(19)日本国特許庁(JP)　(12)公開特許公報(A)　(11)公開番号
特開2024-143111
(P2024-143111A)
(43)公開日　令和6年10月11日(2024.10.11)

(51)国際特許分類		FI		テーマコード（参考）
C08F 8/14 (2006.01)		C08F	8/14	4J100
C08F 16/06 (2006.01)		C08F	16/06	

審査請求　未請求　請求項の数　6　OL　（全16頁）

(21)出願番号　特願2023-55617(P2023-55617)
(22)出願日　令和5年3月30日(2023.3.30)

(71)出願人　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
(74)代理人　100079382
弁理士　西藤 征彦
(74)代理人　100123928
弁理士　井▲崎▼ 愛佳
(74)代理人　100136308
弁理士　西藤 優子
(74)代理人　100207295
弁理士　寺尾 茂泰
(72)発明者　辻本 尊行
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
(72)発明者　石原 千津子
最終頁に続く

(54)【発明の名称】　アセト酢酸エステル基含有ポリビニルアルコール系樹脂の製造方法

(57)【要約】
【課題】溶解性に優れると共に着色が抑制された、アセト酢酸エステル基含有ポリビニルアルコール系樹脂を得られる製造方法を提供する。
【解決手段】ポリビニルアルコール系樹脂（Ａ）とアセト酢酸エステル（Ｂ）とを、アミド化合物（ｃ１）及び脂肪族カルボン酸（ｃ２）を含有する溶媒（Ｃ）の存在下において反応させることを特徴とする、アセト酢酸エステル基含有ポリビニルアルコール系樹脂の製造方法。
【選択図】なし

【特許請求の範囲】
【請求項１】
ポリビニルアルコール系樹脂（Ａ）とアセト酢酸エステル（Ｂ）とを、アミド化合物（ｃ１）及び脂肪族カルボン酸（ｃ２）を含有する溶媒（Ｃ）の存在下において反応させることを特徴とする、アセト酢酸エステル基含有ポリビニルアルコール系樹脂の製造方法。
【請求項２】
前記アミド化合物（ｃ１）と前記脂肪族カルボン酸（ｃ２）との質量比（ｃ１：ｃ２）が、５０：５０～９９：１である、請求項１記載のアセト酢酸エステル基含有ポリビニルアルコール系樹脂の製造方法。
【請求項３】
前記ポリビニルアルコール系樹脂（Ａ）に対する前記溶媒（Ｃ）の質量比（Ｃ／Ａ）が、１～１０である、請求項１又は２記載のアセト酢酸エステル基含有ポリビニルアルコール系樹脂の製造方法。
【請求項４】
前記ポリビニルアルコール系樹脂（Ａ）に対する前記溶媒（Ｃ）の質量比（Ｃ／Ａ）が、２．５～８である、請求項１又は２記載のアセト酢酸エステル基含有ポリビニルアルコール系樹脂の製造方法。
【請求項５】
前記ポリビニルアルコール系樹脂（Ａ）１００質量部に対するアセト酢酸エステル（Ｂ）の配合量が５０～２５０質量部である、請求項１又は２記載のアセト酢酸エステル基含有ポリビニルアルコール系樹脂の製造方法。
【請求項６】
前記ポリビニルアルコール系樹脂（Ａ）が、脂肪酸金属塩を含有するポリビニルアルコール系樹脂であり、前記脂肪酸金属塩の含有量が１．０質量％以下である、請求項１又は２記載のアセト酢酸エステル基含有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、アセト酢酸エステル基含有ポリビニルアルコール系樹脂の製造方法に関する。
【背景技術】
【０００２】
アセトアセチル基含有ポリビニルアルコール系樹脂（以下、「ＡＡ化ＰＶＡ」と表記する場合がある）は、各種架橋剤との高い反応性によって優れた耐水性を得られること等が知られており、各種の分野において広く活用されている。
【０００３】
従来、ＡＡ化ＰＶＡの製造方法として各種の方法が提案されている。例えば、ポリビニルアルコール系樹脂を酢酸で膨潤させて、膨潤させたポリビニルアルコール系樹脂とジケテンとを反応させることによって所望のＡＡ化ＰＶＡを製造する方法が提案されている（特許文献１）。
【０００４】
かかる特許文献１の製造方法は、ジケテン固有の急性毒性に懸念があるため、近年では、他の製造方法として、ポリビニルアルコール系樹脂と、アセト酢酸エステルとを反応させる製造方法が注目されている。
【０００５】
具体的には、ポリビニルアルコール系樹脂を酢酸で膨潤させて、膨潤させたポリビニルアルコール系樹脂とアセト酢酸エステルとを反応させることによって、所望のＡＡ化ＰＶＡを製造する方法が提案されている（特許文献２）。また、例えば、ポリビニルアルコール系樹脂をＮ－メチル－２－ピロリドン（ＮＭＰ）で膨潤させて、膨潤させたポリビニルアルコール系樹脂とアセト酢酸エステルとを反応させることによって、所望のＡＡ化ＰＶ

Ａを製造する方法も提案されている（特許文献３）。
【先行技術文献】
【特許文献】
【０００６】
【特許文献１】特開平９－１１０９２５号公報
【特許文献２】米国特許第５７１９２３１号公報
【特許文献３】国際公開第２０２２／０６５３５８号
【発明の概要】
【発明が解決しようとする課題】
【０００７】
しかし、特許文献２の製造方法では、ポリビニルアルコール系樹脂の膨潤度が低く、反応中にアセトアセチル基の自己架橋が進行する傾向があるため、ＡＡ化ＰＶＡの溶解性が低いという点において、未だ改善の余地がある。また、特許文献３の製造方法においても、ＡＡ化ＰＶＡの溶解性が不十分になる場合があると共に、得られるＡＡ化ＰＶＡが着色してしまうため、別途着色防止剤を用いる必要があるという点において、未だ改善の余地がある。
【課題を解決するための手段】
【０００８】
本発明者は、かかる事情を背景として鋭意検討を重ねる過程において、ＡＡ化ＰＶＡの製造方法において用いる溶媒の組成と、得られるＡＡ化ＰＶＡの溶解性及び着色との技術的関連性に着目した。本発明者は、かかる観点から更なる研究を重ねた結果、意外にも、特定の溶媒を組み合わせた混合溶媒の存在下において、ポリビニルアルコール系樹脂とアセト酢酸エステルとを反応させることにより、溶解性に優れると共に、着色が抑制されたＡＡ化ＰＶＡが得られることを見出した。
【０００９】
すなわち、本発明は、下記［１］～［６］を提供する。
［１］
ポリビニルアルコール系樹脂（Ａ）とアセト酢酸エステル（Ｂ）とを、アミド化合物（ｃ１）及び脂肪族カルボン酸（ｃ２）を含有する溶媒（Ｃ）の存在下において反応させることを特徴とする、アセト酢酸エステル基含有ポリビニルアルコール系樹脂の製造方法。
［２］
前記アミド化合物（ｃ１）と前記脂肪族カルボン酸（ｃ２）との質量比（ｃ１：ｃ２）が、５０：５０～９９：１である、［１］記載のアセト酢酸エステル基含有ポリビニルアルコール系樹脂の製造方法。
［３］
前記ポリビニルアルコール系樹脂（Ａ）に対する前記溶媒（Ｃ）の質量比（Ｃ／Ａ）が、１～１０である、［１］又は［２］記載のアセト酢酸エステル基含有ポリビニルアルコール系樹脂の製造方法。
［４］
前記ポリビニルアルコール系樹脂（Ａ）に対する前記溶媒（Ｃ）の質量比（Ｃ／Ａ）が、２．５～８である、［１］～［３］のいずれかに記載のアセト酢酸エステル基含有ポリビニルアルコール系樹脂の製造方法。
［５］
前記ポリビニルアルコール系樹脂（Ａ）１００質量部に対するアセト酢酸エステル（Ｂ）の配合量が５０～２５０質量部である、［１］～［４］のいずれかに記載のアセト酢酸エステル基含有ポリビニルアルコール系樹脂の製造方法。
［６］
前記ポリビニルアルコール系樹脂（Ａ）が、脂肪酸金属塩を含有するポリビニルアルコール系樹脂であり、前記脂肪酸金属塩の含有量が１．０質量％以下である、［１］～［５］のいずれかに記載のアセト酢酸エステル基含有ポリビニルアルコール系樹脂の製造方法

。
【発明の効果】
【００１０】
本発明の製造方法によれば、溶解性に優れると共に着色が抑制された、アセト酢酸エステル基含有ポリビニルアルコール系樹脂を提供することができる。
【発明を実施するための形態】
【００１１】
以下、本発明を詳細に説明するが、以下の説明は、本発明の実施形態の一例であり、本発明はその要旨を越えない限り、以下の記載内容に限定されるものではない。
【００１２】
本発明の一実施形態にかかるＡＡ化ＰＶＡの製造方法（以下、「本製造方法」という場合がある）は、ポリビニルアルコール系樹脂（Ａ）（以下、「ＰＶＡ（Ａ）」という場合がある）とアセト酢酸エステル（Ｂ）とを、アミド化合物（ｃ１）及び脂肪族カルボン酸（ｃ２）を含有する溶媒（Ｃ）の存在下において反応させることを特徴とする。
本製造方法によれば、アミド化合物（ｃ１）及び脂肪族カルボン酸（ｃ２）を含有する溶媒（Ｃ）の存在下において反応させるため、溶解度の高いＡＡ化ＰＶＡを得ることができ、更に、着色を抑制することができる。
【００１３】
本製造方法によって、前記の優れた効果が得られる理由は必ずしも明らかではないが、本発明者らは、前述の特定の混合溶媒によって膨潤させたＰＶＡ（Ａ）とアセト酢酸エステル（Ｂ）とを反応させることにより、ＰＶＡ（Ａ）を最適な膨潤度で反応させることができるため、前記の優れた効果が得られるものと推察している。
【００１４】
以下、本製造方法の原料として用いるＰＶＡ（Ａ）、アセト酢酸エステル（Ｂ）、及び溶媒（Ｃ）について説明すると共に、本製造方法について詳細に説明する。
【００１５】
（ＰＶＡ（Ａ））
本製造方法において用いられるＰＶＡ（Ａ）は特に限定されず、各種のＰＶＡを用いることができる。ＰＶＡ（Ａ）は、ビニルエステル系モノマーの重合体のケン化物又はその誘導体であり、前記ビニルエステル系モノマーとしては、例えば、ギ酸ビニル、酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、バレリン酸ビニル、酪酸ビニル、イソ酪酸ビニル、ピバリン酸ビニル、カプリン酸ビニル、ラウリン酸ビニル、ステアリン酸ビニル、安息香酸ビニル、バーサチック酸ビニル等が挙げられるが、経済性の点から酢酸ビニルが好ましく用いられる。
【００１６】
ＰＶＡ（Ａ）は、前記ビニルエステル系モノマーの重合体のケン化物であるＰＶＡの他、ビニルエステルモノマーと共重合可能なモノマーが一部分子鎖内に含有された変性ＰＶＡであってもよい。共重合可能なモノマーとしては、例えば、エチレンやプロピレン、イソブチレン、α－オクテン、α－ドデセン、α－オクタデセン等のオレフィン類、３－ブテン－１－オール、４－ペンテン－１－オール、５－ヘキセン－１－オール、３，４－ジヒドロキシ－１－ブテン等のヒドロキシ基含有α－オレフィン類及びそのアシル化物等の誘導体、アクリル酸、メタクリル酸、クロトン酸、マレイン酸、無水マレイン酸、イタコン酸、ウンデシレン酸等の不飽和酸類、その塩、そのモノエステル、あるいはジアルキルエステル、アクリロニトリル、メタアクリロニトリル等のニトリル類、ジアセトンアクリルアミド、アクリルアミド、メタ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等のオレフィンスルホン酸類あるいはその塩、アルキルビニルエーテル類、ジメチルアリルビニルケトン、Ｎ－ビニルピロリドン、塩化ビニル、ビニルエチレンカーボネート、２，２－ジアルキル－４－ビニル－１，３－ジオキソラン、グリセリンモノアリルエーテル等のビニル化合物、酢酸イソプロペニル、１－メトキシビニルアセテート等の置換酢酸ビニル類、塩化ビニリデン、１，４－ジアセトキシ－

２－ブテン、１，４－ジヒドロキシ－２－ブテン、ビニレンカーボネート等が挙げられる。

【００１７】

更に、前記共重合可能なモノマーとしては、例えば、ポリオキシエチレン（メタ）アクリルエーテル、ポリオキシエチレン（メタ）アクリルアミド、ポリオキシプロピレン（メタ）アクリルアミド、ポリオキシエチレン（メタ）アクリレート、ポリオキシプロピレン（メタ）アクリレート、ポリオキシエチレン（１－（メタ）アクリルアミド－１，１－ジメチルプロピル）エステル、ポリオキシエチレンビニルエーテル、ポリオキシプロピレンビニルエーテル、ポリオキシエチレンアリルアミン、ポリオキシプロピレンアリルアミン、ポリオキシエチレンビニルアミン、ポリオキシプロピレンビニルアミン等のポリオキシアルキレン基含有モノマー、Ｎ－アクリルアミドメチルトリメチルアンモニウムクロライド、Ｎ－アクリルアミドエチルトリメチルアンモニウムクロライド、Ｎ－アクリルアミドプロピルトリメチルアンモニウムクロライド、２－アクリロキシエチルトリメチルアンモニウムクロライド、２－メタクリロキシエチルトリメチルアンモニウムクロライド、２－ヒドロキシ－３－メタクリロイルオキシプロピルトリメチルアンモニウムクロライド、アリルトリメチルアンモニウムクロライド、メタアリルトリメチルアンモニウムクロライド、３－ブテントリメチルアンモニウムクロライド、ジメチルジアリルアンモニウムクロリド、ジエチルジアリルアンモニウムクロライド等のカチオン基含有モノマー等も挙げられる。本発明において、（メタ）アクリルとは、アクリル又はメタクリルをいい、（メタ）アクリレートとはアクリレート又はメタクリレートをいう。

【００１８】

なお、前記共重合可能なモノマーの導入量はモノマーの種類によって適宜設定されるが、通常１０モル％以下、特には５モル％以下であり、導入量が多すぎると、水溶性や耐薬品性が損なわれる場合があるため好ましくない。

【００１９】

また、通常のポリビニルアルコール系樹脂の場合、主鎖の結合様式は１，３－ジオール結合が主であり、１，２－ジオール結合の含有量は１．５～１．７モル％程度であるが、ビニルエステル系モノマーを重合する際の重合温度を高温にすることによって、その含有量を１．７～３．５モル％としたものを使用することも可能である。

【００２０】

前記ＰＶＡ（Ａ）の製造方法としては、常法に従って製造することができる。例えば、溶液重合法、乳化重合法、懸濁重合法等、公知の重合方法を任意に用いることができる。また、ＰＶＡ（Ａ）は、常法に従い、湿式粉砕機等を用いて粉砕及び乾燥することによって粉末状に形成されていることが好ましい。

【００２１】

粉末状のＰＶＡ（Ａ）の平均粒子径は、以下に限定されないが、特定の溶媒組成によって膨潤度を制御する観点から、例えば、１００～８００μｍであることが好ましく、より好ましくは２００～７００μｍであり、更により好ましくは３００～６００μｍである。なお、平均粒子径は、篩分けにより行い、粒度分布の累積値が５０質量％となる粒子径を意味する。

【００２２】

ＰＶＡ（Ａ）のケン化度（ＪＩＳ　Ｋ６７２６に準拠）は、通常７５～９９．９モル％、更に好ましくは８０～９９．５モル％、特に好ましくは８５～９９．３モル％である。ケン化度が低すぎると、水に対する溶解性が低下する傾向がみられ好ましくない。

【００２３】

ＰＶＡ（Ａ）の平均重合度（ＪＩＳ　Ｋ６７２６に準拠）は、好ましくは２００～４００であり、より好ましくは４００～３５００であり、更に好ましくは５００～３０００である。平均重合度が小さすぎると、耐水性が低下する傾向がみられ、高すぎると、粘度が上昇し、扱いにくくなる傾向がみられる。

【００２４】

ＰＶＡ（Ａ）の２０℃における４質量％水溶液の粘度（ＪＩＳ　Ｋ６７２６に準拠）は、通常１．５～１００ｍＰａ・ｓであり、好ましくは４～８０ｍＰａ・ｓであり、より好ましくは５～７０ｍＰａ・ｓである。４質量％水溶液の粘度が大きすぎると、粘度が上昇し、扱いにくくなる傾向があり、４質量％水溶液の粘度が小さすぎると、耐水性が低下する傾向がみられる。

【００２５】

本製造方法に用いられるＰＶＡ（Ａ）は、１種類のみを単独で、又は２種類以上を任意の組み合せて用いることができる。

【００２６】

（アセト酢酸エステル（Ｂ））

アセト酢酸エステル（Ｂ）としては、例えば、アセト酢酸メチル、アセト酢酸エチル、アセト酢酸ｎ－プロピル、アセト酢酸イソプロピル、アセト酢酸ｎ－ブチル、アセト酢酸ｓ－ブチル、アセト酢酸ｔ－ブチル、アセト酢酸オクチル、アセト酢酸オレイル、アセト酢酸ラウリル、アセト酢酸ステアリル、アセト酢酸ベンジル、アセト酢酸フェニル等が挙げられる。アセト酢酸エステルのアルキル基の炭素数は１～１０が好ましく、より好ましくは１～５のアセト酢酸エステルである。これらのなかでも特にアセト酢酸メチル、アセト酢酸ｔ－ブチルが好ましい。これらは、１種類のみを単独で、又は２種類以上を任意の組み合せ及び比率で用いることができる。

【００２７】

本製造方法において、アセト酢酸エステル（Ｂ）の配合量は、ＡＡ化ＰＶＡの溶解性を高めると共に着色を効果的に抑制する観点から、ＰＶＡ（Ａ）１００質量部に対して、５０～２５０質量部が好ましく、より好ましくは６５～２００質量部であり、更により好ましくは８０～１５０質量部である。アセト酢酸エステルの配合量が多すぎた場合、膨潤度が下がる傾向がみられ、ＡＡ化ＰＶＡの水への不溶化の原因となる。また、少なすぎた場合、反応速度が下がる傾向がみられ、反応時間の長滞化の原因となる。

【００２８】

本製造方法において、ＰＶＡ（Ａ）中のビニルアルコールユニットに対するアセト酢酸エステル（Ｂ）のモル比（アセト酢酸エステル（Ｂ）のモル数／ＰＶＡ（Ａ）中のビニルアルコールユニットのモル数×１００）は、１０～５０が好ましく、より好ましくは１５～４５、更により好ましくは２０～４０である。

【００２９】

（溶媒（Ｃ））

本製造方法は、溶媒として、アミド化合物（ｃ１）及び脂肪族カルボン酸（ｃ２）を含有する溶媒（Ｃ）を用いることが重要である。アミド化合物（ｃ１）及び脂肪族カルボン酸（ｃ２）を含有する溶媒（Ｃ）を用いることにより、不溶解分の発生を抑制することができるため、溶解度の高いＡＡ化ＰＶＡを得ることができ、更に、得られるＡＡ化ＰＶＡの着色も抑制することができる。

溶媒（Ｃ）中に含まれるアミド化合物（ｃ１）と脂肪族カルボン酸（ｃ２）との質量比（アミド化合物（ｃ１）：脂肪族カルボン酸（ｃ２））としては、ＡＡ化ＰＶＡの溶解性を高めると共に着色を効果的に抑制する観点から、５０：５０～９９：１が好ましく、より好ましくは６０：４０～９８．５：１．５、更により好ましくは７０：３０～９８：２、特に好ましくは８０：２０～９７．５：２．５、殊に好ましくは８７．５：１２．５～９７：３である。アミド化合物（ｃ１）が少なすぎたり、脂肪族カルボン酸（ｃ２）が多すぎたりすると、膨潤度が低くなる傾向がみられ、製品の水への不溶化の原因となる。

【００３０】

また、溶媒（Ｃ）は、前記（ｃ１）及び（ｃ２）以外に、本発明の効果を阻害しない範囲で、水等の他の溶媒を含んでいてもよいが、溶媒（Ｃ）全量（１００質量％）中におけるアミド化合物（ｃ１）及び脂肪族カルボン酸（ｃ２）の合計含有量は、８０質量％以上が好ましく、より好ましくは９０質量％以上、更により好ましくは９５質量％以上、特に好ましくは９８～１００質量％である。

【００３１】
ＰＶＡ（Ａ）に対する溶媒（Ｃ）の質量比（Ｃ／Ａ）（以下、当該質量比を「浴比」という場合がある）は、撹拌効率の観点から、１～１０が好ましく、より好ましくは２～９、更により好ましくは３～８であり、特に好ましくは４～６である。
【００３２】
アミド化合物（ｃ１）としては、少なくとも一つのアミド基を有する化合物（アミド基を有する溶媒）が挙げられる。具体的には、２－ピロリドン、Ｎ－メチル－２－ピロリドン（ＮＭＰ）、Ｎ－メチル－２－ピペリドン、Ｎ－メチルカプロラクタム、Ｎ－アセチルピロリジン、Ｎ－エチル－２－ピロリドン等のラクタム化合物；１，３－ジメチル－２－イミダゾリジノン（ＤＭＩ）、テトラメチル尿素、Ｎ，Ｎ－ジメチルエチレン尿素、Ｎ，Ｎ'－ジメチルプロピレン尿素（ＤＭＰＵ）等の尿素誘導体；その他、ヘキサメチルホスホルアミド、Ｎ，Ｎ－ジメチルホルムアミド（ＤＭＦ）、Ｎ，Ｎ－ジメチルアセトアミド（ＤＭＡｃ）、Ｎ，Ｎ，Ｎ'，Ｎ'－テトラメチルマロン酸アミド、Ｎ，Ｎ－ジエチルアセトアミド、Ｎ，Ｎ－ジメチルプロピオン酸アミド、Ｎ，Ｎ－ジメチルイソブチルアミド、Ｎ－メチルホルムアミド等のアミド化合物が挙げられる。これらは、１種類のみを単独で、又は２種類以上を任意の組み合せ及び比率で用いることができる。
【００３３】
脂肪族カルボン酸（ｃ２）としては、少なくとも一つのカルボキシ基を有する有機酸、具体的には、ギ酸、酢酸、プロピオン酸、酪酸等のカルボン酸が挙げられる。これらは、１種類のみを単独で、又は２種類以上を任意の組み合せ及び比率で用いることができる。
【００３４】
これらのなかでも、２－ピロリドン、Ｎ－メチル－２－ピロリドン（ＮＭＰ）、Ｎ－メチル－２－ピペリドン、Ｎ－メチルカプロラクタム、Ｎ－アセチルピロリジン、Ｎ－エチル－２－ピロリドンからなる群より選ばれる少なくとも１種と、ギ酸、酢酸、プロピオン酸、酪酸からなる群より選ばれる少なくとも１種との組み合わせが好ましく、より好ましくは、Ｎ－メチル－２－ピロリドン（ＮＭＰ）と酢酸との組み合わせである。
【００３５】
前記の「他の溶媒」としては、例えば、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、ジアセトンアルコールなどのケトン系溶媒、プロパンニトリル、アセトニトリルなどのニトリル系溶媒等が挙げられる。
【００３６】
本製造方法は、溶媒（Ｃ）及び触媒の存在下において、ＰＶＡ（Ａ）とアセト酢酸エステル（Ｂ）とをエステル交換反応させる工程を備える。
【００３７】
前記触媒としては、例えば、ブレンステッド有機酸、ブレンステッド無機酸、ルイス無機酸、ルイス有機塩基及びこれらの組合せが使用できる。具体的には、例えばブレンステッド有機酸としては、酢酸、プロピオン酸、酪酸、吉草酸、カプロン酸、安息香酸、フタル酸、没食子酸、シュウ酸、マロン酸、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、リンゴ酸、クエン酸、アコニット酸；ブレンステッド無機酸としては、硫酸、硝酸、リン酸、ホウ酸、フッ化水素酸、塩酸、臭化水素酸、ヨウ化水素酸、及びこれらの部分エステル化物；ルイス無機酸としては、酢酸ナトリウム、酢酸カリウム、酢酸マグネシウム、酢酸カルシウム、酢酸亜鉛等の脂肪酸金属塩、リチウムトリフラート、マグネシウムトリフラート、亜鉛トリフラート、イッテルビウムトリフラート、ビスアセチルアセトナト亜鉛、テトラキスアセチルアセトナトジルコニウム、ジオクチル酸スズ、テトラブトキシチタン；ルイス有機塩基としては、第一アミン、第二アミン、第三アミンピリジン、第一級ホスフィン、第二級ホスフィン、第三級ホスフィン等が挙げられる。これらは、１種類のみを単独で、又は２種類以上を任意の組み合せ及び比率で用いることができる。
【００３８】
前記触媒としては、反応率等の観点から、ＰＶＡ（Ａ）中に含まれている脂肪酸金属塩であることが好ましく、ＰＶＡ（Ａ）中に含まれている酢酸ナトリウムであることがより

好ましい。ＰＶＡ（Ａ）中に含まれている脂肪酸金属塩（例えば、酢酸ナトリウム）の含有量は、例えば、ＰＶＡ（Ａ）（全量）の１．０質量％以下であり、好ましくは０．０１～１．０質量％、より好ましくは０．０５～０．５質量％、更により好ましくは０．１～０．３質量％である。

なお、ＰＶＡ（Ａ）中に含まれている脂肪酸金属塩の含有量は、公知の方法により測定することができ、例えば、ＪＩＳ　Ｋ　６７２６（１９９４年）の３．６．１、滴定法に準じて測定することができる。

【００３９】

また、前記触媒を別途配合する場合の配合量は、ＰＶＡ（Ａ）１００質量部に対して通常０．０１～１０質量部、好ましくは０．０５～５質量部、更に好ましくは０．１～３質量部である。触媒の配合量が多すぎると、経済的に不利であり、触媒除去も困難な傾向となるため好ましくない。

【００４０】

本製造方法におけるエステル交換反応は、常法に従って行うことができるが、ＰＶＡ（Ａ）を膨潤させて反応効率を高める観点や、反応後の生成物の分離・洗浄等が容易である観点からは、固体状（粉末状）のＰＶＡ（Ａ）を溶媒（Ｃ）中に投入して分散又は撹拌しながら、アセト酢酸エステル（Ｂ）を添加する不均一系反応によって行うことが好ましい。

【００４１】

本製造方法におけるエステル交換反応に際して使用される反応装置としては、混合及び加熱が可能な公知の反応装置であればよく、縦型の反応器であってもよく、横型の反応器であってもよい。具体的には、ニーダー、ヘンシェルミキサー、リボンブレンダー、その他各種ブレンダーを用いることができる。

【００４２】

また、前記反応装置において、ＰＶＡ（Ａ）とアセト酢酸エステル（Ｂ）とを反応させる温度は、特に制限されないが、下限として好ましくは６０℃以上であり、更に好ましくは７０℃以上、特に好ましくは８０℃以上である。６０℃以上であると、反応速度が速くなる傾向にあり、生産性の観点から好ましい。また、上限として好ましくは１２０℃以下であり、更に好ましくは１００℃以下であり、特に好ましくは９５℃以下である。１２０℃以下であると、アセトアセチル基同士の自己架橋が抑制されやすくなる傾向がみられるため、好ましい。

【００４３】

また、エステル交換反応工程における反応時間は、特に制限されないが、下限として好ましくは１時間以上であり、更に好ましくは２時間以上である。また、上限として好ましくは１０時間以下であり、更に好ましくは９時間以下である。

【００４４】

なお、本製造方法において、ＰＶＡ（Ａ）とアセト酢酸エステル（Ｂ）とを反応させる工程において、アセト酢酸エステル（Ｂ）を添加する際には一括して添加してもよいし、滴下して加えてもよい。なお、アセト酢酸エステル（Ｂ）の滴下時間は任意であり、反応スケールや冷却設備の能力にも寄るが、下限として好ましくは０．５時間以上であり、更に好ましくは１時間以上、特に好ましくは２時間以上である。また、上限として好ましくは８時間以下であり、更に好ましくは６時間以下であり、特に好ましくは５時間以下である。８時間以下であると生産性の観点から好ましい。

【００４５】

エステル交換反応後、炭素数１～３のアルコールの洗浄溶媒で洗浄を行う洗浄工程、更に、乾燥工程を経て溶媒を除去する。洗浄工程にて使用される炭素数１～３のアルコールとしては、具体的には、エタノール、メタノール、ｎ－ブチルアルコールが挙げられる。これらは、１種類のみを単独で、又は２種類以上を任意の組み合せ及び比率で用いることができる。これらの中でも、沸点が低く、除去に要するエネルギーが少ないという点から、メタノールが好ましく用いられる。

また、乾燥工程における乾燥時間は、前記温度及び圧力条件、更には処理対象物の質量等を考慮して適宜選択されるものであるが、通常０．５～１０時間の範囲内にて設定することが好ましい。また、前記乾燥処理の温度も適宜選択されるものであるが、通常２０～８０℃の範囲内にて設定することが好ましい。

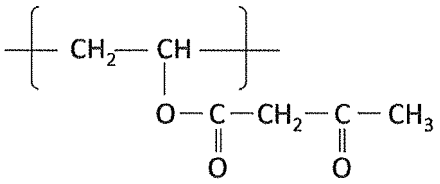
【００４６】

（ＡＡ化ＰＶＡ）

前記のようにして、ＰＶＡ（Ａ）にアセトアセチル基を側鎖に導入したＡＡ化ＰＶＡが得られる。例えば、ＡＡ化ＰＶＡは、下記の式（１）で表される構造単位を有するものであり、式（１）で表されるアセトアセチル基を有する構造単位以外に、ビニルアルコール構造単位、更には未ケン化部分である酢酸ビニル構造単位を有している。

【００４７】

【化１】



（１）

【００４８】

本製造方法によれば、着色がなく、白色の粉末状のＡＡ化ＰＶＡが得られる。また、本製造方法によれば、溶解性に優れるＡＡ化ＰＶＡが得られる。

従って、本製造方法によれば、例えば、ＡＡ化ＰＶＡの水溶液等を作製した場合に、不溶解分の発生や透明度の低下等を抑制することができる。

【００４９】

また、本製造方法は、ＡＡ化効率を高めることができ、かかるＡＡ化効率としては、例えば５～２０モル％であり、７．５～１７．５モル％が好ましく、より好ましくは１０～１５モル％である。なお、ＡＡ化効率とは、下記式により求められるものである。

（式）

[ＡＡ化ＰＶＡのＡＡ化度（モル％）／アセト酢酸エステルの仕込量（モル％）]×１００

【００５０】

とりわけ、本製造方法は、ＰＶＡ（Ａ）に対してアセト酢酸エステル（Ｂ）を少量用いることによって（例えば、ＰＶＡ（Ａ）１００質量部に対して２００質量部以下）、高浴比（例えば浴比＝４～７）かつ不均一系でのアセトアセチル化を行うことができるため、得られるＡＡ化ＰＶＡのＡＡ化効率を高くすることができる。

【００５１】

また、本製造方法により得られるＡＡ化ＰＶＡのＡＡ化度は、用途等に応じて適宜設定できるが、例えば、１～１０モル％であり、２～８モル％が好ましく、より好ましくは３～６モル％である。なお、ＡＡ化度は、後記実施例に記載の方法により求めることができる。

【００５２】

また、従来のＡＡ化ＰＶＡの製造方法として、溶媒として、Ｎ－メチル－２－ピロリドン（ＮＭＰ）のみを単独で用いた場合や、酢酸のみを単独で用いた場合、溶媒とＰＶＡとの浴比を低く抑えなければならず（例えば、浴比＝１程度）、スラリー濃度が５０質量％程度となるため、汎用的な縦型反応器では撹拌効率が上がらず反応が進行しないことや、反応位置によって反応の進行ムラができてしまうため、ニーダーのような横型反応器での反応を行うことを余儀なくされるという問題があった。

本製造方法のように、アミド化合物（ｃ１）及び脂肪族カルボン酸（ｃ２）を含有する溶媒（Ｃ）を用いた場合には、浴比を例えば３～７に高めることができ、スラリー濃度を

例えば２５質量％以下にすることができるため、設備面での制限が小さい汎用的な縦型反応器を用いて、反応をムラなく進行させることができる点でも有用である。

【００５３】

本製造方法において、前記のスラリー濃度としては、５～３０質量％が好ましく、７．５～２５質量％がより好ましく、１０～２０質量％が特に好ましい。なお、スラリー濃度は、各成分の配合質量に基づいて下記式により求められるものである。

（式）スラリー濃度（％）＝ＰＶＡ（Ａ）／（溶媒（Ｃ）＋アセト酢酸エステル（Ｂ））×１００

【００５４】

また、本製造方法によれば、ジケテンを使用する必要がないことから、安全にＡＡ化ＰＶＡを製造することも可能である。

【００５５】

本製造方法により得られるＡＡ化ＰＶＡの用途としては、例えば、以下の（１）～（１０）に示す用途が挙げられる。

（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、及び親水性付与剤、複合繊維、フィルムその他の成形物用添加剤等。

（５）懸濁分散安定剤関係：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、スラリーの濾水性等。

（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。

【実施例】

【００５６】

以下、実施例及び比較例を挙げて本発明を更に詳細に説明する。なお、以下の実施例は本発明を詳細に説明するために示すものであり、本発明はその趣旨に反し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」は、質量基準を意味する。

【００５７】

（実施例１）

原料ＰＶＡ（ケン化度９９.１モル％、２０℃における４質量％水溶液の粘度１３．３ｍＰａ・ｓ、平均重合度１２００、酢酸ナトリウム含有量０．１質量％）１００部、Ｎ－メチル－２－ピロリドン（ＮＭＰ）２７０部、酢酸３０部、アセト酢酸ｔ－ブチル（ｔ－ＢＡＡ）１０７部を含む混合物を入れた試験管を、９０℃に設定した恒温槽（アルミブロックバス、東京理化器械社製、ケミステーション）に装填し、同試験管内に回転子（マグネットスターラ）を投入して加熱撹拌した（回転数２００ｒｐｍ）。試験管の内温８７℃に達した時点から７時間経過後に恒温槽から試験管を取り出し、水冷して反応を終了させた。得られたスラリーを固液分離し、メタノールで洗浄した後、真空下、４０℃で３時間

乾燥し、粉末状のＡＡ化ＰＶＡ（平均重合度１２００、ＡＡ化度２．４１モル％、ＡＡ化効率８．０２モル％）を得た。

【００５８】

［着色評価］

得られたＡＡ化ＰＶＡの外観を目視にて観察し、下記基準より評価した。その結果を表１に示す。

（評価基準）

〇：着色がなく、白色の粉末状。

×：着色があり、黄色い粉末状、又は餅状。

【００５９】

［溶解性評価］

ＤＭＳＯ－ｄ６（ジメチルスルホキシド－Ｄ６）１ｍＬが入った試験管にＡＡ化ＰＶＡ３０ｍｇを入れ、同試験管を、６０℃に設定した恒温槽（アルミブロックバス、東京理化器械社製、ケミステーション）に装填し、同試験管内に回転子（マグネットスターラ）を投入して、１時間加熱撹拌して（回転数２００ｒｐｍ）、溶解液を得た。

得られた溶解液を目視にて観察し、下記基準より評価した。その結果を表１に示す。

（評価基準）

〇：溶解液がゲル化していない。

×：溶解液がゲル化した。

【００６０】

なお、得られたＡＡ化ＰＶＡのＡＡ化度（モル％）、及びＡＡ化効率（モル％）の測定方法等は下記のとおりである。

【００６１】

［ＡＡ化度の測定］

各ＡＡ化ＰＶＡのＡＡ化度を、Ｂｒｕｋｅｒ社製の核磁気共鳴装置「Ａｓｃｅｎｄ　４００（４００ＭＨｚ），ＡＶＡＮＣＥ　ＩＩＩ　４００，Ｃｒｙｏ－ｐｒｏｂｅ」を用いて測定した。具体的には、各ＡＡ化ＰＶＡをＤＭＳＯ－ｄ６（ジメチルスルホキシド－Ｄ６）に溶解し（濃度４％）、積算回数１６回、５０℃の条件下で測定した。^{1}Ｈ-ＮＭＲにおいて２．２ｐｐｍに現れるアセトアセチル基由来のピーク面積と、ＰＶＡのＣＨ$_{2}$ユニット由来のピーク面積比から、ＡＡ化度（モル％）を算出した。

【００６２】

［ＡＡ化効率の算出］

ＡＡ化ＰＶＡのＡＡ化度（モル％）と、アセト酢酸エステルの仕込量（モル％）に基づいて、下記式により、ＡＡ化効率（モル％）を算出した。

（式）［ＡＡ化ＰＶＡのＡＡ化度（モル％）／アセト酢酸エステルの仕込量（モル％）］×１００

【００６３】

（実施例２）

Ｎ－メチル－２－ピロリドン（ＮＭＰ）を４５０部、酢酸５０部とした以外は実施例１と同様にして、粉末状のＡＡ化ＰＶＡ（平均重合度１２００、ＡＡ化度３．１モル％、ＡＡ化効率１０．３３モル％）を得た。前記と同様の方法により着色及び溶解性を評価した。その結果を表１に示す。

【００６４】

（実施例３）

Ｎ－メチル－２－ピロリドン（ＮＭＰ）を６３０部、酢酸７０部とした以外は実施例１と同様にして、粉末状のＡＡ化ＰＶＡ（平均重合度１２００、ＡＡ化度２．５３モル％、ＡＡ化効率８．４２モル％）を得た。前記と同様の方法により着色及び溶解性を評価した。その結果を表１に示す。

【００６５】

（実施例４）

Ｎ－メチル－２－ピロリドン（ＮＭＰ）を２７０部、酢酸３０部、アセト酢酸ｔ－ブチル（ｔ－ＢＡＡ）を１６０．５部とした以外は実施例１と同様にして、粉末状のＡＡ化ＰＶＡ（平均重合度１２００、ＡＡ化度２．４７モル％、ＡＡ化効率５．４８モル％）を得た。前記と同様の方法により着色及び溶解性を評価した。その結果を表１に示す。

【００６６】

（実施例５）

Ｎ－メチル－２－ピロリドン（ＮＭＰ）を４５０部、酢酸５０部、アセト酢酸ｔ－ブチル（ｔ－ＢＡＡ）を１６０．５部とした以外は実施例１と同様にして、粉末状のＡＡ化ＰＶＡ（平均重合度１２００、ＡＡ化度４．０６モル％、ＡＡ化効率９．０３モル％）を得た。前記と同様の方法により着色及び溶解性を評価した。その結果を表１に示す。

【００６７】

（実施例６）

Ｎ－メチル－２－ピロリドン（ＮＭＰ）を６３０部、酢酸７０部、アセト酢酸ｔ－ブチル（ｔ－ＢＡＡ）を１６０．５部とした以外は実施例１と同様にして、粉末状のＡＡ化ＰＶＡ（平均重合度１２００、ＡＡ化度２．８７モル％、ＡＡ化効率６．３７モル％）を得た。前記と同様の方法により着色及び溶解性を評価した。その結果を表１に示す。

【００６８】

（実施例７）

Ｎ－メチル－２－ピロリドン（ＮＭＰ）を４５０部、酢酸５０部、アセト酢酸ｔ－ブチル（ｔ－ＢＡＡ）を２１４部とした以外は実施例１と同様にして、粉末状のＡＡ化ＰＶＡ（平均重合度１２００、ＡＡ化度４．２４モル％、ＡＡ化効率７．０６モル％）を得た。前記と同様の方法により着色及び溶解性を評価した。その結果を表１に示す。

【００６９】

（実施例８）

Ｎ－メチル－２－ピロリドン（ＮＭＰ）を４７５部、酢酸２５部、アセト酢酸ｔ－ブチル（ｔ－ＢＡＡ）を１０７部とした以外は実施例１と同様にして、粉末状のＡＡ化ＰＶＡ（平均重合度１２００、ＡＡ化度４．０９モル％、ＡＡ化効率１３．６４モル％）を得た。前記と同様の方法により着色及び溶解性を評価した。その結果を表１に示す。

【００７０】

（実施例９）

Ｎ－メチル－２－ピロリドン（ＮＭＰ）を４７５部、酢酸２５部、アセト酢酸ｔ－ブチル（ｔ－ＢＡＡ）を１６０．５部とした以外は実施例１と同様にして、粉末状のＡＡ化ＰＶＡ（平均重合度１２００、ＡＡ化度５．５８モル％、ＡＡ化効率１２．４モル％）を得た。前記と同様の方法により着色及び溶解性を評価した。その結果を表１に示す。

【００７１】

（実施例１０）

Ｎ－メチル－２－ピロリドン（ＮＭＰ）を４２５部、酢酸７５部、アセト酢酸ｔ－ブチル（ｔ－ＢＡＡ）を１６０．５部とした以外は実施例１と同様にして、粉末状のＡＡ化ＰＶＡ（平均重合度１２００、ＡＡ化度２．０８モル％、ＡＡ化効率４．６２モル％）を得た。前記と同様の方法により着色及び溶解性を評価した。その結果を表１に示す。

【００７２】

（比較例１）

原料ＰＶＡ（ケン化度　９９.１モル％、４質量％水溶液の粘度１３．３ｍＰａ・ｓ、平均重合度１２００、酢酸ナトリウム含有量０．４質量％）１００部、を９０℃に昇温したニーダーに仕込み、ここにＮ－メチル－２－ピロリドン（ＮＭＰ）１００部を１時間かけて滴下した後、膨潤させた。その後アセト酢酸ｔ－ブチル（ｔ－ＢＡＡ）７１部を３時間かけて滴下し、更に４時間反応をさせた。反応終了後、メタノールで洗浄した後、真空下、４０℃で乾燥し、粉末状のＡＡ化ＰＶＡ（平均重合度１２００、ＡＡ化度４．７モル％、ＡＡ化効率２８．５モル％）を得た。前記と同様の方法により着色及び溶解性を評価した。その結果を表１に示す。

【００７３】
（比較例２）
Ｎ－メチル－２－ピロリドン（ＮＭＰ）を５６０部、アセト酢酸ｔ－ブチル（ｔ－ＢＡＡ）を２４０部、試験管の内温９０℃に達した時点で原料ＰＶＡ（ケン化度　９９.１モル％、４質量％水溶液の粘度１３．３ｍＰａ・ｓ、平均重合度１２００、酢酸ナトリウム含有量０．４質量％）１００部を仕込んだ。その後４時間経過後に恒温槽から試験管を取り出した以外は実施例１と同様にして、粉末状のＡＡ化ＰＶＡ（平均重合度１２００、ＡＡ化度６．６モル％、ＡＡ化効率９．８モル％）を得た。前記と同様の方法により着色及び溶解性を評価した。その結果を表１に示す。
【００７４】
（比較例３）
原料ＰＶＡ（ケン化度　９９.１モル％、４質量％水溶液の粘度１３．３ｍＰａ・ｓ、平均重合度１２００、酢酸ナトリウム含有量０．４質量％）１００部、を９０℃に昇温したニーダーに仕込み、ここに酢酸１００部を１時間かけて滴下した後、膨潤させた。その後アセト酢酸ｔ－ブチル（ｔ－ＢＡＡ）７１部を３時間かけて滴下し、更に７時間反応をさせた。反応終了後、メタノールで洗浄した後、真空下、４０℃で乾燥し、粉末状のＡＡ化ＰＶＡ（ＡＡ化度２．７モル％、ＡＡ化効率１３．５モル％）を得た。前記と同様の方法により着色及び溶解性を評価した。その結果を表１に示す。
【００７５】
（比較例４）
原料ＰＶＡ（ケン化度９９.１モル％、２０℃における４質量％水溶液の粘度１３．３ｍＰａ・ｓ、平均重合度１２００、酢酸ナトリウム含有量０．１質量％）１００部、Ｎ－メチル－２－ピロリドン（ＮＭＰ）５００部、アセト酢酸ｔ－ブチル（ｔ－ＢＡＡ）１０７部、を含む混合物を入れた試験管を、９０℃に設定した恒温槽（アルミブロックバス、東京理化器械社製、ケミステーション）に装填し、同試験管内に回転子（マグネットスターラ）を投入して、加熱撹拌した（回転数２００ｒｐｍ）。試験管の内温８７℃に達した時点から７時間経過後に恒温槽から試験管を取り出し、水冷で冷却して反応を終了させた。得られたゲル状溶液にメタノールを加え、固形分を析出させて固液分離し、メタノールで洗浄した後、真空下、４０℃で３時間乾燥し、餅状のＡＡ化ＰＶＡ（平均重合度１２００、ＡＡ化度１０．１７モル％、ＡＡ化効率３３．９モル％）を得た。前記と同様の方法により着色及び溶解性を評価した。その結果を表１に示す。
【００７６】
（比較例５）
原料ＰＶＡ（ケン化度９９.１モル％、２０℃における４質量％水溶液の粘度１３．３ｍＰａ・ｓ、平均重合度１２００、酢酸ナトリウム含有量０．１質量％）１００部、酢酸５００部、アセト酢酸ｔ－ブチル（ｔ－ＢＡＡ）１０７部、を含む混合物を入れた試験管を、９０℃に設定した恒温槽（アルミブロックバス、東京理化器械社製、ケミステーション）に装填し、同試験管内に回転子（マグネットスターラ）を投入して、加熱撹拌した（回転数２００ｒｐｍ）。試験管の内温８７℃に達した時点から７時間経過後に恒温槽から試験管を取り出し、水冷で冷却して反応を終了させた。得られたスラリーを固液分離し、メタノールで洗浄した後、真空下、４０℃で３時間乾燥し、粉体状のＡＡ化ＰＶＡ（平均重合度１２００、ＡＡ化度２．８４モル％、ＡＡ化効率９．５モル％）を得た。前記と同様の方法により着色及び溶解性を評価した。その結果を表１に示す。
【００７７】

【表１】

（質量部）

		実施例１	実施例２	実施例３	実施例４	実施例５	実施例６	実施例７	実施例８	実施例９	実施例10	比較例１	比較例２	比較例３	比較例４	比較例５
溶媒（C）	NMP（c1）	270	450	630	270	450	630	450	475	475	425	100	560	0	500	0
	酢酸（c2）	30	50	70	30	50	70	50	25	25	75	0	0	100	0	500
	（c1）/（c2）	90/10	90/10	90/10	90/10	90/10	90/10	90/10	95/5	95/5	85/15	100/0	100/0	0/100	100/0	0/100
PVA（A）		100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
t－BAA（B）		107	107	107	160.5	160.5	160.5	214	107	160.5	160.5	71	240	71	107	107
（C）／（A）（溶比）		3	5	7	3	5	7	5	5	5	5	1	5.6	1	5	5
（B）／（A）※（モル比）		30	30	30	45	45	45	60	30	45	45	20	67.4	20	30	30
（A）／［（B）＋（c1）＋（c2）］×100（スラリー濃度（%））		24.6	16.5	12.4	21.7	15.1	11.6	14.0	16.5	15.1	15.1	58.5	12.5	58.5	16.5	16.5
評価結果	着色	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	×	×	○	×	○
	溶解性	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	×	○	×	○	×

※（t－BAA（B）のモル数／PVA（A）中のビニルアルコールユニットのモル数）×100

【００７８】

表１のとおり、アミド化合物（ｃ１）及び脂肪族カルボン酸（ｃ２）を含有する混合溶媒を用いた実施例１～１０では、溶解性に優れると共に、着色が抑制されたＡＡ化ＰＶＡが得られることが確認された。

他方、アミド化合物（ｃ１）又は脂肪族カルボン酸（ｃ２）のいずれか一方を溶媒として用いた比較例１～５では、溶解性に劣るものであるか、又は、着色が発生するものであることが確認された。

【００７９】

また、実施例１～１０は、溶解性に優れると共に、着色が抑制された粉末状のＡＡ化Ｐ

ＶＡが得られた。他方、比較例４では、着色が発生するものであり、餅状のＡＡ化ＰＶＡが得られた。餅状のＡＡ化ＰＶＡは、製造工程に析出工程を追加する必要となる場合や、かさ密度が下がり、例えば包装袋が必要以上に大きくなる等の懸念もあるが、実施例１～１０によれば、そのような懸念がない点でも優れているといえる。

【００８０】

以上の結果から、本発明の製造方法によれば、溶解性に優れると共に着色が抑制されたＡＡ化ＰＶＡが得られることが確認された。

【産業上の利用可能性】

【００８１】

本発明の製造方法により得られるＡＡ化ＰＶＡは、高品質なものであり、例えば、各種成形材料、各種接着剤材料、被覆剤材料、疎水性樹脂用ブレンド剤、懸濁分散安定剤、乳化分散安定剤、増粘剤、凝集剤、交換樹脂等の各種用途に好適に用いられる。

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

Ｆターム（参考） 4J100 AA02Q AA03Q AA06Q AA15Q AA19Q AD02P AG02P AG03P AG04P AG05P
AM15Q BA11H BA15H CA31 DA01 DA28 DA39 EA09 FA19 FA20 FA21
FA30 HA11 HC25 HC33 JA01 JA03 JA05 JA11 JA15 JA67