

公告本

發明專利說明書

(本說明書格式、順序及粗體字，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※申請案號：P312651P

※申請日期：P3-P-2

※IPC 分類：C08F 8/12
C08J 9/12

一、發明名稱：(中文/英文)

聚乙烯醇系聚合物及其製造方法

二、申請人：(共 1 人)

姓名或名稱：(中文/英文)

可樂麗股份有限公司

代表人：(中文/英文)

和久井 康明

住居所或營業所地址：(中文/英文)

日本岡山縣倉敷市酒津 1621 番地

國 籍：(中文/英文)

日本

三、發明人：(共 6 人)

姓 名：(中文/英文)

1. 柳井 久道
2. 德田 佳弘
3. 德安 仁
4. 宮田 希美子
5. 藤原 直樹
6. 楠藤 健

國 籍：(中文/英文)

- 1.~6. 日本

四、聲明事項：

☐ 主張專利法第二十二條第二項 ☐ 第一款或 ☐ 第二款規定之事實，其事實發生日期為： 年 月 日。

☒ 申請前已向下列國家（地區）申請專利：

【格式請依：受理國家（地區）、申請日、申請案號 順序註記】

☒ 有主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

日本、2003.09.17、2003-324828

☐ 無主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

☐ 主張專利法第二十九條第一項國內優先權：

【格式請依：申請日、申請案號 順序註記】

☐ 主張專利法第三十條生物材料：

☐ 須寄存生物材料者：

國內生物材料 【格式請依：寄存機構、日期、號碼 順序註記】

國外生物材料 【格式請依：寄存國家、機構、日期、號碼 順序註記】

☐ 不須寄存生物材料者：

所屬技術領域中具有通常知識者易於獲得時，不須寄存。

九、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本發明係關於聚乙烯醇系聚合物及其製造方法。更詳細言之，本發明係關於使對低溫水之溶解性低之多孔性聚乙烯醇系聚合物及其製造方法，該製造方法，係使聚乙烯酯系聚合物在鹼性化合物的存在下於特定的條件下與醇進行酯交換反應(以下，亦稱為皂化反應)，藉以製造聚乙烯醇系聚合物。

【先前技術】

代表性的水溶性高分子之聚乙烯醇系聚合物(以下，亦簡稱為 PVA)，為水溶性之外，並於強度特性及成膜性方面優異，活用其特性，被使用於作為通常之維尼綸(vinylon)纖維或高強度維尼綸纖維之原料，或廣泛地被使用於纖維加工材料、紙用塗佈材料、紙用內部添加劑、接著劑、乳化安定劑、薄膜、丁縮醛樹脂、化粧品、醫藥品、及陶瓷黏結劑等之用途上。

於須使用 PVA 的用途，有時會要求具有對低溫水之溶解性低、於高溫水可迅速地溶解的性質之 PVA。

通常 PVA 係以水溶液的形態而被使用，於紙等基材上以高剪切速度進行塗佈時，由於會發生塗佈液的黏度上升、塗佈液之條狀化、或塗佈液飛散等之問題，故使 PVA 的粒徑作成較小而以水性漿料的形態使用之做法曾被檢討。然而，於水泥類無機物以抄造法成形之場合中，PVA 若以水性漿料的形態使用，則 PVA 的一部份會溶出到水

中，使得成形物之產率降低，或發生 PVA 流出到廢水中等之問題，故希望能有對低溫水的溶解性低之 PVA。又，於用噴射式煮漿鍋(jet cooker)等之連續式溶解裝置使 PVA 溶解於高溫水中的場合，須使 PVA 於單位時間內大量地溶解於水中，故希望有具有快速的溶解性之 PVA。基於上述般的觀點，乃殷切期望獲得一種 PVA，具有下述性質：對低溫水之溶解性低而不易成為麵糰般之狀態、且對高溫水可快速地溶解。

通常，PVA 係藉由聚乙酯系聚合物(以下，亦簡稱為 PVEs)在鹼性觸媒的存在下與醇類進行酯交換反應而製造。茲列舉習知的 PVA 之製造方法如下述：

於美國專利第 2,642,419 號公報中，曾揭示一種 PVA 粉末之製造方法(所謂帶式皂化法)，其係將濃度 24~40 重量 % 之 PVEs 的甲醇溶液與苛性鈉的甲醇溶液之混合物連續地供給到輸送帶上，藉由甲醇分解反應得到凝膠狀物，然後將其粉碎並乾燥。藉由此方法得到之 PVA 粉末，由於在低溫亦會溶解於水中，故只有 PVA 粉末的表面會溶解而凝集、塊狀化。因此，不適用於使用連續溶解裝置等使其溶解於水中。又，此方法所得到之 PVA 粉末，會含有相當量之製造時所使用的甲醇、及經由甲醇分解反應所生成之羧酸酯等之揮發性有機化合物及醋酸鈉等之不揮發性化合物。PVA 粉末中所含有的揮發性有機化合物若多，PVA 粉末取用時之作業環境會變差，並且必須進行 PVA 水溶液的廢水處理。又，於 PVA 粉末中含有醋酸鈉等之不揮發性化

合物的場合，於將 PVA 粉末使用於電氣元件、電子元件、陶瓷黏結劑等的用途之場合中，會有發生絕緣不良等的問題之顧慮。

於日本專利特公昭 40-3700 號公報中，曾揭示一種 PVA 粉末之製造方法，其係於使 PVEs 與醇進行酯交換反應時，對該反應系間歇地供給 PVEs 之甲醇溶液者。藉由此方法得到之 PVA 粉末，即使欲使其溶解於溫水或熱水中亦會發生糰塊而無法得到均勻的水溶液，故採用投入低溫的水中之後使水的溫度緩緩地昇溫而使其溶解於水中的方法，此有須長時間進行溶解之問題。再者，此 PVA 粉末，由於微粉的比例多，故於開封時微粉容易飛散，亦為問題。

於日本專利特公昭 45-33191 號公報中，曾揭示一種 PVA 粉末之製造方法，其係於使 PVEs 與醇進行酯交換反應時，將 PVEs 的甲醇溶液以反應混合物中之可溶性聚合物的濃度不超過 1 重量%的比例之方式進行連續的供給，自反應混合物連續地回收 PVA 漿料者。藉由此方法得到之 PVA 粉末被指出有著與關於專利文獻 2 陳述中相同的問題。

於日本專利特公昭 46-9826 號公報中，曾揭示一種 PVA 粉末之製造方法，其係將皂化度 10~40 莫耳%的部分皂化 PVA 之醋酸甲酯-甲醇混合溶劑及皂化觸媒之甲醇溶液，以反應混合物中之可溶性聚合物的濃度不超過 1 重量%之比例的方式連續地供給到皂化度 97~98.5 莫耳%之 PVA 的醋酸甲酯-甲醇混合溶劑之漿料中，並自反應混合物連續地取出 PVA 漿料進行脫液及乾燥者。藉由此方法得到之 PVA 粉

末，被指出有著與關於專利文獻 2 陳述中相同的問題。

曾有人提出以解決在溶解於水時所產生之塊狀化或糰塊化的問題為目的之 PVA 粉末的製造方法。

於日本專利特公昭 54-7311 號公報中，曾揭示一種對冷水之溶解性降低之 PVA 粉末之製造方法，其係藉由使皂化度 93~100 莫耳%的 PVA 在甲醇、水等之混合溶劑中於 50℃ 以上的溫度進行加熱而製造。然而，所得之 PVA 粉末，其對高溫水之溶解性難以說有所改善。又，此方法，由於須對已製成的 PVA 進行加熱處理，故步驟變得較繁複，因而，須額外的裝置以因應此目的，且能源效率差。

於日本專利特開 2002-53616 號公報中，曾揭示一種對水之溶解性得到改善之 PVA 之製造方法，其係將特定的偶氮系聚合起始劑於保持於低溫之狀態下透過供給管線導入到醋酸乙烯的聚合系中，使藉由醋酸乙烯之聚合所得之聚醋酸乙烯進行皂化，藉此進行製造者。依據此方法，雖可得到結晶性高的 PVA，卻難以得到於低溫不易溶解而於高溫可快速溶解之 PVA。又，此 PVA 欲藉由乾燥以降低揮發性有機化合物的含有量有困難，而揮發性有機化合物若殘存，會導致作業環境的惡化。又，此方法中，由於聚合觸媒的供給管線須保持於低溫，故溫度管理須充分執行。

於日本專利特開 2000-265026 號公報中，揭示一種含有 20 重量%以上的粒徑 500~1000 μm 的粒子之溶解性優異的 PVA 粉末。於專利文獻 7 中所提出之 PVA 粉末，雖具有在溶解至低溫水時不易產生糰塊的性質，惟，由於粒徑大，

故須長時間來溶解，缺乏實用性。

於日本專利特開平 8-301936 號公報中，曾揭示對使用公知的方法得到之 PVA，於 140℃ 的溫度下於無溶劑下進行加熱 2 小時的方法。依據此方法，PVA 粉末的溶解特性之溫度依存性雖會增大，惟，與於專利文獻 5 中所述者同樣地，由於須對已製成的 PVA 進行加熱處理，故步驟變得較繁複，且須額外的裝置以因應此目的，且能源效率差。

有關對水之溶解性獲得改善之 PVA 之製造方法，亦曾被提出如下述者：

於日本專利特開平 9-316272 號公報中，曾揭示一種多孔性的 PVA 之製造方法，其係對皂化度 20~60 莫耳%之部分皂化的 PVA 與 PVEs 之混合溶液進行皂化而製造者。藉由此方法得到之 PVA 粉末，雖於對低溫水之溶解性之抑制方面得到改善，惟，於使水溫上昇時之溶解性方面則尚有改善之餘地。又，此方法中，由於係使用部分皂化的 PVA，故須有 PVEs 之預備性的皂化步驟。

於日本專利特開平 8-188619 號公報中，曾揭示一種 PVA 微粒子之製造方法，其係使 PVEs 分散於不會溶解該 PVEs、PVA 及醇類之任一者的液體石蠟等之分散媒中進行皂化而製造者。藉由此方法得到之 PVA 微粒子，雖於對低溫水之溶解性之抑制方面得到改善，惟，由於非多孔性，故 PVA 中所含有之揮發性有機化合物之除去有困難，是其問題。又，於此方法中，須使用聚乙炔吡咯烷酮等之分散劑，欲將此等自 PVA 中除去須繁複的程序。

【發明內容】

目前殷切期盼 PVA 能具有下述性質：對低溫水之溶解性低而不易成為糰塊狀態，並可快速地溶解於高溫水。過去，對低溫水之溶解性得到抑制之 PVA 雖曾被提出，惟，以些微溫度變化來大幅改變對水的溶解特性之 PVA 則尚未可得。又，過去，為了抑制對低溫水之溶解性，須額外的步驟或操作。

因而，本發明之目的，在於提供一種例如對低溫水之溶解性低、對高溫水可快速地溶解之能以些微溫度變化來大幅改變對水之溶解特性之 PVA 及其製造方法。

經本發明者等努力地檢討之結果，發現一種適合於製造具有對低溫水之溶解性低、對高溫水可快速地溶解的特性之 PVA 之製造方法。亦即，本發明為一種聚乙醇系聚合物之製造方法，係於含有聚乙酸酯系聚合物、醇與鹼性化合物之反應混合液中使該聚乙酸酯系聚合物與該醇進行酯交換反應，來使得至少一部份經酯交換之該聚合物自該反應混合液析出，然後於含有析出聚合物之該反應混合液中進一步進行該酯交換反應；其特徵在於，該至少一部份經酯交換之該聚合物之析出開始時，該反應混合液的溫度係設定為 $75^{\circ}\text{C} \sim 150^{\circ}\text{C}$ 。

依據本發明之製造方法，不須追加對經酯交換得到之 PVA 進一步加熱等之後續步驟(後續作業)即可得到對水之溶解特性得到改善之 PVA。本發明之製造方法，與必須有聚合物之粉碎作業之所謂的皮帶式皂化法相比較，於製造

效率上較為優異。

而且，依據本發明之製造方法，可得到於小的溫度變化下對水之溶解特性較以往有更大變化之 PVA。亦即，本發明提供一種多孔性的 PVA，其係：

(1) 聚合度為 800~8000 未滿，皂化度為 99.0 莫耳%以上，對水之昇溫溶解度成為 15 重量%未滿之溫度與對水之昇溫溶解度成為 90 重量%以上之溫度的差為 10°C 以內；或

(2) 聚合度為 800~8000 未滿，皂化度為 80.0 莫耳%~99.0 莫耳%未滿，對水之昇溫溶解度成為 15 重量%未滿之溫度與對水之昇溫溶解度成為 90 重量%以上之溫度的差為 20°C 以內；或

(3) 聚合度為 120~800 未滿，皂化度為 95.0 莫耳%以上，對水之昇溫溶解度於 50°C 為 40 重量%未滿，對水之昇溫溶解度成為 15 重量%未滿之溫度與對水之昇溫溶解度成為 90 重量%以上之溫度的差為 30°C 以內；或

(4) 聚合度為 120~800 未滿，皂化度為 80.0 莫耳%~95.0 莫耳%未滿，對水之昇溫溶解度於 20°C 為 50 重量%未滿；

此處，所謂昇溫溶解度，係將既定量的聚乙稀醇系聚合物投入 20°C 的水中調製成該既定量相當於全體的 4 重量%之懸浮液，一邊攪拌該懸浮液一邊使該懸浮液的溫度以 0.8°C/分的速度上昇至既定的溫度，以此時之該既定溫度之該聚乙稀醇系聚合物的溶解量為 S1、以該既定量為 S2 時，藉由 $(S1/S2) \times 100$ (重量%) 所決定的數值。

又，於上述(4)中，係僅特定於 20°C 之溶解性。然而，

具有記載於(4)中的程度之聚合度與皂化度之 PVA，本質上由於有著易溶解於 40°C 程度以上的水中之特性(例如，40°C 之昇溫溶解度為 90% 以上)，故於 20°C 下之昇溫溶解度只要是上述的程度，該 PVA 可具有於小的溫度變化下對水之溶解特性可有充分顯著變化之特性。

本發明之 PVA，由於係多孔性者，故有揮發性有機化合物之含有量少的優點。

依據本發明，可提供例如可顯示出對低溫水為難溶而對高溫水有快速溶解性(於小的溫度變化下對水之溶解特性有顯著變化)之 PVA。此 PVA，適合利用於溶解到水中而使用之工業上的各種用途中。依據本發明，亦可提供有機揮發成分之含有量低、且源自鹼性觸媒之羧酸鹽等之不揮發性成分之含有量亦低的 PVA 粉末。此 PVA 之工業上之取用性甚優異。依據本發明，不須增加新的步驟即可製造此等特性優異之 PVA。

【實施方式】

本發明之聚乙烯醇系聚合物(PVA)，可藉由使由乙烯酯系單體進行聚合所得之聚乙烯酯系聚合物(PVEs)與醇進行酯交換反應而製得。

作為乙烯酯系單體之具體例，可舉出：醋酸酯、蟻酸酯、丙酸酯、硬脂酸酯、柯赫酸酯及三甲基乙酸酯等。此等化合物，可單獨使用，亦可至少 2 種組合使用。就取得之容易性考量，以使用醋酸酯為佳。

作為乙烯酯系單體之聚合方法，可採用溶液聚合法、

塊狀聚合法、懸浮聚合法及乳化聚合法等之任一種方法。

於乙烯酯系單體之聚合時，亦可由乙烯酯系單體與乙烯性不飽和單體進行共聚。作為乙烯性不飽和單體之具體例，可舉出：乙烯、丙烯、異丁烯、1-丁烯、1-己烯、1-辛烯、1-十二烯、1-十八烯等之烯烴類；丙烯酸、甲基丙烯酸、巴豆酸、馬來酸、馬來酸酐、衣康酸、衣康酸酐等之不飽和酸類及其鹽或其單或二烷酯；丙烯腈、甲基丙烯腈等之腈類；丙烯醯胺、甲基丙烯醯胺、二丙酮丙烯醯胺等之醯胺類；乙烯磺酸、烯丙基磺酸、甲基烯丙基磺酸等之烯烴磺酸及其鹽。再者，亦可舉出：烷基乙烯基醚類、N-丙烯醯胺甲基三甲銨氯化物、烯丙基三甲銨氯化物、N-乙烯基吡咯烷酮、N-乙烯基- ϵ -己內醯胺、N-乙烯基-乙醯醯胺、N-乙烯基-甲醯胺、氯乙烯、偏氯乙烯、聚氧化乙烯(甲基)烯丙醚或聚氧化丙烯(甲基)烯丙醚等之聚氧化烯(甲基)烯丙醚、聚氧化乙烯(甲基)丙烯酸酯或聚氧化丙烯(甲基)丙烯醯胺等之聚氧化烯(甲基)丙烯醯胺、聚氧化乙烯(1-(甲基)丙烯醯胺-1,1-二甲基丙基)酯、聚氧化乙烯乙烯基醚、聚氧化丙烯乙烯基醚、聚氧化乙烯烯丙胺、聚氧化丙烯烯丙胺、聚氧化乙烯乙酰胺、聚氧化丙烯乙酰胺等。此等乙烯性不飽和單體，可單獨使用，亦可至少2種組合使用。乙烯性不飽和單體之使用量，較佳者為，對構成PVEs的單體為基準為0.01莫耳%~25莫耳%，更佳為0.02莫耳%~20莫耳%。

有關本發明中所使用之PVEs的聚合度並無特別限制，以100~10000未滿的範圍為佳，而以120~8000未滿的範圍

為更佳。

藉由使 PVEs 與醇進行酯交換反應以製得 PVA 的場合，PVA 的皂化度若太低，會妨礙該 PVEs 的一部份經酯交換所成之聚合物自反應混合液中析出，欲製造本發明之目的物之 PVA 會有困難。基於如此之理由，本發明之 PVA 的皂化度，以 80 莫耳%~100 莫耳%為佳，而以 85 莫耳%~100 莫耳%為更佳。

本發明之 PVA，具有對低溫水之溶解性低並可快速地溶解於高溫水中的特性，尤其是於些微的溫度變化下溶解性可急遽地提高。PVA 之對水的溶解特性，由於會受到 PVA 的聚合度及皂化度之影響，本發明之 PVA 之優異的溶解特性以併同聚合度、皂化度而記述為適當。

本發明之 PVA 可為(1)聚合度為 800~8000 未滿，皂化度為 99.0 莫耳%以上；此 PVA 於對水之昇溫溶解度成為 15 重量%未滿(尤以 12 重量%以下為佳)之溫度與對水之昇溫溶解度成為 90 重量%以上(尤以 95 重量%以上)之溫度的差為 10℃ 以內。此 PVA 適用於例如，聚乙烯醇縮乙醛原料、紙加工、接著劑、各種黏結劑、薄膜原料、維尼綸纖維原料等之用途。

本發明之 PVA 可為(2)聚合度為 800~8000 未滿，皂化度為 80.0 莫耳%~99.0 莫耳%；此 PVA 於對水之昇溫溶解度成為 15 重量%未滿(尤以 12 重量%以下為佳)之溫度與對水之昇溫溶解度成為 90 重量%以上(尤以 95 重量%以上)之溫度的差為 20℃ 以內(而以 15℃ 以內為佳)。此 PVA 適用於例

如，聚乙稀醇縮乙醛原料、紙加工、乳液之保護膠體、接著劑、經紗纖維糊劑、懸浮聚合用分散劑、無機物分散劑、各種黏結劑、薄膜原料、維尼綸纖維原料等之用途。

對滿足上述(1)或(2)中所記載的條件之 PVA，可更進一步賦予下述特性，其為：對 80℃ 的水之昇溫溶解度抑制於未滿 15 重量%(尤以 12 重量%以下為佳)的程度、亦即對溫度高的水之溶解性加以抑制之下，對 90℃ 的水之昇溫溶解度可達 90 重量%以上(尤以 95 重量%以上為佳)的程度，只相差 10℃ 的溫度差便可使大部分的水溶解之特性。若使用可抑制對水的溶解至相當的高溫而昇溫至更高溫可快速地溶解的 PVA，則於稱為噴射式煮漿鍋之連續溶解設備中可有優異的溶解性。

再者，本發明之 PVA 可為(3)聚合度為 120~800 未滿，皂化度為 95.0 莫耳%以上；此 PVA 對水之昇溫溶解度於 50℃ 下為 40 重量%未滿(尤以 20 重量%以下為佳)，對水之昇溫溶解度成為 15 重量%未滿(尤以 12 重量%未滿為佳)之溫度與對水之昇溫溶解度成為 90 重量%以上(尤以 95 重量%以上)之溫度的差為 30℃ 以內(尤以 25℃ 以內為佳)。此 PVA，適用於例如，聚乙稀醇縮乙醛原料、紙加工、乳液之保護膠體、接著劑、經紗纖維糊劑、懸浮聚合用分散劑、無機物分散劑、各種黏結劑、薄膜原料、維尼綸纖維原料等之用途。

再者，本發明之 PVA 可為(4)聚合度為 120~800 未滿，皂化度為 80.0 莫耳%~95.0 莫耳%未滿；此 PVA 對水之昇溫

溶解度於 20℃ 下為 50 重量%未滿。此 PVA，適用於例如，聚乙烯醇縮乙醛原料、紙加工、乳液之保護膠體、接著劑、經紗纖維糊劑、懸浮聚合用分散劑、無機物分散劑、各種黏結劑、薄膜原料、維尼綸纖維原料等之用途。

本發明中，昇溫溶解度係以 0.8℃/分的昇溫速度進行測定。此昇溫速度若太快，於相對高溫的區域亦會得到較低的溶解度之值，又，昇溫速度若太慢，則於相對低溫的區域亦會得到較高的溶解度之值，於是基於 PAV 性質差異所產生之昇溫溶解度的差將難以判定。本發明之昇溫溶解度測定之昇溫速度，係考慮此等而訂定者，只要是 0.5℃/分~1℃/分以下之昇溫速度，可得到大致相同的結果。

本發明之 PVA 具有多孔性之特性。本發明之 PVA，具有平均粒徑 0.01 μm ~10 μm 的細孔，且該平均徑 0.01 μm ~10 μm 的細孔之細孔容積以 0.2cc/g~1.0cc/g 為佳。平均徑為 0.01 μm ~10 μm 的細孔之細孔容積，可用細孔分布測定器(水銀多孔度測定器)藉由水銀壓入法測定。

本發明之 PVA 由於是多孔性的，故其製造過程中殘存之沸點為 200℃ 以下之揮發性有機化合物的量可得以減低。本發明之 PVA 中所含有之沸點為 200℃ 以下之揮發性有機化合物的含有量，以 0.5 重量%以下為佳。作為揮發性有機化合物的例子，可舉出：酯交換反應中所用的醇、藉由酯交換反應所伴生的揮發性之酯化合物等。依據本發明，PVA 中所含有之揮發性有機化合物，藉由將 PVA 過濾或乾燥可有效地除去。

依據本發明，可顯著地降低源自 PVEs 與醇之酯交換反應中所用之鹼性化合物而殘存於 PVA 中的鹼金屬鹽量。本發明之 PVA 中所含有之鹼金屬鹽的含有量，以鹼金屬離子的重量基準計，以 2500ppm 以下為佳，而以 2000ppm 以下為更佳。作為鹼金屬的例子，可舉出：鈉、鋰及鉀。

本發明之 PVA，以算術平均粒徑為 $100\mu\text{m}\sim 2000\mu\text{m}$ 為佳，尤以 $150\mu\text{m}\sim 1500\mu\text{m}$ 為更佳。本發明之 PVA，以體積比重為 0.20~0.60 為佳。

本發明之製造方法中，自反應混合液形成析出物(至少一部份經酯交換之 PVEs)時的溫度若未滿 75°C ，則無法實現對低溫水之低溶解性，得到之 PVA 容易生成糰塊狀態。另一方面，若超過 150°C ，則得到之 PVA 會成為非多孔性者。又，若超過 150°C ，由於觸媒之失活會較快，欲提高皂化度，須多量的觸媒，會產生被認定為著色等之問題。

於本發明的方法中，至少一部份經酯交換的聚合物(PVEs)之開始析出時的反應混合液之溫度，正確而言，係指溶解於反應混合液中之 PVEs 之酯交換反應進行至若干程度，酯交換聚合物成為凝膠狀而不溶化，自反應混合液開始出現相分離起，至凝膠化之不溶化物在反應混合液中形成為數十微米程度的粒徑之粒子為止的狀態。更具體而言，係指原為均勻透明之反應混合液因相分離之凝膠化物(不溶化物)而開始白濁起至形成主要為 $20\mu\text{m}\sim 50\mu\text{m}$ 的程度之粒徑的凝膠化物為止的狀態。

本發明之方法中，PVEs 與醇之酯交換反應可分為下述

之 3 階段考量，其為：(i)自酯交換反應開始進行後，至少一部份酯交換之聚合物(PVEs)開始自反應混合液析出的階段；(ii)自反應混合液出現析出物(至少一部份經酯交換之 PVEs)的階段；及(iii)於含有析出物之反應混合液中酯交換反應進一步進行的階段。

於本發明之方法中，較佳者為，階段(ii)之反應混合液的溫度為 $75^{\circ}\text{C} \sim 150^{\circ}\text{C}$ ，且階段(i)之反應混合液的溫度為 $40^{\circ}\text{C} \sim 165^{\circ}\text{C}$ 。於階段(iii)，析出物的粒徑會增大，最後可形成製得之 PVA。階段(iii)中之反應混合液的溫度以 $75^{\circ}\text{C} \sim 150^{\circ}\text{C}$ 為佳。

PVEs 與醇之酯交換反應，例如，可用 1 個反應槽藉由批次方式施行。此場合中，上述(i)、(ii)及(iii)之 3 階段的酯交換反應，可作為一連串的反应緊接施行即可。作為另外的方法，例如，亦可用管型之反應器，將該反應器內分為 3 個反應區，於各反應區進行上述(i)、(ii)及(iii)之 3 階段的酯交換反應。又，另一其他的方法，可用複數的反應槽，使上述(i)、(ii)及(iii)之 3 階段的酯交換反應於各反應槽緊接進行。

本發明之方法中，亦可對含有一部份經酯交換之 PVEs(PVEs-PVA)析出物之反應混合液，在連續地或間歇地添加未反應的 PVEs 溶液或 PVEs-PVA 溶液之情形下進行。此時，添加的未反應之 PVEs 或 PVEs-PVA 的一部份，在反應混合液會進行酯交換反應，成為膠體狀而不溶化形成為粒徑 $20\ \mu\text{m} \sim 50\ \mu\text{m}$ 的程度之析出物。又，添加的 PVEs 或

PVEs-PVA 的一部份，會於已析出之 PVEs-PVA 的粒子上進行酯交換，而使粒子生長。於此方法中，亦有包含階段(i)~(iii)同時進行的期間之情形，此場合所要製造之 PVA 欲得到較佳的特性，只要是階段(ii)進行著，將反應混合液的溫度定於上述範圍即可。

於本發明之方法中，PVEs 之酯交換度 A(皂化度：莫耳%)與反應混合液的溫度 T(°C)之間，以滿足下式的關係為佳：

$$145+20 \times \exp(-0.05 \times A) \geq T \geq 85-45 \times \exp(-0.05 \times A)$$

又，A 為溶解於反應混合液中或析出於反應混合液中之 PVEs 全體之酯交換度。

本發明中所用的醇並無特別限制，以可兼作為反應劑與反應溶劑，且可使 PVEs 均勻溶解者為佳。滿足此條件的醇，具體而言，為碳數 1~5 的 1 元之 1 級醇、及具有碳數 2~4 的 1 級醇之多元醇。作為碳數 1~5 的 1 元之 1 級醇，可舉出：甲醇、乙醇、正丙醇、正丁醇、異丁醇、正戊醇、異戊醇等。作為具有碳數 2~4 的 1 級醇之多元醇，可舉出：乙二醇、1,2-丙二醇、1,3-丙二醇、2-甲基-1,3-丙二醇、1,2-丁二醇、1,3-丁二醇、1,4-丁二醇。醇，就反應速度、PVEs 之溶解性等觀點考量，可含有甲醇或乙醇，尤以含有甲醇為佳。此等醇，可單獨使用，亦可至少 2 種組合使用。

於本發明之方法中，於與 PVEs 之酯交換反應中所使用

的醇可兼作為反應溶劑，亦可於此醇之外另外使用反應溶劑。為此目的所使用之反應溶劑，以與 PVA 及後述之鹼性化合物的反應性低、且可使 PVEs 均勻溶解為佳。尤其，欲製造聚合度為 800 以下、皂化度為 80%~95% 之 PVA 的場合，會有藉由酯交換反應得到之 PVA 之一部份(2%~30%未滿)以未析出的狀態殘留在該酯交換反應中所使用的醇中之情形。為了在不使此未析出之 PVA 殘留於醇中的前提下進行酯交換反應，以使用醇以外的反應溶劑較為有利。就上述觀點考量，可使用之反應溶劑的具體例可舉出例如：乙醚、異丙醚、四氫呋喃、1,4-二噁烷、乙二醇二乙醚、N,N-二甲基甲醯胺、N,N-二甲基乙醯胺、二甲亞砜、環丁砜、N-甲基吡咯烷酮、蟻酸甲酯、蟻酸乙酯、蟻酸丙酯、蟻酸異丙酯、蟻酸丁酯、蟻酸戊酯、醋酸甲酯、醋酸乙酯、醋酸丙酯、醋酸異丙酯、醋酸丁酯、醋酸戊酯、丙酸甲酯、丙酸乙酯、丙酸丙酯、丙酸異丙酯、丙酸丁酯、丙酸戊酯等。此等反應溶劑，可單獨使用，亦可至少 2 種組合使用。於使用此等反應溶劑進行 PVEs 與醇之酯交換反應的場合，反應溶解可於酯交換反應後回收。反應溶劑之較佳的使用量，為對反應混合液的重量為 0.01 重量%~50 重量%。

作為反應溶劑，於使用 PVEs 的羧酸部位與酯交換反應中所使用的醇所得之反應產物之酯化合物的場合，由於在酯交換反應後不須回收反應溶劑，該回收所須之步驟可省略，故為建議使用者。如此之酯化合物之具體例可舉出例如：蟻酸甲酯、蟻酸乙酯、蟻酸丙酯、蟻酸異丙酯、蟻酸

丁酯、蟻酸戊酯、醋酸甲酯、醋酸乙酯、醋酸丙酯、醋酸異丙酯、醋酸丁酯、醋酸戊酯、丙酸甲酯、丙酸乙酯、丙酸丙酯、丙酸異丙酯、丙酸丁酯、丙酸戊酯等。其中以醋酸甲酯及醋酸乙酯為佳，尤以醋酸乙酯為特佳。此等酯化合物可單獨使用，亦可至少 2 種組合使用。酯化合物之較佳使用量，相對於反應混合液的重量比例為 0.001 重量%~50 重量%未滿。

於本發明之方法中，反應混合液中溶解於此反應混合液中或自反應混合液析出之除聚乙烯酯系聚合物及聚乙烯醇系聚合物以外的部分在 20℃ 的介電係數，於酯交換反應進行中，以定為 25~35 為佳。反應混合液中除聚合物以外之溶液部分，主要係由例如醇、該醇與 PVEs 的羧酸部位藉由酯交換反應所生成的酯化合物、及需要時所使用的上述反應溶劑所構成，作為其餘之極少量的成分則含有後述之鹼性化合物及水等。此溶液部分之介電係數低於 20 之場合，PVA 的平均粒徑會較小，致微粉變多。另一方面，於大於 35 的場合，PVA 的細孔容積容易變小。

於本發明之方法中，與 PVEs 之酯交換反應中所使用的醇的量，以對存在於 PVEs 中的酯基為 3 莫耳倍以上為佳。此醇的量之上限，以 200 莫耳倍為佳，尤以 50 莫耳倍為特佳。若小於 3 莫耳倍，反應不易進行而難以得到所要的皂化度。若超過 200 莫耳倍，則生產性會降低，且過剩的醇之分離、回收須花費人力與成本。

作為鹼性化合物，可使用以往於 PVEs 與醇之酯交換反

應中所使用的鹼性化合物。作為此等鹼性化合物，可舉出：氫氧化鈉、氫氧化鉀、氫氧化鋰等之鹼金屬氫氧化物；甲醇鈉、第三丁氧基鉀等之鹼金屬醇化物；1,8-二氮雜環[5,4,0]十一烯-7(DBU)、氨等之強鹼性胺；碳酸鹼金屬鹽、碳酸氫鹼金屬鹽等。此等之中，就取用性及取得的容易性等之觀點考量，以氫氧化鈉、氫氧化鉀、氫氧化鋰、甲醇鈉、甲醇鉀及乙醇鈉為佳，尤以氫氧化鈉及甲醇鈉為佳。此等之鹼性化合物，可單獨使用，亦可至少 2 種組合使用。

鹼性化合物之使用量，以對存在於 PVEs 中之酯基為 0.0005 莫耳倍~2 莫耳倍為佳，而以 0.001 莫耳倍~0.1 莫耳倍為更佳。鹼性化合物之使用量，對存在於 PVEs 中之酯基若為 0.0005 莫耳倍未滿之場合，無法得到充分的反應速度，欲製造所需之皂化度的 PVA 會有困難。鹼性化合物之使用量，對存在於 PVEs 中之酯基若超過 0.2 莫耳倍之場合，因鹼性化合物之使用量增加而會使成本增加，或會成為 PVA 著色的原因。鹼性化合物可在酯化反應之過程中追加。

於本發明中，就抑制因水的影響導致鹼性化合物之反應活性降低的觀點考量，反應混合液中所含有的水分量，以 2 重量%以下為佳，而以 0.5 重量%以下為更佳。

欲製造皂化度為 80 莫耳%~95 莫耳%之 PVA 的場合，為防止酯交換反應的過度進行，可另外地將水添加到反應系中，該場合中，反應混合液中所含有之水分量以成為 2 重量%以下為佳，而以成為 0.5 重量%以下為更佳。水分量

若超過 2 重量%，由於酯交換反應須使用多量的鹼性化合物故不經濟，並會成為 PVA 著色的原因。

於反應混合液中形成析出物的階段之酯交換反應的溫度(75℃~150℃)，依醇的種類而異，亦有較醇的常壓下之沸點高的情形。如此之場合，建議須使用有耐壓構造的裝置來進行酯交換反應。於使用有耐壓構造的裝置進行酯交換反應之場合，裝置內的壓力，可依設定的溫度、反應混合液中所含有的醇及生成之酯化合物等之蒸汽壓，只要在不妨礙酯交換反應之進行的範圍內適當地設定即可。

本發明之方法中，酯交換反應，亦可在對 PVEs、鹼性化合物、醇、反應溶劑等為惰性的氣體環境氣氛下施行。作為惰性氣體，並無特別限制，作為具體例，可舉出：氮、氬、氫、氫等。此等之中，以廉價、且取得容易之氮氣為最佳。

本發明中，溶解於反應混合液中之 PVEs，於酯交換反應進行之同時，成為對醇為不溶解性的 PVA 而析出，形成粒子。PVA 粒子，以粒徑分布集中者為佳，欲製得粒徑分布集中的 PVA 粒子，以一邊對反應混合液進行攪拌之下進行酯交換反應為佳。反應混合液之黏性雖依反應混合液中所含有的 PVEs 之聚合度而異，其黏性多為較高，故依此觀點，亦宜在一邊對反應混合液進行攪拌之下進行酯交換反應。作為適合於酯交換反應之反應器的具體例，可舉出：具備攪拌機的反應槽、雙軸擠壓機、線性混合機(line mixer)等，此等反應器亦可具有耐壓構造。

本發明中之酯交換反應，可採用批次方式、連續方式、半連續方式等公知之反應方式施行。於採用此等之任一的反應方式之場合，可將酯交換反應分為複數的反應步驟施行，該場合中，含自反應混合液出現析出物之步驟中之反應混合液的溫度只要可滿足 $75^{\circ}\text{C} \sim 150^{\circ}\text{C}$ 的條件即可。

於以批次方式進行酯交換反應的場合，可採用任意的的方法，作為其例子，可舉出：於常溫下將醇、PVEs、及依需要之反應溶劑及水添加至具備有攪拌機之反應槽中，使反應系內設定於既定的溫度，並使攪拌機設定於既定的攪拌速度之後，加入鹼性化合物而開始酯交換反應的方法；於常溫下將醇、PVEs、鹼性化合物、及依需要之反應溶劑及水添加至具備有攪拌機之反應槽中，使反應系內設定於既定的溫度，並使攪拌機設定於既定的攪拌速度之後，開始酯交換反應的方法等。

反應時間，係依反應混合液中之 PVEs 的濃度、反應溫度、鹼性化合物之使用量、反應混合液中所含有之水分量而異，通常宜為 1 分~10 小時，而以 2 分~5 小時為更佳。

於酯交換反應結束後，可將生成的 PVA 粒子直接取出，或依情況而添加入蟻酸、醋酸、丙酸、酚、馬來酸、富馬酸、苯甲酸、鹽酸、硫酸、硝酸、三氟醋酸等之酸性化合物，使鹼性化合物的反應活性喪失後再取出含有 PVA 粒子的懸浮液。於使用酸性化合物之場合，其使用量，以使用之鹼性化合物的 0.01 莫耳倍~10 莫耳倍為佳，而以 0.1 莫耳倍~5 莫耳倍為更佳。

於以連續方式進行酯交換反應的場合，反應方式可採用任意的的方法，作為其例子，可舉出：將 PVEs、醇、鹼性化合物、及依需要之反應溶劑及水連續地添至反應槽中，自液相部連續地取出含有 PVA 粒子之懸浮液的方法；將 2 個以上的反應槽串聯，連續地供給 PVEs、醇、鹼性化合物、及依需要之反應溶劑及水至第 1 反應槽中，使其進行反應至 PVEs 的一部份成為酯交換的狀態，然後將含有部分經酯交換的 PVEs 之反應混合液依序連續地移送到第 2 反應槽及其後的反應槽中，於最終槽使反應進行至 PVA 的皂化度成為所要的值，再將含有生成的 PVA 粒子之反應混合液連續地取出的方法；以公知的方法施行酯交換反應之後，於反應的最終階段，進行依據本發明之酯交換反應的方法等。

又，亦可與以批次方式進行酯交換反應的場合同樣地，添加入酸性化合物，於鹼性化合物之反應活性喪失之後將含有 PVA 粒子之懸浮液取出。於使用酸性化合物的場合，其使用量，以使用之鹼性化合物的 0.01 莫耳倍~10 莫耳倍為佳，而以 0.1 莫耳倍~5 莫耳倍為更佳。

於以半連續方式進行酯交換反應的場合，反應方式可採用任意的的方法，作為其例子，可舉出：將醇、鹼性化合物、及依需要之反應溶劑及水之一部份或全量添加至具備有攪拌機之反應槽中，使反應系內設定於既定的溫度，並使攪拌機設定於既定的攪拌速度之後，將含有 PVEs 之醇溶液與殘留之鹼性化合物、反應溶劑及水連續地或間歇地供給至反應槽的方法；將含有 PVEs 之醇溶液、依需要之反應

溶劑及水的一部份或全量先添加至具備攪拌機之反應槽中，使反應系內設定於既定的溫度，並使攪拌機設定於既定的攪拌速度之後，再連續地或間歇地將鹼性化合物、含有殘存的 PVEs 之醇溶液、反應溶劑及水供給至反應槽中的方法等。

於藉由習知之方法之一的皮帶式皂化法施行 PVEs 與醇的酯交換反應之場合，必須對反應所得之 PVA 進行粉碎之作業。相對於此，依據本發明之方法，自反應槽取出之含有 PVA 的懸浮液加以過濾後，只須加以乾燥即可得到顆粒狀的 PVA 粒子，可省略粉碎步驟。含有 PVA 的懸浮液之過濾，可用努杰(Nutsche)型過濾器、葉片狀過濾器、批次式離心分離器、壓濾機、盤式濾機、皮帶式過濾器、皮帶式擠壓型過濾機、螺桿式傾濾機、螺桿式壓濾機、液體旋風分離機、旋轉過濾器。又，過濾後所得之粒子之乾燥可使用箱型乾燥機、隧道式或帶狀式乾燥機、旋轉乾燥裝置、流動層乾燥機、多段圓盤乾燥機、氣流乾燥機、桶式乾燥機、圓筒乾燥機、振動乾燥機等。

以下，以實施例就本發明更進一步具體地加以說明，惟，本發明並非限定於此等實施例中。又，於下述之實施例中，只要未特別說明，「%」係表示重量基準者。首先，就特性之測定方法加以說明。

[揮發性有機化合物的含有量之測定]

將經乾燥得到之 PVA0.5g、作為內部標準之二噁烷 10mg、離子交換水 49.5g 均一地混合作成 PVA 之 1 重量%

溶液。將得到之溶液，藉由使用氣相色譜分析進行直接分析而進行揮發性有機化合物的含有量之測定(管柱：HR-20(信和化工(股)製))，溫度程序：50℃(保持 1 分鐘)→以 5℃/分的速度昇溫→100℃(恆定)，偵測器 FID)。

[細孔容積之測定]

用多孔度計(島津製作所製，奧脫珀爾 9200)，以水銀壓入法進行測定。

[平均粒徑之測定]

將 JIS 標準篩自上面起依網眼 3350 μm 、2000 μm 、100 μm 、600 μm 、425 μm 、100 μm 、45 μm 的順序疊放，將經重量測定之 PVA 放入最上層，以振盪裝置進行 20 分鐘之篩濾分級後，對殘留於各網眼尺寸的篩上之 PVA 的重量加以測定，以殘留 PVA 的篩與其上的篩之網眼的平均值作為平均網眼尺寸，由重量與平均網眼尺寸的算術平均求出平均粒徑。

[對水的溶解度之測定]

將蒸餾水 288g 加入至具備有攪拌機、回流冷卻器及溫度計的可分離式燒瓶中後，置入油浴中。以 300rpm 攪拌，將水溫調節為 20℃。於溫度成為恆定之時，於一邊攪拌下添加入 PVA 12g，使內溫以 0.8℃/分的比例恆定地進行昇溫。自初期 20℃ 起開始昇溫起每隔 10℃ 或每隔 5℃，以不使微粉上吸的方式小心地採取內容液約 5g，測定其重量。對如此得到之液中所含有的 PVA 藉由重量法(將溶液蒸發，使其乾涸，測定其固體成分的量)進行定量。由採取的

液體之重量與液中所含有的 PVA 之重量，可求出溶解於可分離式燒瓶中之水溶液的 PVA 之溶解量，作為 S1。以最初放入之 PVA 的量作為 S2，則藉由下式可求出在該溫度下之對水的溶解度。

$$\text{溶解度(重量\%)} = S1/S2$$

[介電係數之測定]

就反應混合液之聚合物部分除外的溶液部分之組成加以分析，作成不含聚合物的樣本組成溶液。對此樣本組成溶液用介電係數測定裝置(惠普公司製，阻抗分析儀 4192A)測定於 20℃ 的介電係數。

(實施例 1)

將聚合度 2000 的聚醋酸乙烯酯(PVAc)86g、甲醇 316g 放入具備有電磁式攪拌裝置之可作內部觀察之玻璃製 1L 之高壓鍋中。測定此混合液之水分為 760ppm。將氣相部分以 0.5MPa 的氮進行 3 次取代之後，回復到常壓。以每分鐘 1000 轉進行攪拌、混合之下，藉由使容器昇溫使容器的內溫(與混合液的溫度相同)成為 55℃。

於繼續攪拌之下(繼續攪拌至反應結束為止)，將含有甲醇鈉 0.162g(3 毫莫耳，對 PVAc 中之酯基為 0.003 莫耳倍)之甲醇 4g 藉由氮氣壓入至高壓鍋中，形成混合反應液(壓入後之甲醇量對於 PVAc 中之酯基為 10 莫耳倍)。於壓入甲醇鈉後，一邊於反應混合液中使其進行酯交換反應(皂化反應)一邊使高壓鍋的內溫以約 10℃/分的速度上昇。於甲醇鈉壓入之約 6 分鐘後，於高壓鍋的內溫成為 110℃ 時，反應混合

液開始出現白濁。經另外確認之下，得知於開始白濁之反應混合液中，析出粒徑為 $20\sim 50\mu\text{m}$ 的程度之 PVAc(一部份皂化之顆粒狀 PVAc)。

進一步繼續昇溫 2 分鐘，於內溫成為 125°C 之時，於使溫度保持為恆定之下繼續反應 15 分鐘，將醋酸 0.5g (8.3 毫莫耳)壓入高壓鍋中使反應停止。於容器冷卻後解除壓力，就反應混合液的液體部分進行分析之下，得醋酸甲酯為液體部分的 20 重量%。又，反應混合液之介電係數，於反應開始時為 32，於反應結束時為 26。

將反應結束後之反應混合液(PVA 懸浮液)取出，藉由水流式吸氣器進行減壓過濾，得到濕的顆粒狀 PVA。將得到之顆粒進行 80°C 、8 小時的乾燥之下，得到白色、多孔質、顆粒狀的 PVA 43.8g 。測定此 PVA 的皂化度得 99.32%。

得到之顆粒的揮發性有機化合物量(甲醇、醋酸甲酯、醋酸之合計量)經求出為微量(於乾燥 PVA 中為 0.1 重量%以下)。得到之顆粒的鹼金屬離子量經求出，得在乾燥 PVA 中鈉為 350ppm，其他的鹼金屬離子則未能偵測出。得到之顆粒的細孔容積經測定為 $0.01\sim 10\mu\text{m}$ 的細孔有 0.82cc/g 。得到之顆粒的體積比重經求出為 0.38g/cc 。得到之顆粒之算術平均粒徑經求出為 $855\mu\text{m}$ 。

對得到之顆粒 PVA 測定昇溫溶解度的結果示如表 1。PVA 之製造條件示如表 20，PVA 之特性示如表 21。

[表 1]

溫度($^{\circ}\text{C}$)	20	30	40	50	60	70	80	85	90
溶解量(重量%)	0.0	0.2	0.2	0.2	0.2	0.5	6.7	38	100

(實施例 2)

以與實施例 1 之相同的作法得到白色、多孔質、顆粒狀之 PVA。惟，甲醇鈉的量係作成 0.108g(2 毫莫耳，對 PVAc 中的酯基為 0.002 莫耳倍)。又，自甲醇鈉壓入時(反應開始時)係使高壓鍋之內溫保持於 125℃，自酯交換反應開始起，經甲醇鈉之壓入 3 分鐘後所開始之反應混合液的白濁，至藉由醋酸之壓入使反應結束為止，係保持於此溫度。醋酸係自反應開始之 20 分鐘後壓入。乾燥後，得到之 PVA 為 43.5g。反應結束後之醋酸甲酯的濃度係與實施例 1 相同。

對得到之 PVA 顆粒，施行與實施例 1 相同之特性測定。昇溫溶解度示如表 2。PVA 之製造條件示如表 20，PVA 之特性示如表 21。

[表 2]

溫度(℃)	20	30	40	50	60	70	80	85	90
溶解量(重量%)	0.0	0.1	0.2	0.2	0.3	0.9	9.5	42	100

(實施例 3)

以與實施例 1 之相同的作法得到白色、多孔質、顆粒狀之 PVA。惟，甲醇鈉的量係作成 0.27g(5 毫莫耳，對 PVAc 中的酯基為 0.005 莫耳倍)。又，自甲醇鈉壓入時(反應開始時)係使高壓鍋之內溫保持於 35℃ 而非 55℃。自此溫度起以與實施例 1 同樣的昇溫速度(約 10℃/分)進行昇溫之下，於甲醇鈉之壓入 6 分鐘後，於 90℃ 下反應混合液開始白濁。之後，與實施例 1 同樣地，昇溫至 125℃ 使其繼續反應 15 分鐘之後，將醋酸壓入使反應結束。於此實施例中，醋酸

的量係作成 0.75g(12.5 毫莫耳)。乾燥後，得到之 PVA 為 43.6g。反應結束後之醋酸甲酯的濃度係與實施例 1 相同。

對得到之 PVA 顆粒，施行與實施例 1 相同之特性測定。昇溫溶解度示如表 3。PVA 之製造條件示如表 20，PVA 之特性示如表 21。

[表 3]

溫度(°C)	20	30	40	50	60	70	80	85	90
溶解量(重量%)	0.0	0.2	0.3	0.4	0.6	1.5	11.5	57	100

(實施例 4)

以與實施例 1 之相同的作法得到白色、多孔質、顆粒狀之 PVA。惟，甲醇鈉壓入時(反應開始時)係使高壓鍋之內溫保持於 168°C 而非 55°C。自此溫度起用油浴使高壓鍋冷卻，結果於甲醇鈉之壓入 1 分鐘後於 135°C 反應混合液變成白濁。保持於 135°C 使其繼續反應 15 分鐘之後，將醋酸壓入使反應結束。乾燥後，得到之 PVA 為 43.2g。反應結束後之醋酸甲酯的濃度係與實施例 1 相同。

對得到之 PVA 顆粒，施行與實施例 1 相同之特性測定。昇溫溶解度示如表 4。PVA 之製造條件示如表 20，PVA 之特性示如表 21。

[表 4]

溫度(°C)	20	30	40	50	60	70	80	85	90
溶解量(重量%)	0.0	0.2	0.2	0.2	0.2	0.4	9.7	45	100

(實施例 5)

以與實施例 1 之相同的作法得到白色、多孔質、顆粒

狀之 PVA。惟，自甲醇鈉壓入 6 分鐘後於 110°C，反應混合液開始白濁之後，以油浴使高壓鍋冷卻。於冷卻開始後 7 分鐘後內溫恆定為 70°C 之後，使反應再繼續 15 分鐘，然後將醋酸壓入使反應結束。乾燥後，得到之 PVA 為 43.2g。反應結束後之醋酸甲酯的濃度係與實施例 1 相同。

對得到之 PVA 顆粒，施行與實施例 1 相同之特性測定。昇溫溶解度示如表 5。PVA 之製造條件示如表 20，PVA 之特性示如表 21。

[表 5]

溫度(°C)	20	30	40	50	60	70	80	85	90
溶解量(重量%)	0.0	0.2	0.2	0.4	0.5	1.1	11.8	65	100

(實施例 6)

以與實施例 1 之相同的作法得到白色、多孔質、顆粒狀之 PVA。惟，自甲醇鈉壓入 6 分鐘後於 110°C，反應混合液開始白濁之後，將昇溫時間延長 5 分鐘使高壓鍋的內溫成為 155°C。在此狀態下，使反應再繼續 15 分鐘之後，將醋酸壓入使反應結束。乾燥後，得到之 PVA 為 43.5g。反應結束後之醋酸甲酯的濃度係與實施例 1 相同。

對得到之 PVA 顆粒，施行與實施例 1 相同之特性測定。昇溫溶解度示如表 6。PVA 之製造條件示如表 20，PVA 之特性示如表 21。

[表 6]

溫度(°C)	20	30	40	50	60	70	80	85	90
溶解量(重量%)	0.0	0.2	0.2	0.3	0.3	0.7	8.9	44	100

(比較例 1)

以與實施例 1 之相同的作法得到白色、多孔質、顆粒狀之 PVA。惟，甲醇鈉的量係作成 1.62g(30 毫莫耳，對 PVAc 中的酯基為 0.03 毫莫耳倍)。以與實施例 1 同樣的昇溫速度(約 10℃/分)進行昇溫，結果於甲醇鈉之壓入 2 分鐘後，於 70℃反應混合液開始白濁。之後，與實施例 1 同樣地，昇溫至 125℃使其繼續反應 15 分鐘之後，將醋酸壓入使反應結束。於此例中，醋酸的量係作成 5g(83 毫莫耳)。乾燥後，得到之 PVA 為 43.4g。反應結束後之醋酸甲酯的濃度係與實施例 1 相同。

對得到之 PVA 顆粒，施行與實施例 1 相同之特性測定。昇溫溶解度示如表 7。PVA 之製造條件示如表 20，PVA 之特性示如表 21。

[表 7]

溫度(℃)	20	30	40	50	60	70	80	90
溶解量(重量%)	0.0	0.2	0.2	0.5	4.5	16.2	21.5	100

(比較例 2)

以與實施例 1 同樣的作法得到 PVA。惟，自甲醇鈉之壓入而開始酯交換反應起，經壓入 1 分鐘後所開始之白濁，再壓入醋酸使反應結束為止，使高壓鍋的內溫保持於 155℃。醋酸係於反應開始起 15 分鐘後壓入。

生成的 PVA 係附著在攪拌機上，故未能得到顆粒狀的 PVA。採取此 PVA，以與實施例 1 之相同條件來乾燥。由於未能得到顆粒，故未能測定昇溫溶解度、體積比重、平

均粒徑，而其他的特性則以與實施例 1 同樣的作法進行測定。反應結束後之醋酸甲酯的濃度係與實施例 1 相同。PVA 之製造條件示如表 20，PVA 之特性示如表 21。

(實施例 7)

以與實施例 1 之相同的作法得到白色、多孔質、顆粒狀之 PVA。惟，將聚合度 2000 的 PVAc 86g、與甲醇 196g、醋酸甲酯 120g 加入到高壓鍋中。醋酸甲酯之添加會使混合液的介電係數降低。此混合液的水分為 600ppm。此混合液中，於甲醇鈉壓入後，甲醇量對 PVAc 中的酯基成為 6.3 莫耳倍。以與實施例 1 同樣的昇溫速度(約 10℃/分)昇溫，結果於甲醇鈉壓入之 7 分鐘後，於 120℃ 反應混合液變成白濁。之後，與實施例 1 同樣地，昇溫至 125℃ 使其繼續反應 15 分鐘。乾燥後，得到之 PVA 為 43.6g。反應混合液之介電係數，於反應開始時為 23，反應結束時為 18。醋酸甲酯之存在量為液體部分之 54 重量%。

對得到之 PVA 顆粒，施行與實施例 1 相同之特性測定。昇溫溶解度示如表 8。PVA 之製造條件示如表 20，PVA 之特性示如表 21。

[表 8]

溫度(℃)	20	30	40	50	60	70	80	85	90
溶解量(重量%)	0.0	0.2	0.3	0.3	0.4	1.0	11.8	54	100

(實施例 8)

以與實施例 1 之相同的作法得到白色、多孔質、顆粒狀之 PVA。惟，將聚合度 2000 的 PVAc 86g、與甲醇 166g、

乙二醇 150g 加入到高壓鍋中。因乙二醇之添加會使混合液的介電係數上昇。此混合液的水分為 1000ppm。此混合液中，於甲醇鈉壓入後，甲醇量對 PVAc 中的酯基成為 5.2 莫耳倍。之後，使用與實施例 1 同樣的操作。乾燥後，得到之 PVA 為 43.9g。反應混合液之介電係數，於反應開始時為 36，反應結束時為 29。醋酸甲酯之存在量為液體部分之 21 重量%。

對得到之 PVA 顆粒，施行與實施例 1 相同之特性測定。昇溫溶解度示如表 9。PVA 之製造條件示如表 20，PVA 之特性示如表 21。

[表 9]

溫度(℃)	20	30	40	50	60	70	80	85	90
溶解量(重量%)	0.0	0.2	0.2	0.2	0.3	0.7	9.9	41	100

(實施例 9)

以與實施例 1 之相同的作法得到白色、多孔質、顆粒狀之 PVA。惟，將含有氫氧化鈉 0.24g(6 毫莫耳，對 PVAc 中的酯基為 0.006 莫耳倍)而非含有甲醇鈉的甲醇 4g 藉由氮氣壓入至高壓鍋中使反應開始進行。以與實施例 1 同樣的昇溫速度(約 10℃/分)進行昇溫，結果於氫氧化鈉之壓入 5 分鐘後，於 100℃ 反應混合液開始白濁。之後，與實施例 1 同樣地，昇溫至 125℃ 使其繼續反應 15 分鐘之後，將醋酸壓入使反應結束。乾燥後，得到之 PVA 為 43.4g。反應混合液之介電係數，於反應開始時為 32，反應結束時為 26。反應混合液之液體部分中所含有之醋酸甲酯的濃度係與實施

例 1 相同。

對得到之 PVA 顆粒，施行與實施例 1 相同之特性測定。昇溫溶解度示如表 10。PVA 之製造條件示如表 20，得到的 PVA 之特性示如表 21。

[表 10]

溫度(℃)	20	30	40	50	60	70	80	90
溶解量(重量%)	0.0	0.0	0.0	0.1	0.2	0.9	7.9	100

(實施例 10)

以與實施例 1 之相同的作法得到白色、多孔質、顆粒狀之 PVA。惟，係將聚合度 2000 的 PVAc 86g、與代替甲醇之乙醇 316g 加入到高壓鍋中。此混合液的水分為 700ppm。此混合液中，於甲醇鈉壓入後，乙醇量對 PVAc 中的酯基成為 7.0 莫耳倍。以與實施例 1 同樣的昇溫速度(約 10℃/分)進行昇溫，結果於甲醇鈉之壓入 7 分鐘後，於 120℃反應混合液開始白濁。之後，與實施例 1 同樣地，昇溫至 125℃使其繼續反應 15 分鐘之後，將醋酸壓入使反應結束。乾燥後，得到之 PVA 為 43.5g。反應混合液之介電係數，於反應開始時為 26，反應結束時為 22。醋酸乙酯之存在量為液體部分之 24 重量%。

對得到之 PVA 顆粒，施行與實施例 1 相同之特性測定。昇溫溶解度示如表 11。PVA 之製造條件示如表 20，得到的 PVA 之特性示如表 21。

[表 11]

溫度(℃)	20	30	40	50	60	70	80	85	90
溶解量(重量%)	0.0	0.0	0.1	0.2	0.2	0.4	7.5	46	100

(實施例 11)

將甲醇 238g、醋酸甲酯 24g、甲醇鈉 0.093g 加入具備有電磁式攪拌裝置之 1L 的高壓鍋中，將高壓鍋的內溫調節為 100℃。一邊對混合液以轉速 1000rpm 進行攪拌，一邊將另外調製的含有皂化度 20 莫耳%之 PVAc(聚合度 2000)30 重量%的甲醇溶液以 3g/分加入，並將甲醇鈉 1 重量%的甲醇溶液以 0.25g/分加入，使其在 100℃ 反應並連續地取出反應物，得到顆粒狀的 PVA。平均滯留時間為 8 小時。此時，反應混合液中之水分為 600ppm，觸媒對於供給之 PVAc 的酯基的莫耳比為 0.0055，甲醇對於供給之 PVAc 的酯基之莫耳比為 8.8。又，連續取出的反應混合液之 PVAc 與 PVA 除外之液體部分的介電係數為 27。藉由使得到之 PVA 進行 4 小時之乾燥，得到 PVA 顆粒。

對得到之顆粒 PVA，實施與實施例 1 同樣的特性測定。昇溫溶解度的結果示如表 12。PVA 之製造條件示如表 20，所得之 PVA 之特性示如表 21。

[表 12]

溫度(℃)	20	30	40	50	60	70	80	85	90
溶解量(重量%)	0.5	0.7	1.0	1.2	2.5	3.3	9.1	50	100

(比較例 3)

將由醋酸甲酯 10 重量%及甲醇 90 重量%所構成的混合液 730g 及含有甲醇鈉 5.6g 的甲醇溶液 56g 加入至 3L 之可分離式燒瓶中，調整成 45℃。一邊將其均一攪拌，一邊將另外調製的皂化度 20 莫耳%之 PVAc(聚合度 2000)30 重量

%、醋酸甲酯 7 重量%及甲醇 63 重量%所構成的混合溶液以 9g/分加入，並將甲醇鈉 10 重量%的甲醇溶液以 1.5g/分加入，連續地將反應物取出，得到顆粒狀的 PVA。平均滯留時間為 8 小時。藉由將 PVA 在 100℃ 下進行 4 小時之乾燥，得到 PVA 顆粒。

對得到之顆粒 PVA，施行與實施例 1 同樣的特性測定(體積比重、平均粒徑除外)。昇溫溶解度示如表 13。PVA 之製造條件示如表 20，所得之 PVA 之特性示如表 21。

[表 13]

溫度(℃)	20	30	40	50	60	65	70	80	90
溶解量(重量%)	1.0	1.6	1.6	2.2	2.8	12.8	34	88	97

(比較例 4)

將聚合度 2000 之 PVAc 35 重量%、甲醇 65 重量%(水分含有量 0.1 重量%)、氫氧化鈉(莫耳比 0.001)加入附有攪拌翼的反應器中並加以混合，於 40℃ 進行 60 分鐘之皂化反應後，添加醋酸使反應停止，得到皂化度 41.0 莫耳%之經部分皂化之 PVA(A)的甲醇溶液。將該經部分皂化之 PVA(A)的甲醇溶液與未皂化之 PVAc(B)35 重量%、與甲醇 65 重量%的混合液，以固體成分換算之重量混合比例為 45:55 的比例混合，調整成 50℃。將該混合溶液及氫氧化鈉(莫耳比 0.01)的甲醇溶液，分別加入連續式瞬間型混合機中，連續地將混合物取出。平均滯留時間為 2 秒。然後，使混合物在 50℃ 反應器內靜置 20 分鐘，藉由進行醇分解反應，得到膠體狀 PVA。於將膠體狀 PVA 粉碎後，藉由在 100℃ 下進

行 4 小時之乾燥，得到 PVA 粉末。

對得到之 PVA 顆粒，施行與實施例 1 相同之特性測定(體積比重、平均粒徑除外)。昇溫溶解度示如表 14。PVA 之製造條件示如表 20，所得之 PVA 之特性示如表 21。

[表 14]

溫度(℃)	20	30	40	50	60	70	80	90
溶解量(重量%)	3.0	6.8	17	38	86	100	100	100

(比較例 5)

將聚合度 2000 之 PVAc 35 重量%、甲醇 65 重量%、氫氧化鈉 0.3 重量%(甲醇量對 PVAc 中的酯基為 5.0 莫耳倍、氫氧化鈉量對 PVAc 中的酯基為 0.018 莫耳倍、上述混合液之水分經測定為 2100ppm)所混合之液體供給至維持於 45℃ 之皮帶式皂化機上，在皮帶上進行 20 分鐘之皂化處理。將得到之塊狀的 PVA 粉碎，進行甲醇洗淨之後，於 100℃ 下乾燥 4 小時，得到 PVA 粉末。

對得到之 PVA 顆粒，施行與實施例 1 相同之特性測定(體積比重、平均粒徑除外)。昇溫溶解度示如表 15。PVA 之製造條件示如表 20，PVA 之特性示如表 21。

[表 15]

溫度(℃)	20	30	40	50	60	70	80	90
溶解量(重量%)	7.0	11	18	36	83	100	100	100

(實施例 12)

以與實施例 1 之相同的作法得到白色、多孔質、顆粒狀之 PVA。惟，將聚合度 200 的 PVAc 86g、甲醇 204g 加

入到高壓鍋中。此混合液的水分為 950ppm。以與實施例 1 同樣的作法昇溫至 55℃，並將含有甲醇鈉 0.216g(4 毫莫耳，對 PVAc 的酯基為 0.004 莫耳倍)的甲醇藉由氮氣壓入高壓鍋中。此混合液，於壓入甲醇鈉後，甲醇量為對 PVAc 中的酯基成為 6.5 莫耳倍。於以與實施例 1 同樣的昇溫速度(約 10℃/分)進行昇溫，結果於甲醇鈉之壓入 6 分鐘後，於 110℃ 反應混合液開始白濁。之後，與實施例 1 同樣地，昇溫至 125℃ 使其繼續反應 15 分鐘之後，將醋酸壓入使反應結束。壓入之醋酸的量係作成 0.6g。乾燥後，得到之 PVA 為 43.7g。反應混合液之介電係數，於反應開始時為 32，反應結束時為 24。反應結束後之醋酸甲酯的濃度係與實施例 1 相同。

對得到之 PVA 顆粒，施行與實施例 1 相同之特性測定。昇溫溶解度示如表 16。PVA 之製造條件示如表 20，所得之 PVA 之特性示如表 21。

[表 16]

溫度(℃)	20	30	40	50	60	65	70	80	90
溶解量(重量%)	1.0	1.8	2.7	5.8	9.0	12	20	61	100

(實施例 13)

以與實施例 1 之相同的作法得到白色、多孔質、顆粒狀之 PVA。惟，將聚合度 200 之 PVAc 86g、甲醇 252g 加入到高壓鍋中。此混合液的水分為 920ppm。以與實施例 1 同樣的作法昇溫至 55℃，並將含有甲醇鈉 0.27g(5 毫莫耳，對 PVAc 的酯基為 0.005 莫耳倍)的甲醇 4g 藉由氮氣壓入高

壓鍋中。此混合液，於壓入甲醇鈉後，甲醇量為對 PVAc 中的酯基成為 8 莫耳倍。於以與實施例 1 同樣的昇溫速度(約 10°C/分)進行昇溫，結果於甲醇鈉之壓入 6 分鐘後，於 110°C 反應混合液開始白濁。之後，與實施例 1 同樣地，昇溫至 125°C 使其繼續反應 15 分鐘之後，將醋酸壓入使反應結束。壓入之醋酸的量係作成 0.83g。乾燥後，得到之 PVA 為 27.5g。由皂化度算出之顆粒狀 PVA 之取得量相當於以使用的 PVAc 為基準算出的理論量之 57%。反應混合液之介電係數，於反應開始時為 32，反應結束時為 25。反應結束後之醋酸甲酯的濃度係與實施例 1 相同。

對得到之 PVA 顆粒，施行與實施例 1 相同之特性測定。昇溫溶解度示如表 17。PVA 之製造條件示如表 20，所得之 PVA 之特性示如表 21。

[表 17]

溫度(°C)	20	30	40	50	60	70	80	90
溶解量(重量%)	48	84	92	95	98	99	100	100

(實施例 14)

以與實施例 1 之相同的作法得到白色、多孔質、顆粒狀之 PVA。惟，將以衣康酸 2 莫耳%改質的聚合度 200 之 PVAc 87.3g、甲醇 200g、醋酸甲酯 38g 加入到高壓鍋中。此混合液的水分為 910ppm。以與實施例 1 同樣的作法昇溫至 55°C，並將含有甲醇鈉 2.54g(47 毫莫耳，對 PVAc 的酯基為 0.048 莫耳倍)的甲醇 18g 藉由氮氣壓入高壓鍋中。此混合液，於壓入甲醇鈉後，甲醇量為對 PVAc 中的酯基成為

0.048 莫耳倍。於以與實施例 1 同樣的昇溫速度(約 $10^{\circ}\text{C}/\text{分}$)進行昇溫，結果於甲醇鈉之壓入 5 分鐘後，於 100°C 反應混合液開始白濁。之後，與實施例 1 同樣地，昇溫至 125°C 使其繼續反應 15 分鐘之後，將醋酸壓入使反應結束。壓入之醋酸之量係作成 5g(83 毫莫耳)。乾燥後，得到之 PVA 為 40.8g。反應混合液之介電係數，於反應開始時為 27，反應結束時為 22。反應結束後之醋酸乙酯之存在量為液體部分之 37 重量%。

對得到之 PVA 顆粒，施行與實施例 1 相同之特性測定。昇溫溶解度示如表 18。PVA 之製造條件示如表 20，所得之 PVA 之特性示如表 21。

[表 18]

溫度($^{\circ}\text{C}$)	20	30	40	50	60	70	80	90
溶解量(重量%)	30	88	98	99	100	100	100	100

(實施例 15)

以與實施例 1 之相同的作法得到白色、多孔質、顆粒狀之 PVA。惟，將以乙烯 9 莫耳%改質的聚合度 200 之 PVAc 80.8g、甲醇 316g 加入到高壓鍋中。此混合液的水分為 900ppm。以與實施例 1 同樣的作法昇溫至 55°C ，並將含有甲醇鈉 0.162g(3 毫莫耳，對 PVAc 的酯基為 0.0035 莫耳倍)的甲醇 4g 藉由氮氣壓入高壓鍋中。此混合液，於壓入甲醇鈉後，甲醇量為對 PVAc 中的酯基成為 11.7 莫耳倍。於以與實施例 1 同樣的昇溫速度(約 $10^{\circ}\text{C}/\text{分}$)進行昇溫，結果於甲醇鈉之壓入 7 分鐘後，於 120°C 反應混合液開始白濁。之

後，與實施例 1 同樣地，昇溫至 125℃ 使其繼續反應 15 分鐘之後，將醋酸壓入使反應結束。乾燥後，得到之 PVA 為 42.6g。反應結束後之醋酸甲酯的濃度係與實施例 1 相同。

對得到之 PVA 顆粒，施行與實施例 1 相同之特性測定。昇溫溶解度示如表 19。PVA 之製造條件示如表 20，所得之 PVA 之特性示如表 21。

[表 19]

溫度(℃)	20	30	40	50	60	70	80	90
溶解量(重量%)	2.4	2.8	3.6	4.8	6.0	10	36	97

(產業上之可利用性)

依據本發明，可在不附加新的步驟之下，進行特性優異的 PVA 之工業級製造。

[表 20]

	反應方式	聚合度	水分 (ppm)	混合液的溫度 (°C) 開始→析出→最後	介電係數 開始→最後	觸媒量 (莫耳倍/對酯)	醇量 (莫耳倍 /對酯)	備註
實施例 1	批次式	2000	760	55→110→125	32→26	0.003	10	基本昇溫條件
實施例 2	批次式	2000	760	125→125→125	32→26	0.002	10	125°C 恆定
實施例 3	批次式	2000	760	35→90→125	32→26	0.005	10	35°C 開始
實施例 4	批次式	2000	760	169→135→135	32→26	0.003	10	168°C 開始
實施例 5	批次式	2000	760	55→110→70	32→26	0.003	10	最後 70°C
實施例 6	批次式	2000	760	55→110→155	32→26	0.003	10	最後 155°C
實施例 7	批次式	2000	600	55→120→125	23→18	0.003	6.3	介電係數下降
實施例 8	批次式	2000	1000	55→110→125	36→29	0.003	5.2	介電係數上昇
實施例 9	批次式	2000	760	55→100→125	32→26	0.006	10	NaOH 觸媒
實施例 10	批次式	2000	700	55→120→125	26→22	0.003	7.0	乙醇
實施例 11	連續式	2000	600	100	27	0.0055	8.8	連續法、100°C
實施例 12	批次式	200	950	55→110→125	32→24	0.004	6.5	聚合度 200
實施例 13	批次式	200	920	55→110→125	32→25	0.005	8	聚合度 200
實施例 14	批次式	200	910	55→100→125	27→22	0.0048	7.0	衣康酸改質
實施例 15	批次式	500	900	55→120→125	32→26	0.0035	7.7	乙烯改質
比較例 1	批次式	2000	760	55→70→125	32→26	0.03	10	析出 70°C
比較例 2	批次式	2000	760	155→155→155	32→26	0.003	10	155°C 恆定
比較例 3	連續式	2000		45				連續法、溫度低
比較例 4		2000		50				
比較例 5	輸送帶式	2000	2100	45		0.018	5.0	皮帶式皂化法

[表 21]

	皂化度 (%)	揮發性有機化合物量 (重量%)	殘存 Na 量 (ppm)	細孔容積 (cc/g)	體積比重 (g/cc)	平均粒徑 (μ m)	對水的溶解度 (溫度: °C/重量%)
實施例 1	99.32	<0.1	350	0.82	0.38	855	80°C/6.7、85°C/38 → 90°C/100
實施例 2	99.45	<0.1	390	0.73	0.40	750	85°C/9.5、85°C/42 → 90°C/100
實施例 3	99.33	<0.1	400	0.79	0.31	890	80°C/11.5、85°C/57 → 90°C/100
實施例 4	99.23	<0.1	1500	0.35	0.51	950	80°C/9.7、85°C/45 → 90°C/100
實施例 5	99.21	<0.1	380	0.66	0.29	950	80°C/11.8、85°C/65 → 90°C/100
實施例 6	99.66	<0.1	1350	0.37	0.45	897	80°C/8.9、85°C/44 → 90°C/100
實施例 7	99.10	<0.1	885	0.40	0.40	215	80°C/11.8、85°C/54 → 90°C/100
實施例 8	99.28	<0.1	1420	0.30	0.53	1090	80°C/9.9、85°C/41 → 90°C/100
實施例 9	98.22	<0.1	500	0.62	0.29	1220	80°C/7.9 → 90°C/100
實施例 10	99.32	<0.1	390	0.70	0.30	953	80°C/7.5、85°C/46 → 90°C/100
實施例 11	99.14	<0.1	300	0.68	0.41	880	80°C/9.1、85°C/50 → 90°C/100
實施例 12	99.20	<0.1	450	0.36	0.38	409	60°C/90, 65°C/12, 90°C/100
實施例 13	90.11	<0.1	400	0.39	0.39	233	20°C/48、30°C/84
實施例 14	90.39	<0.1	1860	0.26	0.35	284	20°C/30、30°C/88
實施例 15	98.22	<0.1	120	0.38	0.31	639	70°C/10、90°C/97
比較例 1	99.30	<0.1	1000	0.57	0.30	1100	70°C/16.2, 80°C/21.5 → 90°C/100
比較例 2	94.70	<0.1	3000	0.10			
比較例 3	99.42	<0.1	3500	0.56			65°C/12.8、70°C/34 → 80°C/88
比較例 4	98.41	<0.1	2900	0.15			40°C/17 → 60°C/86
比較例 5	96.30	1.6	5200	0.02			40°C/18 → 60°C/88

五、中文發明摘要：

本發明提供一種聚乙烯醇(PVA)，其對於水之溶解特性能以些微的溫度變化產生夠大的改變。本發明中，係於含有聚乙烯酯系聚合物、醇與鹼性化合物之反應混合液中使該聚乙烯酯系聚合物與該醇進行酯交換反應，來使得至少一部份經酯交換之該聚合物自該反應混合液析出，然後於含有析出聚合物之該反應混合液中進一步進行該酯交換反應來製造聚乙烯醇聚合物之際，至少一部份經酯交換之該聚合物之析出開始時，該反應混合液的溫度係設定為 75℃~150℃。

六、英文發明摘要：

十、申請專利範圍：

1. 一種聚乙烯醇系聚合物之製造方法，係於含有聚乙烯酯系聚合物、醇與鹼性化合物之反應混合液中使該聚乙烯酯系聚合物與該醇進行酯交換反應，來使得至少一部份經酯交換之該聚合物自該反應混合液析出，然後於含有析出聚合物之該反應混合液中進一步進行該酯交換反應；其特徵在於，該至少一部份經酯交換之該聚合物之析出開始時，該反應混合液的溫度係設定為 $75^{\circ}\text{C} \sim 150^{\circ}\text{C}$ 。

2. 如申請專利範圍第 1 項之聚乙烯醇系聚合物之製造方法，其中，自酯交換反應開始進行至聚合物開始析出之反應混合液的溫度係設定為 $40^{\circ}\text{C} \sim 165^{\circ}\text{C}$ 。

3. 如申請專利範圍第 1 項之聚乙烯醇系聚合物之製造方法，其中，自聚合物開始析出至酯交換反應結束之反應混合液的溫度係設定為 $75^{\circ}\text{C} \sim 150^{\circ}\text{C}$ 。

4. 如申請專利範圍第 1 項之聚乙烯醇系聚合物之製造方法，其中，聚乙烯酯系聚合物之酯交換度 A (莫耳%)與該反應混合液之溫度 $T(^{\circ}\text{C})$ 係滿足下式

$$145 + 20 \times \exp(-0.05 \times A) \geq T \geq 85 - 45 \times \exp(-0.05 \times A)$$

之關係。

5. 如申請專利範圍第 1 項之聚乙烯醇系聚合物之製造方法，其中，反應混合液中之溶解於該反應混合液中或自該反應混合液析出之除聚乙烯酯系聚合物及聚乙烯醇系聚

合物以外的部分於 20°C 的介電係數，於酯交換反應進行中係定為 20~35。

6. 如申請專利範圍第 1 項之聚乙烯醇系聚合物之製造方法，其中，所使用之醇相對於聚乙烯酯系聚合物中所含酯基為 3 莫耳倍以上。

7. 如申請專利範圍第 1 項之聚乙烯醇系聚合物之製造方法，其中，鹼性化合物係含有選自氫氧化鈉、氫氧化鉀、氫氧化鋰、甲醇鈉、甲醇鉀及乙醇鈉所構成群中至少 1 種。

8. 如申請專利範圍第 1 項之聚乙烯醇系聚合物之製造方法，所使用之醇為甲醇或乙醇。

9. 如申請專利範圍第 1 項之聚乙烯醇系聚合物之製造方法，其中，相對於聚乙烯酯系聚合物中所存在之乙烯酯基，所使用之鹼性化合物的量為 0.0005 莫耳倍~0.2 莫耳倍。

10. 如申請專利範圍第 1 項之聚乙烯醇系聚合物之製造方法，其中，反應混合液中所含有之水分為 2 重量%以下。

11. 一種多孔性聚乙烯醇系聚合物；其特徵在於，係符合以下(1)~(4)中之任一條件：

(1)聚合度為 800~8000 未滿，皂化度為 99.0 莫耳%以上，對水之昇溫溶解度成為 15 重量%未滿之溫度與對水之昇溫溶解度成為 90 重量%以上之溫度的差為 10°C 以內；

(2)聚合度為 800~8000 未滿，皂化度為 80.0 莫耳%~99.0 莫耳%未滿，對水之昇溫溶解度成為 15 重量%未滿之溫度與對水之昇溫溶解度成為 90 重量%以上之溫度的差為 20°C 以內；

(3)聚合度為 120~800 未滿，皂化度為 95.0 莫耳%以上，對水之昇溫溶解度於 50℃ 為 40 重量%未滿，對水之昇溫溶解度成為 15 重量%未滿之溫度與對水之昇溫溶解度成為 90 重量%以上之溫度的差為 30℃ 以內；

(4)聚合度為 120~800 未滿，皂化度為 80.0 莫耳%~95.0 莫耳%未滿，對水之昇溫溶解度於 20℃ 為 50 重量%未滿；

此處，所謂昇溫溶解度，係將既定量的聚乙烷醇系聚合物投入 20℃ 的水中調製成該既定量相當於全體的 4 重量%之懸浮液，一邊攪拌該懸浮液一邊使該懸浮液的溫度以 0.8℃/分的速度上昇至既定的溫度，以此時之該既定溫度之該聚乙烷醇系聚合物的溶解量為 S1、以該既定量為 S2 時，藉由 $(S1/S2) \times 100$ (重量%)所決定的數值。

12. 如申請專利範圍第 11 項之聚乙烷醇系聚合物，係以細孔容積為 0.2cc/g~1.0cc/g 的比例含有平均粒徑 0.01 μ m~10 μ m 的細孔。

13. 如申請專利範圍第 11 項之聚乙烷醇系聚合物，其中，沸點為 200℃ 以下之揮發性有機化合物的含有量為 0.5 重量%以下。

14. 如申請專利範圍第 11 項之聚乙烷醇系聚合物，其中，鹼金屬鹽之含有量以鹼金屬離子的重量基準計為 2500ppm 以下。

15. 如申請專利範圍第 11 項之聚乙烷醇系聚合物，其中，聚乙烷醇系聚合物之算術平均粒徑為 100 μ m~2000 μ m。

16. 如申請專利範圍第 11 項之聚乙烯醇系聚合物，其中，聚乙烯醇系聚合物之體積比重為 0.20~0.60。

17. 如申請專利範圍第 11 項之聚乙烯醇系聚合物，係滿足(1)或(2)之條件，且於 80℃ 之對水之昇溫溶解度為 15 重量%未滿，於 90℃ 之對水之昇溫溶解度為 90 重量%以上。

十一、圖式：

無。

七、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：第（ 無 ）圖。

(二)本代表圖之元件符號簡單說明：

八、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：

無