタールも使用することができる。アセタールとしては、特に限定されないが、例えば、第1級アルコール（例えば、メタノールなど）との縮合物などが挙げられる。

[0053] カルボニル化合物は、単独で又は2種以上組み合わせて使用することができる。

[0054] PVA系重合体（A）は、イオン性基を有するアセタール骨格の範疇に属さない他のアセタール骨格（アセタール基、アセタール単位）を有してもよい。

このような他のアセタール骨格としては、前記式（1）において、Rが、イオン性基を有しない基（例えば、脂肪族基、芳香族基等）である骨格等が挙げられる。このような基としては、例えば、脂肪族基〔例えば、アルキル基（例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ノニル基、デシル基、ウンデシル基等の C_{1-30} アルキル基）、シクロアルキル基（例えば、シクロペンチル基、シクロヘキシル基等の C_{3-20} シクロアルキル基等）、アルケニル基（例えば、ビニル基、アリル基、プロペニル基）等〕、芳香族基〔例えば、アリール基（例えば、フェニル基、ナフチル基等の C_{6-20} アリール基）等〕等が挙げられる。

[0055] このような他のアセタール骨格の導入方法は、特に限定されず、慣用の方法を利用できるが、例えば、後述のPVA系重合体（B）を他のアセタール骨格に対応するアルデヒドによりアセタール化する方法が挙げられる。なお、このような方法では、通常、隣接する2つのビニルアルコール単位に由来

して他のアセタール骨格が形成される。

[0056] このようなアルデヒドとしては、例えば、アルカナル[例えば、アセトアルデヒド、プロピオンアルデヒド、ブタナル、ペンタナル、ヘキサナル、ヘプタナル、オクタナル、ノナナル、デカナル、ウンデカナル、ドデカナル、2-メチルブタナル、2-エチルブタナル、2-メチルペンタナル、2-エチルヘキサナル]、シクロアルカンカルボアルデヒド[例えば、シクロペンタンカルボキシアルデヒド（シクロペンタンカルボアルデヒド）、シクロヘキサンカルボキシアルデヒド（シクロヘキサンカルボアルデヒド）等]、アルケナル[例えば、アクロレイン、クロトンアルデヒド、メタクロレイン、3-ブテナル、3-メチル-2-ブテナル、2-メチル-2-ブテナル、2-ペンテナル、3-ペンテナル、4-ペンテナル、2-ヘキセナル、3-ヘキセナル、4-ヘキセナル、5-ヘキセナル、2-エチルクロトンアルデヒド、2-メチル-2-ペンテナル、3-（ジメチルアミノ）アクロレイン、10-ウンデセナル、ミリストレインアルデヒド、パルミトレインアルデヒド、オレインアルデヒド、エライジンアルデヒド、バクセンアルデヒド、ガドレインアルデヒド、エルカアルデヒド、ネルボンアルデヒド、リノールアルデヒド、シトロネラール、シンナムアルデヒド等の炭素数3～15のアルケナル、好ましくは炭素数3～10のアルケナル]、アルカジエナル[例えば、2,4-ペンタジエナル、2,4-ヘキサジエナル、2,6-ノナジエナル、シトラール、ペリルアルデヒド等の炭素数5～15のアルカジエナル、好ましくは炭素数5～10のアルカジエナル]等の脂肪族アルデヒドや、アレーンカルボアルデヒド（例えば、ベンズアルデヒド、ナフトアルデヒド等）等の芳香族アルデヒド等が挙げられる。

なお、カルボニル化合物に、異性体（例えば、シストランス異性体等）が存在する場合、いずれの異性体（例えば、シス体及びトランス体の両方等）も含む。

[0057] PVA系重合体（A）は、少なくともビニルアルコール単位を有している

が、ビニルアルコール単位と加水分解（ケン化）されていない単位〔例えば、ビニルエステル単位（又はビニルエステル系単量体由来の単位、例えば、酢酸ビニル単位等）〕を有していてもよい。

[0058] その他、PVA系重合体（A）は、必要に応じて、他の単位（ビニルアルコール単位、加水分解されていない単位（残存ビニルエステル単位）、イオン性基を有するアセタール骨格等の上記例示のもの以外の単位）を有していてもよい。このような単位としては、後述のPVA系重合体（B）の項で例示の他の単量体由来の単位等が挙げられる。

なお、他の単位を有する場合、他の単位の含有量は、使用する単量体等に応じて適宜選択すればよく、例えば、PVA系重合体（A）（又はその重合成分の総量）に対して、例えば、20質量%以下（例えば、0.1～20質量%、15質量%以下、10質量%以下）等であってもよい。

[0059] PVA系重合体（A）のブロックキャラクター（残存ビニルエステル単位のブロックキャラクター）は、特に限定されず、0～2の範囲から選択してもよく、その用途等にもよるがPVA系重合体（A）の機能の効率よい発揮等の観点から、例えば、0.1～1、0.15～0.85、0.2～0.7、0.25～0.6、0.3～0.55程度の範囲から選択してもよく、0.55未満（例えば、0.30以上0.55未満、0.35～0.54、0.37～0.53等）であってもよい。

[0060] ここで、ブロックキャラクター（残存ビニルエステル単位のブロックキャラクター）（ η ）とは、PVAの残存ビニルエステル単位（ $-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{OCOR})-$ ）の分布を示す指標であり、 ^{13}C -NMRスペクトル中のメチレン領域に現れる3本のピークの解析により求められる。前記の3本のピークは、（OH、OH）、（OH、OCOR）、（OCOR、OCOR）に相当する3個の2単位連鎖構造に相当し、その吸収強度は3個の構造に比例している。ブロックキャラクター（ η ）は、下記式（1）で表される。

[0061] $\eta = (\text{OH}, \text{OCOR}) / [2(\text{OH})(\text{OCOR})]$ 式（1）

〔式中、（OH、OCOR）はOH基とOCOR基が隣接する2単位連鎖構

造の割合、(OH)はビニルアルコール単位の割合、(OCOR)は残存ビニルエステル単位の割合をそれぞれ表し、モル分率で表される。]

- [0062] このブロックキャラクターは、0～2の値をとり、0に近いほどビニルエステル基分布のブロック性が高いことを示し、1に近いほどランダム性が高いことを示し、2に近いほど交互性が高いことを示す。尚、このブロックキャラクターに関しては、Macromolecules, 10, 532 (1977年)にその測定法等が詳述されている。
- [0063] PVA系重合体(A)のブロックキャラクターは、例えば、この原料であるPVA系重合体(B)のブロックキャラクターにより調整することができる。PVA系重合体(B)をPVA系重合体(A)とする際にブロックキャラクターが変化する場合があるが、このような場合には変化を見越してPVA系重合体(B)のブロックキャラクターを調整してもよい。なお、ブロックキャラクターの変化(上昇)は、PVA系重合体における水酸基とエステル基との間でのエステル交換反応によるものと考えられ、そして、このようなエステル交換反応は、後述のように、色相、透明度や水不溶分率に影響を及ぼしうる製造条件によって影響されうる。そのため、ブロックキャラクターの変化(上昇)は、後述のような色相(着色)、透明度や水不溶分率を反映する場合が多い(例えば、ブロックキャラクターの変化が比較的抑えられている場合、後述のような色相、高い透明度や低い水不溶分率(さらには低いYI)を充足しやすい)。
- [0064] PVA系重合体(A)のケン化度の下限值は、例えば、20モル%以上(例えば、22モル%以上)、好ましくは25モル%以上(例えば、27モル%以上)、さらに好ましくは30モル%以上であってもよい。
- [0065] PVA系重合体(A)のケン化度の上限值は、例えば、100モル%以下(例えば、99.9モル%以下、99モル%以下、98モル%以下、97モル%以下、95モル%以下)であってもよいが、高すぎないケン化度[例えば、90モル%以下(例えば、85モル%以下)、好ましくは80モル%以下(例えば、75モル%以下)、さらに70モル%以下、65モル%以下、

60モル%以下、55モル%以下、50モル%以下、45モル%以下、40モル%]であってもよい。

[0066] 具体的には、PVA系重合体(A)のケン化度は、例えば、20~90モル%、好ましくは25~80モル%、さらに好ましくは30~70モル%程度であってもよく、特に70モル%以下であってもよい。

特に、本発明では、70モル%以下のような低いケン化度(本来水溶性を示さない又は示しにくいケン化度)であっても、後述のような高い透明度や低い水不溶分率(さらには低いYI)を充足する、水溶解性ないし分散性に優れたPVA系重合体(A)を提供できる。

[0067] ケン化度が低すぎない(例えば、概ね20モル%以上)であれば、アルデヒド等のカルボニル化合物と反応可能な水酸基の割合が増え、反応効率が高まるため好ましい。ケン化度が高すぎない(例えば、概ね90モル%以下)であれば、PVA系重合体(A)の工業的な生産性に優れるため好ましい。

[0068] なお、ケン化度は、例えば、JIS K 6726で規定されているPVAのケン化度測定方法により求められる。

[0069] PVA系重合体(A)のケン化度は、例えば、この原料であるPVA系重合体(B)のケン化度により調整することができる。なお、PVA系重合体(B)をPVA系重合体(A)とする際にケン化度が変化する場合がありますが、このような場合には変化を見越してPVA系重合体(B)のケン化度を調整してもよい。

[0070] PVA系重合体(A)の4質量%水溶液粘度(20℃)は、特に限定されないが、例えば、1mPa・s以上(例えば、1.1mPa・s以上)程度の範囲から選択でき、1.2mPa・s以上(例えば、1.3mPa・s以上)、好ましくは1.4mPa・s以上(例えば、1.5mPa・s以上)、さらに好ましくは1.6mPa・s以上(例えば、1.7mPa・s以上、1.8mPa・s以上、1.9mPa・s以上)等であってもよい。

[0071] PVA系重合体(A)の4質量%水溶液粘度(20℃)の上限値は、特に限定されないが、例えば、2000mPa・s以下(例えば、1500mPa・s以下)

a・s以下、1000mPa・s以下、500mPa・s以下)程度の範囲から選択してもよく、代表的には、300mPa・s以下(例えば、250mPa・s以下、200mPa・s以下、150mPa・s以下、120mPa・s以下、100mPa・s以下、80mPa・s以下、50mPa・s以下)程度の範囲から選択してもよく、30mPa・s以下(例えば、20mPa・s以下)、好ましくは15mPa・s以下(例えば、10mPa・s以下)、さらに好ましくは9mPa・s以下(例えば、8mPa・s以下)等であってもよい。

[0072] 具体的には、PVA系重合体(A)の4質量%水溶液粘度(20℃)は、例えば、1~500mPa・s(例えば、1.2~300mPa・s、1.3~100mPa・s、1.4~100mPa・s、1.5~30mPa・s)程度であってもよく、20mPa・s以下(例えば、1.6~15mPa・s、1.7~10mPa・s、1.8~9mPa・s、1.9~8mPa・s)程度であってもよい。

[0073] PVA系重合体(A)の(平均)重合度は、特に限定されないが、例えば、100以上(例えば、120以上)、好ましくは150以上(例えば、160以上)、さらに好ましくは180以上(例えば、200以上、220以上、250以上、280以上、300以上)等であってもよい。

[0074] PVA系重合体(A)の(平均)重合度の上限値は、特に限定されないが、例えば、10000以下(例えば、8000以下、5000以下)程度の範囲から選択してもよく、3000以下(例えば、2500以下)、好ましくは2000以下(例えば、1500以下)、さらに好ましくは1000以下(例えば、800以下)であってもよい。

[0075] 具体的には、PVA系重合体(A)の(平均)重合度は、例えば、120~3000(例えば、120~2000)、好ましくは150~2000、さらに好ましくは180~1500程度であってもよい。

[0076] PVA系重合体(A)の4質量%水溶液粘度や重合度が小さすぎなければ(例えば、概ね120以上であれば)、その原料となるPVA系重合体(B

）の生産性に優れるため好ましい。また、4質量％水溶液粘度や重合度が大きすぎなければ（例えば、概ね3000以下であれば）、PVA系重合体（A）の工業的な生産性に優れるため好ましい。

[0077] なお、4質量％水溶液粘度（20℃）は、例えば、JIS K 6726で規定されている方法により求められる。また、重合度は、例えば、JIS K 6726で規定されている方法により求めてもよく、他の分析手法に基づく計算（換算）値〔例えば、4質量％水溶液粘度に基づく計算値（換算値）〕であってもよい。

[0078] なお、PVA系重合体（A）の4質量％水溶液粘度や（平均）重合度は、例えば、この原料となるPVA系重合体（B）の4質量％水溶液粘度や重合度により調整することができ、通常、PVA系重合体（B）の4質量％水溶液粘度や重合度を反映することができる。

[0079] PVA系重合体（A）の4質量％ジメチルスルホキシド（DMSO）溶液のYI（黄色度、イエロー・インデックス）は、例えば、10以下、好ましくは8以下（例えば、6以下）、さらに好ましくは5以下（例えば、4以下、3.5以下、3以下、2.5以下、2以下、1.5以下、1.2以下、1以下、1未満、0.8以下、0.5以下、0.3以下、0.1以下）等であってもよい。

なお、PVA系重合体（A）の4質量％DMSO溶液のYIは、例えば、20℃において、4質量％DMSO溶液のUV-Visスペクトル（例えば、光路長10mmの石英セル）を紫外可視分光光度計を用いて測定して、得られるデータより計算することができる。

[0080] このようなYIは着色を反映しており、このようなYIであれば、色相に優れる（着色が抑制されている）。なお、YIは、後述のように、PVA系重合体（A）の製造条件を選択することにより、効率よく上記のような範囲のものとしやすい。

[0081] PVA系重合体（A）は、水に溶解または分散することが好ましい。

[0082] PVA系重合体（A）の4質量％水溶液の透明度（20℃、430nm）

は、例えば、１％以上、好ましくは２％以上（例えば、３％以上、４％以上）、さらに好ましくは５％以上（例えば、７％以上）であってもよく、１０％以上（例えば、２０％以上、３０％以上、４０％以上、５０％以上、６０％以上、６５％以上）等であってもよい。

特に、ＰＶＡ系重合体（Ａ）の４質量％水溶液の透明度（２０℃）は、４０％以上、５０％以上、６０％以上、６８％以上（例えば、７０％以上、７２％以上、７５％以上、７７％以上、８０％以上、８２％以上、８５％以上等）であってもよい。

[0083] なお、４質量％水溶液の透明度（２０℃、４３０ｎｍ）は、例えば、２０℃において、紫外可視分光光度計を用いて、４３０ｎｍにおける透過率（例えば、光路長２０ｍｍの石英セル）を水を対照として測定することにより、求めることができる。

[0084] ＰＶＡ系重合体（Ａ）の水不溶分率は、例えば、５０質量％以下、３０質量％以下、２５質量％以下、２０質量％以下（例えば、１８質量％以下）、好ましくは１５質量％以下（例えば、１２質量％以下）、さらに好ましくは１０質量％以下（例えば、８質量％以下）であってもよい。

特に、ＰＶＡ系重合体（Ａ）の水不溶分率は、２０質量％以下、１５質量％以下、１０質量％以下、８質量％以下、５質量％以下（例えば、５質量％未満、４質量％以下、３質量％以下、２質量％以下、１質量％以下、０．８質量％以下、０．６質量％以下、０．５質量％以下、０．４質量％以下、０．３質量％以下、０．２質量％以下、０．１質量％以下、０．０８質量％以下、０．０６質量％以下、０．０４質量％、０．０２質量％以下、０．０１質量％以下等）であってもよい。

[0085] なお、水不溶分率は、例えば、５０℃の水に溶解（例えば、５０質量倍の水に溶解）させた溶液（混合液）を、所定の目開き（例えば、１００メッシュ）のフィルター（金網）に通し、フィルター（金網）を通過せずに残存した量（水不溶分量）を測定し、水不溶分量／ＰＶＡ系重合体（Ａ）の総量×１００（％）を算出することで求めることができる。

具体的には、後述の実施例の方法にて求めてもよい。

[0086] 4 質量%水溶液の透明度や水不溶分率は、水への溶解ないし分散性の指標となりうるものであり、透明度が高い及び／又は水不溶分率が少ないと、水への溶解ないし分散性に優れる傾向にある。

[0087] なお、透明度や水不溶分率は、反応斑〔例えば、イオン性基を有するアセタール骨格を導入する反応（アセタール化反応）の均一性〕の程度にも関係しているものと考えられる。そのため、PVA系重合体（A）の製造において、このような反応斑を抑える（反応の均一性を高める）ことで、上記のような透明度や水不溶分率を効率よく充足しやすい。反応性の均一性は、後述のように、PVA系重合体（A）の製造条件を選択することにより、高めることができる。

[0088] [製造方法]

PVA系重合体（A）を製造する方法は特に限定されないが、例えば、ポリビニルアルコール系重合体（B）を、イオン性基を有するカルボニル化合物（アルデヒド等）によりアセタール化することにより、PVA系重合体（A）を得ることができる。以下、PVA系重合体（B）及びアセタール化について詳述する。

[0089] [ポリビニルアルコール系重合体（B）]

ポリビニルアルコール系重合体（PVA系重合体（B）、PVA（B）等ということがある）としては、特に限定されないが、例えば、ビニルエステル系重合体をケン化（反応）することにより得られるPVA系重合体〔ビニルエステル系重合体（ビニルエステル系単量体を重合成分とする重合体）のケン化物〕を使用することができる。

[0090] 該ビニルエステル系重合体は、少なくともビニルエステル系単量体を重合する（重合成分として重合する）ことにより得ることができる。重合方法としては、特に限定されないが、従来公知の方法に従って良いが、例えば、塊状重合、溶液重合、懸濁重合、乳化重合等が挙げられ、重合度の制御や重合後に行うケン化反応を考慮すると、メタノールを溶媒とした溶液重合、ある

いは、水又は水／メタノールを分散媒とする懸濁重合が好ましいが、これらに限定されるものではない。

[0091] 前記重合に用いることができるビニルエステル系単量体としては、特に限定されないが、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の脂肪酸ビニルエステル等を挙げることができる。これらのビニルエステル系単量体は1種又は2種以上使用することができる。これらの中でも酢酸ビニルが工業的観点から好ましい。

[0092] ビニルエステル系単量体の重合に際して、本発明の効果を奏する限り、ビニルエステル系単量体を他の単量体と共重合させても差し支えない。換言すれば、ビニルエステル系重合体の重合成分は、ビニルエステル系単量体及び他の単量体を含んでいてもよい。

使用しうる他の単量体としては、特に限定されないが、例えば、 α -オレフィン（例えば、エチレン、プロピレン、*n*-ブテン、イソブチレン等）、（メタ）アクリル酸及びその塩、（メタ）アクリル酸エステル類〔例えば、（メタ）アクリル酸アルキルエステル（例えば、（メタ）アクリル酸メチル、（メタ）アクリル酸エチル、（メタ）アクリル酸*n*-プロピル、（メタ）アクリル酸*i*-プロピル、（メタ）アクリル酸*n*-ブチル、（メタ）アクリル酸*i*-ブチル、（メタ）アクリル酸*t*-ブチル、（メタ）アクリル酸2-エチルヘキシル、（メタ）アクリル酸ドデシル、（メタ）アクリル酸オクタデシル等の（メタ）アクリル酸 C_{1-20} アルキル等）〕、（メタ）アクリルアミド、（メタ）アクリルアミド誘導体（例えば、*N*-メチル（メタ）アクリルアミド、*N*-エチル（メタ）アクリルアミド、*N,N*-ジメチル（メタ）アクリルアミド、ジアセトン（メタ）アクリルアミド、（メタ）アクリルアミドプロパンスルホン酸及びその塩、（メタ）アクリルアミドプロピルジメチルアミン及びその塩又はその4級塩、*N*-メチロール（メタ）アクリルアミド等）、ビニルエーテル類（例えば、メチルビニルエーテル、エチルビニルエーテル、*n*-プロピルビニルエーテル、*i*-プロピルビニルエーテル、*n*-ブチルビニルエーテル、*i*-ブチルビニルエーテル、*t*-ブチルビニル

エーテル、ドデシルビニルエーテル、ステアリルビニルエーテル等の C_{1-20} アルキルビニルエーテル等)、ニトリル類(例えば、アクリロニトリル、メタクリロニトリル等)、ハロゲン化ビニル類(例えば、塩化ビニル、フッ化ビニル等)、ハロゲン化ビニリデン類(例えば、塩化ビニリデン、フッ化ビニリデン等)、アリル化合物(例えば、酢酸アリル、塩化アリル、アリルスルホン酸ナトリウム等)、不飽和ジカルボン酸(例えば、マレイン酸、イタコン酸、フマル酸等)及びその塩又はそのエステル、ビニルシリル化合物(例えば、ビニルトリメトキシシラン等)、脂肪酸アルケニルエステル(例えば、酢酸イソプロペニル等)等が挙げられる。これらの他の単量体は1種又は2種以上使用することができる。

[0093] 前記他の単量体を使用する場合、他の単量体の含有量は、単量体の総量に対して、例えば、0.1～20質量%等である。

[0094] また、ビニルエステル系単量体の重合に際して、得られるビニルエステル系重合体の重合度を調節すること等を目的として、連鎖移動剤を共存させても差し支えない。

連鎖移動剤としては、特に限定されないが、例えば、アセトアルデヒド、プロピオンアルデヒド、ブチルアルデヒド、ベンズアルデヒド等のアルデヒド類;アセトン、メチルエチルケトン、ヘキサノン、シクロヘキサノン等のケトン類;2-ヒドロキシエタンチオール、ドデシルメルカプタン、3-メルカプトプロピオン酸、メルカプトコハク酸、3-メルカプト-1-プロパンスルホン酸ナトリウム等のメルカプタン類;四塩化炭素、トリクロロエチレン、パークロロエチレン等の有機ハロゲン類が挙げられ、中でもアルデヒド類及びケトン類が好適に用いられる。連鎖移動剤の添加量は、添加する連鎖移動剤の連鎖移動定数及び目的とするビニルエステル系重合体の重合度に応じて決定されるが、一般に単量体の総量に対して0.1～10質量%が望ましい。

[0095] 上述のようにして得られたビニルエステル系重合体をケン化反応することにより、PVA系重合体(B)を製造することができる。

ビニルエステル系重合体のケン化反応の方法は、特に限定されないが、従来公知の方法に従ってよい。例えば、塩基性触媒（塩基触媒、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水酸化物）や、酸性触媒〔酸触媒、例えば、無機酸（例えば、塩酸、硫酸、硝酸、リン酸等）、有機酸〔例えば、カルボン酸（例えば、ギ酸、酢酸、シュウ酸等の脂肪酸）、スルホン酸（例えば、p-トルエンスルホン酸）等〕等を用いた、加アルコール分解ないし加水分解反応が適用できる。触媒は、単独で又は2種以上組み合わせて使用してもよい。

[0096] ケン化反応に用いられる溶媒としては、水以外に、メタノール、エタノール等のアルコール類；酢酸メチル、酢酸エチル等のエステル類；アセトン、メチルエチルケトン等のケトン類；ベンゼン、トルエン等の芳香族炭化水素等が挙げられ、これらは単独で又は2種以上を組合せて用いることができる。

[0097] 鹼化反応後、残存する触媒の種類に応じて中和剤を使用してもよい（加えてもよい）。中和剤としては、塩基触媒を用いる場合は、酸性物質〔例えば、有機酸（例えば、ギ酸、酢酸、プロピオン酸、シュウ酸等のカルボン酸）、無機酸（例えば、リン酸、リン酸水素塩、硫酸、塩酸、硝酸）等〕、酸触媒を用いる場合は、塩基性物質（又はアルカリ性物質、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水酸化物）が使用される。

中和剤は、単独で又は2種以上組み合わせて使用してもよい。

[0098] 中でも、本発明では、効率よいケン化（ケン化速度等）の観点から、ケン化反応において塩基性触媒を使用するのが好ましく、中和剤として、カルボン酸（酢酸等の脂肪酸）、リン酸及びリン酸水素塩から選択された少なくとも1種（特に、リン酸及びリン酸水素塩から選択された少なくとも1種）を使用するのが好ましい。

[0099] このように中和（ケン化及び中和）を行うことで、続くアセタール化反応の工程において、（1）反応効率の向上、（2）PVA系重合体（A）の着色抑制、（3）PVA系重合体（A）の水溶解（水分散）性向上を実現しや

すく、前述のようなYI値、透明度、水不溶分率等を効率よく充足させやすい。

特に、このような傾向は、リン酸等を使用することで顕著となる場合がある。この理由は定かではないが、リン酸等は、酢酸等に比べて、過剰量使用された場合、加熱を伴うアセタール化反応において、系中に残存させやすい（ひいては触媒として機能しやすい）こと、中和により副生する成分としてのカルボン酸塩（酢酸ナトリウム等）に比べると、リン酸（水素）塩の方が、色相を悪化させにくい（特に、比較的高い温度での加熱を伴うアセタール化反応であっても色相を悪化させにくい）こと等が想定される。

[0100] PVA系重合体（B）のブロックキャラクターやケン化度としては、特に制限はないが、続くアセタール化反応等の際にPVA系重合体（A）のケン化度は原料であるPVA系重合体（B）から変化する場合があるので、そのような場合にはその変化を見越してPVA系重合体（B）のブロックキャラクターやケン化度を調整することが好ましい。

[0101] また、PVA系重合体（B）の4質量%水溶液粘度や重合度としては、特に制限はないが、通常、続くアセタール化反応等の際にPVA系重合体（A）の4質量%水溶液粘度や重合度は原料であるPVA系重合体（B）を反映することができるので、PVA系重合体（A）の目標とする4質量%水溶液粘度や重合度に調整することが好ましい。なお、PVA系重合体（B）のケン化度（ケン化度が低い場合）等によっては、水に溶解しない場合があるため、このような場合、重合度を目安としてもよい。

[0102] [アセタール化]

本発明において、PVA系重合体（A）にイオン性基（カルボキシル基、スルホン酸基、これらの塩等）を有するアセタール骨格を導入する方法は特に限定されない。例えば、PVA系重合体（B）をイオン性基を有するカルボニル化合物（アルデヒド、そのアセタール、ケトン等）によりアセタール化させることにより、PVA系重合体（A）を得ることができる。アセタール化方法は、特に限定されないが、例えば以下の方法を用いることができる

。

[0103] 具体的なアセタール化方法（アセタール化工程）としては、PVA系重合体（B）及びイオン性基を有するカルボニル化合物を含む組成物を加熱（固体状態又は熔融状態で加熱）する加熱工程〔イオン性基を有するカルボニル化合物の存在下で、ポリビニルアルコール系重合体（B）を加熱する加熱工程（ポリビニルアルコール系重合体（B）とイオン性基を有するカルボニル化合物とを加熱する加熱工程）〕を経る方法等が挙げられる。

代表的には、例えば、（あ）PVA系重合体（B）と、イオン性基を有するカルボニル化合物（アルデヒド等）と、必要に応じてアセタール化触媒（酸触媒等）とを含む溶液（均一な溶液、溶液状組成物、溶媒組成物）を得た後、この溶液から溶媒を除去（蒸発）させ、溶媒が除去された組成物を加熱することにより、アセタール化〔固体状態（又は固体状組成物）又は熔融状態（又は熔融状組成物）にてアセタール化〕を行い、PVA系重合体（A）を得る方法、（い）PVA系重合体（B）と、イオン性基を有するカルボニル化合物（アルデヒド等）と、必要に応じてアセタール化触媒（酸触媒等）とを溶液にすることなく、固体状にて（少なくともPVA系重合体（B）が固体状のまま）加熱し、アセタール化〔固体状態（又は固体状組成物）又は熔融状態（又は熔融状組成物）、特に熔融状態にてアセタール化〕を行う方法等が挙げられる。

[0104] これらのうち、前述のような色相、透明度や水不溶分率を効率よく充足させる観点からは、方法（あ）が好ましい。

このような方法（あ）は、例えば、PVA系重合体（B）、イオン性基を有するカルボニル化合物及び溶媒を含む組成物（溶媒組成物、溶液状組成物、溶液）から溶媒を除去する溶媒除去工程を含み、加熱工程を、溶媒除去工程後（例えば、溶媒除去工程で得られた組成物を回収した後、当該組成物に対して別途加熱工程を行う）又は溶媒除去工程と並行ないし連続して行う（例えば、溶媒除去工程で得られた組成物を、溶媒除去工程を行った系中でそのまま（並行ないし連続的に）加熱工程を行う）方法であってもよい。

- [0105] 方法（あ）において、PVA系重合体（B）の溶液を得る方法としては、
（i）PVA系重合体（B）を溶媒に溶解することにより得てもよいし、（
ii）ビニルエステル系重合体をメタノールなどの溶媒中にて水酸化ナトリウムなどの塩基性触媒でケン化反応を行うことによりPVA系重合体（B）の溶液を得てもよい。
- [0106] 代表的な方法（アセタール化を行う方法）としては、（i）溶液（均一な組成物、溶媒組成物）から溶媒を除去（例えば、蒸発）させ、固体状（固形状）の組成物を得た後、この固形状の組成物を所定条件で加熱する方法、（
ii）溶液（均一な組成物、溶媒組成物）を加熱しながら、溶媒の蒸発と組成物の加熱を並行ないし連続して行う方法が挙げられる。
- [0107] ここで、加熱条件等によって、組成物（溶媒が除去された組成物）は、加熱中、固体状又は熔融状態となる〔例えば、加熱温度が、PVA系重合体（B）（さらには生成するPVA系重合体（A））の融点よりも低い場合には固体状に、高い場合には熔融状態になる〕。
- [0108] 溶媒としては、PVA系重合体（B）を溶解できるものであれば特に制約はないが、アセタール化反応の過程において溶媒を蒸発させることが必要であるため、効率よく蒸発させる（例えば、過度な加熱を要せず蒸発させやすい）という観点から、溶媒の沸点としては常圧下、150℃以下が好ましく、130℃以下がより好ましく、110℃以下が更に好ましい。
- [0109] 具体的な溶媒としては、水以外に、メタノール、エタノール等のアルコール類、酢酸メチル、酢酸エチル等のエステル類、ジエチルエーテル、テトラヒドロフラン等のエーテル類、ベンゼン、トルエン等の芳香族類が挙げられるが、水、メタノール、酢酸メチルから選ばれる1種以上の単独溶媒または混合溶媒を用いることが好ましい。
- [0110] なお、PVA系重合体（B）が完全に溶解できるよう、溶媒の種類や混合溶媒の比率を適宜変更してもよい。
- [0111] 溶液において、PVA系重合体（B）の濃度は、特に限定されないが、PVA系重合体（B）の種類ないし物性（けん化度等）等に応じて選択しても

よい。例えば、PVA系重合体（B）の濃度は、通常5～70質量％程度であつてもよく、重合度が500以下程度等の場合には、濃度を比較的高く（例えば、40～70質量％程度と）してもよい。PVA系重合体（B）の濃度が高いほうが、アセタール化工程で蒸発させる溶媒を少なくできるため有利である。

[0112] このような溶液（溶媒組成物）を経てアセタール化する（加熱工程を行う）ことで、反応斑を抑えつつ、効率よくアセタール化しやすく、ひいては、前述のようなYI値、透明度、水不溶分率等を効率よく充足させやすい。

[0113] イオン性基を有するカルボニル化合物（アルデヒド等）としては、例えば、グリオキシル酸、2-ホルミル安息香酸、4-ホルミル安息香酸、2-ホルミルベンゼンスルホン酸ナトリウム、4-ホルミルベンゼンスルホン酸ナトリウム、4-ホルミルベンゼン-1, 3-ジスルホン酸二ナトリウム等が挙げられるが、4-ホルミル安息香酸又は2-ホルミルベンゼンスルホン酸ナトリウム等が好ましい。アルデヒドは、そのままの状態、もしくは適用な溶媒（水、メタノール等）に溶解した溶液でPVA系重合体（B）の溶液に添加することができる。

[0114] イオン性基を有するカルボニル化合物（アルデヒド等）の添加量としては、イオン性基を有するアセタール骨格の導入量にもよるが、例えば、PVA系重合体（B）100重量部に対して、0.1重量部以上が好ましく、0.3重量部が好ましく、0.5重量部が更に好ましい。また、50重量部以下が好ましく、40重量部以下がより好ましく、30重量部以下が更に好ましい。

[0115] アセタール化触媒は、必須ではないが、反応効率等の点で、好適に使用してもよい。アセタール触媒としては、酸触媒が挙げられる。酸触媒としては、例えば、有機酸（例えば、ギ酸、酢酸、プロピオン酸、シュウ酸等のカルボン酸）、無機酸（例えば、リン酸、リン酸水素塩、硫酸、塩酸、硝酸等）等が挙げられる。酸触媒は単独で又は2種以上組み合わせて使用してもよい。

[0116] 中でも、カルボン酸（酢酸等の脂肪酸）、リン酸、及びリン酸水素塩から選択された少なくとも１種（特に、リン酸）を使用するのが好ましい。

このような触媒を使用することで、前述の溶液（溶媒組成物）を経たアセタール化反応と相まって、より一層、（１）反応効率の向上、（２）PVA系重合体（A）の着色抑制、（３）PVA系重合体（A）の水溶解（水分散）性向上を実現しやすく、前述のようなYI値、透明度、水不溶分率等を効率よく充足させやすい。特に、このような傾向は、リン酸等を使用することで顕著となる場合がある。この理由は定かではないが、リン酸等は、酢酸等に比べて、加熱を伴うアセタール化反応において、系中に残存させやすい（ひいては触媒として機能しやすい）こと、これに伴い、極端に加熱温度を高くしなくても十分にアセタール化反応を行いやすい（バランスよくアセタール化できる）こと等が想定される。

[0117] アセタール化触媒（例えば、リン酸等の酸触媒）の添加量としては、PVA系重合体（B）のモノマーユニット１００モルに対し、０．００５モル以上、０．０１モル以上が好ましく、０．５モル以下、０．２モル以下が好ましい。

[0118] 上記のような範囲であると、上記（１）～（３）のような効果を実現しやすい。一方、アセタール化触媒の添加量が少なすぎる場合、上記（１）～（３）の効果が得られにくい。アセタール化触媒の添加量が多すぎる場合、反応効率は向上するが、PVA系重合体（A）の着色が激しくなる場合があり、最悪の場合、PVA系重合体（A）が不溶化する場合さえある。

[0119] 前述のように、方法（あ）では、PVA系重合体（A）、イオン基を有するカルボニル化合物（アルデヒド等）、必要に応じて酸触媒を含む組成物（溶媒組成物、溶液、均一な組成物）から溶媒を除去（蒸発等）させる工程（溶媒除去工程）を含む。

このような溶媒除去工程において、溶媒を除去する方法は、特に限定されないが、溶媒を蒸発させる方法が簡便である。溶媒を蒸発させる方法（乾燥方法）としては、自然乾燥、加熱乾燥、減圧、これらを組み合わせた方法等

が挙げられる。加熱乾燥を行う場合、乾燥温度は、溶媒の種類等に応じて選択できる。

なお、溶媒除去工程を経た組成物は、前述のように、溶媒除去工程後又は溶媒除去工程と並行ないし連続して、加熱工程に供される。

[0120] 加熱温度（加熱工程における加熱温度）としては、80℃以上であることが好ましく、100℃以上、120℃以上が更に好ましく、130℃以上であってもよい。また、240℃以下が好ましく、220℃以下、200℃以下が更に好ましく、190℃以下であってもよい。

[0121] 加熱温度が低すぎる場合、十分にアセタール化が進行しない場合がある。一方、加熱温度が高すぎる場合、PVA系重合体（A）の着色が激しくなる場合があり、最悪の場合、PVA系重合体（A）が不溶化する場合もある。

[0122] 前記方法（あ）では、PVA系重合体（B）とイオン基を有するカルボニル化合物（アルデヒド等）は溶液中（溶液状態）で予め均一に混合されているので、必ずしもPVA系重合体（B）の融点以上となるような温度にまで加熱温度を上げる必要はなく、融点以下の温度であっても均一にアセタール化を進行させることができ、ひいては、前述のようなYI値、透明度、水不溶分率等を効率よく充足させやすい。

[0123] 加熱時間としては、特に限定されないが、概ね5分以上であることが好ましく、7分以上が更に好ましく、10分以上であってもよい。また、5時間以下が好ましく、3時間以下、2時間以下が更に好ましく、1時間以下であってもよい。なお、溶媒の蒸発と組成物の加熱を並行ないし連続して行う方法の場合、組成物から溶媒が蒸発している間は、品温が加熱温度と等しくなっていないため、この期間（前述の溶媒除去工程における乾燥時間）は加熱時間に含めないこととする。

[0124] 加熱温度が低すぎる場合、十分にアセタール化が進行しない場合がある。一方、加熱温度が高すぎる場合、PVA系重合体（A）のPVA系重合体（A）の着色が激しくなる場合があり、最悪の場合、PVA系重合体（A）が不溶化する場合もある。

[0125] 加熱装置としては、回分式（バッチ式）で行う場合は、温度調整機能を有した送風乾燥機または真空乾燥機を用いることができる。連続式の場合は、薄膜蒸発濃縮装置等を使用することができる。

[0126] [用途等]

PVA系重合体（A）は、種々の用途に使用できるが、前記のように、特にホットメルト接着剤、分散剤〔又は分散助剤、例えば、重合（例えば、懸濁重合）用の分散剤（分散助剤）〕として好適に使用できる。

[0127] なお、このような各種用途において、PVA系重合体（A）は、単独で又は2種以上組み合わせて使用してもよい。例えば、4質量％水溶液粘度（重合度）やけん化度が比較的高いPVA系重合体（A）と、これよりも低い4質量％水溶液粘度（重合度）やけん化度を有するPVA系重合体（A）とを組み合わせる等してもよい。

[0128] このような用途の一例として、以下では、分散剤（又はPVA系重合体（A）、以下同様）の使用ないし該分散剤を使用したビニル系単量体の重合（特に懸濁重合）によるビニル系重合体の製造方法について説明する。

[0129] 懸濁重合とは、水性媒体中にそれに不溶なビニル系単量体と油溶性の重合開始剤を添加し、攪拌することによって、ビニル系単量体を含有する微小な液滴を形成せしめ、この液滴中で重合を行う重合様式である。ここで使用できる水性媒体としては、特に限定されないが、例えば、水、各種の添加成分を含有する水溶液、水と相溶性を有する有機溶剤と水との混合溶媒等が挙げられる。

[0130] PVA系重合体（A）は、ビニル系単量体の懸濁重合を行う際に分散剤として使用することができる。該ビニル系単量体としては、特に限定されないが、例えば、塩化ビニル、塩化ビニリデン、スチレン、アクリル酸エステル、メタクリル酸エステル、酢酸ビニル、アクリロニトリル等の一般的に懸濁重合が適用されるビニル系単量体が好ましく、中でも、塩化ビニル系単量体が特に好ましい。

[0131] 塩化ビニル系単量体としては、例えば、塩化ビニル単量体（塩化ビニル）

が挙げられ、また、塩化ビニル単量体とこれに共重合し得る他の単量体との混合物が挙げられる。塩化ビニル単量体に共重合し得る他の単量体としては、例えば、塩化ビニリデン、酢酸ビニル、エチレン、プロピレン、アクリル酸、アクリル酸エステル、メタクリル酸、メタクリル酸エステル、スチレン、ビニルアルコキシシラン、マレイン酸、ヒドロキシアルキルアクリレート、アリルスルホン酸、ビニルスルホン酸等の単量体が挙げられる。

[0132] したがって、分散剤（PVA系重合体（A））は、塩化ビニル系単量体（特に塩化ビニル）を含むビニル系単量体の懸濁重合に好適であり、特に、懸濁重合による塩化ビニルの単独重合に好適に用いることができ、また、懸濁重合による塩化ビニルと共重合可能な公知の単量体から選ばれる1種以上と塩化ビニルとの二元ないしそれ以上の多元共重合にも使用することができ、中でも懸濁重合による塩化ビニルと酢酸ビニルとの共重合における分散助剤として、特に好適に使用することができる。

[0133] 塩化ビニルを含むビニル系単量体を懸濁重合させることにより、塩化ビニル系樹脂を得ることができる。塩化ビニル系樹脂の製造においては、使用するビニル系単量体総量に対して、50～100モル%（又は50～100質量%）が塩化ビニルであることが好ましい。

[0134] ビニル系単量体の懸濁重合における重合開始剤も、公知のものでよく、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、ベンゾイルパーオキシド、t-ブチルパーオキシネオデカノエート、 α -クミルパーオキシネオデカノエート、t-ブチルパーオキシデカノエ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、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の過酸化物、2, 2'-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）等のアゾ化合物、ベンゾイルパーオキシド、ラウロイルパーオキシド等が挙げられ、さらには、これらに過

硫酸カリウム、過硫酸アンモニウム、過酸化水素等を組み合わせて使用することもできる。

[0135] PVA系重合体(A) (又は分散助剤)の使用量は、特に限定されないが、例えば、ビニル系単量体100質量部に対して、1質量部以下(例えば、0.002~0.5質量部、0.005~0.2質量部)程度であってもよい。

[0136] 重合(懸濁重合)は、分散剤(他の分散剤、分散安定剤)の存在下で行ってもよい。換言すれば、PVA系重合体(A)は、分散剤(他の分散剤、分散安定剤)と組み合わせて使用してもよい[使用するための、分散剤(懸濁重合用分散剤等)であってもよい]。

[0137] 他の分散剤としては、例えば、水溶性高分子[例えば、セルロース誘導体(例えば、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、カルボキシメチルセルロース等の水溶性セルロースエーテル)、ゼラチン、ポリビニルアルコール系重合体、ポリビニルピロリドン等]、乳化剤ないし界面活性剤[例えば、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ポリマー、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]等が挙げられる。これらの他の分散剤は、それらのうちの1種類を用いてもよく、2種類以上を同時に用いてもよい。

[0138] これらの中でも、PVA系重合体(PVA系重合体(A)の範疇に属さないPVA系重合体)等を好適に使用してもよい。

[0139] PVA系重合体(ポリビニルアルコール等)は、PVA系重合体(A)の範疇に属さないPVA系重合体であればよいが、通常、PVA系重合体(A)とけん化度や4質量%水溶液粘度(重合度)等において異なるもの(例えば、大きいもの)であってもよい。

[0140] 例えば、PVA系重合体のけん化度は、例えば、60モル%以上、70モル%以上、75モル%以上、65~90モル%等であってもよい。また、PVA系重合体の重合度は、300以上(例えば、500以上、500以上、

1000以上、2000以上等）であってもよく、10000以下（例えば、8000以下、5000以下、3000以下等）であってもよい。

[0141] なお、他の分散剤は、組み合わせるPVA系重合体（A）の種類や重合させるモノマーの種類等によっては、特定の機能を発揮しうる。例えば、他の分散剤（水溶性高分子等）は、塩化ビニルモノマーの分散性を安定化して、製造される塩化ビニル系樹脂の粒径を調節するための分散剤（一次分散剤、他の分散助剤）等として機能し、PVA系重合体（A）は、塩化ビニル系樹脂中の空孔率（ポロシティ）を上げるための分散剤（二次分散剤、分散助剤）として機能しうる。

[0142] ビニル系単量体の懸濁重合において、他の分散剤の使用量は、特に制限はないが、例えば、ビニル系単量体100質量部に対して5質量部以下（例えば、0.005～1質量部、0.01～0.2質量部）程度であってもよい。

[0143] 重合開始剤及び他の分散剤以外にも、連鎖移動剤、重合禁止剤、pH調整剤、スケール防止剤、架橋剤等のビニル系化合物の懸濁重合において公知の各種添加剤を併用しても差し支えない。

[0144] 懸濁重合における重合温度に制限はなく、使用するビニル系単量体の種類、目標とする重合体の重合度、重合収率等に応じて任意に選択可能であるが、通常は、40～70℃であることが好ましい。重合時間も特に制限はなく、目標とする重合収率等に応じて適宜設定すればよい。

実施例

[0145] 以下に実施例を挙げて、本発明をさらに詳しく具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例によってなんら限定されるものではない。

なお、以下の実施例及び比較例において「%」及び「部」は、特に断りのない限り、「質量%」（又は「重量%」）及び「質量部」（又は「重量部」）を意味する。

[0146] はじめに、本実施例におけるYI測定の方法、PVA（A）の残存ビニルエステル単位のブロックキャラクターの測定の方法、4%水溶液透明度の測

定の方法、水不溶分率の測定の方法を以下に示す。

[0147] (重合度の測定方法)

J I S K 6 7 2 6 で規定されている方法に則り、測定を行った。

[0148] (けん化度の測定方法)

J I S K 6 7 2 6 で規定されている方法に則り、測定を行った。

[0149] (Y I の測定)

P V A (A) の4 % D M S O 溶液を光路長 1 0 m m の石英セルに入れ、2 0 ° C においてその U V - V i s スペクトルを紫外可視分光光度計 (日本分光株式会社製 ; V - 7 3 0) を用いて測定し、得られるデータより4 % D M S O 溶液の Y I を計算した。ブランクとしては、D M S O を用いた。

[0150] (ブロックキャラクターの測定方法)

まず、P V A / D ₂ O / M e O H (メタノール) の混合溶液 (各組成は、P V A の重合度及び鹸化度により適宜変える) をブルカー社製 4 0 0 M H z 核磁気共鳴装置を用いて、¹³ C - N M R 測定 (測定温度 = 5 0 ° C) を行い、下記のシグナルの積分値 A ~ C を求めた。

・ 積分値 A = 3 7 . 2 ~ 4 0 . 4 p p m のシグナル ; (O C O R 、 O C O R) に帰属する

・ 積分値 B = 4 0 . 4 ~ 4 1 . 8 p p m のシグナル ; (O H 、 O C O R) に帰属する

・ 積分値 C = 4 1 . 8 ~ 4 4 . 9 p p m のシグナル ; (O H 、 O H) に帰属する

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

・ ブロックキャラクター (η) = (O H 、 O C O R) / [2 (O H) (O C O R)]

ここで、(O H 、 O C O R) 、 (O H) 、 (O C O R) は、以下の通り計算する。

・ (O H 、 O C O R) = B

$$\cdot (\text{OH}) = (\text{OH}, \text{OH}) + (\text{OH}, \text{OCOR}) / 2$$

$$\cdot (\text{OCOR}) = (\text{OCOR}, \text{OCOR}) + (\text{OH}, \text{OCOR}) / 2$$

なお、 (OH, OH) 及び $(\text{OCOR}, \text{OCOR})$ は、以下の通りとする。

$$\cdot (\text{OH}, \text{OH}) = C$$

$$\cdot (\text{OCOR}, \text{OCOR}) = A$$

[0151] (PVA水溶液の4%透明度の測定方法)

PVA (A) の4%水溶液を光路長20mmの石英セルに入れ、20℃においてその430nmの透過率を紫外可視分光光度計（日本分光株式会社製；V-730）を用いて測定した。ブランクとしては、純水を用いた。

[0152] (PVAの水不溶分率の測定方法)

PVA (A) 10gを水500gに50℃で1時間攪拌しながら溶解し、PVA (A) の水溶液を作製した。予め重量測定した、100メッシュの金網にPVA (A) の水溶液の全量を通し、水不溶成分を金網に捕捉した。水不溶成分を捕捉した金網を110℃で乾燥し、乾燥した金網の重量を測定した。水不溶成分の割合 [%] = $(B - A) / 10 \times 100$ で算出した。ここで、Aは濾過前の金網の重量、Bは濾過後の金網の重量である。

[0153] [実施例1]

(PVA系重合体 (B) の合成)

重合度250のポリ酢酸ビニルの50%メタノール溶液100部に水酸化ナトリウムの3%メタノール溶液2.3部（ポリ酢酸ビニルのモノマーユニット100モルに対して0.3モル）及び水1部を加えてよく混合し、40℃で20分間ケン化反応を行った。鹼化後に5%リン酸水溶液1.7重量部（ポリ酢酸ビニルのモノマーユニット100モルに対して0.15モル）を加え、鹼化反応を停止させた。得られた反応液は、均一であった。この得られた溶液を100Paの減圧条件下、60℃で1時間乾燥させ、PVA (B) を得た。分析の結果、ケン化度35モル%、平均重合度250、ブロックキャラクターは0.44であった。PVA (B) は、水には全く溶解しな

った。

[0154] (PVA系重合体(A)の合成)

上記で得られたPVA(B)100部をメタノール100部に溶解し、均一な溶液を作製した。この溶液に2-ホルミルベンゼンスルホン酸ナトリウム(以降、2-FBSとすることがある)の20%水溶液の8.0重量部(PVA系重合体(B)のモノマーユニット100モルに対して0.55モル)及び5%リン酸水溶液1.4重量部(PVA系重合体(B)のモノマーユニット100モルに対して0.05モル)を加え、よく混合した。この均一な溶液を100Paの減圧条件下、60℃で1時間乾燥させ(溶媒を蒸発させ)、固形物を得た。

[0155] この固形物を100Paの減圧条件下、150℃で30分間加熱することにより、PVA(A)を得た。PVA(A)の分析の結果、ケン化度35モル%、平均重合度250、ブロックキャラクターは0.46であり、2-FBSの導入量は、¹H-NMR測定の結果、PVA(A)のモノマーユニット当たり0.5モル%であった。PVA(A)は、水溶解性を示し、4%透明度は88%であった。また、水不溶成分の割合は0.1%未満、4%DMSO溶液のYIは、1未満であった。

[0156] [実施例2~17、比較例1]

PVA(B)の重合度及び鹸化度、PVA(B)溶液の濃度及び溶媒組成、2-FBSの添加量、中和剤の種、PVA(A)合成時の触媒の種類及び添加量、加熱温度等を適宜変えた以外は、実施例1と同様にして表1に示す、PVA系重合体(A)を合成した。

[0157] なお、比較例1では、得られたPVA(A)の着色は著しく、水やDMSOに溶解させることはできなかった。そのため、PVA(A)の4%水溶液の透明度、水不溶成分の含有量、YIは測定できていない。

[0158] [実施例18]

実施例1において、PVA(B)を溶液にすることなく(固体のまま)使用して、PVA(A)を得た。

具体的には、表 1 に示す、PVA (B) と 2-ホルミルベンゼンスルホン酸ナトリウムの粉体混合物をポリマー押出成形装置 (Thermo SCIENTIFIC 社製 Mini Lab III) に供給し、下記の条件にて加熱混合し、PVA (A) を得た。

- ・ スクリュー回転数 : 100 rpm
- ・ 加熱 (混合) 温度 : 150°C
- ・ 加熱 (混合) 時間 : 30 分

[0159] [実施例 19]

実施例 1 において、2-FBS に代えて 4-ホルミル安息香酸 (4-FBA) を使用し、その仕込量を 0.4 モル% としたこと以外は、実施例 1 と同様に PVA (A) を合成した。

[0160] [実施例 20]

実施例 1 において、2-FBS に代えてグリオキシル酸 (仕込量 : 0.4 モル%) を使用し、リン酸触媒を無しとしたこと以外は、実施例 1 と同様に PVA (A) を合成した。

[0161] 結果等をまとめて表 1 に示す。

[0162]

(塩化ビニルの懸濁重合)

上記実施例8で得られたPVA系重合体(A)を分散助剤として用いて、以下に示す条件にて塩化ビニルの懸濁重合を行った。

内容積100リットルの重合機(耐圧オートクレーブ)に、部分ケン化ポリビニルアルコール(ケン化度80モル%、重合度2500)0.05質量部及び部分ケン化ポリビニルアルコール(ケン化度72モル%、重合度800)0.02質量部を脱イオン水100質量部に溶解させ仕込んだ。さらに上記実施例8で得られた水性液(PVA系重合体(A)の含有量が4重量%)0.75重量部(PVA系重合体(A)として0.03質量部)を仕込み、さらにt-ブチルパーオキシネオデカエート0.05質量部を投入した。次に、重合機内を40mmHgまで脱気した後、塩化ビニル単量体を100質量部仕込み、重合を開始した。重合温度は57℃とし、重合終了までこの温度を保持した。

重合転化率が80%に達した時点で反応を終了し、重合機内の未反応単量体を回収した後、重合体スラリーを系外に取り出し、脱水乾燥し、塩化ビニル樹脂を得た。塩化ビニル樹脂の評価方法を下記に示す。

[0164] (塩化ビニル樹脂の評価)

得られた塩化ビニル樹脂について、平均粒子径、可塑剤吸収性及びシート着色性を次のようにして評価した。

[0165] <平均粒子径>

ロータップ式振動篩(JIS篩を使用)により粒度分布を測定し、平均粒子径を求めた。

[0166] <可塑剤吸収性>

底にグラスファイバーを詰めた円筒状容器に得られた樹脂を入れ、過剰のジオクチルフタレート(以下、DOPと略記する)を加え、30分放置することによって樹脂にDOPを浸透させた後、3000rpmで遠心分離することによって余分なDOPを除去した後、樹脂の重量を測定して、重合体100部あたりのDOP吸収量を算出した。DOP吸収量が多いほど、可塑

剤吸収性がよく、成形加工性に優れることを示す。

[0167] <塩化ビニル重合体のシート着色性評価>

塩化ビニル系重合体 100重量部、ジ-2-エチルヘキシルフタレート 50重量部、ジオクチルスズメルカプト系安定剤 0.8重量部、ポリエチレン系滑剤 0.1重量部、カルシウム亜鉛系ワンパック安定剤 0.8重量部をブレンドし、その混合物をテストロールにより 160℃で 5 分間混練し、厚さ 0.45 mm のシートを成形した。

上記のシートを複数枚重ね合わせ、160℃で 5 分間プレスして 40 mm × 40 mm × 15 mm（厚さ）の試験片を作製した。この試験片の YI を色差計を用いて測定した。

[0168] [重合例 2～4]

実施例 8 で得られた PVA（A）の代わりに、実施例 19、実施例 20、実施例 16 で得られた PVA（A）をそれぞれ用いること以外は、重合例 1 と同様に塩化ビニルの懸濁重合を行った。

得られた塩化ビニル樹脂の評価結果を表 2 に示す。

[0169] [表2]

	使用PVA	PVA系重合体(A)					塩化ビニル樹脂の評価		
		重合度	酸化度	アルデヒド	酸性度	YI	平均粒子径	可塑剤吸収量	シート着色性
			モル%	[種数]	モル%	45DM50	μm	%	YI
重合例 1	実施例 8	250	35	2-FBS	0.2	1未満	145	23	18
重合例 2	実施例 19	250	35	4-FBA	0.3	1未満	132	24	15
重合例 3	実施例 20	250	35	グリオキシル酸	0.3	5	137	24	19
重合例 4	実施例 16	250	35	2-FBS	0.05	25	144	23	25

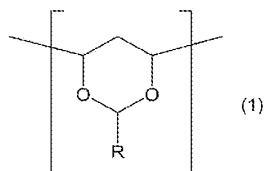
産業上の利用可能性

[0170] 本発明では特定のポリビニルアルコール系重合体を提供できる。このような重合体は、ホットメルト接着剤、分散剤（分散助剤）等として好適に使用できる。

請求の範囲

- [請求項1] イオン性基を有するアセタール骨格を有し、4質量%ジメチルスルホキシド溶液のＹＩ値が10以下であるポリビニルアルコール系重合体（Ａ）。
- [請求項2] イオン性基を有するアセタール骨格を有し、4質量%水溶液の透明度（20℃、430nm）が2%以上及び／又は水不溶分率が20質量%以下であるポリビニルアルコール系重合体（Ａ）。
- [請求項3] イオン性基を有するアセタール骨格を有し、4質量%ジメチルスルホキシド溶液のＹＩ値が10以下であり、4質量%水溶液の透明度（20℃、430nm）が2%以上及び／又は水不溶分率が20質量%以下であるポリビニルアルコール系重合体（Ａ）。
- [請求項4] イオン性基を有するアセタール骨格が、下記式（１）で示される骨格を含む、請求項1～3のいずれかに記載のポリビニルアルコール系重合体（Ａ）。

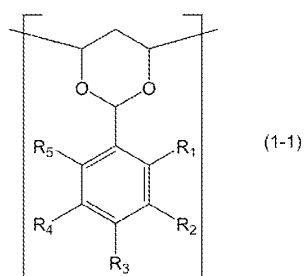
[化1]



（式中、Rはイオン性基を有する基を示す。）

- [請求項5] イオン性基を有するアセタール骨格が、前記式（１）において、Rがイオン性基を有する炭化水素基である骨格を含む、請求項1～3のいずれかに記載のポリビニルアルコール系重合体（Ａ）。
- [請求項6] イオン性基を有するアセタール骨格が、前記式（１）においてRがイオン性基である骨格、及び下記式（１－１）で示される骨格から選択された少なくとも1種の骨格を含む、請求項1～3のいずれかに記載のポリビニルアルコール系重合体（Ａ）。

[化2]



(式中、 $R_1 \sim R_5$ は、水素原子又は置換基を示す。ただし、 $R_1 \sim R_5$ の少なくとも1つは、イオン性基である。)

- [請求項7] イオン性基が、酸基及びその塩から選択された少なくとも1種を含む、請求項1～3のいずれかに記載のポリビニルアルコール系重合体(A)。
- [請求項8] イオン性基を有するアセタール骨格が、グリオキシル酸、4-ホルミル安息香酸、2-ホルミルベンゼンスルホン酸及びこれらの塩から選択された少なくとも1種に由来する骨格を含む、請求項1～3のいずれかに記載のポリビニルアルコール系重合体(A)。
- [請求項9] イオン性基を有するアセタール骨格の含有量が、モノマーユニットあたり0.01～10モル%である請求項1～3のいずれかに記載のポリビニルアルコール系重合体(A)。
- [請求項10] ブロックキャラクターが0.35以上0.55未満である請求項1～3のいずれかに記載のポリビニルアルコール系重合体(A)。
- [請求項11] ケン化度が20～90モル%である請求項1～3のいずれかに記載のポリビニルアルコール系重合体(A)。
- [請求項12] ケン化度が70モル%以下である請求項1～3のいずれかに記載のポリビニルアルコール系重合体(A)。
- [請求項13] 重合度が120～3000である請求項1～3のいずれかに記載のポリビニルアルコール系重合体(A)。
- [請求項14] ポリビニルアルコール系重合体(A)の4質量%水溶液の透明度(

20℃、430nm)が40%以上である、請求項1～3のいずれかに記載のポリビニルアルコール系重合体(A)。

[請求項15] 水不溶分率が5質量%以下である、請求項1～3のいずれかに記載のポリビニルアルコール系重合体(A)。

[請求項16] ポリビニルアルコール系重合体(B)及びイオン性基を有するカルボニル化合物を含む組成物を加熱する加熱工程を備える、イオン性基を有するアセタール骨格を有するポリビニルアルコール系重合体(A)の製造方法。

[請求項17] ポリビニルアルコール系重合体(B)、イオン性基を有するカルボニル化合物及び溶媒を含む組成物から溶媒を除去する溶媒除去工程を含み、加熱工程を、溶媒除去工程後又は溶媒除去工程と並行ないし連続して行う、請求項16記載の製造方法。

[請求項18] 組成物が、リン酸、リン酸水素塩及び酢酸から選択された少なくとも1種を含む、請求項16又は17記載の製造方法。

[請求項19] 組成物が、リン酸、リン酸水素塩及び酢酸から選択された少なくとも1種を、ポリビニルアルコール系重合体(B)のモノマーユニットあたり、0.005～0.3モル%の割合で含む、請求項16又は17記載の製造方法。

[請求項20] 加熱工程において、加熱温度が80～240℃である、請求項16又は17記載の製造方法。

[請求項21] 加熱工程において、加熱時間が5分～5時間である、請求項16又は17記載の製造方法。

[請求項22] 溶媒が、水、アルコール及びエステルから選択された少なくとも1種を含む、請求項17記載の製造方法。

[請求項23] 溶媒が、メタノールを含む、請求項17又は22記載の製造方法。

[請求項24] ポリビニルアルコール系重合体(A)が、下記(1)、(2)及び(3)から選択された少なくとも1つの要件を充足する、請求項16又は17記載の製造方法。

- (1) 4 質量%ジメチルスルホキシド溶液の η_{sp}/c 値が1.0以下
- (2) 4 質量%水溶液の透明度(20℃、430nm)が2%以上
- (3) 水不溶分率が2.0質量%以下

[請求項25] 請求項1～3のいずれかに記載のポリビニルアルコール系重合体(A)を含むホットメルト接着剤。

[請求項26] 請求項1～3のいずれかに記載のポリビニルアルコール系重合体(A)を含む、懸濁重合用分散剤。