(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
2020年9月17日(17.09.2020)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2020/184397 A1

(51) 国際特許分類:
C08F 8/12 (2006.01) *C08F 18/08* (2006.01)
C08F 16/06 (2006.01)

(21) 国際出願番号： PCT/JP2020/009519

(22) 国際出願日： 2020年3月5日(05.03.2020)

(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 2019-043117 2019年3月8日(08.03.2019) JP

(71) 出願人: 三菱ケミカル株式会社(**MITSUBISHI CHEMICAL CORPORATION**) [JP/JP]; 〒1008251 東京都千代田区丸の内一丁目１番１号 Tokyo (JP).

(72) 発明者: 福田 純己(**FUKUDA Junki**); 〒1008251 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 Tokyo (JP). 山内 芳仁(**YAMAUCHI Yoshihito**); 〒1008251 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 Tokyo (JP).

(74) 代理人: 特許業務法人栄光特許事務所(**EIKOH PATENT FIRM, P.C.**); 〒1050003 東京都港区西新橋一丁目７番１３号 虎ノ門イーストビルディング１０階 Tokyo (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, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, 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, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, 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, ST, 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：

一 国際調査報告（条約第21条(3)）

WO 2020/184397 A1

(54) **Title:** POLYVINYL ALCOHOL-BASED RESIN, METHOD FOR PRODUCING POLYVINYL ALCOHOL-BASED RESIN, DISPERSING AGENT, AND DISPERSING AGENT FOR SUSPENSION POLYMERIZATION

(54) 発明の名称： ポリビニルアルコール系樹脂、ポリビニルアルコール系樹脂の製造方法、分散剤及び懸濁重合用分散剤

(57) **Abstract:** The present invention relates to a polyvinyl alcohol-based resin in which, in an ultraviolet absorption spectrum when the polyvinyl alcohol-based resin is made into a 0.1 wt% aqueous solution, the absorbance (X) at a wavelength of 320 nm is at least 0.3, and the ratio (Y/X) of the absorbance (Y) at a wavelength of 380 nm to the absorbance (X) at a wavelength of 320 nm is at least 0.09.

(57) 要約：本発明は、０．１重量％水溶液としたときの紫外線吸収スペクトルにおける波長３２０ｎｍの吸光度（Ｘ）が０．３以上であり、波長３２０ｎｍの吸光度（Ｘ）に対する波長３８０ｎｍの吸光度（Ｙ）の比（Ｙ／Ｘ）が０．０９以上であるポリビニルアルコール系樹脂に関する。

明　細　書

発明の名称 ：

ポリビニルアルコール系樹脂、ポリビニルアルコール系樹脂の製造方法、分散剤及び懸濁重合用分散剤

技術分野

[0001] 本発明は、ポリビニルアルコール系樹脂に関し、更に詳しくは、ポリ塩化ビニル製造時にビニル系化合物を懸濁重合する際に用いる分散剤として好適なポリビニルアルコール系樹脂、該ポリビニルアルコール系樹脂の製造方法、分散剤及び懸濁重合用分散剤に関する。

背景技術

[0002] ポリビニルアルコール系樹脂（以下、「ポリビニルアルコール」を「ＰＶＡ」と略記する場合がある。）は、酢酸ビニル等のビニルエステル系モノマーを重合した重合体をケン化することにより得られるものである。ＰＶＡ系樹脂は、ケン化度相当のビニルアルコール構造単位とケン化されずに残ったビニルエステル構造単位を有する。

さらに、ＰＶＡ系樹脂は、熱処理することにより、脱水し、主鎖中に二重結合を有する構造をもつこととなる。かかる構造を有するＰＶＡ系樹脂は、ポリ塩化ビニル製造時の懸濁用分散安定剤、保水材等の用途に用いられている。また、ＰＶＡ系樹脂を用いてなるフィルムや繊維を熱処理することにより強度を向上できることも知られている。

[0003] 一方、ポリ塩化ビニルを製造する際の懸濁重合用分散剤としては、種々の熱処理ＰＶＡ系樹脂が検討されている。例えば、分子内にカルボニル基を有し、かつ２～３価の金属の塩又は水酸化物を含有するポリビニルアルコール系樹脂が提案されている（例えば、特許文献１参照。）。

また、濃度０．１重量％水溶液の紫外吸収スペクトルによる２８０ｎｍの吸光度（ａ）が０．１より大であり、同水溶液の紫外吸収スペクトルによる３２０ｎｍの吸光度（ｂ）が０．０３以上であり、吸光度（ｂ）／吸光度（

ａ）が０．３未満であり、かつ残存酢酸基のブロックキャラクターが０．４以上であるＰＶＡ系重合体が提案されている（例えば、特許文献２参照。）。

[0004] なお、上記０．１重量％水溶液の紫外線吸収スペクトルの吸光度（ピーク）は、ＰＶＡ系樹脂中の二重結合により生じるものである。波長２１５ｎｍ付近のピークは［－ＣＯ－ＣＨ＝ＣＨ－］の構造に帰属し、波長２８０ｎｍ付近のピークは［－ＣＯ－（ＣＨ＝ＣＨ）$_2$－］の構造に帰属し、波長３２０ｎｍ付近のピークは［－ＣＯ－（ＣＨ＝ＣＨ）$_3$－］の構造に帰属するものである。また、波長３８０ｎｍ付近のピークは、ＰＶＡ系樹脂中の［－ＣＯ－（ＣＨ＝ＣＨ）$_4$－］の構造に帰属すると推測される。

[0005] ＰＶＡ系樹脂中の二重結合は、塩化ビニルモノマーの懸濁重合時に、重合反応の起点として作用するため、かかる二重結合が多いほど、重合安定性が優れることが一般的に知られている。

[0006] しかしながら、二重結合を有するＰＶＡ系樹脂を得るためには、特許文献１及び２に記載のように、約１５０℃で５～６時間熱処理を行なうことが必要であり、製造コストが高くなるという問題があった。また、製造工程において、酸素と接触する機会が多いと、得られたＰＶＡ系樹脂を水溶液にする際の不溶解物が増加する可能性があるとともに、アセトキシ基等の残存脂肪酸エステル基のランダム性が上がらないという問題もあった。

[0007] 上記の課題を解決するために、２軸押出機を用いて熱処理を施すことが提案されている（例えば、特許文献３。）。特許文献３に記載のＰＶＡ系樹脂は、分子内にカルボニル基を有し、残存脂肪酸エステル基のブロックキャラクターが０．５以上であるポリビニルアルコール系樹脂であって、ポリビニルアルコール樹脂の０．１重量％水溶液の紫外線吸収スペクトルによる２１５ｎｍ、２８０ｎｍ、３２０ｎｍのそれぞれの吸光度が０．１以上であり、３２０ｎｍの吸光度／２８０ｎｍの吸光度の比が０．３以上である。

先行技術文献

特許文献

[0008] 特許文献1：日本国特開平０８－２６９１１２号公報

特許文献2：日本国特開平０８－２８３３１３号公報

特許文献3：日本国特開２００４－２５０６９５号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0009] しかしながら、従来のＰＶＡ系樹脂は、懸濁重合物（例えば、ポリ塩化ビニル。）製造時の懸濁重合用分散剤として用いた場合に、ＰＶＡ系樹脂内の［－ＣＯ－（ＣＨ＝ＣＨ）$_4$－］構造（波長３８０ｎｍ付近のピークに帰属。）の含有量が十分ではなく、重合反応の起点となる二重結合が不足し、懸濁重合の重合安定性に課題が残るものであった。

[0010] そこで、本発明は、懸濁重合物（例えば、ポリ塩化ビニル。）の重合時の重合安定性を高めることが期待される［－ＣＯ－（ＣＨ＝ＣＨ）$_4$－］構造の含有量が多いＰＶＡ系樹脂、該ＰＶＡ系樹脂の製造方法、並びに前記ＰＶＡ系樹脂を用いた分散剤及びポリ塩化ビニル製造時に用いる懸濁重合用分散剤を提供することを課題とする。

課題を解決するための手段

[0011] 本発明者らは上記課題を解決するために鋭意検討を重ねた結果、熱処理前のＰＶＡ系樹脂のカルボニル基含有量を増加させることにより、熱処理後に樹脂中の［－ＣＯ－（ＣＨ＝ＣＨ）$_4$－］構造の含有量が多いＰＶＡ系樹脂を得られることを見出し、本発明を完成するに至った。

[0012] 即ち、本発明は、以下の（１）～（６）を特徴とする。

（１）０．１重量％水溶液としたときの紫外線吸収スペクトルにおける波長３２０ｎｍの吸光度（Ｘ）が０．３以上であり、波長３２０ｎｍの吸光度（Ｘ）に対する波長３８０ｎｍの吸光度（Ｙ）の比（Ｙ／Ｘ）が０．０９以上であるポリビニルアルコール系樹脂。

（２）ポリビニルアルコール系樹脂のケン化度が６０モル％以上である（１）に記載のポリビニルアルコール系樹脂。

（３）ビニルエステル系単量体を含む単量体を重合し、得られた重合体を

ケン化することと、ケン化後の重合体を熱処理することを含むポリビニルアルコール系樹脂の製造方法。

（４）前記ケン化後の重合体のカルボニル基含有量が０．０３モル％以上である（３）に記載のポリビニルアルコール系樹脂の製造方法。

（５）（１）又は（２）に記載のポリビニルアルコール系樹脂からなる分散剤。

（６）（１）又は（２）に記載のポリビニルアルコール系樹脂からなる懸濁重合用分散剤。

発明の効果

[0013] 本発明のＰＶＡ系樹脂は、樹脂中の［－ＣＯ－（ＣＨ＝ＣＨ）$_4$－］構造の含有量が多いので、かかるＰＶＡ系樹脂を懸濁重合用分散剤として用いた場合に、懸濁重合物（例えば、ポリ塩化ビニル。）の重合安定性を向上させることができると推測される。

発明を実施するための形態

[0014] 以下、本発明のポリビニルアルコール系樹脂について詳細に説明するが、これらは望ましい実施態様の一例を示すものであり、本発明はこれらの内容に特定されるものではない。

[0015] ［ポリビニルアルコール系樹脂］

本発明のポリビニルアルコール系樹脂（以下、ＰＶＡ系樹脂という。）は熱処理が施されたＰＶＡ系樹脂であって、０．１重量％水溶液としたときの紫外線吸収スペクトルにおける波長３２０ｎｍの吸光度（Ｘ）が０．３以上であり、波長３２０ｎｍの吸光度（Ｘ）に対する波長３８０ｎｍの吸光度（Ｙ）の比（Ｙ／Ｘ）が０．０９以上である。

[0016] 本発明のＰＶＡ系樹脂について、熱処理前のＰＶＡ系樹脂のカルボニル基含有量を増加させることにより、熱処理後のＰＶＡ系樹脂中の［－ＣＯ－（ＣＨ＝ＣＨ）$_4$－］構造を増やすことができる。これにより、懸濁重合物（例えば、ポリ塩化ビニル。）の重合時の重合安定性に優れると推測されるＰＶＡ系樹脂が得られる。

[0017] 本発明のＰＶＡ系樹脂を０．１重量％水溶液としたときの紫外線吸収スペクトルにおける波長３２０ｎｍの吸光度（Ｘ）は０．３以上である。ＰＶＡ系樹脂の０．１重量％水溶液の波長３２０ｎｍにおける紫外線吸光度が小さすぎると、二重結合の生成が少ないため、界面活性能が低下する傾向がある。ＰＶＡ系樹脂の０．１重量％水溶液の波長３２０ｎｍにおける紫外線吸光度は、好ましくは０．３５以上である。かかる吸光度の上限は特に限定されないが、製造可能性の観点から１．５程度である。

[0018] また、波長３２０ｎｍ以外のその他の波長における紫外線吸光度は、以下であることが好ましい。具体的には、波長２１５ｎｍにおける紫外線吸光度は０．１以上が好ましく、より好ましくは０．３以上であり、また上限は、２程度である。波長２８０ｎｍにおける紫外線吸光度は０．１以上が好ましく、より好ましくは０．３以上であり、また上限は、２程度である。これらの吸光度が低すぎると二重結合の生成が少ないため、界面活性能が低下する傾向がある。また、これらの吸光度が高すぎると製造可能性が低下する傾向がある。

[0019] 紫外線吸収スペクトルの波長２１５ｎｍでの吸収は、ＰＶＡ系樹脂中の［－ＣＯ－ＣＨ＝ＣＨ－］の構造に帰属し、波長２８０ｎｍでの吸収は、ＰＶＡ系樹脂中の［－ＣＯ－（ＣＨ＝ＣＨ）$_2$－］の構造に帰属し、波長３２０ｎｍでの吸収は、ＰＶＡ系樹脂中の［－ＣＯ－（ＣＨ＝ＣＨ）$_3$－］の構造に帰属する。

[0020] また、本発明において、本発明のＰＶＡ系樹脂を０．１重量％水溶液としたときの紫外線吸収スペクトルにおける波長３２０ｎｍの吸光度（Ｘ）に対する波長３８０ｎｍの吸光度（Ｙ）の比（Ｙ／Ｘ）が０．０９以上であり、好ましくは０．１０以上である。波長３８０ｎｍでの吸収は、ＰＶＡ系樹脂中の［－ＣＯ－（ＣＨ＝ＣＨ）$_4$－］の構造に帰属すると推測される。前記吸光度比が小さすぎると、塩化ビニル懸濁重合用分散剤として用いた場合に、界面活性能が低くなりやすく、懸濁重合安定性が低下する傾向がある。また前記吸光度比の上限は特に限定されないが、生産性の観点から、３程度であ

る。

[0021] かかる吸光度は、紫外可視近赤外分光光度計（例えば、日本分光株式会社製「Ｖ－５６０」（商品名）。）を用いて、波長２１５ｎｍ、２８０ｎｍ、３２０ｎｍ、３８０ｎｍにおいて、ＰＶＡ系樹脂の０．１重量％水溶液の吸光度を測定することで得られる。なお、吸光度は、光路長１ｃｍの試料容器（セル）を用いて測定する。

[0022] 一般的に、ＰＶＡ系樹脂は、ビニルエステル単独重合体、またはビニルエステルと他の単量体との共重合体を、アルカリ触媒等を用いてケン化して得られる樹脂である。本発明のＰＶＡ系樹脂は、このケン化により得られたＰＶＡ系樹脂（熱処理前のＰＶＡ系樹脂）を熱処理して、脱水又は脱酢酸反応を起こすことにより得られる。

[0023] 本発明のＰＶＡ系樹脂のケン化度（ＪＩＳ Ｋ ６７２６：１９９４に準拠して測定。）は、６０モル％以上であることが好ましく、より好ましくは６５モル％以上であり、更に好ましくは６７モル％以上であり、特に好ましくは６９モル％以上である。ケン化度は、９８モル％以下が好ましく、より好ましくは９０モル％以下であり、更に好ましくは８８モル％以下である。本発明のＰＶＡ系樹脂は、分子中に水酸基（親水性）の他に酢酸基（疎水基）が存在するため、界面活性能を有し、分散媒に対して均一に分散できる。ケン化度が低すぎると水分散性が低下する傾向があるため、ケン化度は６０モル％以上であることが好ましい。なお、本発明のＰＶＡ系樹脂は、ケン化により得られたＰＶＡ系樹脂を熱処理して得られるが、ケン化により得られたＰＶＡ系樹脂と熱処理後のＰＶＡ系樹脂のケン化度は略同じである。

[0024] 本発明のＰＶＡ系樹脂の平均重合度は、１００以上が好ましく、より好ましくは２００以上であり、さらに好ましくは３００以上である。また、平均重合度は４０００以下であることが好ましく、より好ましくは３０００以下であり、さらに好ましくは１０００以下である。平均重合度が低すぎると、界面活性能が低くなる傾向があり、塩化ビニル懸濁重合用分散剤として用いる場合、懸濁重合時に凝集を起こしやすくなる。一方、平均重合度が高すぎ

ると、ＰＶＡ系樹脂水溶液の粘度が上昇しやすく、ハンドリング性が低下しやすい。なお、平均重合度はＪＩＳ　Ｋ　６７２６：１９９４に準拠して測定することができる。なお、本発明のＰＶＡ系樹脂は、ケン化により得られたＰＶＡ系樹脂を熱処理して得られるが、ケン化により得られたＰＶＡ系樹脂と熱処理後のＰＶＡ系樹脂の平均重合度は略同じである。

[0025] ［ポリビニルアルコール系樹脂の製造方法］

本発明のＰＶＡ系樹脂は、上記したように、０．１重量％水溶液としたときの紫外線吸収スペクトルにおける波長３２０ｎｍの吸光度（Ｘ）に対する波長３８０ｎｍの吸光度（Ｙ）の比（Ｙ／Ｘ）が０．０９以上である。波長３２０ｎｍの吸光度（Ｘ）に対する波長３８０ｎｍの吸光度（Ｙ）の比（Ｙ／Ｘ）を０．０９以上にするためには、例えば、分子内にカルボニル基をより多く有したＰＶＡ系樹脂を用い、さらにそれを熱処理し、脱水または脱酢酸反応を起こし、共役二重結合を導入する方法が挙げられる。

[0026] まず、ＰＶＡ系樹脂の分子内にカルボニル基をより多く導入する方法について説明する。かかる方法としては、例えば、以下の方法（ｉ）～（ｉｖ）が挙げられる。

（ｉ）ビニルエステル系単量体を含む単量体組成物を重合し、得られた重合体をケン化し、得られたＰＶＡ系樹脂を過酸化水素等の酸化剤で酸化処理する方法において、より多量の酸化剤で酸化処理する方法

（ｉｉ）ビニルエステル系単量体を含む単量体組成物の重合の際に、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で重合を行い、得られた重合体をケン化する方法において、より多量の連鎖移動剤を用いる方法

（ｉｉｉ）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単量体を含む単量体組成物を重合し、得られた重合体をケン化する方法において、より多量の１－メトキシ－ビニルアセテート等を使用する方法

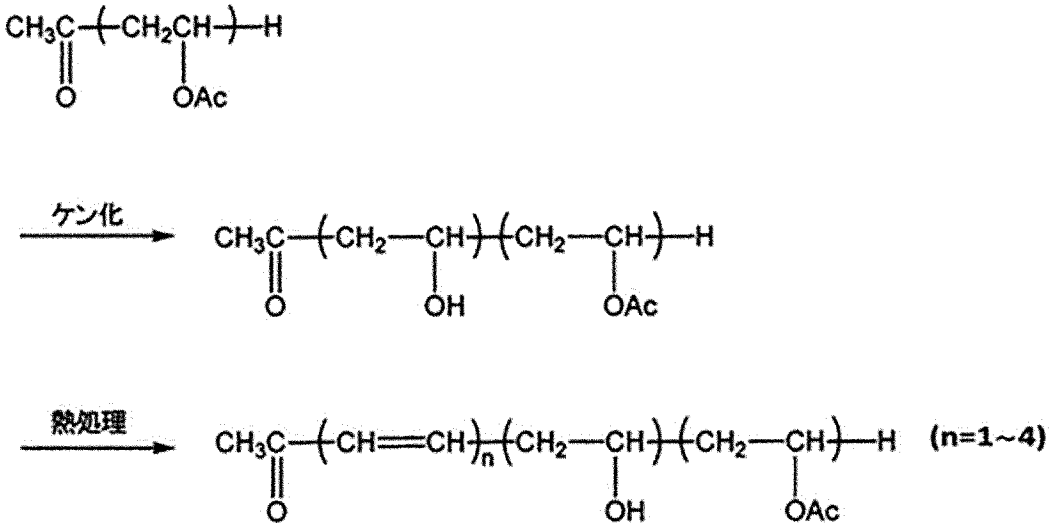
（ｉｖ）ビニルエステル系単量体を含む単量体組成物の重合時にエアを吹き込んで重合し、得られた重合体をケン化する方法において、より多量のエ

アを吹き込む方法

上記方法の中でも、工業的には、溶剤回収が容易であるという観点から上記（ｉｉ）の方法が好ましい。

[0027] 以下、上記（ｉｉ）の方法を例にとり、本発明のＰＶＡ系樹脂の製造方法を説明する。（ｉｉ）の方法では、本発明のＰＶＡ系樹脂は、以下のスキームにより示される方法により得られる。なお、スキーム中、Ａｃはアセチル基を示す。

[0028] [化1]



[0029] 出発原料であるビニルエステル系単量体としては、例えば、ギ酸ビニル、酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、酪酸ビニル、カプリン酸ビニル、ラウリン酸ビニル、パルミチン酸ビニル、ステアリン酸ビニルおよびその他の直鎖または分岐状の飽和脂肪酸ビニルエステル等が挙げられる。実用的観点から、ビニルエステル系単量体としては酢酸ビニルを使用することが好ましく、酢酸ビニルを単独でまたは酢酸ビニルと酢酸ビニル以外の脂肪酸ビニルエステル化合物とを組み合わせて使用することがより好ましい。

[0030] 単量体組成物を重合するに当たっては特に制限はなく公知の重合方法が任意に用いられる。例えば、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、炭素数１～３のアルコールを溶媒とする溶液重合が実施される。勿論、バルク重合、乳化重合、懸濁重合も可能である。かかる溶液重合においてビニルエステル系単量体の仕込み方法は、分割仕込み、一括仕込み等任意の手段を用いてよい。重合反応は、アゾビスイソブチロニトリル、アセチルパーオキサイド、ベンゾイルパーオキサイド、ラウロイルパーオキサイド、アゾビスジメチルバレロニトリル、アゾビスメトキシバレロニトリル等の公知のラジカル重合触媒を用いて行われる。また、重合反応温度は４０℃～沸点程度の範囲から選択される。

[0031] （ｉｉ）の方法に用いられる連鎖移動剤として、アルデヒド類には、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が挙げられる。ケトン類としては、例えば、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が挙げられる。これらは１種を単独で用いてもよく、２種以上を組み合わせて用いてもよい。

上記連鎖移動剤の中でも、重合後の構造が最終生成物と類似する点でアルデヒド類を用いることが好ましく、アセトアルデヒドがより好ましい。

[0032] 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多少異なるが、例えば、ビニルエステル系単量体に対して０．１重量％以上が好ましく、より好ましくは０．５重量％以上であり、さらに好ましくは１．０重量%以上であり、特に好ましくは１．３重量％以上である。また、連鎖移動剤の添加量は５重量％以下であることが好ましく、より好ましくは３重量％以下であり、さらに好ましくは２．５重量％以下であり、特に好ましくは２重量％以下である。連鎖移動剤の仕込み方法は、初期の一括仕込みでもよく、また重合反応時に仕込んでもよい。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うことができる。

[0033] ビニルエステル系単量体は単独で用いてもよいが、必要であればビニルエステル系単量体と重合可能な単量体を用いて共重合させ、変性ＰＶＡ系樹脂を得ることもできる。かかる単量体としては、例えば、グリシジル（メタ）

アクリレート、グリシジル（メタ）アリルエーテル、３，４－エポキシシクロヘキシル（メタ）アクリレート、アリルグリシジルエーテル等のビニル基とエポキシ基を有する単量体；トリアリルオキシエチレン、ジアリルマレアート、トリアリルシアヌレート、トリアリルイソシアヌレート、テトラアリルオキシエタン、ジアリルフタレート、等のアリル基を２個以上有する単量体；酢酸アリル、アセト酢酸ビニルエステル、アセト酢酸アリルエステル、ジアセト酢酸アリルエステル等のアリルエステル系単量体；アセトアセトキシエチル（メタ）アクリレート、アセトアセトキシプロピル（メタ）アクリレート等のアセトアセトキシアルキル（メタ）アクリレート；アセトアセトキシエチルクロトナート、アセトアセトキシプロピルクロトナート等のアセトアセトキシアルキルクロトナート；２－シアノアセトアセトキシエチル（メタ）アクリレート；ジビニルベンゼン；エチレングリコールジ（メタ）アクリレート、１，２－プロピレングリコールジ（メタ）アクリレート、１，３－プロピレングリコールジ（メタ）アクリレート、１，４－ブタンジオールジ（メタ）アクリレート、１，６－ヘキサンジオールジ（メタ）アクリレート、ネオペンチルグリコールジ（メタ）アクリレート等のアルキレングリコール（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；アリル（メタ）アクリレート；２－ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート、ヒドロキシプロピル（メタ）アクリレート、４－ヒドロキシブチル（メタ）アクリレート等のヒドロキシアルキル（メタ）アクリレート（アルキル部分がＣ１～Ｃ１０アルキル基であり、好ましくはＣ１～Ｃ６アルキル基である。）；（メタ）アクリロニトリル等のニトリル系単量体；スチレン、α－メチルスチレン等のスチレン系単量体；エチレン、プロピレン、１－ブテン、イソブテン等のオレフィン；塩化ビニル、塩化ビニリデン、フッ化ビニル、フッ化ビニリデン等のハロゲン化オレフィン；エチレンスルホン酸等のオレフィン系単量体；ブタジエン－１，３、２－メチルブタジエン、１，３又は２，３－ジメチルブタジエン－１，３、２－クロロブタジエン－１，３等のジエン系単量体；３－ブテン－１－オール、４－ペンテン－１－

オール、５－ヘキセン－１，２－ジオール、グリセリンモノアリルエーテル等のヒドロキシ基含有α－オレフィン類、およびそのアシル化物等の誘導体；１，３－ジアセトキシ－２－メチレンプロパン、１，３－ジプロピオニルオキシ－２－メチレンプロパン、１，３－ジブチロニルオキシ－２－メチレンプロパン等のヒドロキシメチルビニリデンジアセテート類；イタコン酸、マレイン酸、アクリル酸等の不飽和酸類、その塩又はモノ若しくはジアルキルエステル；アクリロニトリル等のニトリル類、メタクリルアミド、ジアセトンアクリルアミド等のアミド類、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、ＡＭＰＳ（２－アクリルアミド－２－メチルプロパンスルホン酸）等のオレフィンスルホン酸あるいはその塩等の化合物、ビニルトリエトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリプロポキシシラン、ビニルトリブトキシシラン、ビニルメチルジメトキシシラン、ビニルメチルジエトキシシラン等のビニルアルキルジアルコキシシラン；γ－（メタ）アクリロキシプロピルトリメトキシシラン、γ－（メタ）アクリロキシプロピルトリエトキシシラン等のγ－（メタ）アクリロキシプロピルトリアルコキシシラン；γ－（メタ）アクリロキシプロピルメチルジメトキシシラン、γ－（メタ）アクリロキシプロピルメチルジエトキシシラン等のγ－（メタ）アクリロキシプロピルアルキルジアルコキシシラン；ビニルトリス（β－メトキシエトキシ）シラン、ヒドロキシメチルビニリデンジアセテートが挙げられる。ヒドロキシメチルビニリデンジアセテートの具体的な例としては、１，３－ジアセトキシ－２－メチレンプロパン、１，３－ジプロピオニルオキシ－２－メチレンプロパン、１，３－ジブチロニルオキシ－２－メチレンプロパン等が挙げられる。

また、３，４－ジヒドロキシ－１－ブテン、３，４－ジアシロキシ－１－ブテン、３－アシロキシ－４－ヒドロキシ－１－ブテン、４－アシロキシ－３－ヒドロキシ－１－ブテン、３，４－ジアシロキシ－２－メチル－１－ブテン、４，５－ジヒドロキシ－１－ペンテン、４，５－ジアシロキシ－１－ペンテン、４，５－ジヒドロキシ－３－メチル－１－ペンテン、４，５－ジ

アシロキシ－３－メチル－１－ペンテン、５，６－ジヒドロキシ－１－ヘキセン、５，６－ジアシロキシ－１－ヘキセン、グリセリンモノアリルエーテル、２，３－ジアセトキシ－１－アリルオキシプロパン、２－アセトキシ－１－アリルオキシ－３－ヒドロキシプロパン、３－アセトキシ－１－アリルオキシ－２－ヒドロキシプロパン、グリセリンモノビニルエーテル、グリセリンモノイソプロペニルエーテル、ビニルエチレンカーボネート、２，２－ジメチル－４－ビニル－１，３－ジオキソラン等のジオールを有する化合物等が挙げられる。これらの単量体は、単独で、又は２種以上を併用してもよい。

[0034] なお、「（メタ）アクリレート」とは「アクリレート及び／又はメタクリレート」を意味し、「（メタ）アリル」、「（メタ）アクリロ」についても同様である。

[0035] ビニルエステル系単量体と重合可能な単量体の含有量は、単量体組成物中、２０モル％以下であることが好ましく、１０モル％以下であることがより好ましい。

[0036] 上記重合により得られたビニルエステル系重合体はケン化され、分子内にカルボニル基が導入される。

ケン化は公知の方法で行うことができ、例えば、ビニルエステル系重合体をアルコールに溶解させ、アルカリ触媒又は酸触媒の存在下で行われる。アルコールとしては、例えば、メタノール、エタノール、ブタノール等の炭素数１～６のアルコールが挙げられる。

[0037] アルコール中のビニルエステル系重合体の濃度は、溶解率の観点から、２０～５０重量％の範囲から選ばれる。

[0038] 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の如きアルカリ触媒を用いることができる。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。かかる触媒の使用量はビニル

エステル系単量体に対して１～１００ミリモル当量にすることが好ましく、より好ましくは１～４０ミリモル当量、更に好ましくは１～２０ミリモル当量である。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を進めることが困難となる傾向にあり、また触媒の使用量が多すぎてもケン化の反応性の向上は見られにくいため好ましくない。

[0039] ケン化を行う際の反応温度は、特に制限はないが、例えば、１０～７０℃が好ましく、より好ましくは２０～５０℃の範囲から選ばれる。

[0040] ケン化を行う際の反応時間は、ケン化の処理方法により適宜調整されればよい。例えば、バッチケン化で行われる場合、ケン化反応は２～３時間にわたって行うことが好ましい。

[0041] 本発明では、ケン化後の重合体（ＰＶＡ系樹脂）を後変性させることにより変性ＰＶＡ系樹脂を製造してもよい。変性ＰＶＡ系樹脂を製造する方法としては、例えば、ケン化で得られたＰＶＡ系樹脂をアセト酢酸エステル化、アセタール化、ウレタン化、エーテル化、グラフト化、リン酸エステル化、オキシアルキレン化する方法等が挙げられる。

[0042] 上記のように、ケン化で得られたＰＶＡ系樹脂は次いで熱処理されるが、かかるケン化により得られたＰＶＡ系樹脂には、２～３価の金属の塩及び水酸化物のうちの少なくとも１つを含有することが好ましい。２～３価の金属の塩及び水酸化物のうちの少なくとも１つを含有することで効率的に熱処理ができる。

[0043] ２～３価の金属としては、例えば、マグネシウム、カルシウム、亜鉛、アルミニウム等が挙げられる。これら金属の塩又は水酸化物の具体例としては、例えば、酢酸マグネシウム４水和物、酢酸カルシウム、プロピオン酸カルシウム、酪酸マグネシウム、炭酸マグネシウム、水酸化マグネシウム、酢酸亜鉛、水酸化アルミニウム等が挙げられ、１種を単独で用いてもよく、２種以上を組み合わせて用いてもよい。中でも、水及び／又はメタノール等に溶解して工業的に取り扱い易いという点で酢酸マグネシウム４水和物や酢酸カルシウムが好ましい。

[0044] 本発明のＰＶＡ系樹脂中の２～３価の金属の塩及び／又は水酸化物の含有量としては、ＰＶＡ系樹脂に対して３０μｍｏｌ／ｇ以上が好ましく、より好ましくは４０μｍｏｌ／ｇ以上である。また、かかる含有量は３００μｍｏｌ／ｇ以下であることが好ましく、より好ましくは２００μｍｏｌ／ｇ以下である。該含有量が少なすぎると、ビニレン基の生成量が低下しやすい。一方、該含有量が多すぎると、ＰＶＡ系樹脂の着色や分解が生じる傾向がある。

[0045] ２～３価の金属の塩及び／又は水酸化物の含有方法は限定されず、上記の化合物をケン化前のペーストやケン化後のスラリー等に直接添加してもよい。好ましくはメタノール、エタノール、プロパノール等のアルコール、又は水に溶解させて３～１５重量％程度の濃度の溶液状で、ケン化後のＰＶＡスラリーに添加し、ＰＶＡ系樹脂に分配させる。

[0046] 得られたＰＶＡ系樹脂を熱処理することにより、脱水または脱酢酸反応が起き、共役二重結合が生成し、本発明のＰＶＡ系樹脂が得られる。

[0047] 熱処理は、いかなる装置を用いてもよく、例えば、ナウターミキサー、コニカルドライヤー等の内容物を加熱しながら撹拌する撹拌装置や単軸押出機、２軸押出機等の押出機を用いて行うことができる。なかでも、連続生産が可能であることから押出機を用いて熱処理を行うことが好ましい。

[0048] 熱処理は、ＰＶＡ系樹脂を押出機に供給することにより行うことができる。かかる熱処理において、ＰＶＡ系樹脂の温度を好ましくは１７５℃以上、より好ましくは２００℃以上とする。また、かかる温度は、好ましくは２６０℃以下、より好ましくは２５０℃以下とする。ＰＶＡ系樹脂の温度が１７５℃以上であると、共役二重結合導入効率が向上する傾向にある。かかる温度が２６０℃以下であると、ＰＶＡ系樹脂の分解が起こりにくく、ゲルの生成の原因となるＰＶＡ系樹脂の分解物が生成しにくくなり、結果としてＰＶＡ系樹脂中にコゲなどの異物が生成するのを抑制できる。押出機における滞留時間（溶融熱処理時間）は、３０秒～１５分が好ましく、３０秒～１０分がより好ましい。かかる滞留時間を３０秒以上とすることで、共役二重結合

導入効率が向上する傾向にあり、１５分未満であると、ＰＶＡ系樹脂中にコゲなどの異物が生成するのを抑制できる。

[0049] かかる熱処理においては、良好な界面活性能を得るために十分な量のビニレン基を生成せしめるためには、熱処理前のＰＶＡ系樹脂のカルボニル基の含有量は、０．０３モル％以上が好ましく、より好ましくは０．０５モル％以上であり、さらに好ましくは０．１モル％以上であり、特に好ましくは０．１７モル％以上である。また、かかる含有量は、２．５モル％以下が好ましく、より好ましくは２モル％以下であり、さらに好ましくは１．５モル％以下であり、特に好ましくは１．０モル％以下である。

[0050] なお、カルボニル基の含有量（カルボニル基量）は以下のように測定することができる。

すなわち、カルボニル基量を測定したいＰＶＡ系樹脂を公知の方法で完全ケン化し、完全ケン化されたＰＶＡ系樹脂０．５ｇを１００ｍＬ三角フラスコ中に秤取し、Ｗａｌｐｏｌ緩衝液（Ｎ／５０・塩酸－酢酸ナトリウム、ｐＨ５．２）１５ｍＬを加えて溶解する。さらにｐ－ニトロフェニルヒドラジン溶液（ｐ－ニトロフェニルヒドラジン０．８２ｇ／１００ｍＬメタノール）６ｍＬを加えて室温で２日放置した後、メタノール中に投入し、ＰＶＡ系樹脂を析出させる。析出させたＰＶＡ系樹脂を濾過し、メタノールを用いてソックスレーで７時間洗浄し、１１０℃で３時間乾燥後、ＰＶＡ系樹脂０．２ｇを分取して水５０ｍＬに溶解し、濃度を求める。この溶液を希釈して０．１重量％水溶液としたときの紫外線吸収スペクトルにおける４５０ｎｍの吸光度からカルボニル基量を算出する。なお、カルボニル基量の検量線として、カルボニル基量＝０．２１×E_{405}（$g^{-1}lcm^{-1}$）となることが知られている。E_{405} は波長４０５ｎｍにおける吸光度である。（今井清和、上総雄二郎、高分子化学　第１５巻　第１５６号　２４９～２５４ページ（１９５８）を参照。）

[0051] ［用途］

上記のようにして得られた本発明のＰＶＡ系樹脂は、着色が抑えられてい

るので色相に優れ、様々な用途に好適に使用することができる。本発明のＰＶＡ系樹脂の用途としては、例えば、以下が挙げられる。

（１）成形物関係：繊維、フィルム、シート、パイプ、チューブ、防漏膜、暫定皮膜、ケミカルレース用、水溶性繊維等。

（２）接着剤関係：木材、紙、アルミ箔、プラスチック等の接着剤、粘着剤、再湿剤、不織布用バインダー、石膏ボードや繊維板等の各種建材用バインダー、各種粉体造粒用バインダー、セメントやモルタル用添加剤、ホットメルト型接着剤、感圧接着剤、アニオン性塗料の固着剤等。

（３）被覆剤関係：紙のクリアーコーティング剤、紙の顔料コーティング剤、紙の内添サイズ剤、繊維製品用サイズ剤、経糸糊剤、繊維加工剤、皮革仕上げ剤、塗料、防曇剤、金属腐食防止剤、亜鉛メッキ用光沢剤、帯電防止剤、導電剤、暫定塗料等。

（４）疎水性樹脂用ブレンド剤関係：疎水性樹脂の帯電防止剤、および親水性付与剤；複合繊維、フィルムおよびその他成形物用添加剤等。

（５）分散剤関係：感熱発色層用塗工液の顕色剤用分散剤；塗料、墨汁、水性カラー、接着剤等の顔料分散安定剤；塩化ビニル、塩化ビニリデン、スチレン、（メタ）アクリレート、酢酸ビニル等の各種ビニル化合物の懸濁重合用分散安定剤等。

（６）乳化分散安定剤関係：各種アクリルモノマー、エチレン性不飽和化合物、ブタジエン性化合物の乳化重合用乳化剤；ポリオレフィン、ポリエステル樹脂等疎水性樹脂、エポキシ樹脂、パラフィン、ビチューメン等の後乳化剤等。

（７）増粘剤関係：各種水溶液やエマルジョンや石油掘削流体の増粘剤等。

（８）凝集剤関係：水中懸濁物及び溶存物の凝集剤、パルプ、スラリーの濾水剤等。

（９）交換樹脂等関係：イオン交換樹脂、キレート交換樹脂、イオン交換膜等。

（１０）その他：土壌改良剤、感光剤、感光性レジスト樹脂等。

上記の中でも特に、本発明のＰＶＡ系樹脂は、酢酸ビニルや塩化ビニル等の各種ビニル化合物の懸濁重合用分散安定剤に有用であり、特に塩化ビニル系化合物の懸濁重合用分散安定剤として有用である。

[0052] ［分散剤］

本発明のＰＶＡ系樹脂を分散剤として使用する場合、被分散体としては、例えば、重合性モノマー、粉体などが挙げられる。本発明のＰＶＡ系樹脂は特に重合性モノマーを分散し、懸濁重合用の分散剤として用いることが好ましい。

懸濁重合の対象となる重合性モノマーとしては、例えば、塩化ビニル、ハロゲン化ビニリデン、ビニルエーテル、酢酸ビニル、安息香酸ビニル、アクリル酸、メタクリル酸、マレイン酸又はその無水物、エチレン、プロピレン、スチレン等が挙げられる。中でも、本発明のＰＶＡ系樹脂は塩化ビニルの単独重合又は塩化ビニルと共重合可能なモノマーとの共重合に好適に用いられる。

[0053] ［懸濁重合用分散剤］

本発明のＰＶＡ系樹脂を懸濁重合用分散剤として使用する場合について以下に詳述する。

本発明のＰＶＡ系樹脂の使用量は懸濁重合させる単量体に応じて適宜調整すればよいが、例えば、塩化ビニル系単量体の懸濁重合に使用する場合は、塩化ビニル系単量体１００重量部に対して５重量部以下で用いることが好ましく、０．０１～１重量部がより好ましく、さらに好ましくは０．０２～０．２重量部である。かかる使用量が多すぎると分散剤として作用しないＰＶＡ系樹脂が増加する傾向がある。

[0054] 懸濁重合する際には、例えば、水又は加熱水媒体に本発明のＰＶＡ系樹脂を分散剤として添加し、塩化ビニル系単量体を分散させて油溶性触媒の存在下で重合を行うことができる。

[0055] ＰＶＡ系樹脂の添加方法としては、粉末のまま添加する方法、水、若しく

はアルコール、ケトン、エステル等の有機溶媒、若しくはこれらの有機溶媒と水との混合溶媒に、ＰＶＡ系樹脂を溶かした溶液の状態で添加する方法、又はＰＶＡ系樹脂を上記の溶媒に分散させた分散液の状態で添加する方法が挙げられる。

添加のタイミングとしては、重合の初期に一括添加しても、又重合の途中で分割して添加してもよい。

[0056] その他、重合時の添加剤としては、他の安定剤、重合助剤、重合触媒等を使用することができる。他の安定剤としては、公知の安定剤を併用することができ、例えば高分子物質を併用することが可能である。高分子物質としては、本発明のＰＶＡ系樹脂以外のＰＶＡ系樹脂が挙げられる。ＰＶＡ系樹脂としては、未変性のＰＶＡ系樹脂や、上述の変性ＰＶＡ系樹脂等が挙げられる。

[0057] 重合助剤としては、各種界面活性剤あるいは無機分散剤等が挙げられる。本発明のＰＶＡ系樹脂を重合助剤として使用することも可能である。

[0058] 重合触媒は油溶性の触媒であればいずれでもよく、例えば、ベンゾイルパーオキサイド、ラウロイルパーオキサイド、ジイソプロピルパーオキシジカーボネート、α，α’－アゾビスイソブチロニトリル、α，α’－アゾビス－２，４－ジメチル－バレロニトリル、アセチルシクロヘキシルスルホニルパーオキサイドあるいはこれらの混合物が使用できる。

実施例

[0059] 以下、本発明を実施例により更に詳細に説明するが、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、「部」、「％」等は重量基準である。

[0060] （製造例１）

酢酸ビニル１００部、アセトアルデヒド１．６部、メタノール４．７部及び酢酸ビニルに対して０．００９２％のアセチルパーオキサイド（ＡＰＯ）を重合缶に仕込み、窒素で置換した。その後、加熱して沸点下で重合を開始させ、反応時間約７時間後に重合率８０．０％に達した時点で重合を停止し

た。次いで未重合の酢酸ビニルを除去し、得られた重合体を水酸化ナトリウムで常法によりケン化して樹脂分１２％のＰＶＡ系樹脂（平均重合度６３０、ケン化度７１．７モル％、カルボニル基量０．２０モル％）のケン化スラリー（酢酸メチル／メタノール＝８／２（重量比）の溶媒）を調製した。ケン化スラリーに振り切り後の酢酸ナトリウム量がＰＶＡ系樹脂に対して１重量％となるように酢酸ナトリウムを加え、振り切りを行った。

次に上記で調製した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２０％メタノール溶液を、ＰＶＡ系樹脂に対して酢酸マグネシウムが２重量％となるように添加した。その後、乾燥して酢酸マグネシウム２重量％（１４１μｍｏｌ／ｇ）、酢酸ナトリウム１重量％（１２２μｍｏｌ／ｇ）を含有したＰＶＡ系樹脂を得た。

[0061] （実施例１）

〔本発明のＰＶＡ系樹脂（ＰＶＡ－１）の製造〕

次いで、ケン化により得られたＰＶＡ系樹脂を２軸押出機に供給して、下記の押出条件Ａで押出熱処理を行ない、ポリビニルアルコール系樹脂（ＰＶＡ－１）を得た。

＜押出の条件＞

２軸押出機（東芝機械株式会社製ＴＥＭ－５８、Ｌ／Ｄ＝４５、Φ＝５８、同方向回転）にて、樹脂温度が設定温度になるようにし、押出熱処理を行った。

（押出条件Ａ）

温度設定：Ｃ１／Ｃ２／Ｃ３／Ｃ４／Ｃ５／Ｃ６／Ｃ７／Ｃ８／Ｃ９／Ｃ１０／Ｈ１＝５０／９０／１７０／１８０／１９０／２００／２０５／２０５／２０５／２０５／２１５℃

スクリュー回転数：１００ｒｐｍ

樹脂温度：２３０℃

Ｃ９部真空ベント

[0062] ＜評価１：紫外線吸光度の測定＞

ＰＶＡ系樹脂（ＰＶＡ－１）の０．１％水溶液を作製した。紫外可視近赤外分光光度計（日本分光株式会社製「Ｖ－５６０」（商品名））を用いて、波長２１５ｎｍ、２８０ｎｍ、３２０ｎｍ、３８０ｎｍにおける、ＰＶＡ系樹脂の０．１％水溶液の吸光度を測定した。なお、厚さ１ｃｍの試料容器（セル）を用いた。また、波長３２０ｎｍの吸光度（Ｘ）に対する波長３８０ｎｍの吸光度（Ｙ）の比（Ｙ／Ｘ）を算出した。結果を表１に示す。

[0063] （実施例２）

〔本発明のＰＶＡ系樹脂（ＰＶＡ－２）の製造〕

上記ＰＶＡ系樹脂（ＰＶＡ－１）の製造において、押出条件を下記の押出条件Ｂとした以外は実施例１と同様に熱処理を行った。

（押出条件Ｂ）

温度設定：Ｃ１／Ｃ２／Ｃ３／Ｃ４／Ｃ５／Ｃ６／Ｃ７／Ｃ８／Ｃ９／Ｃ１０／Ｈ１＝５０／９０／１７０／１８０／１９０／２００／２０５／２０５／２０５／２０５／２０５／２１５℃

スクリュー回転数：１４０ｒｐｍ

樹脂温度：２３９℃

Ｃ９部真空ベント

得られたＰＶＡ系樹脂（ＰＶＡ－２）について、実施例１と同様に、各波長における紫外線吸光度、Ｙ／Ｘ値を測定した。結果を表１に示す。

[0064] （実施例３）

〔本発明のＰＶＡ系樹脂（ＰＶＡ－３）の製造〕

上記ＰＶＡ系樹脂（ＰＶＡ－１）の製造において、押出条件を下記の押出条件Ｃとした以外は実施例１と同様に熱処理を行った。

（押出条件Ｃ）

温度設定：Ｃ１／Ｃ２／Ｃ３／Ｃ４／Ｃ５／Ｃ６／Ｃ７／Ｃ８／Ｃ９／Ｃ１０／Ｈ１＝５０／９０／１７０／１８０／２００／２１０／２１５／２１５／２１５／２１５／２１５℃

スクリュー回転数：１４０ｒｐｍ

樹脂温度：２４１℃

Ｃ９部真空ベント

得られたＰＶＡ系樹脂（ＰＶＡ－３）について、実施例１と同様に、各波長における紫外線吸光度、Ｙ／Ｘ値を測定した。結果を表１に示す。

[0065] （実施例４）

〔本発明のＰＶＡ系樹脂（ＰＶＡ－４）の製造〕

上記ＰＶＡ系樹脂（ＰＶＡ－１）の製造において、押出条件を下記の押出条件Ｄとした以外は実施例１と同様に熱処理を行った。

（押出条件Ｄ）

温度設定：Ｃ１／Ｃ２／Ｃ３／Ｃ４／Ｃ５／Ｃ６／Ｃ７／Ｃ８／Ｃ９／Ｃ１０／Ｈ１／Ｄ１／Ｄ２／Ｄ３＝５０／２００／２００／２００／２２０／２３０／２３０／２３０／２３０／２３０／２３０／２２０／２３０℃

スクリュー回転数：３１０ｒｐｍ

樹脂温度：２４５℃

Ｃ９部真空ベント

得られたＰＶＡ系樹脂（ＰＶＡ－４）について、実施例１と同様に、各波長における紫外線吸光度、Ｙ／Ｘ値を測定した。結果を表１に示す。

[0066] （実施例５）

〔本発明のＰＶＡ系樹脂（ＰＶＡ－５）の製造〕

上記ＰＶＡ系樹脂（ＰＶＡ－１）の製造において、押出条件を下記の押出条件Ｅとした以外は実施例１と同様に熱処理を行った。

（押出条件Ｅ）

温度設定：Ｃ１／Ｃ２／Ｃ３／Ｃ４／Ｃ５／Ｃ６／Ｃ７／Ｃ８／Ｃ９／Ｃ１０／Ｈ１／Ｄ１／Ｄ２／Ｄ３＝５０／２２０／２２０／２２０／２３０／２４０／２４０／２６０／２６０／２６０／２６０／２３０／２３０／２３０℃

スクリュー回転数：３５０ｒｐｍ

樹脂温度：２４９℃

Ｃ９部真空ベント

得られたＰＶＡ系樹脂（ＰＶＡ－５）について、実施例１と同様に、各波長における紫外線吸光度、Ｙ／Ｘ値を測定した。結果を表１に示す。

[0067] （実施例６）

〔本発明のＰＶＡ系樹脂（ＰＶＡ－６）の製造〕

上記ＰＶＡ系樹脂（ＰＶＡ－１）の製造において、押出条件を下記の押出条件Ｆとした以外は実施例１と同様に熱処理を行った。

（押出条件Ｆ）

温度設定：Ｃ１／Ｃ２／Ｃ３／Ｃ４／Ｃ５／Ｃ６／Ｃ７／Ｃ８／Ｃ９／Ｃ１０／Ｈ１／Ｄ１／Ｄ２／Ｄ３＝５０／２００／２００／２２０／２３０／２３０／２５０／２５０／２５０／２５０／２５０／２５０／２５０／２３０／２２０℃

スクリュー回転数：３５０ｒｐｍ

樹脂温度：２４８℃

Ｃ９部真空ベント

得られたＰＶＡ系樹脂（ＰＶＡ－６）について、実施例１と同様に、各波長における紫外線吸光度、Ｙ／Ｘ値を測定した。結果を表１に示す。

[0068] （製造例２）

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部及び酢酸ビニルに対して０．００９２％のアセチルパーオキサイド（ＡＰＯ）を重合缶に仕込み、窒素で置換した。その後、加熱して沸点下で重合を開始させ、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。次いで未重合の酢酸ビニルを除去し、得られた重合体を水酸化ナトリウムで常法によりケン化して樹脂分１２％のＰＶＡ系樹脂（平均重合度７７０、ケン化度７１．７モル％、カルボニル基量０．１６モル％）のケン化スラリー（酢酸メチル／メタノール＝８／２（重量比）の溶媒）を調製した。

次に上記で調製した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、ＰＶＡ系樹脂１ｋｇに対して３５０ｇの割合で添加し、２５℃で１時間撹拌した。その後、ヌッチェで振り切りを行って、酢酸マグネシウム３．２重量％（２２５μｍｏｌ／ｇ）を含有したＰＶＡ系樹脂を得た。

[0069] （比較例１）

〔ＰＶＡ系樹脂（ＰＶＡ－７）の製造〕

次いで、上記ＰＶＡ系樹脂を２軸押出機（東芝機械株式会社製ＴＥＭ－５８、Ｌ／Ｄ＝４５、Φ＝５８、同方向回転）にて、実施例１と同じ押出条件Ａにて、押出熱処理を行なった。

（押出条件Ａ）

温度設定：Ｃ１／Ｃ２／Ｃ３／Ｃ４／Ｃ５／Ｃ６／Ｃ７／Ｃ８／Ｃ９／Ｃ１０／Ｈ１＝５０／９０／１７０／１８０／１９０／２００／２０５／２０５／２０５／２０５／２１５℃

スクリュー回転数：１００ｒｐｍ

樹脂温度：２３０℃

Ｃ９部真空ベント

得られたＰＶＡ系樹脂（ＰＶＡ－７）について、実施例１と同様に、各波長における紫外線吸光度、波長３２０ｎｍの吸光度（Ｘ）に対する波長３８０ｎｍの吸光度（Ｙ）の比（Ｙ／Ｘ）値を測定した。結果を表１に示す。

[0070] [表1]

表１

	吸光度 (215nm)	吸光度 (280nm)	吸光度 (320nm)	吸光度 (380nm)	吸光度比 (320/280nm)	吸光度比 (380/320nm)
実施例１	0.44	0.46	0.44	0.06	0.96	0.14
実施例２	0.50	0.51	0.50	0.08	0.97	0.16
実施例３	0.51	0.56	0.56	0.10	1.00	0.17
実施例４	0.37	0.44	0.36	0.04	0.82	0.10
実施例５	0.41	0.53	0.46	0.05	0.87	0.12
実施例６	0.48	0.58	0.53	0.08	0.92	0.14
比較例１	0.34	0.36	0.23	0.02	0.66	0.07

[0071] 表１の結果より、実施例１～６は、比較例１に比べて（Ｙ／Ｘ）の値が大きく、懸濁重合用分散剤として用いた場合に、懸濁重合安定性が良好に保たれることが示唆された。

[0072] 本発明を詳細にまた特定の実施形態を参照して説明したが、本発明の精神と範囲を逸脱することなく様々な変更や修正を加えることができることは当業者にとって明らかである。本出願は、２０１９年３月８日出願の日本特許出願（特願２０１９－０４３１１７）に基づくものであり、その内容はここに参照として取り込まれる。

産業上の利用可能性

[0073] 本発明のＰＶＡ系樹脂は、［－ＣＯ－（ＣＨ＝ＣＨ）$_4$－］構造由来の二重結合の割合が多いため、各種分散剤として用いた場合に、重合時の重合安定性に優れる。本発明のＰＶＡ系樹脂は、特に、塩化ビニル系モノマーの懸濁重合用分散剤として有用である。

請求の範囲

[請求項1] ０．１重量％水溶液としたときの紫外線吸収スペクトルにおける波長３２０ｎｍの吸光度（Ｘ）が０．３以上であり、波長３２０ｎｍの吸光度（Ｘ）に対する波長３８０ｎｍの吸光度（Ｙ）の比（Ｙ／Ｘ）が０．０９以上であるポリビニルアルコール系樹脂。

[請求項2] ポリビニルアルコール系樹脂のケン化度が６０モル％以上である請求項１に記載のポリビニルアルコール系樹脂。

[請求項3] ビニルエステル系単量体を含む単量体を重合し、得られた重合体をケン化することと、ケン化後の重合体を熱処理することを含むポリビニルアルコール系樹脂の製造方法。

[請求項4] 前記ケン化後の重合体のカルボニル基含有量が０．０３モル％以上である請求項３に記載のポリビニルアルコール系樹脂の製造方法。

[請求項5] 請求項１又は２に記載のポリビニルアルコール系樹脂からなる分散剤。

[請求項6] 請求項１又は２に記載のポリビニルアルコール系樹脂からなる懸濁重合用分散剤。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2020/009519

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
C08F 8/12(2006.01)i; C08F 16/06(2006.01)i; C08F 18/08(2006.01)i
FI: C08F16/06; C08F18/08; C08F8/12

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; C08F16/06; C08F18/08

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

Published examined utility model applications of Japan	1922-1996
Published unexamined utility model applications of Japan	1971-2020
Registered utility model specifications of Japan	1996-2020
Published registered utility model applications of Japan	1994-2020

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	WO 2018/117245 A1 (THE NIPPON SYNTHETIC CHEMICAL INDUSTRY CO., LTD.) 28.06.2018 (2018-06-28) examples 1, 2, paragraph [0077]	1-6
X	JP 2004-250695 A (THE NIPPON SYNTHETIC CHEMICAL INDUSTRY CO., LTD.) 09.09.2004 (2004-09-09) paragraph [0011], examples 13, 14	1-6
A	WO 2018/212207 A1 (THE NIPPON SYNTHETIC CHEMICAL INDUSTRY CO., LTD.) 22.11.2018 (2018-11-22) entire text	1-6

☐ 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	Date of mailing of the international search report
11 May 2020 (11.05.2020)	19 May 2020 (19.05.2020)

Name and mailing address of the ISA/	Authorized officer
Japan Patent Office 3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915, Japan	Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/JP2020/009519

Patent Documents referred in the Report	Publication Date	Patent Family	Publication Date
WO 2018/117245 A1	28 Jun. 2018	CN 110099931 A	
JP 2004-250695 A	09 Sep. 2004	US 2004/0186232 A1 paragraph [0010], examples 13, 14	
		EP 1443060 A1	
		TW 200427703 A	
		KR 10-0808327 B1	
		CN 1519271 A	
WO 2018/212207 A1	22 Nov. 2018	TW 201900693 A	

国際調査報告

国際出願番号
PCT/JP2020/009519

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

C08F 8/12(2006.01)i; C08F 16/06(2006.01)i; C08F 18/08(2006.01)i
FI: C08F16/06; C08F18/08; C08F8/12

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（ＩＰＣ））

C08F8/12; C08F16/06; C08F18/08

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	１９２２－１９９６年
日本国公開実用新案公報	１９７１－２０２０年
日本国実用新案登録公報	１９９６－２０２０年
日本国登録実用新案公報	１９９４－２０２０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	WO 2018/117245 A1 (日本合成化学工業) 28.06.2018 (2018-06-28) 実施例1,2,段落[0077]	1-6
X	JP 2004-250695 A (日本合成化学工業株式会社) 09.09.2004 (2004-09-09) 段落[0011],実施例13,14	1-6
A	WO 2018/212207 A1 (日本合成化学工業株式会社) 22.11.2018 (2018-11-22) 全文	1-6

☐ 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抵触するものではなく、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	国際調査報告の発送日
11.05.2020	19.05.2020

名称及びあて先
日本国特許庁(ISA/JP)
〒100-8915
日本国
東京都千代田区霞が関三丁目４番３号

権限のある職員（特許庁審査官）
小森　勇 4J 4770
電話番号 03-3581-1101 内線 3457

国際調査報告
パテントファミリーに関する情報

国際出願番号
PCT/JP2020/009519

引用文献	公表日	パテントファミリー文献	公表日
WO 2018/117245 A1	28.06.2018	CN 110099931 A	
JP 2004-250695 A	09.09.2004	US 2004/0186232 A1 段落[0010],実施例13,14 EP 1443060 A1 TW 200427703 A KR 10-0808327 B1 CN 1519271 A	
WO 2018/212207 A1	22.11.2018	TW 201900693 A	