(19)日本国特許庁(JP)　(12)特　許　公　報(B2)　(11)特許番号
特許第3618440号
(P3618440)
(45)発行日　平成17年2月9日(2005.2.9)　(24)登録日　平成16年11月19日(2004.11.19)

(51)Int.Cl.[7]　F I
C08F 216/06　C08F 216/06
C08F 216/14　C08F 216/14

請求項の数 1　(全 13 頁)

(21)出願番号　特願平8-18708
(22)出願日　平成8年2月5日(1996.2.5)
(65)公開番号　特開平9-208626
(43)公開日　平成9年8月12日(1997.8.12)
審査請求日　平成14年3月28日(2002.3.28)

(73)特許権者　000001085
株式会社クラレ
岡山県倉敷市酒津１６２１番地
(72)発明者　楠藤　健
岡山県倉敷市酒津１６２１番地　株式会社クラレ内
(72)発明者　谷本　智史
新潟県北蒲原郡中条町倉敷町２番２８号　株式会社クラレ内
(72)発明者　藤原　直樹
岡山県倉敷市酒津１６２１番地　株式会社クラレ内
(72)発明者　佐藤　寿昭
岡山県倉敷市酒津１６２１番地　株式会社クラレ内

最終頁に続く

(54)【発明の名称】ビニルアルコール系重合体

(57)【特許請求の範囲】
【請求項１】
ビニルエステルと、グリセロールモノアリルエーテル、グリセロールモノビニルエーテル、（２－ヒドロキシ－３－メトキシ－プロピル）アリルエーテル、（２－ヒドロキシ－３－エトキシ－プロピル）アリルエーテル、（２－ヒドロキシ－３－ｎ－プロポキシ－プロピル）アリルエーテル、（２－ヒドロキシ－３－ｉｓｏ－プロポキシ－プロピル）アリルエーテル、（２－ヒドロキシ－３－ｎ－ブトキシ－プロピル）アリルエーテル、（２－ヒドロキシ－３－ｔｅｒｔ－ブトキシ－プロピル）アリルエーテル、（２－ヒドロキシ－３－ｉｓｏ－ブトキシ－プロピル）アリルエーテルおよび（２－ヒドロキシ－３－ｓｅｃ－ブトキシ－プロピル）アリルエーテルからなる群より選ばれる少なくとも１種の単量体とを共重合して得られた共重合体をけん化して得られるビニルアルコール系重合体。
【発明の詳細な説明】
【０００１】
【発明の属する技術分野】
本発明は、水溶性が良好なビニルアルコール系重合体に関する。さらに詳しくは、柔軟性および耐ブロッキング性に優れたフィルムが得られるビニルアルコール系重合体に関する。
【０００２】
【従来の技術】
分子内にビニルアルコール単位を有するビニルアルコール系重合体の代表的なものとして

は、ポリビニルアルコール（以下「ＰＶＡ」と略記する）が知られている。ＰＶＡは造膜性、透明性および強度に優れていることから、紙用コーティング剤および紙用内添剤などの紙用改質剤；紙、木材および無機物等の接着剤；経糸糊剤、フィルムおよびシート等に幅広く使用されている。従来のＰＶＡとしては、けん化度が９８モル％程度の「完全けん化ＰＶＡ」とけん化度が８８モル％程度の「部分けん化ＰＶＡ」が知られている。

【０００３】

従来のＰＶＡから得られるフィルムは、水溶性、柔軟性および耐ブロッキング性等に問題があった。すなわち、「完全けん化ＰＶＡ」から得られるフィルムの場合には、耐ブロッキング性は「部分けん化ＰＶＡ」と比較して優れるものの、結晶化度が高いために水溶性が低く、かつ柔軟性が低く硬いフィルムしか得られないという問題があった。一方、「部分けん化ＰＶＡ」から得られるフィルムの場合には、水溶性、柔軟性は「完全けん化ＰＶＡ」より優れる反面、耐ブロッキング性に劣るという問題があった。

【０００４】

ＰＶＡから得られるフィルムに柔軟性を付与するために、可塑剤や他の重合体をブレンドする方法が提案されている。しかしながら、可塑剤を添加する方法は、フィルムを長期間に渡って使用すると、フィルム中の可塑剤含有量が経時的に減少し、冬場のような低温低湿下では、フィルムの柔軟性が不足して、フィルムに割れやひびが発生するという問題があった。一方、ＰＶＡに他の重合体をブレンドする方法では、両者の相溶性が不良のために、成形物の機械的特性が著しく低下したり、透明性が大きく低下するという問題があった。

【０００５】

【発明が解決しようとする課題】

本発明の目的は、水溶性が良好なビニルアルコール系重合体を提供することにある。本発明のさらなる目的は、柔軟性および耐ブロッキング性に優れたフィルムが得られるビニルアルコール系重合体を提供することにある。

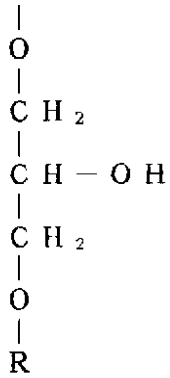
【０００６】

【課題を解決するための手段】

本発明者らは、上記課題を解決するために鋭意検討した結果、ビニルエステルと、グリセロールモノアリルエーテル、グリセロールモノビニルエーテル、（２－ヒドロキシ－３－メトキシ－プロピル）アリルエーテル、（２－ヒドロキシ－３－エトキシ－プロピル）アリルエーテル、（２－ヒドロキシ－３－ｎ－プロポキシ－プロピル）アリルエーテル、（２－ヒドロキシ－３－ｉｓｏ－プロポキシ－プロピル）アリルエーテル、（２－ヒドロキシ－３－ｎ－ブトキシ－プロピル）アリルエーテル、（２－ヒドロキシ－３－ｔｅｒｔ－ブトキシ－プロピル）アリルエーテル、（２－ヒドロキシ－３－ｉｓｏ－ブトキシ－プロピル）アリルエーテルおよび（２－ヒドロキシ－３－ｓｅｃ－ブトキシ－プロピル）アリルエーテルからなる群より選ばれる少なくとも１種の単量体とを共重合して得られた共重合体をけん化して得られるビニルアルコール系重合体を見出し、本発明を完成させるに至った。本発明において、ビニルアルコール系重合体に導入される構造単位（Ａ）は下記の一般式（化１）で示すことができる。

【０００７】

【化１】



【０００８】
（但し、Ｒは水素または炭素数１～４の直鎖状もしくは分岐状のアルキル基を表す。）
【０００９】
【発明の実施の形態】
本発明のビニルアルコール系重合体は、分子内にビニルアルコール単位を有していることが必要である。本発明のビニルアルコール系重合体は、ビニルエステルと、上記の構造単位（Ａ）を有する単量体とを共重合して得られた共重合体をけん化して得られる。構造単位（Ａ）におけるＲは、水素または炭素数１～４の直鎖状または分岐状のアルキル基であり、水素またはメチル基が特に好ましい。
【００１０】
本発明のビニルアルコール系重合体における構造単位（Ａ）の含有量については特に制限はないが、０．１～５０モル％が好ましく、１～３０モル％がより好ましい。
構造単位（Ａ）の含有量が０．１モル％未満の場合には、水溶性や柔軟性の向上の程度が低く、５０モル％より大きい場合には、ビニルアルコール系重合体としての特徴が低下する。
本発明のビニルアルコール系重合体のけん化度については特に制限はなく、完全けん化でも部分けん化でもよいが、水溶性や耐ブロッキング性等の点から、５０モル％以上が好ましく、７０モル％以上がより好ましく、８０モル％以上が特に好ましい。
本発明のビニルアルコール系重合体の粘度平均重合度（以下「重合度」と略記する）は、１００～２００００が好ましく、２００～８０００がより好ましく、３００～５０００が特に好ましい。重合度が１００未満の場合にはビニルアルコール系重合体としての特徴が低下し、重合度が２００００より大きい場合には、ビニルアルコール系重合体の工業的な製造が難しい。
【００１１】
本発明のビニルアルコール系重合体は、本発明の効果を損なわない範囲で、共重合可能なエチレン性不飽和単量体を共重合したものでもよい。エチレン性不飽和単量体としては、エチレン、プロピレン、１－ブテン、イソブテンなどのオレフィン類；アクリル酸、メタクリル酸、クロトン酸、（無水）フタル酸、（無水）マレイン酸、（無水）イタコン酸などの不飽和酸類あるいはその塩あるいは炭素数１～１８のモノまたはジアルキルエステル類；アクリルアミド、炭素数１～１８のＮ－アルキルアクリルアミド、Ｎ，Ｎ－ジメチルアクリルアミド、２－アクリルアミドプロパンスルホン酸あるいはその塩、アクリルアミドプロピルジメチルアミンあるいはその酸塩あるいはその４級塩などのアクリルアミド類；メタクリルアミド、炭素数１～１８のＮ－アルキルメタクリルアミド、Ｎ，Ｎ－ジメチルメタクリルアミド、２－メタクリルアミドプロパンスルホン酸あるいはその塩、メタクリルアミドプロピルジメチルアミンあるいはその酸塩あるいはその４級塩などのメタクリルアミド類；Ｎ－ビニルピロリドン，Ｎ－ビニルホルムアミド、Ｎ－ビニルアセトアミドなどのＮ－ビニルアミド類；アクリロニトリル、メタクリロニトリルなどのシアン化ビニル類；炭素数１～１８のアルキルビニルエーテル、ヒドロキシアルキルビニルエーテル、

アルコキシアルキルビニルエーテルなどのビニルエーテル類；塩化ビニル、塩化ビニリデン、フッ化ビニル、フッ化ビニリデン、臭化ビニルなどのハロゲン化ビニル類；トリメトキシビニルシランなどのビニルシラン類、酢酸アリル、塩化アリル、アリルアルコール、ジメチルアリルアルコール、トリメチル－（３－アクリルアミド－３－ジメチルプロピル）－アンモニウムクロリド、アクリルアミド－２－メチルプロパンスルホン酸などが挙げられる。

また、本発明ビニルアルコール系重合体は、チオール酢酸、メルカプトプロピオン酸などのチオール化合物の存在下で、酢酸ビニルなどのビニルエステル系単量体を、ヒドロキシアルキル基含有オレフィンと共重合し、得られた共重合体をけん化することによって得られる末端変性物でもよい。

【００１２】

本発明のビニルアルコール系重合体の製法としては、ビニルエステルと構造単位（Ａ）を有する単量体単位とを共重合して得られた共重合体を、アルコールあるいはジメチルスルホキシド溶液中でけん化する方法などの公知の方法などが挙げられる。

【００１３】

ビニルエステル系単量体単位としては、蟻酸ビニル、酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、ピバリン酸ビニル等が挙げられるが、通常は酢酸ビニルが好ましい。構造単位（Ａ）を有する単量体単位としては、グリセロールモノアリルエーテル、グリセロールモノビニルエーテル、（２－ヒドロキシ－３－メトキシ－プロピル）アリルエーテル、（２－ヒドロキシ－３－エトキシ－プロピル）アリルエーテル、（２－ヒドロキシ－３－ｎ－プロポキシ－プロピル）アリルエーテル、（２－ヒドロキシ－３－ｉｓｏ－プロポキシ－プロピル）アリルエーテル、（２－ヒドロキシ－３－ｎ－ブトキシ－プロピル）アリルエーテル、（２－ヒドロキシ－３－ｔｅｒｔ－ブトキシ－プロピル）アリルエーテル、（２－ヒドロキシ－３－ｉｓｏ－ブトキシ－プロピル）アリルエーテル、（２－ヒドロキシ－３－ｓｅｃ－ブトキシ－プロピル）アリルエーテルなどに由来する単量体単位である。

【００１４】

ビニルエステルと構造単位（Ａ）を有する単量体単位との共重合の方法としては、塊状重合法、溶液重合法、懸濁重合法、乳化重合法などの公知の方法が挙げられる。その中でも、無溶媒あるいはアルコールなどの溶媒中で重合する塊状重合法や溶液重合法が通常採用され、高重合度のものを得る場合には、乳化重合法が採用される。溶液重合時に溶媒として使用されるアルコールとしては、メチルアルコール、エチルアルコール、プロピルアルコールなどの低級アルコールが挙げられる。共重合に使用される開始剤としては、例えば、α，α’　－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）、過酸化ベンゾイル、ｎ－プロピルパーオキシカーボネートなどのアゾ系開始剤または過酸化物系開始剤などの公知の開始剤が挙げられる。重合温度については特に制限はないが、－３０～１５０℃の範囲が適当である。

【００１５】

ビニルエステルと構造単位（Ａ）を有する単量体単位との共重合体は公知の方法によってけん化される。例えば、アルコール、場合によっては含水アルコールに溶解した状態でけん化される。けん化反応に使用されるアルコールとしては、メチルアルコール、エチルアルコールなどの低級アルコールが挙げられ、メチルアルコールが特に好適に使用される。けん化反応に使用されるアルコールは、４０重量％以下であれば、アセトン、酢酸メチルエステル、酢酸エチルエステル、ベンゼン等の溶剤を含有していてもよい。

【００１６】

けん化反応に用いられる触媒としては、水酸化カリウム、水酸化ナトリウムなどのアルカリ金属の水酸化物、ナトリウムメチラートなどのアルカリ触媒、あるいは鉱酸などの酸触媒が用いられる。けん化反応の温度については特に制限はないが、２０～６０℃の範囲が適当である。けん化反応の進行に伴って、ゲル状生成物が析出してくる場合には、その時点で生成物を粉砕し、洗浄後、乾燥することにより、本発明の成形物に用いるビニルアル

コール系重合体が得られる。

【００１７】

本発明のビニルアルコール系重合体は、水溶性が良好であり、フィルムにした場合には、柔軟性および耐ブロッキング性に優れていることから、紙用コーティング剤、紙用内添剤および顔料バインダーなどの紙用改質剤、木材、紙、アルミ箔および無機剤などの接着剤、セラミックス用バインダーなどの無機物用バインダー、不織布バインダー、塗料、経糸糊剤、繊維加工剤、ポリエステルなどの疎水性繊維の糊剤や分散安定剤などの各種用途に使用できる。

【００１８】

本発明のビニルアルコール系重合体を用いる成形物の柔軟性をさらに向上させるために、本発明のビニルアルコール系重合体に、可塑剤を添加することもできる。可塑剤としては、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、テトラエチレングリコール、分子量６００以下のポリエチレングリコール、トリメチレングリコール、テトラメチレングリコール、ペンタメチレングリコール、ヘキサメチレングリコール、プロピレングリコールなどのグリコール類；グリセリン、１，３－ブタンジオール、２，３－ブタンジオールなどのジオール類；トリメチロールプロパン、ジグリセリン、３－メチル－１，３，５－ペンタトリオール、少量（２０％以下）の水などの公知のものを使用することができるが、これらに限定されない。可塑剤の添加量としては、ビニルアルコール系重合体１００重量部に対して３０重量部以下が好ましく、２０重量部以下がより好ましく、１０重量部以下がさらに好ましい。

さらに、本発明の目的を損なわない範囲で、他の重合体を配合することもできる。

【００１９】

本発明のビニルアルコール系重合体には、粘土鉱物、無機塩、ガラスなどビニルアルコール系重合体との反応性が低い無機材料を混合して使用することもできる。無機材料としては、カオリン、クレー、タルク、酸性白土、シリカ、アルミナ、珪藻土、ベントナイト、モンモリロナイト、木節粘土、硅目粘土、ロウ石、ミョウバン石、陶土、長石、石綿、パーライト、炭酸カルシウム、水酸化マグネシウム、カーボンブラック、酸化チタン、マイカ、シラス、ガラス、ガラス繊維など公知の充填剤が使用できる。本発明で使用できる無機材料の平均粒子径としては特に制限はないが、０．１～１００μｍが好ましい。

無機材料の添加量としては、ビニルアルコール系重合体１００重量部に対して２０００重量部以下が好ましく、１０００重量部以下がより好ましい。さらに、着色剤や酸化防止剤等の安定剤などの各種添加剤を配合できる。

【００２０】

本発明のビニルアルコール系重合体の成形方法としては、ビニルアルコール系重合体の溶媒である水あるいはジメチルスルホキシド等の溶液の状態から成形する方法および熱溶融成形法が挙げられる。成形法としては特に制限はないが、例えば、フィルムを得る場合には、流延法、押出成形、インフレーション成形などが挙げられ、ボトルを得る場合には、ブロー成形などが挙げられる。また、繊維を得る場合には、湿式紡糸、乾式紡糸、溶融紡糸などが挙げられる。

本発明のビニルアルコール系重合体は、上記の成形方法によりフィルム、ボトル、繊維等の任意形状がとれるので、特に水溶性フィルム、水溶性ボトル、水溶性繊維等の水溶性成形物に有用である。

【００２１】

【実施例】

以下、実施例および比較例により、本発明を詳細に説明する。以下の実施例および比較例において「部」および「％」は特に断りのない限り重量基準を意味する。

【００２２】

ビニルアルコール系重合体中の構造単位（Ａ）、ビニルエステル単位、ビニルアルコール単位および他のコモノマー単位の含有量は、２７０ＭＨｚ ^{1} Ｈ－ＮＭＲにより定量した。^{1} Ｈ－ＮＭＲ測定時のＰＶＡ系重合体中の溶媒には重水素化ＤＭＳＯを用いた。ビニルア

ルコール系重合体の重合度、水溶性、４％水溶液粘度、フィルムの柔軟性および耐ブロッキング性は以下の方法で測定した。

【００２３】

（１）粘度平均重合度

けん化度が９９．５モル％未満の場合には、けん化度９９．５モル％以上になるまでけん化したＰＶＡについて、水中、３０℃で測定した極限粘度［η］（ｇ／ｄｌ）から次式により求めた粘度平均重合度（Ｐ）で表す。

$P=([\eta]\times 10^{3}/8.29)^{(1/0.62)}$

【００２４】

（２）水溶性濃度

１０％の水溶液を調製して、目視により評価した。その結果を下記の記号で示す。

○：水に溶解する。

×：水に溶解しない。

【００２５】

（３）４％水溶液粘度

濃度４％の水溶液を調製して、２０℃で、Ｂ型粘度計を用いて粘度（ブルックフィールド粘度）を測定した。

【００２６】

（４）フィルムの柔軟性

濃度８％の水溶液から流延法により作成したフィルム（フィルム厚４０μｍ±２μｍ）を６５％ＲＨ、２０℃で、１週間調湿した後、触感で柔軟性を５段階に評価した。

５：非常に柔軟

４：かなり柔軟

３：やや硬い

２：かなり硬い

１：非常に硬い

【００２７】

（５）耐ブロッキング性

濃度８％の水溶液から流延法により作成したフィルム（フィルム厚４０μｍ±２μｍ）を６５％ＲＨ、２０℃で、１週間調湿した後、幅１２０ｍｍ、長さ２５ｍｍの大きさに２枚切り取り、２枚のフィルムを重ねてさらにガラス板で挟み込み、５０ｇ／ｃｍ^{2}　の圧力を２４時間加えた。その後、２枚のフィルムの剥離強度をオートグラフを用いて引張速度が５０ｍｍ／ｍｉｎの条件で測定した。その結果を１～５の段階で評価した。

５：ほとんどブロッキングなし。

４：わずかにブロッキングが発生したが、樹脂の凝集破壊はなし。

３：幾分ブロッキングが発生したが、樹脂の凝集破壊はなし。

２：ほぼ全面がブロッキングし、ほぼ全面で樹脂の凝集破壊が発生。

１：全面がブロッキングし、全面で樹脂の凝集破壊が発生。

【００２８】

還流冷却管、撹拌機、温度計、窒素導入管および後添加液用の仕込み口とポンプを備えた５リットルの重合槽に酢酸ビニルを１６３０ｇ、グリセロールモノアリルエーテルを２８６ｇ、メタノールを７２０ｇ仕込んだ。重合液を撹拌しながら、系内を窒素置換して加温し、６０℃の恒温になった時点で、２，２’－アゾビス（２，４－ジメチル－バレロニトリル）（以下「ＡＤＭＶ」と略記する）を１８ｇ添加して重合を開始した。重合開始時より系内の固形分濃度を分析しつつ重合を行い、４．５時間後に重合槽を冷却することにより重合を停止した。重合停止前の重合率は４２％であった。得られた重合ペーストをｎ－ヘキサン中に滴下して重合物を析出させた。次に、重合物をアセトンに溶解し、ｎ－ヘキサン中で析出させる再沈－精製操作を３回実施した後、再度アセトンに溶解し、蒸留水に滴下させ、煮沸精製した後、６０℃で乾燥して精製ポリ酢酸ビニル（以下「ＰＶＡｃ」と略記する）を得た。次に、精製ＰＶＡｃの濃度３０％のメタノール溶液を調製し、４０℃

で撹拌しながら、水酸化ナトリウムの濃度１０％のメタノール溶液（ＰＶＡｃ中の酢酸ビニル単位に対してモル比０．１０）を添加し、６０分間のけん化反応を行った。得られたゲル状物を粉砕後、メタノールに浸漬し、水酸化ナトリウムの濃度１０％のメタノール溶液（ＰＶＡｃ中の酢酸ビニル単位に対するモル比０．０２）を添加し、さらに5時間の再けん化を行った。得られたＰＶＡをメタノールで洗浄し、５０℃で１８時間乾燥して白色のＰＶＡを得た。得られたＰＶＡ中のグリセロールモノアリルエーテル単位の含量は１０．２モル％であった。ＰＶＡの基本構造および物性を表２および表３に示す。

【００２９】

実施例２～７

表１に示す重合条件に変更した以外は、実施例１と同様に重合、けん化および精製を行い、精製ＰＶＡを得た。ＰＶＡの基本構造および物性を表２および表３に示す。

【００３０】

実施例８

実施例１と同様の重合槽に、酢酸ビニルを２８００ｇ、（２－ヒドロキシ－３－ｔｅｒｔ－ブトキシ－プロピル）アリルエーテルを８３５ｇ、アリルスルホン酸ソーダを３０ｇ仕込んだ。重合液を撹拌しながら、系内を窒素置換して加温し、６０℃の恒温になった時点で、ＡＤＭＶを２８ｇ添加して重合を開始した。重合開始時より系内の固形分濃度を分析しつつ重合を行い、３．５時間後に重合槽を冷却することにより重合を停止した。重合停止前の重合率は４３％であった。実施例１と同様にして、精製ＰＶＡｃを得、続いて、けん化および精製を行うことにより、精製ＰＶＡを得た。得られたＰＶＡ中の（２－ヒドロキシ－３－ｔｅｒｔ－ブトキシ－プロピル）アリルエーテル単位の含量は１２．１モル％、アリルスルホン酸ソーダ単位の含量は０．５モル％であった。ＰＶＡの基本構造および物性を表２および表３に示す。

【００３１】

実施例９

実施例６で得られたグリセロールモノアリルエーテル単位を２．０モル％含有するＰＶＡｃを、水酸化ナトリウムの濃度１０％のメタノール溶液（ＰＶＡｃ中の酢酸ビニル単位に対するモル比０．００９）を添加してけん化した。得られたゲル状物を粉砕後、メタノールで洗浄し、５０℃で１８時間乾燥して、白色粉末のＰＶＡを得た。ＰＶＡの基本構造および物性を表２および表３に示す。

【００３２】

実施例１０

実施例７で得られた（２－ヒドロキシ－３－メトキシ－プロピル）アリルエーテルを１．５モル％含有するＰＶＡｃを、水酸化ナトリウムの濃度１０％のメタノール溶液（ＰＶＡｃ中の酢酸ビニル単位に対するモル比０．００９）を添加してけん化した。得られたゲル状物を粉砕後、メタノールで洗浄し、５０℃で１８時間乾燥して、白色粉末のＰＶＡを得た。ＰＶＡの基本構造および物性を表２および表３に示す。

【００３３】

【表１】

	重合条件							
	酢酸ビニル（g）	構造単位（A）を有する単量体単位（g）	コモノマー（g）	メタノール（g）	開始剤（g）	重合時間（hr）	重合率（%）
実施例2	2800	HMPAE 648	0	0	ADMV 26	4.0	41
実施例3	2800	HEPAE 515	0	0	ADMV 21	3.5	35
実施例4	2800	HIPPAE 426	0	0	ADMV 16	4.5	38
実施例5	2800	HTBPAE 391	0	0	ADMV 18	4.0	36
実施例6	2800	GAE 97	0	0	AIBN 6	3.0	37
実施例7	2800	HMPAE 79	0	0	AIBN 3	4.5	39
実施例8	2800	HTBPAE 835	SAS 30	0	ADMV 28	3.5	43

【００３４】

（表１の脚注）

ＨＭＰＡＥ：（２－ヒドロキシ－３－メトキシ－プロピル）アリルエーテル

ＨＥＰＡＥ：（２－ヒドロキシ－３－エトキシ－プロピル）アリルエーテル

ＨＩＰＰＡＥ：（２－ヒドロキシ－３－ｉｓｏ－プロポキシ－プロピル）アリルエーテル

ＨＴＢＰＡＥ：（２－ヒドロキシ－３－ｔｅｒｔ－ブトキシ－プロピル）アリルエーテル

ＧＡＥ：グリセロールモノアリルエーテルＳＡＳ：アリルスルホン酸ソーダ

ＡＤＭＶ：２，２’－アゾビス（２，４－ジメチル－バレロニトリル）
ＡＩＢＮ：α，α’－アゾビスイソブチロニトリル
【００３５】
【表２】

	PVAの構造					
	酢酸ビニル単位（モル%）	ビニルアルコール単位（モル%）	構造単位（A）を有する単量体単位（モル%）	コモノマー（モル%）	重合度	けん化度（モル%）
実施例1	0.5	89.3	GAE 10.2	0	310	99.4
実施例2	0.7	87.2	HMPAE 12.1	0	490	99.2
実施例3	0.5	90.6	HEPAE 8.9	0	720	99.5
実施例4	0.8	91.9	HIPPAE 7.3	0	890	99.1
実施例5	0.3	94.6	HTBPAE 5.1	0	1030	99.7
実施例6	0.7	97.3	GAE 2.0	0	1640	99.3
実施例7	0.5	98.0	HMPAE 1.5	0	1750	99.5
実施例8	0.6	86.8	HTBPAE 12.1	SAS 0.5	300	99.3
実施例9	11.6	86.4	GAE 2.0	0	1640	88.2
実施例10	10.4	88.1	HMPAE 1.5	0	1750	89.4

【００３６】
（表２の脚注）

表１の脚注に同じ

【００３７】

【表３】

	ＰＶＡの物性			
	水溶性	水溶液粘度 (mPa･s)	フィルムの柔軟性	耐ブロッキング性
実施例１	○	３．９	5	4
実施例２	○	５．６	5	5
実施例３	○	１１．３	5	5
実施例４	○	１５．６	5	5
実施例５	○	２０．７	5	5
実施例６	○	２９．７	4	4
実施例７	○	３０．９	4	5
実施例８	○	３．７	5	4
実施例９	○	２７．９	5	3
実施例１０	○	２８．６	5	3

【００３８】

比較例１～４

公知の方法により合成した。ＰＶＡの基本構造および物性を表４および表５に示す。

【００３９】

【表４】

	PVAの構造					
	酢酸ビニル単位（モル%）	ビニルアルコール単位（モル%）	構造単位（A）を有する単量体単位（モル%）	コモノマー（モル%）	重合度	けん化度（モル%）
比較例1	0.6	99.4	− 0	0	510	99.4
比較例2	11.7	88.3	− 0	0	510	88.3
比較例3	0.5	99.5	− 0	0	1740	99.5
比較例4	11.8	88.2	− 0	0	1740	88.2

【００４０】
【表５】

	ＰＶＡの物性			
	水溶性	水溶液粘度 (mPa·s)	フィルムの柔軟性	耐ブロッキング性
比較例１	○	５．８	1	3
比較例２	○	４．９	4	1
比較例３	○	2９．８	1	3
比較例４	○	２６．５	4	1

【００４１】
【発明の効果】
本発明のビニルアルコール系重合体は、水溶性が良好であり、本発明のビニルアルコール系重合体から得られるフィルムは、柔軟性および耐ブロッキング性に優れている。
本発明のビニルアルコール系重合体は、紙用コーティング剤、紙用内添剤および顔料バインダーなどの紙用改質剤、木材、紙、アルミ箔および無機剤などの接着剤、セラミックス用バインダーなどの無機物用バインダー、不織布バインダー、塗料、経糸糊剤、繊維加工剤、ポリエステルなどの疎水性繊維の糊剤や分散安定剤などの各種用途に使用できる。
さらに、成形用途にも有用であり、流延法、押出成形、インフレーション成形、ブロー成形、湿式紡糸、乾式紡糸、溶融紡糸などの任意の成形方法により、フィルム、ボトル、繊維等の任意形状がとれるので、特に水溶性フィルム、水溶性ボトル、水溶性繊維等の水溶性成形物用途に有用である。
本発明のビニルアルコール系重合体は、その使用用途が多岐にわたることから、その工業的な有用性は非常に高い。

フロントページの続き

審査官　宮本　純

(56)参考文献　特開昭６０－１９５１０３（ＪＰ，Ａ）
特開昭６１－２７１３７２（ＪＰ，Ａ）
特開昭６３－００８４４８（ＪＰ，Ａ）

(58)調査した分野(Int.Cl.[7]，ＤＢ名)
C08F216/00-216/06
C08F 8/00
CA(STN)
REGISTRY(STN)