

(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B2)

(11)特許番号
特許第7635780号
(P7635780)

(45)発行日 令和7年2月26日(2025.2.26)

(24)登録日 令和7年2月17日(2025.2.17)

(51)国際特許分類 F I
C 0 8 F 6/00 (2006.01) C 0 8 F 6/00
C 0 8 F 16/06 (2006.01) C 0 8 F 16/06

請求項の数 3 (全12頁)

(21)出願番号	特願2022-512231(P2022-512231)	(73)特許権者	000006035 三菱ケミカル株式会社 東京都千代田区丸の内一丁目1番1号
(86)(22)出願日	令和3年3月29日(2021.3.29)	(74)代理人	100079382 弁理士 西藤 征彦
(86)国際出願番号	PCT/JP2021/013375	(74)代理人	100123928 弁理士 井 崎 愛佳
(87)国際公開番号	WO2021/200856	(74)代理人	100136308 弁理士 西藤 優子
(87)国際公開日	令和3年10月7日(2021.10.7)	(74)代理人	100207295 弁理士 寺尾 茂泰
審査請求日	令和5年10月13日(2023.10.13)	(72)発明者	山内 芳仁 東京都千代田区丸の内一丁目1番1号 三菱ケミカル株式会社内
(31)優先権主張番号	特願2020-60379(P2020-60379)	(72)発明者	酒井 紀人
(32)優先日	令和2年3月30日(2020.3.30)		
(33)優先権主張国・地域又は機関	日本国(JP)		

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 ポリビニルアルコール系樹脂の製造方法

(57)【特許請求の範囲】

【請求項1】

280nmにおける吸光度が0.2以上であるポリビニルアルコール系樹脂の製造方法であって、原料のポリビニルアルコール系樹脂を溶融混練しシート状に押し出す工程、シート状のポリビニルアルコール系樹脂を冷却する工程、冷却したシート状のポリビニルアルコール系樹脂を粉砕する工程を備え、上記シート状のポリビニルアルコール系樹脂を冷却する工程が、ベルトクーラーでシート状のポリビニルアルコール系樹脂を挟み込むことにより冷却する工程であることを特徴とするポリビニルアルコール系樹脂の製造方法。

【請求項2】

上記原料のポリビニルアルコール系樹脂が、カルボニル基含有ポリビニルアルコール系樹脂であることを特徴とする請求項1記載のポリビニルアルコール系樹脂の製造方法。

【請求項3】

ビニル系化合物の懸濁重合用分散剤として用いられるポリビニルアルコール系樹脂を製造することを特徴とする請求項1または2記載のポリビニルアルコール系樹脂の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、ポリビニルアルコール系樹脂の製造方法に関するものであり、さらに詳しくは、高い生産性と優れたロングラン性を有するポリビニルアルコール系樹脂の製造方法に関するものである。

【背景技術】

【0002】

従来、塩化ビニル等のビニル系化合物の懸濁重合には、分散剤として、分子内に共役二重結合を有するポリビニルアルコール系樹脂が使用されている。上記分子内に共役二重結合を有するポリビニルアルコール系樹脂は、通常、ポリビニルアルコール系樹脂またはカルボニル基含有ポリビニルアルコール系樹脂を熱処理し、それによる脱脂肪酸（たとえば脱酢酸）によって二重結合を生成させることによって得られる。

例えば、特許文献1では、押出機で熔融混練することにより、カルボニル基含有ポリビニルアルコール系樹脂を熱処理し、その後、ストランド状に押し出して粉碎することにより分子内に共役二重結合を有するポリビニルアルコール系樹脂が得られることが開示されている。なお、共役二重結合の量は、吸光度を指標として求めることができる。

10

【先行技術文献】

【特許文献】

【0003】

【文献】特開2004-250695号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0004】

しかしながら、上記特許文献1に開示されているポリビニルアルコール系樹脂の生産方法は、生産性があまり高くないことから、その生産性を高めるべく、さらなる改善が求められている。すなわち、ポリビニルアルコール系樹脂は水溶性であり、押出機からストランド状に押し出されたポリビニルアルコール系樹脂は、水冷で冷却することができないため、空冷で冷却しなければならず、生産性を高めにくい。また、生産性を高めるために、押出機の吐出量を上げると、ポリビニルアルコール系樹脂量が増加し、保持する熱量も増加することから、通常空冷では冷却不足となり、押し出されたストランドやシート等をカッティングしたり粉碎したりしにくくなる。また、吐出部付近でゲルが発生しやすくなり、ロングラン性が低下してしまう。

20

【0005】

そこで、本発明は、高い生産性と優れたロングラン性を有するポリビニルアルコール系樹脂の製造方法を提供する。

30

【課題を解決するための手段】

【0006】

本発明者らは、上記の事情に鑑み鋭意検討した結果、熔融混練後のポリビニルアルコール系樹脂を、ストランド状ではなくシート状に押し出し、シート状のポリビニルアルコール系樹脂を冷却することにより、上記課題が解決することを見出した。

【0007】

すなわち、本発明は、以下の[1]～[4]をその要旨とするものである。

[1] 280nmにおける吸光度が0.2以上であるポリビニルアルコール系樹脂の製造方法であって、原料のポリビニルアルコール系樹脂を熔融混練しシート状に押し出す工程、シート状のポリビニルアルコール系樹脂を冷却する工程、冷却したシート状のポリビニルアルコール系樹脂を粉碎する工程を備えるポリビニルアルコール系樹脂の製造方法。

40

[2] 上記原料のポリビニルアルコール系樹脂が、カルボニル基含有ポリビニルアルコール系樹脂である[1]に記載のポリビニルアルコール系樹脂の製造方法。

[3] 上記シート状のポリビニルアルコール系樹脂を冷却する工程が、ベルトクーラーでシート状のポリビニルアルコール系樹脂を挟み込むことにより冷却する工程である[1]または[2]に記載のポリビニルアルコール系樹脂の製造方法。

[4] ビニル系化合物の懸濁重合用分散剤として用いられるポリビニルアルコール系樹脂を製造する[1]～[3]のいずれかに記載のポリビニルアルコール系樹脂の製造方法。

【発明の効果】

【0008】

50

本発明は、上記のとおり、280nmにおける吸光度が0.2以上であるポリビニルアルコール系樹脂の製造方法であって、原料のポリビニルアルコール系樹脂を熔融混練し、シート状に押し出す工程、シート状のポリビニルアルコール系樹脂を冷却する工程、冷却したシート状のポリビニルアルコール系樹脂を粉砕する工程を備える。したがって、従来のようにポリビニルアルコール系樹脂をストランド状ではなく、シート状に押し出すため、押出機の吐出量を上げることができ、生産性を高めることができる。また、ストランド状とは異なりシート状に押し出すことで、吐出量を上げて吐出部付近で樹脂の滞留が起りにくく、優れたロングラン性を有する。さらには、表面積の広いシート状にすることで、非常に効率的にポリビニルアルコール系樹脂を粉砕可能な温度まで冷却できるため、押出機の吐出量を上げ、ポリビニルアルコール系樹脂が高い熱量を持っている場合でも効率的に冷却粉砕が可能となる。つまり、高生産性で粉砕処理されたポリビニルアルコール系樹脂を得ることができるのである。本発明の製造方法で得られたポリビニルアルコール系樹脂は、ビニル系化合物、特に塩化ビニルの懸濁重合用分散剤として有用である。

10

【発明を実施するための形態】

【0009】

以下、本発明の構成につき詳細に説明するが、これらは望ましい実施態様の一例を示すものである。

【0010】

本発明の製造方法によって得られるポリビニルアルコール（以下、「PVA」と称する）系樹脂は、主にビニル系化合物の懸濁重合用分散剤として用いられるものであり、原料のPVA系樹脂に共役二重結合を導入したものである。まず、本発明の製造方法に先立って、本発明の製造方法で用いる原料のPVA系樹脂について説明する。

20

【0011】

〔原料のPVA系樹脂〕

本発明の製造方法で用いる原料のPVA系樹脂としては、特に限定されないが、分子内に効率的に共役二重結合を導入することができる点から、分子内にカルボニル基を有するPVA系樹脂が好ましい。

【0012】

上記カルボニル基を有するPVA系樹脂の製造方法は、特に限定されず、周知の方法、例えば、

30

(1) ビニルエステル系化合物を重合して得られるポリビニルエステル系樹脂をケン化して得られるPVA系樹脂を、過酸化水素等の酸化剤で酸化処理する方法、

(2) アルデヒド類やケトン類等のカルボニル基を含有する連鎖移動剤の共存下にビニルエステル系化合物を重合し、ついでケン化を行なう方法、

(3) 1-メトキシビニルアセテート等の共存下でビニルエステル系化合物を重合してポリビニルエステル系樹脂を製造し、これをケン化する方法、

(4) ビニルエステル系化合物の重合時に系内にエアを吹き込んでポリビニルエステル系樹脂を得た後、ケン化を行う方法、

等が挙げられる。

なかでも、上記(2)の方法が生産性の点から好ましい。以下、好ましいカルボニル基含有PVA系樹脂の製造方法である(2)の方法について詳述する。

40

【0013】

上記重合に用いるビニルエステル系化合物としては、例えば、ギ酸ビニル、酢酸ビニル、トリフルオロ酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、酪酸ビニル、カブリン酸ビニル、ラウリル酸ビニル、パーサティック酸ビニル、パルミチン酸ビニル、ステアリン酸ビニル等が挙げられる。なかでも、酢酸ビニルを用いることが好ましい。また、上記ビニルエステル系化合物は単独で用いても、2種以上を併用してもよい。

【0014】

また、上記ビニルエステル系化合物以外の重合成分として、上記ビニルエステル系化合物と重合可能な他の単量体を、重合成分の15モル%以下、好ましくは5モル%以下の範

50

囲で用いることができる。

【 0 0 1 5 】

上記他の単量体としては、例えば、アクリル酸、メタクリル酸、クロトン酸、マレイン酸、マレイン酸モノアルキル等の不飽和カルボン酸あるいはこれら不飽和酸のアルキルエステル、アクリロニトリル、メタクリロニトリル、アクリルアミド、メタクリルアミド等のニトリルまたはアミド、エチレンスルホン酸、アリルスルホン酸、メタアリルスルホン酸等のオレフィンスルホン酸あるいはこれらの塩、脂肪酸ビニル以外のビニルエステル、ビニルエーテル、ビニルケトン、エチレン、 α -オレフィン、ハロゲン化ビニル、ハロゲン化ビニリデン、ビニルエチレンカーボネート、3,4-ジアセトキシ-1-ブテン等が挙げられる。これらは単独でもしくは2種以上を併せて用いてもよい。

10

【 0 0 1 6 】

上記アルデヒド類やケトン類等のカルボニル基を含有する連鎖移動剤（以下、単に「連鎖移動剤」と称する）としては、アセトアルデヒド、プロピオンアルデヒド、n-ブチルアルデヒド、ベンズアルデヒド、クロト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、ヘキサノン、シクロヘキサノン等のケトン類が挙げられる。これらのなかでも、ビニルエステル系化合物のカルボニル化合物への連鎖移動の制御の容易さより、アセトアルデヒド、ベンズアルデヒド、プロピオンアルデヒド、n-ブチルアルデヒドが好ましい。連鎖移動剤は、単独で用いてもよく2種以上を併用してもよい。

【 0 0 1 7 】

上記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や目的とするPVA系樹脂の重合度等により調整されるが、通常、重合成分に対して0.1~5重量%が好ましく、0.5~3重量%がより好ましい。また、連鎖移動剤は、重合初期に一括で仕込んでよく、重合途中で仕込んでよく、連鎖移動剤を任意の方法で仕込むことにより、PVA系樹脂の分子量分布のコントロールを行なうことができる。

20

【 0 0 1 8 】

ビニルエステル系化合物の重合方法には、特に制限はなく、例えば、溶液重合、バルク重合、乳化重合、懸濁重合等の公知の重合方法が挙げられ、なかでも溶液重合が好ましい。

【 0 0 1 9 】

上記溶液重合に用いる溶媒としては、通常、メタノール、エタノールあるいはイソプロピルアルコール等のアルコールが用いられる。また、上記溶液重合において、重合成分は、分割して仕込んでよく、一括で仕込んでよく、あるいは連続的にまたは断続的に添加する等任意の手段を用いてよい。

30

【 0 0 2 0 】

上記溶液重合の重合開始剤としては、例えば、アゾビスイソブチロニトリル、アセチルパーオキシド、ベンゾイルパーオキシド、ラウロイルパーオキシド、アゾビスジメチルパレロニトリル、アゾビスメトキシパレロニトリル等の公知のラジカル重合開始剤を使用することができる。重合反応温度は、40~溶媒の沸点程度の範囲から選択される。

【 0 0 2 1 】

上記により得られたポリビニルエステル系樹脂のケン化は、公知の方法で行うことができ、通常、ポリビニルエステル系樹脂をアルコールに溶解させたのち、アルカリ触媒または酸触媒の存在下で行なわれる。上記アルコールとしては、例えば、メタノール、エタノール、ブタノール、イソプロパノールや、メタノールと酢酸メチルの混合溶媒等の各種アルコールと酢酸メチルの混合溶媒等を使用することができる。また、アルコール中のポリビニルエステル系樹脂の濃度は、20~50重量%の範囲から選ばれる。

40

【 0 0 2 2 】

また、上記ケン化は、誘電率が3.2以下の溶媒中で行うことが、後述するブロックキャラクターのコントロールの点から好ましい。上記誘電率が3.2以下の溶媒としては、メタノール(3.1.2)、酢酸メチル/メタノール=1/3[重量比](2.7.1)、酢酸メチル/メタノール=1/1[重量比](2.1.0)、酢酸メチル/メタノール=3/1[重量比](1.3.9)、酢酸メチル(7.0.3)、イソプロピルアセテート(6.3)、

50

トリクロロエチレン(3.42)、キシレン(2.37)、トルエン(2.38)、ベンゼン(2.28)、アセトン(21.4)等が挙げられる。これらのなかでも、メタメルが好ましく用いられる。なお、上記()内の数値は、各溶媒の誘電率を表す。

【0023】

上記アルカリ触媒としては、例えば、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、ナトリウムメチラート、ナトリウムエチラート、カリウムメチラート等のアルカリ金属の水酸化物や、アルコラート等を用いることができる。

上記酸触媒としては、例えば、塩酸、硫酸等の無機酸水溶液、p-トルエンスルホン酸等の有機酸を用いることができる。

アルカリ触媒または酸触媒の使用量は、ビニルエステル系化合物1モルに対して1~1000ミリモル当量にすることが好ましく、1~40ミリモル当量がより好ましく、さらに好ましくは1~20ミリモル当量である。アルカリ触媒または酸触媒の使用量が少なすぎると、目的とするケン化度までケン化度を高くすることが困難となる傾向があり、アルカリ触媒または酸触媒の使用量が多すぎると、目的とするケン化度よりもケン化度が高くなりすぎる傾向がある。

【0024】

ケン化を行うときの温度は、とくに制限されないが、10~70が好ましく、20~50がより好ましい。

【0025】

上記ケン化方法としては、ベルト滞留機上での連続ケン化、またはバッチケン化が挙げられる。連続ケン化の場合、ケン化反応は通常、15~20分間程度であり、バッチケン化の場合、ケン化反応は通常、2~3時間である。

【0026】

上記のようにして得られるカルボニル基含有PVA系樹脂のケン化度は、65~98モル%が好ましく、68~85モル%がより好ましく、68~82モル%がさらに好ましい。ケン化度が低すぎると、水分散性が悪くなる傾向があり、ケン化度が高すぎると、分散剤として用いた場合に界面活性能が低下してビニル系化合物の分散性が悪くなり、懸濁重合時にブロックを生成しやすくなる傾向がある。

【0027】

上記カルボニル基含有PVA系樹脂の平均重合度は、200~3000が好ましく、400~1200がより好ましい。平均重合度が低すぎると、ビニル系化合物の懸濁重合に用いた場合に、保護コロイド性が低くなりすぎて懸濁重合時に凝集を起こしやすくなり、平均重合度が高すぎると、懸濁重合によって得られるポリビニル系樹脂の可塑剤吸収性が低下する傾向がある。

【0028】

上記カルボニル基含有PVA系樹脂におけるカルボニル基の含有量は、0.05モル%以上が好ましく、0.1モル%以上がより好ましく、また0.5モル%以下であることが好ましい。含有量が少なすぎると、後述する溶融混練時に共役二重結合の導入が不充分となり、分散剤としての保護コロイド性が低下し、分散剤使用量が増加する傾向にある。

【0029】

また、カルボニル基含有PVA系樹脂は、後述する溶融混練時に、カルボニル基含有PVA系樹脂に含まれている1,2-グリコール結合の一部が切断されて、さらにカルボニル基が導入されることから、カルボニル基含有PVA系樹脂中の1,2-グリコール結合含量は、1.0~3.5モル%であることが好ましい。ここで、「1,2-グリコール結合の一部」とは、カルボニル基含有PVA系樹脂に含まれる1,2-グリコール結合の全量の15%以内を意味する。なお、上記1,2-グリコール結合量は、重合時の温度でコントロールすることができる。

【0030】

さらに、上記カルボニル基含有PVA系樹脂は、後述する溶融混練時に、分子内のカルボニル基に隣接する残脂肪酸基から、酢酸等の脂肪酸の脱離が促進される点で、1~3個

10

20

30

40

50

の金属の塩または水酸化物を含有することが好ましい。

【0031】

上記1～3価の金属としては、例えば、ナトリウム、マグネシウム、カルシウム、亜鉛等のアルカリ金属、アルカリ土類金属、およびアルミニウム等が挙げられる。それらのなかでも、分子内のカルボニル基に隣接する残脂肪酸基から効率的に脂肪酸が脱離することができる点で、ナトリウム、マグネシウム、およびカルシウムよりなる群から選択される少なくとも1種が好ましく、カルシウム、マグネシウムが特に好ましい。

【0032】

上記1～3価の金属の塩は、水、メタノール等のアルコールへの溶解または膨潤を示す等の工業的扱いの容易さの点から、炭素数3以下の脂肪族カルボン酸塩であることが好ましい。炭素数3以下の脂肪族カルボン酸塩としては、例えば、酢酸塩、プロピオン酸塩等が挙げられる。

【0033】

上記1～3価の金属の塩または水酸化物の具体例としては、水酸化アルミニウム、酢酸ナトリウム、酢酸マグネシウム、酢酸カルシウム、プロピオン酸カルシウム、酢酸亜鉛等のアルカリ金属塩またはアルカリ土類金属塩等が挙げられる。これらは単独で用いてもよく2種以上を併用してもよい。これらのなかでも、水およびメタノールの少なくとも一方に溶解させることができ、工業的に取り扱いやすいという点から、酢酸マグネシウム4水和物や酢酸カルシウムが好ましく、酢酸マグネシウム4水和物が特に好ましい。

【0034】

上記1～3価の金属の塩または水酸化物の含有量は、カルボニル基含有PVA系樹脂に対して0.1～3モル%が好ましく、0.2～2モル%がより好ましく、0.2～1.5モル%がさらに好ましい。1～3価の金属の塩または水酸化物の含有量が少なすぎると、熔融混練時に、共役二重結合の生成効率が低下する傾向にあり、含有量が多すぎると、熔融混練時に、カルボニル基含有PVA系樹脂が分解し易くなる傾向がある。

【0035】

上記1～3価の金属の塩または水酸化物をカルボニル基含有PVA系樹脂に添加する方法は、とくに限定されない。例えば、ケン化前のポリビニルエステル系樹脂のペーストやケン化後のスラリー、またはカルボニル基含有PVA系樹脂のペレットや粉末に直接添加してもよいが、ケン化後のスラリーに添加する方法が好ましい。ケン化後のスラリーに添加する場合は、1～3価の金属の塩または水酸化物を、メタノール、エタノール、プロパノール等のアルコールまたは水に溶解または分散させた、濃度3～15重量%の溶液または分散液を、ケン化後のスラリーに添加すればよい。

【0036】

このようにして、本発明の製造方法に用いるカルボニル基含有PVA系樹脂を調製することができる。また、カルボニル基含有PVA系樹脂の形状としては、特に限定されないが、粉末状であることが、作業性の点から好ましい。

【0037】

上記カルボニル基含有PVA系樹脂は、単独で使用してもよく、または、異なる特性を有する2種以上をブレンドして使用してもよい。2種以上をブレンドして使用することにより、粘度、重合度、ケン化度、分子量分布を調整することができる。

【0038】

< PVA系樹脂の製造方法 >

つぎに、本発明の280nmにおける吸光度が0.2以上のポリビニルアルコール系樹脂を製造する方法について、説明する。本発明のPVA系樹脂の製造方法は、

[1]原料のPVA系樹脂を熔融混練し、シート状に押し出す工程、

[2]シート状のPVA系樹脂を冷却する工程、

[3]冷却したシート状のPVA系樹脂を粉砕する工程、

を備えている。

【0039】

10

20

30

40

50

〔〔 1 〕原料の P V A 系樹脂を熔融混練し、シート状に押し出す工程〕

まず、原料の P V A 系樹脂を熔融混練し、シート状に押し出す工程について説明する。

上記原料の P V A 系樹脂としては、上述のカルボニル基含有 P V A 系樹脂を用いることが好ましく、このカルボニル基含有 P V A 系樹脂を押出機に供給し熔融混練を行う。

この工程により、カルボニル基含有 P V A 系樹脂中に残存する脂肪酸エステル基の脱脂肪酸反応により共役二重結合が導入される。また、押出機を使用してカルボニル基含有 P V A 系樹脂を熔融熱処理することで、その結果として脂肪酸ビニルエステル単位の分布のランダム性が向上し、分散剤として用いた際の発泡抑制効果が向上する。

【 0 0 4 0 〕

上記熔融混練の温度としては、通常、175～250、好ましくは200～240
10
である。熔融混練温度が低すぎると、共役二重結合の導入効率が低下する傾向があり、熔融混練温度が高すぎると、カルボニル基含有 P V A 系樹脂が分解されやすくなり、ゲルの生成の原因となる傾向がある。また、得られる P V A 系樹脂中にコゲ等の異物が混入する傾向がある。

【 0 0 4 1 〕

また、押出機における滞留時間（熔融混練時間）は、1～15分が好ましく、2～10分がより好ましい。熔融混練時間が少なすぎると、共役二重結合の導入効率が低くなる傾向にあり、熔融混練時間が長すぎると、得られる P V A 系樹脂中にコゲ等の異物が混入する傾向がある。

【 0 0 4 2 〕

押出機としては、単軸押出機、または2軸押出機のいずれを使用することもできるが、2軸押出機を使用することが好ましい。2軸押出機としては、噛み合い型同方向回転2軸押出機、噛み合い型異方向回転2軸押出機、非噛み合い型2軸押出機、切り替え型2軸押出機等を使用することができる。

【 0 0 4 3 〕

つぎに、上記熔融混練した P V A 系樹脂は、シート状に押し出される。従来、熔融混練した P V A 系樹脂は、ストランドの形状として押し出されているため、生産性が低いものであった。また、生産性を高めるためにストランドの吐出量を上げると、吐出部付近でゲルが発生しやすくなり、ロングラン性の低下が起きていた。一方、本発明の製造方法においては、熔融混練した P V A 系樹脂をシート状に押し出し、表面積を広くすることで熔融樹脂シートを効率的に冷却できるため、高い生産性と優れたロングラン性を有することとなる。

【 0 0 4 4 〕

上記シート状の P V A 系樹脂の厚みは、通常1.0～5.0mm、好ましくは1.5～4.0mm、特に好ましくは2.0～3.0mmである。厚みが薄すぎると、生産性、ロングラン性が低くなる傾向があり、厚みが厚すぎると、冷却に時間がかかり、生産性が低くなる傾向がある。

【 0 0 4 5 〕

また、上記シート状の P V A 系樹脂の幅は、特に限定されず、通常0.1～2.0m、好ましくは0.15～1.0mである。

【 0 0 4 6 〕

〔〔 2 〕シート状の P V A 系樹脂を冷却する工程〕

つぎに、上記で得られたシート状の P V A 系樹脂の冷却を行う。

上記シート状の P V A 系樹脂の冷却方法としては、例えば、ベルトクーラー、空冷、スポットクーラー等が挙げられる。これらは、単独でもしくは2種以上を併せて用いてもよい。なかでも、冷却効率の点からベルトクーラーが好ましい。

【 0 0 4 7 〕

上記ベルトクーラーとは、スチール等の金属製のベルト（例えば、ステンレスベルト）上にシート状の P V A 系樹脂を供給して、ベルト下部よりスプレー水を噴出し樹脂等を冷却する装置である。また、冷却効率の点から、シート状の P V A 系樹脂の両面を冷却制御
50

したベルトクーラーで挟み込み冷却する方法が好ましい。すなわち、PVA系樹脂を表面積の広いシート状とし、上記シートの表面と裏面の両方から、冷却制御したベルトクーラーで挟むことにより、高い熱量を有するPVA系樹脂を、より効率的に粉碎可能な温度まで冷却することができる。

【0048】

冷却後のシート状のPVA系樹脂の温度は、通常40以下、好ましくは30以下である。

【0049】

〔[3]冷却したシート状のPVA系樹脂を粉碎する工程〕

つぎに、冷却したシート状のPVA系樹脂は、粉碎される。

上記シート状のPVA系樹脂を粉碎する方法は、特に限定されず、公知の方法により粉碎することができるが、効率的に粉碎を行うため、二段階で粉碎を行うことが好ましい。すなわち、シート状のPVA系樹脂を粗粉碎した後、微粉碎を行うことが好ましい。

【0050】

上記PVA系樹脂の粗粉碎、微粉碎に用いる装置としては、特に限定されず、公知の装置を用いることができるが、なかでも衝撃型の粉碎機が好ましい。

【0051】

代表的な粉碎方法としては、例えば、ハンマクラッシャーでPVA系樹脂を粗粉碎した後、マキノ式粉碎機で粗粉碎したPVA系樹脂を微粉碎する方法が挙げられる。

【0052】

粉碎後のPVA系樹脂のサイズとしては、通常、平均粒子径として、250~1500 μm 、好ましくは350~1000 μm である。

【0053】

本発明の製造方法により製造されたPVA系樹脂は、ビニル系化合物、特に塩化ビニルの懸濁重合用分散剤（主分散剤）として有用である。

【0054】

得られたPVA系樹脂は、その0.1重量%水溶液の紫外線吸収スペクトルによる280nmにおける吸光度が、0.2以上であり、0.3以上であることが好ましく、0.4以上であることがより好ましい。吸光度が低すぎると、ビニル系化合物の懸濁重合の分散剤として使用した場合に、重合安定性が低く、得られる重合体の粒径分布が広がる傾向があり、また、粗粒が生じる傾向がある。なお、吸光度の上限は、通常0.7である。

【0055】

上記紫外線吸収スペクトルの280nmにおける吸収は、PVA系樹脂中の $-\text{CO}-\text{C}(\text{H}=\text{CH})_2-$ の構造に帰属する。したがって、PVA系樹脂中の共役二重結合の量が増加すると、それに伴って吸光度も高くなり、ビニル系化合物の懸濁重合の分散剤として使用した場合に、保護コロイド性等の界面活性が向上する。

【0056】

また、上記PVA系樹脂は、320nmの吸光度(A_{320})と280nmの吸光度(A_{280})の比(A_{320}/A_{280})が0.3以上であることが好ましく、より好ましくは0.45~1.5、さらに好ましくは0.5~1.2、特に好ましくは0.6~1.2、殊に好ましくは0.8~1.2である。吸光度比が小さすぎると、分散剤としての保護コロイド性が低くなって、懸濁重合安定性が低下する傾向があり、吸光度比が大きすぎると、PVA系樹脂水溶液の発泡が激しくなって、懸濁重合時にスケールが発生する傾向がある。

【0057】

また、上記PVA系樹脂に残存する脂肪酸エステル基のブロックキャラクターは0.5以上であり、0.55以上であることが好ましい。ブロックキャラクターが低すぎると、ビニル系化合物の懸濁重合時の発泡抑制効果が低下する傾向がある。

【0058】

上記ブロックキャラクターとは、PVA系樹脂中の脂肪酸エステル単位の平均連鎖長の程度を示すものであり、値が大きいほど、残存する脂肪酸エステルブロックの平均連鎖長

10

20

30

40

50

が短いこと（脂肪酸エステル単位のランダム性が高いこと）を示す。

【0059】

上記「ブロックキャラクター」（ ）は、内部標準物質として3 - (トリメチルシリル) - 2, 2, 3, 3 - d₄ - プロピオン酸ナトリウム塩 (3 - (trimethylsilyl) propionic - 2, 2, 3, 3 - d₄ acids sodium salt) を使用する¹³C - NMR測定において38 ~ 49 ppmの範囲に見られるメチレン炭素部分に基づく吸収〔(OH, OH) dyadの吸収 = 43.5 ~ 46 ppm、(OH, OR) dyadの吸収 = 41.0 ~ 43.5 ppm、(OR, OR) dyadの吸収 = 38 ~ 40.5〕の吸収強度比から求められるもので、下記式より算出される値である。

$$[] = (OH, OR) / 2(OH)(OR)$$

(ただし、(OH, OR)、(OH)、(OR)は、いずれもモル分率で計算するものとする。また、(OH)は¹³C - NMRの積分比により算出されるケン化度(モル分率)であり、たとえば脂肪酸ビニルとして酢酸ビニルが使用された場合は、(OR)はその時のアセトキシ基のモル分率を示す。)

また、ブロックキャラクターおよびその測定方法に関しては、ポパール(発行所: 高分子刊行会、1984)およびMacromolecules, 10, 532(1977)に詳述されている。

【0060】

以上、本発明の製造方法について説明したが、本発明の製造方法により得られるPVA系樹脂は、主として塩化ビニルの懸濁重合の分散剤として特に有用であるが、これに限定されるものではなく、スチレン、アクリレート、メタクリレート、酢酸ビニル等任意のビニル系化合物の懸濁重合用分散剤として好適に使用することができる。

【実施例】

【0061】

以下、実施例を挙げて本発明を更に具体的に説明するが、本発明はその要旨を超えない限り以下の実施例に限定されるものではない。なお、例中「部」、「%」とあるのは、特に断りのない限り重量基準を意味する。

【0062】

(カルボニル基含有PVA系樹脂の製造)

酢酸ビニル100部、アセトアルデヒド1.2部、メタノール4.7部および酢酸ビニルに対して0.0092%のアセチルパーオキシド(APO)を重合缶に仕込み、窒素置換後加熱して沸点下で重合を開始し、反応時間約5.7時間後に重合率91.8%に達した時点で重合を停止した。ついで、未重合の酢酸ビニルを除去し、得られた重合体のメタノール溶液(40%溶液)に、重合体酢酸ビニルユニット1モルに対して、7.4ミリモルの水酸化ナトリウムをメタノール溶液で加え、35 で2時間かけて、常法によりケン化を行い樹脂分12%のカルボニル基含有PVA系樹脂(重合度770、ケン化度71.7モル%、カルボニル基量0.16モル%)のスラリーを調製した。

【0063】

つぎに上記で調製したカルボニル基含有PVA系樹脂に金属化合物として酢酸マグネシウム4水和物の10%メタノール溶液をカルボニル基含有PVA系樹脂1kgに対して350gの割合で添加し、25 で1時間攪拌した。その後、ろ過を行い、乾燥させることにより、酢酸マグネシウム1.25モル%含有したカルボニル基含有PVA系樹脂を得た。

【0064】

<実施例1>

上記得られたカルボニル基含有PVA系樹脂を2軸押出機に供給して、下記の製造条件で熔融混練を行ない、シート状に押し出し、シート状のPVA系樹脂の両面を2台のベルトクーラー(日本ベルティング社製)で挟み込んで冷却を実施し、その後、ハンマークラッシャー(楨野産業社製)、マキノ式粉碎機(楨野産業社製)を用いて粉碎することで、平均粒子径850 μm PVA系樹脂の粒子を得た。

【0065】

[製造条件]

< 熔融混練条件 >

2軸押出機（東芝機械社製TEM-58、L/D=45、）にて、樹脂温度が設定温度になるようにし、熔融混練を行なった。

温度設定：C1/C2/C3/C4/C5/C6/C7/C8/C9/C10/H1/D1/D2/D3

= 50/200/200/200/220/230/230/240/240/240/240/240/230/240

スクリー回転数：240rpm

吐出量：250kg/時間

樹脂温度：245

C4サイドフィーダー

オリフィス：シート状

< 冷却条件 >

2台のベルトクーラー（日本ベルティング社製）で、シート状のPVA系樹脂を厚み2.5mm、幅200mmに調整し、冷却を実施した。

ベルト速度：9m/分

冷却温度（ベルト上下）：35

< 粉碎条件 >

ハンマークラッシャー、マキノ式粉碎機（榎野産業社製）で、シート状のPVA系樹脂の粗粉碎、微粉碎を実施し、PVA系樹脂の粒子を得た。

・ハンマークラッシャー 回転数：2500rpm スクリーン径：6mm

・マキノ式粉碎機 回転数：5600rpm スクリーン径：3mm

【0066】

< 比較例1 >

実施例1において、PVA系樹脂を吐出量100kg/時間で下記条件にて熔融混練し、ストランド状に押し出し、その後空冷にてストランドを冷却した以外は同様にして比較例1のPVA系樹脂の粒子を得た。

< 熔融混練条件 >

温度設定：C1/C2/C3/C4/C5/C6/C7/C8/C9/C10/H1/D1/D2/D3

= 50/90/170/180/190/200/210/210/210/210/210/210/210/210

スクリー回転数：100rpm

吐出量：100kg/時間

樹脂温度：220

C4サイドフィーダー

オリフィス：ストランド状

【0067】

< 比較例2 >

比較例1において、吐出量を250kg/時間で下記条件にて熔融混練し、ストランドを取得した以外は、同様にして比較例2のPVA系樹脂の粒子を得た。

< 熔融混練条件 >

温度設定：C1/C2/C3/C4/C5/C6/C7/C8/C9/C10/H1/D1/D2/D3

= 50/200/200/200/220/230/230/240/240/240/240/240/230/240

スクリー回転数：240rpm

吐出量：250kg/時間

樹脂温度：245

10

20

30

40

50

C4 サイドフィーダー

オリフィス：ストランド状

【0068】

上記実施例1、および比較例1、2について、下記の評価を行った。結果を後記の表1に示す。

【0069】

〔ロングラン性〕

上記実施例1、および比較例1、2について、カルボニル基含有PVA系樹脂を8時間連続して上記の条件で熔融混練と押し出しを行った際に、押し出し機の吐出部付近にゲルが発生するかを目視にて確認を行い、以下の基準で評価した。

〔評価基準〕

○(very good)・・・ゲルが発生しなかった

×(poor)・・・ゲルが発生した

【0070】

〔吸光度〕

得られた各PVA系樹脂の粒子を水に溶解させ0.1%水溶液を調製し、吸光度測定用サンプルとした。このサンプルを紫外可視近赤外分光光度計(日本分光社製V-560)を用いて、波長280nmにおける吸光度を測定した。なお、試料容器(セル)は、厚み1cmのものを用いた。

【0071】

【表1】

	押し出し形状	吐出量 (kg/時間)	冷却方法	ロングラン性	吸光度 (280nm)
実施例1	シート	250	ベルトクーラー	○	0.55
比較例1	ストランド	100	空冷	○	0.35
比較例2	ストランド	250	空冷	×	0.55

【0072】

上記表1の結果から、実施例1の製造方法は、吐出量が多く生産性が高いだけでなく、ロングラン性に優れており、得られたPVA系樹脂の280nmにおける吸光度は0.2以上であった。

一方、比較例1の製造方法は、熔融混練したPVA系樹脂をストランド状に押し出すため、吐出量が少なく、生産性に劣る物であった。

また、比較例2の製造方法は、吐出量が多く生産性は高いものの、押し出し機の吐出部付近にゲルが発生し、ロングラン性に劣るものであった。

また、実施例1の製造方法により得られたPVA系樹脂は、ビニル系化合物の懸濁重合用分散剤として、有用である。

【0073】

上記実施例においては、本発明における具体的な形態について示したが、上記実施例は単なる例示にすぎず、限定的に解釈されるものではない。当業者に明らかな様々な変形は、本発明の範囲内であることが企図されている。

【産業上の利用可能性】

【0074】

本発明のPVA系樹脂の製造方法は、高い生産性と優れたロングラン性を有するものであり、得られたPVA系樹脂は、塩化ビニルの懸濁重合用分散剤として有用である。

フロントページの続き

東京都千代田区丸の内一丁目1番1号 三菱ケミカル株式会社内

審査官 佐藤 貴浩

- (56)参考文献 特開2004-250695(JP,A)
特表2007-519546(JP,A)
特開2003-285321(JP,A)
特開平04-261451(JP,A)
特開平05-093023(JP,A)
特開平02-057305(JP,A)
国際公開第2019/004455(WO,A1)
国際公開第2018/221743(WO,A1)
特開2010-001370(JP,A)
- (58)調査した分野 (Int.Cl., DB名)
C08F 6/00 - 246/00