

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2014 年 10 月 23 日(23.10.2014)

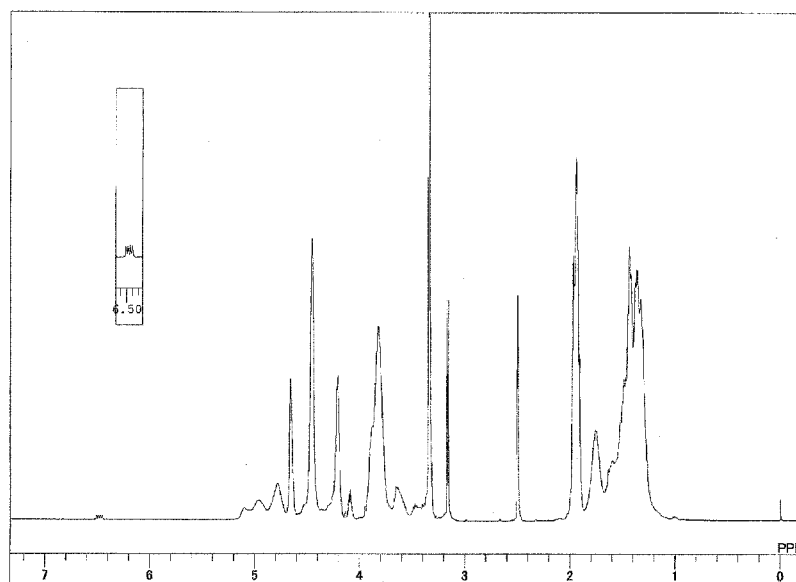


(10) 国際公開番号
WO 2014/171502 A1

- (51) 国際特許分類:
C08F 8/12 (2006.01) *C08F 216/06* (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2014/060891
- (22) 国際出願日: 2014 年 4 月 17 日(17.04.2014)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2013-088189 2013 年 4 月 19 日(19.04.2013) JP
- (71) 出願人: 株式会社クラレ(KURARAY CO., LTD.)
[JP/JP]; 〒7100801 岡山県倉敷市酒津 1 6 2 1 番地 Okayama (JP).
- (72) 発明者: 熊木 洋介(KUMAKI, Yosuke); 〒7138550 岡山県倉敷市玉島乙島 7 4 7 1 番地 株式会社クラレ内 Okayama (JP). 谷田 達也(TANIDA, Tatsuya); 〒7138550 岡山県倉敷市玉島乙島 7 4 7 1 番地 株式会社クラレ内 Okayama (JP).
- (74) 代理人: 中務 茂樹, 外(NAKATSUKASA, Shigeki et al.); 〒7000975 岡山県岡山市北区今 4 丁目 9 番 1 号 グロース第 2 ビル セとうち国際特許事務所 Okayama (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- 添付公開書類:
— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

(54) Title: VINYL ALCOHOL COPOLYMER AND METHOD FOR PRODUCING SAME

(54) 発明の名称: ビニルアルコール系共重合体及びその製造方法



(57) Abstract: A vinyl alcohol copolymer which is produced by saponifying a copolymer of vinyl acetate and a polyfunctional monomer, and which is characterized in that the polyfunctional monomer contains at least two ethylenic double bonds in the molecule, the vinyl alcohol copolymer contains an ethylenic double bond in a side chain thereof, the ratio (d) of the molar amount of the ethylenic double bond to the total molar amount of a vinyl alcohol unit and a vinyl acetate unit is 0.05/100 to 2/100, and the vinyl alcohol copolymer is soluble in water.

(57) 要約:

[続葉有]

WO 2014/171502 A1



酢酸ビニルと多官能単量体との共重合体をけん化して得られるビニルアルコール系共重合体であつて；前記多官能単量体が、分子中にエチレン性二重結合を2つ以上含有し、前記ビニルアルコール系共重合体が、その側鎖にエチレン性二重結合を含有し、ビニルアルコール単位と酢酸ビニル単位の合計に対する該エチレン性二重結合のモル比（d）が、 $0.05/100 \sim 2/100$ であり、かつ前記ビニルアルコール系共重合体が水溶性であることを特徴とするビニルアルコール系共重合体。

明 細 書

発明の名称： ビニルアルコール系共重合体及びその製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、酢酸ビニルと多官能単量体との共重合体をけん化して得られる水溶性のビニルアルコール系共重合体に関する。また、本発明は、上記ビニルアルコール系共重合体の製造方法に関する。さらにまた、本発明は、上記ビニルアルコール系共重合体からなるビニル系単量体の重合用分散安定剤に関する。

背景技術

[0002] ビニルアルコール系重合体（以下、PVAと略記することがある）の分子内にエチレン性二重結合を導入したものとしては、以下の特許文献1～5に記載のものが知られている。特許文献1には、エチレン性二重結合を含有する反応性分子でPVAを後変性することにより、当該PVAの側鎖にエチレン性二重結合を導入したものが記載されている。特許文献2には、保護されたエチレン性二重結合を有するビニルエステル系共重合体を得た後で保護を外すとともに、けん化して得られたものが記載されている。特許文献3には、アルデヒドなどを連鎖移動剤として用いてPVA分子鎖の末端にエチレン性二重結合を導入したものが記載されている。特許文献4には、マレイン酸誘導体とビニルエステル単量体を共重合させた後にけん化してカルボキシル基含有PVAを得た後、洗浄、乾燥を行って、当該カルボキシル基を起点とするエチレン性二重結合を、主鎖にランダムに導入したものが記載されている。特許文献5には、一酸化炭素とビニルエステル単量体を共重合させた後にけん化して、洗浄、乾燥を行って、主鎖にエノン構造を導入したものが記載されている。

[0003] 分子内にエチレン性二重結合を導入したこれらのPVAは、感光性材料や、ビニル系単量体の懸濁重合用および乳化重合用の分散安定剤として広く利用されている。中でもこれらのPVAを重合用分散安定剤として使用した場

合、当該PVAの分子鎖に存在するエチレン性二重結合が分散質との化学結合生成に関与し、少ない使用量でも高い重合安定性を示す。

[0004] しかしながら上記特許文献1および2に記載の製造方法では、PVAを製造する工程の他に当該PVAにエチレン性二重結合を導入するための工程が別途必要である。そのため、経済的な観点からその実施が限られている。また、上記特許文献3、4および5に記載の製造方法によってPVA分子の主鎖中にエチレン性二重結合を導入した場合、それらPVAは加熱により容易に着色するため使用が限られている。また、それらPVAを重合用分散安定剤として用いた場合、生成する重合体の着色が問題となっている。

先行技術文献

特許文献

- [0005] 特許文献1：特開平04-283749号公報
特許文献2：特開2001-072720号公報
特許文献3：特開2004-250695号公報
特許文献4：特開2007-063369号公報
特許文献5：国際公開第2008/96727号

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0006] 本発明は上記課題を解決するためになされたものであり、側鎖にエチレン性二重結合が導入された、水溶性のビニルアルコール系共重合体を提供するものである。また、そのような共重合体を容易に製造する方法を提供するものである。さらに、ビニル系単量体を懸濁重合または乳化重合するに際して、少ない使用量でも高い重合安定性を示すと共に、生成する重合体の着色を抑制することができる重合用分散安定剤を提供するものである。

課題を解決するための手段

[0007] 上記課題は、酢酸ビニルと多官能単量体との共重合体をけん化して得られるビニルアルコール系共重合体であって；前記多官能単量体が、分子中にエ

チレン性二重結合を2つ以上含有し、前記ビニルアルコール系共重合体が、その側鎖にエチレン性二重結合を含有し、ビニルアルコール単位と酢酸ビニル単位の合計に対する該エチレン性二重結合のモル比（d）が、 $0.05/100 \sim 2/100$ であり、かつ前記ビニルアルコール系共重合体が水溶性であることを特徴とするビニルアルコール系共重合体を提供することによって解決される。

[0008] このとき、前記側鎖がビニルエーテル基を含有することが好ましい。前記側鎖がアリル基を含有することも好ましい。

[0009] 上記課題は、前記酢酸ビニルと前記多官能単量体とを共重合させてビニルエステル系共重合体を得てから、該ビニルエステル系共重合体をけん化することを特徴とするビニルアルコール系共重合体の製造方法を提供することによっても解決される。

[0010] このとき、前記酢酸ビニルに対する前記多官能単量体のモル比（p）を $0.1/100 \sim 5/100$ として共重合させることが好ましく、モル比（d）とモル比（p）の比（ d/p ）が $0.2 \sim 0.8$ であることが、より好ましい。また、前記酢酸ビニルの重合率が $20 \sim 90\%$ であることも好ましい。

[0011] 上記課題は、上記ビニルアルコール系共重合体からなるビニル系単量体の重合用分散安定剤を提供することによっても解決される。

発明の効果

[0012] 本発明により、側鎖にエチレン性二重結合が導入された、水溶性のビニルアルコール系共重合体を提供することができる。また、そのような共重合体を容易に製造する方法を提供することができる。さらに、ビニル系単量体を懸濁重合または乳化重合するに際して、少ない使用量でも高い重合安定性を示すと共に、生成する重合体の着色を抑制することができる重合用分散安定剤を提供することができる。

図面の簡単な説明

[0013] [図1]実施例1で得られたポリ酢酸ビニルの $^1\text{H-NMR}$ スペクトルである。

[図2]実施例1で得られたビニルアルコール系共重合体の¹H-NMRスペクトルである。

発明を実施するための形態

[0014] 本発明は、酢酸ビニルと多官能単量体との共重合体をけん化して得られるビニルアルコール系共重合体に関する。本発明のビニルアルコール系共重合体の特徴は、その側鎖に必要量のエチレン性二重結合を含有しながらも水溶性であることである。

[0015] 分子中にエチレン性二重結合を2つ以上含有する多官能単量体を、酢酸ビニルとともに重合させる場合には、多官能単量体中の複数のエチレン性二重結合が反応することが避けられない。そしてこの場合、当該多官能単量体単位が架橋点になるので、得られる重合体が架橋されて、溶媒に対して不溶性のものになってしまうことが多かった。しかしながら、本発明者らが検討した結果、必要量のエチレン性二重結合を含有しながらも架橋を抑制して、水溶性のビニルアルコール系共重合体を得ることができた。以下、当該ビニルアルコール系共重合体について詳細に説明する。

[0016] 本発明で用いられる多官能単量体は、分子中にエチレン性二重結合を2つ以上含有するものであり、特に限定されない。しかしながら、過剰な架橋反応が進行することによってビニルアルコール系共重合体の水溶性が阻害されることがなく、しかも必要量の二重結合を導入できるものでなければならない。酢酸ビニルに対する多官能単量体の配合割合、重合温度、単量体濃度、重合率、重合度など、様々な要因を考慮しながら、適切な反応性を有する多官能単量体を選択する必要がある。過剰な架橋反応を抑制する観点からは、多官能単量体に含まれるエチレン性二重結合の数が2つであることが好ましい。

[0017] 中でも、エタンジオールジビニルエーテル、プロパンジオールジビニルエーテル、ブタンジオールジビニルエーテル、エチレングリコールジビニルエーテル、ジエチレングリコールジビニルエーテル、トリエチレングリコールジビニルエーテル、ポリエチレングリコールジビニルエーテル、プロピレン

グリコールジビニルエーテル、ポリプロピレングリコールジビニルエーテルなどのジビニルエーテル化合物のようなビニルエーテル基を含有する単量体が好適なものとして挙げられる。

[0018] また、アリル基を含有する単量体も好適である。アリル基を含有する単量体としては、ペンタジエン、ヘキサジエン、ヘプタジエン、オクタジエン、ノナジエン、デカジエン等のジエン化合物、グリセリンジアリルエーテル、ジエチレングリコールジアリルエーテル、エチレングリコールジアリルエーテル、トリエチレングリコールジアリルエーテル、ポリエチレングリコールジアリルエーテル、トリメチロールプロパンジアリルエーテル、ペンタエリスリトールジアリルエーテルなどのジアリルエーテル化合物、グリセリントリアリルエーテル、トリメチロールプロパントリアリルエーテル、ペンタエリスリトールトリアリルエーテルなどのトリアリルエーテル化合物、ペンタエリスリトールテトラアリルエーテルなどのテトラアリルエーテル化合物のようなアリルエーテル基を含有する単量体；フタル酸ジアリル、マレイン酸ジアリル、イタコン酸ジアリル、テレフタル酸ジアリル、アジピン酸ジアリルなどカルボン酸ジアリルのようなアリルエステル基を含有する単量体；ジアリルアミン、ジアリルメチルアミンなどのジアリルアミン化合物、トリアリルアミンなどのアリルアミノ基を含有する単量体；ジアリルジメチルアンモニウムクロライドなどジアリルアンモニウム塩のようなアリルアンモニウム基を含有する単量体；イソシアヌル酸トリアリル；1, 3-ジアリル尿素；リン酸トリアリル；ジアリルジスルフィドなどが例示される。これらの中でも、アリルエーテル基を含有する単量体は、重合度や二重結合含有量の制御が容易であり、より好適に用いられる。

[0019] さらに、上述した多官能単量体の他に、エチレングリコールジ（メタ）アクリレート、ジエチレングリコールジ（メタ）アクリレート、トリエチレングリコールジ（メタ）アクリレート、ポリエチレングリコールジ（メタ）アクリレート、プロピレングリコールジ（メタ）アクリレート、ポリプロピレングリコールジ（メタ）アクリレート、グリセリンジ（メタ）アクリレート

、グリセリントリ（メタ）アクリレート、ペンタエリスリトールトリ（メタ）アクリレート、トリメチロールプロパントリ（メタ）アクリレート、ジトリメチロールプロパンテトラ（メタ）アクリレート、ペンタエリスリトールテトラ（メタ）アクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサ（メタ）アクリレート、イソシアヌル酸トリ（メタ）アクリレートなどの（メタ）アクリル酸を有する単量体；N，N′－メチレンビス（メタ）アクリルアミド、N，N′－エチレンビス（メタ）アクリルアミドなどの（メタ）アクリルアミドを有する単量体、ジビニルベンゼン、トリビニルベンゼンなども挙げることができる。

[0020] 本発明のビニルアルコール系共重合体の製造方法は特に限定されない。酢酸ビニルと上記多官能単量体とを共重合させてビニルエステル系共重合体を得てから、当該ビニルエステル系共重合体をけん化する方法が好適である。

[0021] 上記製造方法において、酢酸ビニルに対する上記多官能単量体のモル比（p）を0.1／100～5／100として共重合させることが好ましい。モル比（p）が0.1／100未満であると、側鎖にエチレン性二重結合が導入され難くなるおそれがある。モル比（p）は0.15／100以上がより好ましく、0.2／100以上がさらに好ましい。一方、モル比（p）が5／100を超えると、ビニルエステル系共重合体の重合度を制御するのが困難になるおそれがある。また、当該ビニルエステル系共重合体をけん化して得られたビニルアルコール系共重合体が水に溶解しないおそれがある。モル比（p）は3／100以下がより好ましく、2／100以下がさらに好ましい。

[0022] 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、乳化重合法など任意の重合方法を採用することができる。また、共重合は、無溶媒またはアルコール系溶媒の存在下で行うことができる。その中でも、無溶媒の塊状重合法およびアルコール系溶媒を用いた溶液重合法が好適に採用される。アルコール系溶媒は特に限定されないが、例えば、メタノール、エタノール、プロパノールなどを単独で、あるいは2種以上混合して用いることがで

きる。共重合の方式は特に限定されず、回分重合、半回分重合、連続重合、半連続重合のいずれでもよい。

[0023] 酢酸ビニルと多官能単量体とを重合する際の温度（共重合温度）は特に限定されない。共重合温度は、0～200℃が好ましく、30～140℃がより好ましい。当該温度が0℃より低い場合、十分な重合速度が得られないことがある。当該温度が200℃より高い場合、使用する酢酸ビニルや多官能単量体の分解が懸念される。

[0024] 共重合温度の制御方法は特に限定されない。当該制御方法としては、例えば、重合速度の制御により、重合により生成する熱と、重合容器表面からの放熱とのバランスをとる方法が挙げられる。また、適当な熱媒を用いた外部ジャケットにより制御する方法も挙げられる。安全性の面からは、後者の方法が好ましい。

[0025] 酢酸ビニルと多官能単量体とを共重合する際に使用される重合開始剤は、重合方法に応じて、公知の開始剤（例えばアゾ系開始剤、過酸化物系開始剤、レドックス系開始剤など）から選択すればよい。アゾ系開始剤としては、例えば、2, 2'-アゾビスイソブチロニトリル、2, 2'-アゾビス（2, 4-ジメチルバレロニトリル）、2, 2'-アゾビス（4-メトキシ-2, 4-ジメチルバレロニトリル）などが挙げられる。過酸化物系開始剤としては、例えば、ジイソプロピルパーオキシジカーボネート、ジ-2-エチルヘキシルパーオキシジカーボネート、ジエトキシエチルパーオキシジカーボネートなどのパーカーボネート化合物；t-ブチルパーオキシネオデカネート、 α -クミルパーオキシネオデカネート、t-ブチルパーオキシデカネートなど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などが挙げられる。これらの開始剤に、過硫酸カリウム、過硫酸アンモニウム、過酸化水素などを組み合わせて開始剤としてもよい。レドックス系開始剤としては、例えば、上記過酸化物と、亜硫酸水素ナトリウム、炭酸水素ナトリウム、酒石酸、L-アスコルビン酸、ロンガリットなどの還元剤と

を組み合わせた開始剤が挙げられる。共重合を高温で行った場合に、酢酸ビニルの分解に起因する着色が見られることがある。その場合、着色の防止を目的として、酒石酸のような酸化防止剤を、酢酸ビニルに対して1～100ppm程度、重合系に添加することはなんら差し支えない。

[0026] 酢酸ビニルと多官能単量体との共重合に際して、本発明の主旨を損なわない範囲で、他の単量体を共重合してもよい。当該他の単量体としては例えば、エチレン、プロピレンなどの α -オレフィン類；（メタ）アクリル酸およびその塩；（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などの（メタ）アクリル酸エステル類；（メタ）アクリルアミド；*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およびその塩、（メタ）アクリルアミドプロピルジメチルアミンおよびその塩またはその4級塩、*N*-メチロール（メタ）アクリルアミドおよびその誘導体などの（メタ）アクリルアミド誘導体；メチルビニルエーテル、エチルビニルエーテル、*n*-プロピルビニルエーテル、*i*-プロピルビニルエーテル、*n*-ブチルビニルエーテル、*i*-ブチルビニルエーテル、*t*-ブチルビニルエーテル、ドデシルビニルエーテル、ステアシルビニルエーテルなどのビニルエーテル類；アクリロニトリル、メタクリロニトリルなどのニトリル類；塩化ビニル、フッ化ビニルなどのハロゲン化ビニル類；塩化ビニリデン、フッ化ビニリデンなどのハロゲン化ビニリデン類；酢酸アリル、塩化アリルなどのアリル化合物；マレイン酸、イタコン酸、フマル酸などの不飽和ジカルボン酸およびその塩またはそのエステル；ビニルトリメトキシシランなどのビニルシリル化合物；酢酸イソプロペニルなどが挙げられる。このような他の単量体の共重合量は、通常5モル%以下である。

[0027] 酢酸ビニルと多官能単量体との共重合は、得られる共重合体の重合度を調節することなどを目的として、本発明の主旨を損なわない範囲で、連鎖移動剤の存在下で行ってもよい。連鎖移動剤としては、例えば、アセトアルデヒド、プロピオンアルデヒドなどのアルデヒド類；アセトン、メチルエチルケトンなどのケトン類；2-ヒドロキシエタンチオールなどのメルカプタン類；トリクロロエチレン、パークロロエチレンなどのハロゲン化炭化水素類などが挙げられる。なかでもアルデヒド類およ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、ならびに目的とするビニルアルコール系共重合体の重合度に応じて決定すればよいが、一般に酢酸ビニルに対して0.1～10重量%程度が望ましい。

[0028] また、酢酸ビニルの重合率が20～90%であることが好ましい。重合率が20%未満であると単位時間あたりに製造できるビニルエステル系共重合体の量が減少することによる生産効率の低下のおそれがあるとともに、酢酸ビニルを回収するためのコストが増加するおそれがある。生産効率とコストの観点から、重合率は30%以上がより好ましく、40%以上がさらに好ましい。一方、重合率が90%を超えると、架橋反応が過剰に進行して、得られるビニルアルコール系共重合体の水溶性が低下するおそれがある。架橋反応の抑制の観点から、重合率は80%以下がより好ましく、70%以下がさらに好ましい。

[0029] 酢酸ビニルと多官能単量体とを共重合することによって得られたビニルエステル系共重合体のけん化方法は特に限定されず公知のけん化方法を採用できる。例えば、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、ナトリウムメトキシドなどの塩基性触媒やp-トルエンスルホン酸などの酸性触媒を用いた、加アルコール分解反応または加水分解反応が挙げられる。この反応に使用しうる溶媒としては、例えば、メタノール、エタノールなどのアルコール類；酢酸メチル、酢酸エチルなどのエステル類；アセトンメチルエチルケトンなどのケトン類；ベンゼン、トルエンなどの芳香族炭化水素などが挙げられる。これらの溶媒は単独で、または2種以上を組み合わせる用いることができる。

なかでも、メタノールまたはメタノール／酢酸メチル混合溶液を溶媒とし、水酸化ナトリウムを触媒としてけん化することが簡便であり好ましい。

[0030] 本発明のビニルアルコール系共重合体のけん化度は60～99.9モル%が好ましい。けん化度が60モル%未満では、ビニルアルコール系共重合体が水に不溶となる場合がある。けん化度は65モル%以上がより好ましい。一方、けん化度が99.9モル%を超えると、工業的製造が難しいだけでなく、ビニルアルコール系共重合体水溶液の粘度安定性が悪くなり取り扱いが困難な場合がある。けん化度は98モル%以下がより好ましい。

[0031] 上記けん化度は、JIS-K6726に記載されているけん化度の測定方法により測定した値とする。このとき、ビニルアルコール単位、酢酸ビニル単位及びエチレン性二重結合を含む単量体単位以外の単位については、仮に含まれているとしても少量であるので無視する。

[0032] 本発明のビニルアルコール系共重合体の粘度平均重合度 P_n は100～8000が好ましい。粘度平均重合度 P_n が100未満では、工業的生産が難しくなるおそれがある。また、そのようなビニルアルコール系共重合体を懸濁重合用または乳化重合用の分散安定剤として使用してビニル系単量体の重合を行った場合に、重合安定性が低下する場合がある。粘度平均重合度 P_n は200以上がより好ましい。一方、粘度平均重合度 P_n が8000を超えると、工業的生産が難しいだけでなく、ビニルアルコール系共重合体水溶液の粘度が非常に高くなり取り扱いが困難な場合がある。粘度平均重合度 P_n は5000以下がより好ましい。

[0033] 上記粘度平均重合度 P_n は、JIS-K6726に準じて測定される。具体的には、ビニルアルコール系共重合体を再けん化し、精製した後、30℃の水中で測定した極限粘度 $[\eta]$ （単位：L/g）から、以下の式により算出できる。

$$\text{重合度} = ([\eta] \times 10000 / 8.29)^{(1/0.62)}$$

[0034] 本発明のビニルアルコール系共重合体のサイズ排除クロマトグラフィーから求める重量平均分子量 M_w と数平均分子量 M_n の比 M_w/M_n は、2～5が

好ましい。 M_w/M_n が2未満では工業的生産が難しくなるおそれがある。
また、 M_w/M_n が5を越える場合はビニルアルコール系共重合体を懸濁重合用または乳化重合用の分散安定剤として使用してビニル系単量体の重合を行った場合に、重合安定性が低下する場合がある。

[0035] 本発明の水溶性のビニルアルコール系重合体は、その側鎖にエチレン性二重結合を含有する。そして、ビニルアルコール単位と酢酸ビニル単位の合計に対する該エチレン性二重結合のモル比(d)が0.05/100~2/100である。モル比(d)が0.05/100未満であると、懸濁重合用または乳化重合用の分散安定剤として使用してビニル系単量体の重合を行った場合に重合安定性が低下し、得られる重合体粒子が粗大になる。モル比(d)は0.07/100以上が好ましく、0.1/100以上がより好ましい。一方、モル比(d)が2/100を超えると、ビニルエステル系共重合体の重合度制御が非常に困難になって、得られるビニルアルコール系共重合体が水に不溶になり易い。エチレン性二重結合のモル比(d)は1.5/100以下が好ましく、1/100以下がより好ましい。

[0036] 本発明のビニルアルコール系共重合体の側鎖がビニルエーテル基を含有することが好ましい。また、側鎖がアリル基を含有することも好ましい。このような側鎖を含有するビニルアルコール系共重合体は、必要量の二重結合を有していながらも水溶性を有するので、ビニル系単量体の重合用分散安定剤として使用した際に、重合安定性に優れている。

[0037] エチレン性二重結合の導入量は、ビニルアルコール系共重合体の重水又は重ジメチルスルホキシド溶媒中での $^1\text{H-NMR}$ スペクトル、またはけん化前のビニルエステル系共重合体の重クロロホルム溶媒中での $^1\text{H-NMR}$ スペクトルから測定する。エチレン性二重結合の導入量は、多官能単量体のビニルエステル系単量体に対する混合比や重合率で制御する。

[0038] 架橋反応を抑制しつつビニルアルコール系共重合体に必要量の二重結合を導入し、かつ生産効率も維持する観点から、ビニルアルコール単位と酢酸ビニル単位の合計に対するエチレン性二重結合のモル比(d)と酢酸ビニルに

対する多官能単量体のモル比（ p ）の比（ d/p ）が0.2以上であることが好ましい。比（ d/p ）が0.2未満であると、酢酸ビニルと多官能単量体とが架橋した生成物の割合が多くなり、ビニルアルコール系共重合体の水溶性が阻害されるおそれがある。酢酸ビニルに対する多官能単量体の配合割合や重合条件によって比（ d/p ）を高くすることができるが、生産効率を考慮すれば比（ d/p ）は0.8以下であることが好ましい。

[0039] 本明細書において、ビニルアルコール系共重合体が水溶性であるとは、温度が90℃でビニルアルコール系共重合体の濃度が4重量%の、ビニルアルコール系共重合体が完全に溶解した水溶液が得られる水溶性のことをいう。

[0040] 本発明のビニルアルコール系共重合体の好適な用途は、ビニル系単量体の重合用分散安定剤であり、ビニル系単量体の懸濁重合に好適に用いられる。ビニル系単量体としては、塩化ビニル等のハロゲン化ビニル；酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル等のビニルエステル単量体；（メタ）アクリル酸これらのエステルおよび塩；マレイン酸、フマル酸、これらのエステルおよび無水物；スチレン、アクリロニトリル、塩化ビニリデン、ビニルエーテル等が挙げられる。これらのうち、塩化ビニルを単独で、または塩化ビニルと共重合することが可能な単量体と共に懸濁重合することが好適である。塩化ビニルと共重合することができる単量体としては、酢酸ビニル、プロピオン酸ビニルなどのビニルエステル単量体；（メタ）アクリル酸メチル、（メタ）アクリル酸エチルなどの（メタ）アクリル酸エステル；エチレン、プロピレンなどの α -オレフィン；無水マレイン酸、イタコン酸などの不飽和ジカルボン酸類；アクリロニトリル、スチレン、塩化ビニリデン、ビニルエーテル等が挙げられる。

[0041] ビニル系単量体の懸濁重合には、従来から塩化ビニル単量体等の重合に使用されている、油溶性または水溶性の重合開始剤を用いることができる。油溶性の重合開始剤としては、例えば、ジイソプロピルパーオキシジカーボネート、ジ-2-エチルヘキシルパーオキシジカーボネート、ジエトキシエチルパーオキシジカーボネート等のパーカーボネート化合物； t -ブチルパー

オキシネオデカネート、*t*-ブチルパーオキシピバレート、*t*-ヘキシルパーオキシピバレート、 α -クミルパーオキシネオデカネート等のパーエステル化合物；アセチルシクロヘキシルスルホニルパーオキサイド、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、3, 5, 5-トリメチルヘキサノイルパーオキサイド、ラウロイルパーオキサイド等の過酸化物；アゾビス-2, 4-ジメチルバレロニトリル、アゾビス（4-2, 4-ジメチルバレロニトリル）等のアゾ化合物等が挙げられる。水溶性の重合開始剤としては、例えば過硫酸カリウム、過硫酸アンモニウム、過酸化水素、クメンハイドロパーオキサイド等が挙げられる。これらの油溶性あるいは水溶性の重合開始剤は単独で、または2種類以上を組合せて用いることができる。

[0042] ビニル系単量体の懸濁重合に際し、必要に応じて、重合反応系にその他の各種添加剤を加えることができる。添加剤としては、例えば、アルデヒド類、ハロゲン化炭化水素類、メルカプタン類などの重合調節剤、フェノール化合物、イオウ化合物、N-オキサイド化合物などの重合禁止剤などが挙げられる。また、pH調整剤、架橋剤なども任意に加えることができる。

[0043] ビニル系単量体の懸濁重合に際し、重合温度には特に制限はなく、20℃程度の低い温度はもとより、90℃を超える高い温度に調整することもできる。また、重合反応系の除熱効率を高めるために、リフラックスコンデンサー付の重合器を用いることも好ましい実施態様の一つである。

[0044] また、本発明のビニルアルコール系共重合体は乳化重合用分散安定剤として使用することもできる。本発明のビニルアルコール系共重合体を乳化重合用分散安定剤として用いる場合、その使用量は特に限定さない。使用量は、乳化重合に用いられる不飽和単量体100重量部に対して、固形分換算で好ましくは1～20重量部、より好ましくは2～15重量部、さらに好ましくは3～13重量部である。ビニルアルコール系共重合体を分散安定剤として前記した範囲内の量で用いると重合安定性がより向上する。

[0045] 上記不飽和単量体としては、エチレン、プロピレン、イソブチレンなどの

オレフィン；塩化ビニル、フッ化ビニル、ビニリデンクロリド、ビニリデンフルオリドなどのハロゲン化オレフィン；ギ酸ビニル、酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、バーサチック酸ビニルなどのビニルエステル単量体；（メタ）アクリル酸、メタクリル酸、（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2-ヒドロキシエチルなどの（メタ）アクリル酸エステル；（メタ）アクリル酸ジメチルアミノエチル、メタクリル酸ジメチルアミノエチルおよびこれらの四級化物を挙げることができる。さらに、（メタ）アクリルアミド、メタクリルアミド、N-メチロール（メタ）アクリルアミド、N、N-ジメチル（メタ）アクリルアミド、（メタ）アクリルアミド2-メチルプロパンスルホン酸およびそのナトリウム塩などの（メタ）アクリルアミド系単量体；スチレン、 α -メチルスチレン、p-スチレンスルホン酸およびナトリウム、カリウム塩などのスチレン系単量体；N-ビニルピロリドン；ブタジエン、イソプレン、クロロプレンなどのジエン系単量体を挙げることができる。これらの不飽和単量体は単独でまたは二種以上を混合して用いることができる。好適な不飽和単量体の重合体としては、ポリ酢酸ビニル、エチレン-酢酸ビニル共重合体、（メタ）アクリル酸エステル系（共）重合体が挙げられる。

[0046] 分散安定剤には、必要に応じて、懸濁重合および乳化重合に通常使用される防腐剤、防黴剤、ブロッキング防止剤、消泡剤等の添加剤を配合することができる。

[0047] 本発明のビニルアルコール系共重合体を懸濁重合または乳化重合の分散安定剤として使用する場合、当該分散安定剤は単独で使用しても良いが、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、ヒドロキシプロピルメチルセルロースなどの水溶性セルロースエーテル；ポリビニルアルコール、ゼラチンなどの水溶性ポリマー；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、エチレンオキサイドプロピレンオキサイドブロックコポリマーなどの油溶性乳化

剤；ポリオキシエチレンソルビタンモノラウレート、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などの水溶性乳化剤等と共に使用することもできる。

[0048] 本発明のビニルアルコール系共重合体を懸濁重合用の分散安定剤として使用する場合は、水溶性または水分散性の分散安定剤を併用することができる。当該分散安定剤としては、けん化度が65モル%未満で重合度50～750の部分けん化PVA、好ましくはけん化度が30～60モル%で重合度180～650の部分けん化PVAが用いられる。また、分散安定剤は、カルボン酸やスルホン酸のようなイオン性基などを導入することにより、自己乳化性が付与されたものであってもよい。分散安定剤を併用する場合の分散安定剤と分散安定剤の添加量の重量比（分散安定剤／分散安定剤）は、用いられる分散安定剤の種類等によって変化するのでこれを一律に規定することはできないが、95／5～20／80の範囲が好ましく、90／10～30／70がより好ましい。分散安定剤と分散安定剤は、重合の初期に一括して仕込んでもよいし、あるいは重合の途中で分割して仕込んでもよい。

[0049] 本発明のビニルアルコール系共重合体は、ラジカル重合可能なエチレン性不飽和二重結合を有することから、容易にグラフト体を形成することができる。例えば、ビニルアルコール系共重合体の溶液、もしくはそれにラジカル重合可能なエチレン性二重結合を有する単量体を添加した溶液に、光重合開始剤を加えた感光性組成物としても好適である。その組成物から成形されるシートに露光し、水洗して得られる樹脂凸版などにも応用可能である。

[0050] また、本発明のビニルアルコール系共重合体は、上記の用途の他に、グラフト重合体原料、各種接着剤などに特に有用である。また、従来のPVA用途、例えばフィルム、シート、パイプ、分離膜、繊維、繊維用糊剤、紙加工剤、顔料分散剤、各種バインダー用途、モルタルやセメントの添加剤などにも用いることができる。

実施例

[0051] 以下、実施例を用いて本発明を更に具体的に説明する。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。

[0052] 実施例 1

(側鎖にエチレン性二重結合を有するビニルアルコール系共重合体の合成)

攪拌機、窒素導入口、添加剤導入口および開始剤添加口を備えた 6 L の反応槽に酢酸ビニル 1200 g、メタノール 1800 g、多官能単量体として 1, 4-ブタンジオールジビニルエーテル 19.8 g を仕込み、60℃に昇温した後 30 分間窒素バブリングにより系中を窒素置換した。反応槽内の温度を 60℃に調整し、2, 2'-アゾビス(イソブチロニトリル) 2.5 g を加えて重合を開始した。重合中は重合温度を 60℃に維持した。3 時間後に重合率が 58%に達したところで冷却して重合を停止した。次いで、減圧下にて未反応の酢酸ビニルを除去し、ポリ酢酸ビニル(以下、PVAc と略記することがある)のメタノール溶液を得た。こうして得られた PVAc を良溶媒としてアセトン、貧溶媒としてヘキサンを用いた再沈殿精製を 5 回行い、真空乾燥により乾燥させた。その後、得られた PVAc を重クロロホルムへ溶解して¹H-NMR の測定を実施した。測定結果を図 1 に示す。得られた図 1 のスペクトルからエチレン性二重結合の導入量は 0.5 モル%と算出された。上記 PVAc のメタノール溶液の濃度を 30%に調整し、アルカリモル比(NaOH のモル数/PVAc 中のビニルエステル単位のモル数)が 0.006 となるように NaOH メタノール溶液(10%濃度)を添加してけん化した。得られたビニルアルコール系共重合体はメタノールで洗浄した。以上の操作により重合度 1070、けん化度 79.6 モル%のビニルアルコール系共重合体を得た。得られたビニルアルコール系共重合体を 90℃の水に溶解させて 4 重量%の水溶液を調製したところ、完全に溶解した。また、得られたビニルアルコール系共重合体を重ジメチルスルホキシドへ溶解して¹H-NMR の測定を実施した。測定結果を図 2 に示す。

[0053] (塩化ビニルの懸濁重合)

上記で得られたビニルアルコール系共重合体を、塩化ビニルに対して 800 ppm に相当する量となるように脱イオン水に溶解させ、分散安定剤水溶液を調製した。このようにして得られた分散安定剤水溶液 1150 g を、容量 5 L のオートクレーブに仕込んだ。次いでオートクレーブにジイソプロピルパーオキシジカーボネートの 70% トルエン溶液 1.5 g を仕込んだ。オートクレーブ内の圧力が 0.0067 MPa になるまで脱気して酸素を除いた。その後、塩化ビニル 1000 g を仕込み、オートクレーブ内の内容物を 57℃ に昇温して、攪拌下に重合を開始した。重合開始時におけるオートクレーブ内の圧力は 0.83 MPa であった。重合を開始してから 7 時間が経過し、オートクレーブ内の圧力が 0.44 MPa となった時点で重合を停止し、未反応の塩化ビニルを除去した。その後、重合スラリーを取り出し、65℃ にて一晩乾燥を行い、塩化ビニル重合体粒子を得た。

[0054] (塩化ビニル重合体粒子の評価)

塩化ビニル重合体粒子について、平均粒子径、粗大粒子量、スケール付着量、およびシート着色性を以下の方法にしたがって測定した。評価結果を表 2 に示す。

[0055] (1) 塩化ビニル重合体粒子の平均粒子径

タイラーメッシュ基準の金網を使用して、乾式篩分析により粒度分布を測定し、平均粒子径を求めた。

[0056] (2) 塩化ビニル重合体粒子の粗大粒子量

JIS 標準篩い 42 メッシュオンの含有量を重量% で表示した。数字が小さいほど粗大粒子が少なく、重合安定性に優れていることを示している。

[0057] (3) スケール付着量

重合体スラリーを重合槽から取り出した後の重合槽の内壁におけるスケールの付着状態を目視観察し、以下の基準で評価した。

A : スケールの付着がほとんどない。

B : スケールの付着が少ない。

C：白色のスケール付着が著しい。

[0058] (4) 塩化ビニル重合体組成物シートの着色性

磁性ビーカーに、上記で得られた塩化ビニル重合体粒子を100g、ジブチル錫ビス（マレイン酸モノアラシルエステル）塩を3g、ピグメントブルー29を0.01gそれぞれ加え混合し、塩化ビニル樹脂組成物を得た。得られたポリ塩化ビニル組成物をテストロールにより170℃で5分間混練し、厚さ0.4mmのシートを作製した。上記のシートを45×30mmの複数のシート片にカットした。得られたシート片を12～14枚重ね合わせ、195℃で5分間プレスして厚さ5mmの試験片を作製し、カラーメーター（スガ試験機株式会社製の「SMT-H」）を用いてイエロー・インデックス（YI）を測定した。

[0059] 実施例2～12

表1に示すように使用する多官能単量体の種類、重合条件を変えた以外は実施例1と同様にしてビニルアルコール系共重合体を得た。そして、実施例1と同様にして塩化ビニルの懸濁重合を行い、得られた塩化ビニル重合体粒子の評価を実施した。その結果を表1および表2に示す。

[0060] 表1および表2に示すように、本発明の構成を満足するビニルアルコール系共重合体を90℃の水に溶解させて4重量%の水溶液を調製したところ、完全に溶解した。また、当該ビニルアルコール系共重合体を含有する分散安定剤水溶液を用いて塩化ビニルの懸濁重合を行うと、得られる重合体粒子の平均粒子径は小さく、粗大粒子の形成も少なく高い重合安定性を示した。また、スケール付着を低減することもできた。さらに、得られた重合体粒子から作製したシートの着色性を評価したところ、着色が抑制されていることもわかった。

[0061] 比較例1～9

表1に示すように使用する単量体の種類、重合条件を変えた以外は実施例1と同様にPVAを得た。そして、実施例1と同様にして塩化ビニルの懸濁重合を行い、得られた重合体粒子の評価を実施した。その結果を表1および

表 2 に示す。

- [0062] 比較例 1 および 2 は分子中に二重結合を有さない無変性 P V A の評価結果を示している。塩化ビニル単量体の懸濁重合は非常に不安定であり、重合途中に粒子が凝集してブロックが生成した。
- [0063] 比較例 3 は分子中に導入したエチレン性二重結合の量が 0.04 モル%のビニルアルコール系共重合体の評価結果を示している。得られた重合体粒子の平均粒子径は 230 μm であり粒子径が大きくなった。また、粗大粒子量は 10 重量%であり粗大粒子が多く見受けられ、重合が不安定であった。
- [0064] 比較例 4、比較例 5 は酢酸ビニルの重合率が 90%を超えて、導入された二重結合の量が 0.02 モル%であるビニルアルコール系重合体の評価結果を示している。得られたビニルアルコール系共重合体を 90℃の水に溶解させて 4 重量%の水溶液を調製しようと試みたが、当該ビニルアルコール系共重合体は完全には溶解せず、目的とする水溶液を得ることができなかった。また、その後、塩化ビニルの懸濁重合は行っていない。
- [0065] 比較例 6 は分子中に導入したエチレン性二重結合の量が 2.5 モル%のビニルアルコール系共重合体の評価結果を示している。得られたビニルアルコール系共重合体を 90℃の水に溶解させて 4 重量%の水溶液を調製しようと試みたが、当該ビニルアルコール系共重合体は完全には溶解せず、目的とする水溶液を得ることができなかった。また、その後、塩化ビニルの懸濁重合は行っていない。
- [0066] 比較例 7 は特許文献 3 に記載されるように、酢酸ビニルを重合する際に連鎖移動剤としてアセトアルデヒドを使用し、分子末端にエノン構造が導入された P V A の評価結果を示している。得られた重合体粒子の平均粒径は 195 μm であり粒子径が大きくなった。また、粗大粒子量は 3.5 重量%であり粗大粒子が多く見受けられ、重合が不安定であった。また作製したポリ塩化ビニルシートの YI は 25.6 であり着色が見られた。
- [0067] 比較例 8 および 9 は特許文献 4 に記載されるように、酢酸ビニルと無水マレイン酸を共重合して得られる、分子鎖中にエノン構造が導入された P V A

の評価結果を示している。得られた重合体粒子の平均粒径はそれぞれ220 μm および180 μm であり粒子径が大きくなった。また、粗大粒子量はそれぞれ8重量%および2.8重量%であり粗大粒子が多く見うけられ、重合が不安定であった。また作製したポリ塩化ビニルシートのYIはそれぞれ31.9および33.2であり着色が見られた。

[0068] 上記実施例で示されているとおり、本発明の、側鎖にエチレン性二重結合を有する新規な水溶性ビニルアルコール系共重合体を用いれば、塩化ビニル単体の懸濁重合は非常に安定であり、また得られた成形物の着色が抑制され、非常に有意義である。

[0069] [表1]

重合条件						
	酢酸ビニル		メタノール	多官能単量体		重合率 (%)
	仕込み量 (g)	仕込み量 (g)		種 類	仕込み量 (g)	
実施例 1	1200	1800	1, 4-ブタンジオールジビニルエーテル	1	19.8	58
実施例 2	1200	1800	1, 4-ブタンジオールジビニルエーテル	1	19.8	80
実施例 3	1200	1800	1, 4-ブタンジオールジビニルエーテル	0.15	2.97	30
実施例 4	1200	1800	1, 4-ブタンジオールジビニルエーテル	2.5	49.5	25
実施例 5	840	2160	1, 4-ブタンジオールジビニルエーテル	1	13.9	62
実施例 6	1200	1800	1, 4-ブタンジオールジビニルエーテル	0.5	9.9	55
実施例 7	1050	1950	トリエチレングリコールジビニルエーテル	1	24.7	60
実施例 8	840	2160	ポリエチレングリコールジアリルエーテル	1	49.3	60
実施例 9	500	1286	ポリエチレングリコールジアリルエーテル	0.5	14.6	60
実施例 10	420	1080	ペンタエリスリトールトリアリルエーテル	0.67	8.3	50
実施例 11	1200	1800	1, 9-デカジエン	1	28.9	50
実施例 12	1200	1800	1, 9-デカジエン	2	57.8	50
比較例 1	1800	1200	—	—	—	60
比較例 2	1800	1200	—	—	—	60
比較例 3	1200	1800	1, 4-ブタンジオールジビニルエーテル	0.09	1.98	58
比較例 4	1200	1800	1, 4-ブタンジオールジビニルエーテル	1	19.8	95
比較例 5	840	2160	ポリエチレングリコールジアリルエーテル	1	49.3	92
比較例 6	1200	1800	1, 4-ブタンジオールジビニルエーテル	5	99	30
比較例 7	1800	1200	(アセトアルデヒド)	—	25	60
比較例 8	1800	1200	(無水マレイン酸)	—	b)	60
比較例 9	1500	1500	(無水マレイン酸)	—	c)	60

a) 酢酸ビニル100モルに対して
b) 初期の仕込み量は5 g。20重量%メタノール溶液187mLを4時間かけて後添加。
c) 初期の仕込み量は4.2g。20重量%メタノール溶液156mLを4.5時間かけて後添加。

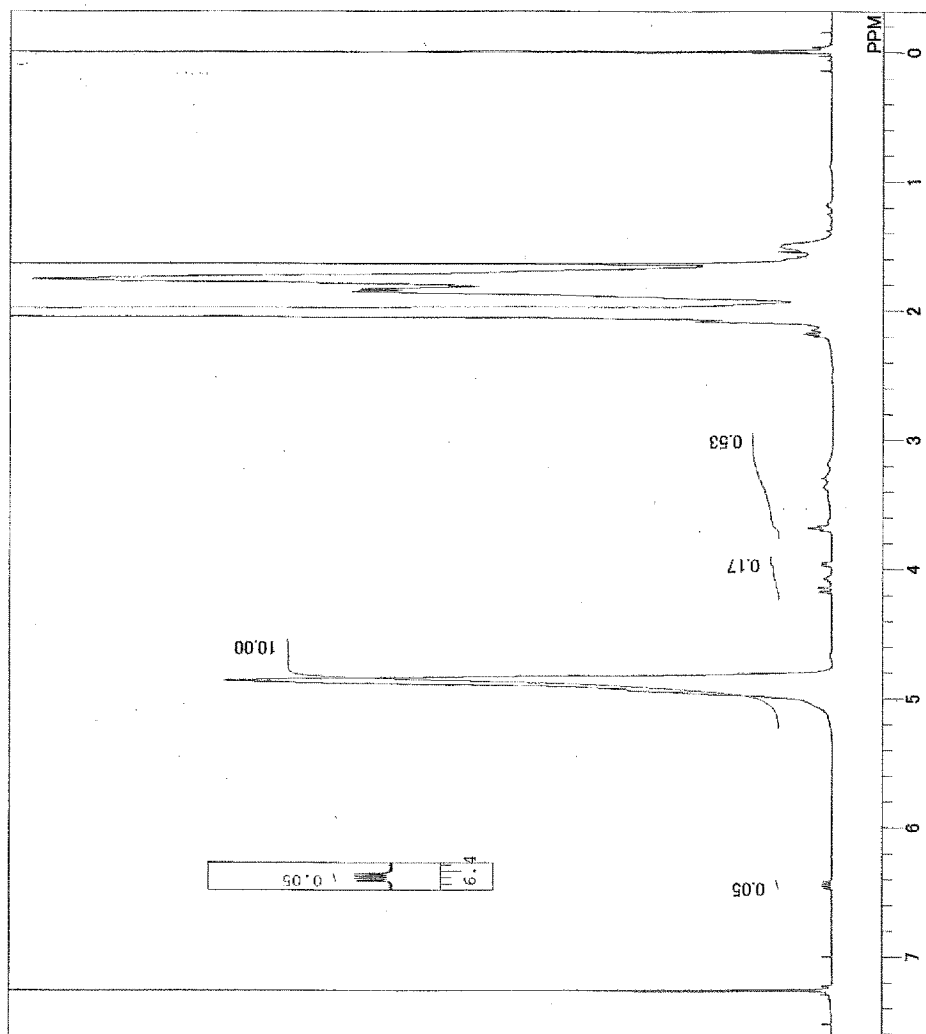
[0070] [表2]

	ビニルアルコール系共重合体				塩化ビニル重合体粒子			
	エチレン性二重結合 導入量(モル%)	重合度	けん化度 (モル%)	水溶性	平均粒子径 (μm)	相大粒子量 (重量%)	スケール付着量	シート着色性 (YI)
実施例 1	0.5	1070	79.6	可溶	143	1.3	A	20.1
実施例 2	0.1	1350	77.0	可溶	150	0.1	A	20.3
実施例 3	0.12	800	78.0	可溶	135	0.8	A	20.0
実施例 4	1.6	1500	75.8	可溶	143	0.8	B	22.0
実施例 5	0.4	670	73.7	可溶	158	0.6	A	19.8
実施例 6	0.2	760	72.2	可溶	137	1.3	B	20.0
実施例 7	0.5	520	78.0	可溶	135	0.8	B	21.5
実施例 8	0.3	1200	72.0	可溶	117	1.2	A	21.8
実施例 9	0.2	420	71.9	可溶	130	0.4	B	20.5
実施例 10	0.3	1280	75.0	可溶	158	1.5	B	21.0
実施例 11	0.8	850	79.0	可溶	148	0.8	A	20.0
実施例 12	1.6	1500	85.0	可溶	155	0.3	B	20.4
比較例 1	—	1050	80.0	可溶	ブロック化の為測定できず			
比較例 2	—	1050	72.5	可溶	ブロック化の為測定できず			
比較例 3	0.04	800	77.8	可溶	230	10	C	20.5
比較例 4	0.02	—	—	不溶	—	—	—	—
比較例 5	0.02	—	—	不溶	—	—	—	—
比較例 6	2.5	—	—	不溶	—	—	—	—
比較例 7	—	650	71.5	可溶	195	3.5	C	25.6
比較例 8	(無水)マレイン酸単位 導入量2モル%	1100	79.4	可溶	220	8	C	31.9
比較例 9	(無水)マレイン酸単位 導入量2モル%	720	71.5	可溶	180	2.8	B	33.2

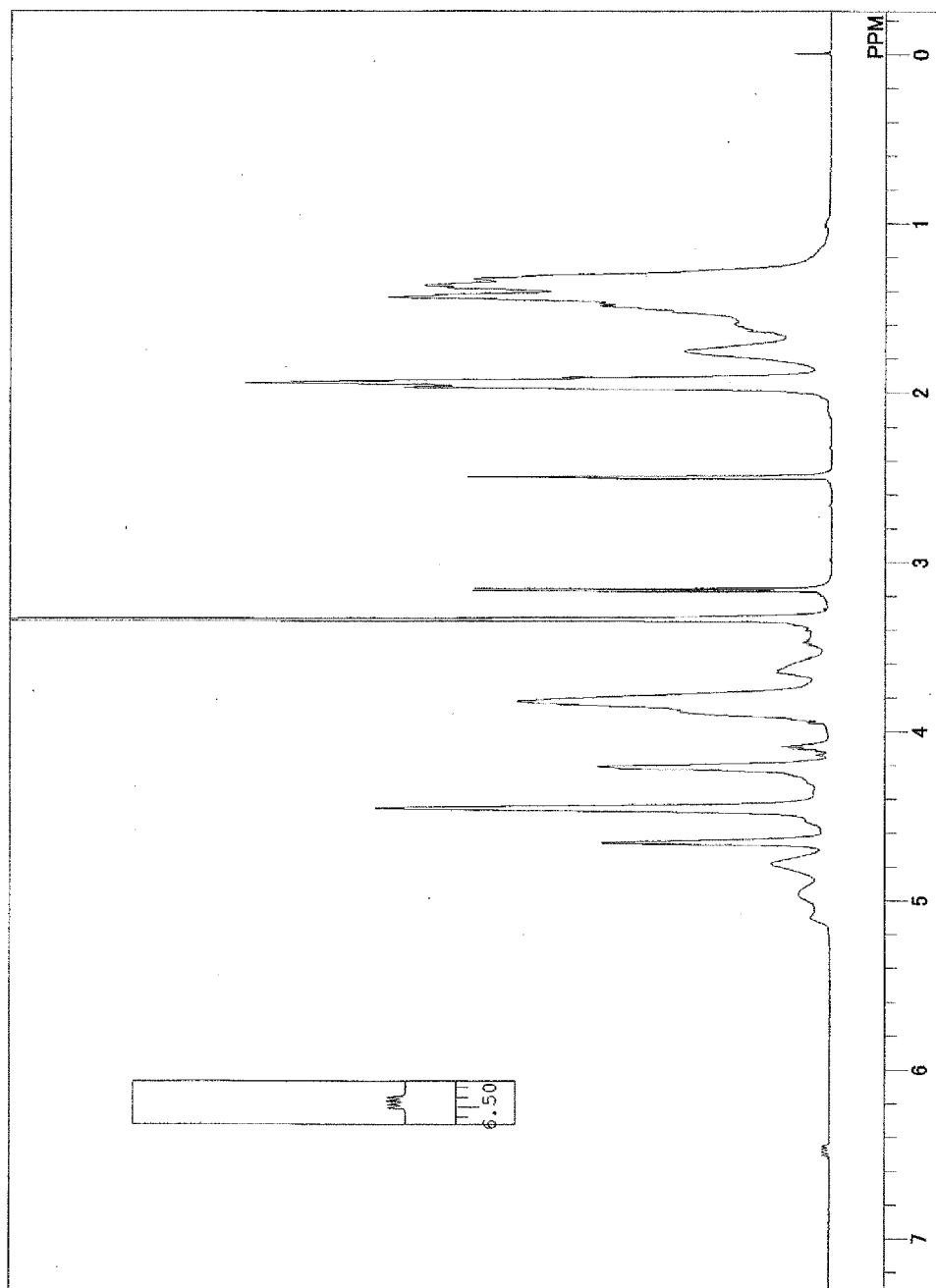
請求の範囲

- [請求項1] 酢酸ビニルと多官能単量体との共重合体をけん化して得られるビニルアルコール系共重合体であって；
- 前記多官能単量体が、分子中にエチレン性二重結合を2つ以上含有し、
- 前記ビニルアルコール系共重合体が、その側鎖にエチレン性二重結合を含有し、ビニルアルコール単位と酢酸ビニル単位の合計に対する該エチレン性二重結合のモル比（d）が、 $0.05/100 \sim 2/100$ であり、かつ
- 前記ビニルアルコール系共重合体が水溶性であることを特徴とするビニルアルコール系共重合体。
- [請求項2] 前記側鎖がビニルエーテル基を含有する請求項1に記載のビニルアルコール系共重合体。
- [請求項3] 前記側鎖がアリル基を含有する請求項1又は2に記載のビニルアルコール系共重合体。
- [請求項4] 前記酢酸ビニルと前記多官能単量体とを共重合させてビニルエステル系共重合体を得てから、該ビニルエステル系共重合体をけん化することを特徴とする請求項1～3のいずれかに記載のビニルアルコール系共重合体の製造方法。
- [請求項5] 前記酢酸ビニルに対する前記多官能単量体のモル比（p）を $0.1/100 \sim 5/100$ として共重合させる請求項4に記載のビニルアルコール系共重合体の製造方法。
- [請求項6] モル比（d）とモル比（p）の比（ d/p ）が $0.2 \sim 0.8$ である請求項5に記載のビニルアルコール系共重合体の製造方法。
- [請求項7] 前記酢酸ビニルの重合率が $20 \sim 90\%$ である請求項4～6のいずれかに記載のビニルアルコール系共重合体の製造方法。
- [請求項8] 請求項1～3のいずれかに記載のビニルアルコール系共重合体からなるビニル系単量体の重合用分散安定剤。

[図1]



[図2]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2014/060891

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08F8/12(2006.01)i, C08F216/06(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C08F8/12, C08F216/06

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2014
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2014	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2014

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 10-312166 A (Fuji Photo Film Co., Ltd.), 24 November 1998 (24.11.1998), claims; paragraphs [0044], [0053] to [0055] & EP 0864906 A1 & US 6081312 A	1
X	JP 2001-72720 A (Kuraray Co., Ltd.), 21 March 2001 (21.03.2001), claims; paragraphs [0012] to [0017]; examples (Family: none)	1
A	WO 2007/119735 A1 (Kuraray Co., Ltd.), 25 October 2007 (25.10.2007), claims; paragraphs [0024] to [0027]; examples & EP 2006307 A1 & US 2009/111940 A1	1-8

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
01 July, 2014 (01.07.14)

Date of mailing of the international search report
08 July, 2014 (08.07.14)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2014/060891

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 2006/095462 A1 (Denki Kagaku Kogyo Kabushiki Kaisha), 14 September 2006 (14.09.2006), claims; paragraph [0033]; examples & EP 1857473 A1 & US 2008/214764 A1	1-8
A	JP 6-80744 A (Mitsui Toatsu Chemicals, Inc.), 22 March 1994 (22.03.1994), examples 4, 5 & EP 0564237 A2 & US 5482804 A	1
A	JP 2003-344812 A (Menicon Co., Ltd.), 03 December 2003 (03.12.2003), examples & EP 1367067 A1 & US 2003/218717 A1	1-7
A	JP 62-10105 A (Japan Exlan Co., Ltd.), 19 January 1987 (19.01.1987), claims; example 1 & US 4725646 A	1-7

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. C08F8/12(2006.01)i, C08F216/06(2006.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. C08F8/12, C08F216/06

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 1 4 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 4 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 4 年

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X	JP 10-312166 A（富士写真フイルム株式会社）1998. 11. 24, 特許請求の範囲, [0044], [0053]-[0055] & EP 0864906 A1 & US 6081312 A	1
X	JP 2001-72720 A（株式会社クラレ）2001. 03. 21, 特許請求の範囲, [0012]-[0017], 実施例 （ファミリーなし）	1

☒ C 欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）

「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

0 1 . 0 7 . 2 0 1 4

国際調査報告の発送日

0 8 . 0 7 . 2 0 1 4

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（I S A / J P）

郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官（権限のある職員）

藤本 保

4 J

9 5 5 2

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 4 5 7

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	WO 2007/119735 A1 (株式会社クラレ) 2007. 10. 25, 特許請求の範囲, [0024]-[0027], 実施例 & EP 2006307 A1 & US 2009/111940 A1	1-8
A	WO 2006/095462 A1 (電気化学工業株式会社) 2006. 09. 14, 特許請求の範囲, [0033], 実施例 & EP 1857473 A1 & US 2008/214764 A1	1-8
A	JP 6-80744 A (三井東圧化学株式会社) 1994. 03. 22, 実施例 4, 5 & EP 0564237 A2 & US 5482804 A	1
A	JP 2003-344812 A (株式会社メニコン) 2003. 12. 03, 実施例 & EP 1367067 A1 & US 2003/218717 A1	1-7
A	JP 62-10105 A (日本エクスラン工業株式会社) 1987. 01. 19, 特許請求の範囲, 実施例 1 & US 4725646 A	1-7