

(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 7 月 3 日(03.07.2014)



(10) 国際公開番号
WO 2014/104160 A1

- (51) 国際特許分類:
C08F 216/06 (2006.01) *C08F 2/20* (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2013/084801
- (22) 国際出願日: 2013 年 12 月 26 日(26.12.2013)
- (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 2012-287746 2012 年 12 月 28 日(28.12.2012) 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: 福原 忠仁(FUKUHARA, Tadahito); 〒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). 熊木 洋介(KU-MAKI, Yousuke); 〒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: DISPERSION STABILIZER FOR SUSPENSION POLYMERIZATION AND VINYL RESIN PRODUCTION METHOD

(54) 発明の名称: 懸濁重合用分散安定剤及びビニル系樹脂の製造方法

(57) Abstract: A dispersion stabilizer for suspension polymerization containing a vinyl alcohol polymer (A) is characterized in that the vinyl alcohol polymer (A) includes an anionic group at a terminal, has a saponification degree of 30-60 mol%, a viscosity-average polymerization degree of equal to or less than 650, and a ratio of equal to or less than 9.5 mass% of polymers that have a molecular weight of equal to or less than 8000, as measured using gel permeation chromatography. When vinyl compound suspension-polymerization is performed using the dispersion stabilizer for suspension polymerization, high polymerization stability enables the formation of coarse particulate to be reduced and particulate having uniform diameters to be obtained, even under conditions whereby polymerization is likely to become unstable.

(57) 要約: ビニルアルコール系重合体 (A) を含有する懸濁重合用分散安定剤であって; 前記ビニルアルコール系重合体 (A) が、末端にアニオン性基を有し、けん化度が 30 ~ 60 モル%であり、粘度平均重合度が 650 以下であり、かつゲルパーミエーションクロマトグラフィーを用いて測定した分子量 8000 以下の重合体の割合が 9.5 質量%以下であることを特徴とする懸濁重合用分散安定剤。当該懸濁重合用分散安定剤を用いてビニル化合物の懸濁重合を行った場合には、重合安定性が高いため重合が不安定になり易い条件下でも粗大粒子の形成が少なく、径が均一な粒子が得られる。



WO 2014/104160 A1

明 細 書

発明の名称：懸濁重合用分散安定剤及びビニル系樹脂の製造方法 技術分野

[0001] 本発明はビニルアルコール系重合体（以下、ビニルアルコール系重合体をPVAと略記することがある）を含有する懸濁重合用分散安定剤に関する。また、本発明は上記分散安定剤の存在下でビニル化合物を懸濁重合するビニル系樹脂の製造方法に関する。

背景技術

[0002] 従来より、ビニル化合物（例えば、塩化ビニル）の懸濁重合用分散安定剤として、部分けん化ビニルアルコール系重合体を用いることが知られている。

[0003] しかしながら、部分けん化PVAは、水への溶解性が低く取扱性が不十分であった。そのため、取扱性の向上を企図してPVAの側鎖への親水性ポリオキシアルキレン基の導入、またはイオン性基の導入によってPVAの水溶性を向上させる試みが行なわれている。

[0004] 例えば、ビニル化合物の懸濁重合用分散安定剤として、低重合度、低けん化度、かつ側鎖にオキシアルキレン基を有するPVAを用いる方法や（特許文献1参照）、イオン性基を有するPVAを用いる方法などが提案されている（特許文献2、3参照）。

[0005] しかしながら、特許文献1～3に記載された分散安定剤は、要求される性能、具体的には、（1）少量の使用でも得られる重合体粒子の可塑剤吸収性が高く加工が容易であること、（2）残留するモノマー成分の除去が容易であること、（3）重合安定性に優れ、粗大粒子の形成が少ないこと等について、必ずしも満足すべき性能が得られているとはいいがたい。特に上記（2）のモノマー成分の除去に関する要求は製品樹脂における残留モノマー量の規制の厳格化等を受け、近年非常にハイレベルになっている。そのため、残留モノマー除去工程におけるエネルギー低減や時間短縮の要求が非常に強

く、塩化ビニル重合体からの残留モノマーを除去し易くすることを可能にする分散安定剤が求められている。現在のところ、特許文献1～3の分散安定剤を含め、この要求を十分満足させる分散安定剤が存在するとは言いがたい。

先行技術文献

特許文献

[0006] 特許文献1：特開2001-040019号公報

特許文献2：特開2007-063369号公報

特許文献3：特開平10-168128号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0007] 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、塩化ビニルをはじめとするビニル化合物を懸濁重合するに際して、少量の使用でも得られる重合体粒子の可塑剤吸収性が高く、粗大粒子の形成が少なく、しかも残留するモノマー成分の除去が容易である、懸濁重合用分散安定剤を提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

[0008] 上記課題は、ビニルアルコール系重合体（A）を含有する懸濁重合用分散安定剤であって；前記ビニルアルコール系重合体（A）が、末端にアニオン性基を有し、けん化度が30～60モル％であり、粘度平均重合度が650以下であり、かつゲルパーミエーションクロマトグラフィーを用いて測定した分子量8000以下の重合体の割合が9.5質量％以下であることを特徴とする懸濁重合用分散安定剤を提供することによって解決される。

[0009] このとき、さらに、けん化度が65モル％以上であり、かつ粘度平均重合度が650以上であるビニルアルコール系重合体（B）を含有することが好ましい。また、ビニルアルコール系重合体（A）とビニルアルコール系重合体（B）との質量比（A／B）が10／90～55／45であることも好ま

しい。

[0010] 上記課題は、上記分散安定剤の存在下でビニル化合物を懸濁重合すること
を特徴とするビニル系樹脂の製造方法を提供することによって解決される。

[0011] このとき、重合温度が5 6℃以上であることが好ましい。また、ビニル化
合物と水との質量比（ビニル化合物／水）が4／7以上であることも好まし
い。

発明の効果

[0012] 本発明の懸濁重合用分散安定剤を用いてビニル化合物の懸濁重合を行った
場合には、重合安定性が高いため重合が不安定になり易い条件下でも粗大粒
子の形成が少なく、径が均一な粒子が得られる。また、少量の使用でも得ら
れる重合体粒子の可塑剤吸収性が高く加工が容易である。さらに、残存する
ビニル化合物の除去割合が高く、脱モノマー性に優れた重合体粒子が得られ
る。

発明を実施するための形態

[0013] <懸濁重合用分散安定剤>

本発明の懸濁重合用分散安定剤は、後述する特定のアニオン性基を有する
ビニルアルコール系重合体（以下、PVA（A）と略記することがある）を
含有する。また、当該分散安定剤は、本発明の趣旨を損なわない範囲で、上
記PVA（A）以外のPVA（B）や、他の成分を含有してもよい。以下、
各成分について詳述する。

[0014] [PVA（A）]

本発明で用いられるPVA（A）の粘度平均重合度が650以下であるこ
とが重要である。PVA（A）の粘度平均重合度が650を超えると、ビニ
ル化合物の懸濁重合により得られるビニル系重合体の粒子からモノマー成分
を除去するのが困難になる。また、得られる重合体粒子の可塑剤吸収性が低
下する。さらに、重合度によってはPVA（A）を水に分散させたり溶解さ
せたりすることができなくなり取扱が困難になる。PVA（A）の粘度平均
重合度は600以下であることが好ましく、550以下であることがより好

ましい。PVA (A) の粘度平均重合度は50以上が好ましく、100以上がより好ましい。

[0015] PVA (A) の粘度平均重合度は、PVA (A) を実質的に完全にけん化した後、アセチル化してビニルエステル系重合体とした後、アセトン溶液中の極限粘度の測定から中島の式（中島章夫：高分子化学6（1949））を用いて算出されたものである。

[0016] PVA (A) のけん化度は、水分散性と分散安定剤の性能の面から30～60モル%であることが重要である。PVA (A) のけん化度が30モル%よりも低いと、PVA (A) の水分散性が低下するため、分散安定剤としての取扱いが困難となる。また、得られる重合体粒子の可塑剤吸収性が低下する。PVA (A) のけん化度は、33モル%以上が好ましく、36モル%以上がより好ましい。一方、PVA (A) のけん化度が60モル%を超えると、ビニル化合物の懸濁重合により得られる重合体粒子からモノマー成分を除去するのが困難になる。また得られる重合体粒子の可塑剤吸収性が低下する。PVA (A) のけん化度は、51モル%以下であることが好ましく、48モル%以下であることがより好ましい。PVA (A) のけん化度は、JIS-K6726に準じて測定して得られる値である。

[0017] PVA (A) の、ゲルパーミエーションクロマトグラフィーを用いて測定した分子量8000以下の重合体の割合が9.5質量%以下であることが重要である。上記重合体の割合が9.5質量%を超えると重合安定性が低下し、得られる重合体粒子が粗粒になったり、径の均一な粒子が得られなくなったりする。また、得られる重合体粒子の可塑剤吸収性が低下したり、重合体粒子からモノマー成分を除去するのが困難になり、PVAの水分散液の放置安定性が低下したりする。上記重合体の割合は、8.9質量%以下が好ましく、8.0質量%以下がより好ましく、6.0質量%以下がさらに好ましい。

[0018] 上記分子量8000以下の重合体の割合は、主にビニルエステル単量体の重合時、用いる連鎖移動剤の反応の均一性をコントロールすることで調整で

きる。上記分子量 8000 以下の重合体の割合を減らすためには、具体的には、以下の方法 (I) ~ (III) を挙げることができる。

方法 (I) : 連鎖移動剤を逐次添加しつつ重合を行いながら、重合槽中の連鎖移動剤が重合槽内に均一に分布するように攪拌する。具体的には、攪拌能力、すなわち重合における単位容積あたりの攪拌動力を高め、重合槽の場所によって連鎖移動剤の反応ムラが生じることを抑制しつつ連鎖移動剤をビニルエステル単量体と反応させる。

方法 (II) : 重合率を下げ、全体の重合度を上げる。

方法 (III) : ビニルエステル系重合体または PVA を合成後、溶媒等を用い洗浄等の操作を行うことで、低分子量成分を除去する。

上記の方法 (I) ~ (III) の中でも、生産効率の面から、方法 (I) または (II) が好ましい。

[0019] 上記の方法 (I) において、単位容積あたりの攪拌動力の値に特に制限はなく、高いほうが好ましいが、攪拌動力を高めることによる、設備能力の限界、製造コスト上昇、泡立ちの発生等による生産における煩雑さの発生との兼ね合いで任意に決定してよい。攪拌動力の値が低すぎると、連鎖移動剤の反応が局所的に行われてしまうことで、反応ムラが発生し、その部分のビニルエステル系重合体の重合度が非常に低くなり、他の部分の重合度が高くなる。すなわち、ムラが少なく反応した場合と比較して、全体としての重合度は同じでも、低分子量成分の割合が多いビニルエステル系重合体が生じる場合があり好ましくない。

[0020] 攪拌動力 (L) の値の求め方については (市原正夫ら : 化学計算法シリーズ 4 化学工学の計算法 (1999)) 等で述べられている次式の一般的な方法を用いた。

[0021] [数1]

$$L[kW] = \frac{(N_p \times \rho \times (n/60)^3 \times d^5)}{1000} \quad (1)$$

[0022] 上記式 (1) において、 N_p は動力定数、 ρ は系内密度、 n は回転数 (秒

速)、 d は攪拌翼の直径を示す。

[0023] 上記方法 (II) において、重合率の値には特に制限はないが、重合率の値が低いほうが低分子量成分の割合は少ない。しかしながら、重合率の値が低すぎると、ビニルエステル系重合体の重合度の上昇に伴う分散安定剤としての性能の低下、単位時間あたりに製造できるビニルエステル系重合体の量が減少することによる生産効率の低下等のおそれがある。重合率の値は生産効率等との兼ね合いで20～95%の範囲内で任意に設定される。

[0024] PVA (A) の5質量%水分散液の25℃における分散質の平均粒子径が0.5 μm 以下であることが水分散液の安定性の面から好ましい。平均粒子径が0.5 μm を超えると分散液の放置安定性が低下し、分散質が沈殿しやすくなることに起因して分散安定剤としての取扱が困難になる場合がある。

[0025] PVA (A) の残存ビニルエステル基のブロックキャラクターは0.7以下であることが分散安定剤の性能の面から好ましい。残存ビニルエステル基のブロックキャラクターが0.7を超えるとビニル化合物の懸濁重合により得られる重合体粒子からモノマー成分を除去するのが困難になったり、また得られる重合体粒子の可塑剤吸収性が低下したりする場合がある。ブロックキャラクターとは残存エステル基とエステル基のけん化によって生じる水酸基の分布を ^{13}C -NMR等により求めて表した数値であり、0から2の間の値をとる。0が完全にブロック的にエステル基または水酸基が分布しているということを示し、値が増加するにつれて交互性が増していき、1がエステル基と水酸基が完全にランダムに存在し、2がエステル基と水酸基が完全に交互に存在することを示している。ブロックキャラクターはビニルエステル系単量体の種類、触媒や溶媒等のけん化条件、けん化後の熱処理等で調整することができる。

[0026] PVA (A) の末端に有するアニオン性基としては、特に制限はないが、カルボキシル基、スルホン酸基、あるいはそれらの塩が好ましい。カルボキシル基またはその塩の例としては、次の一般式 (a) ~ (c) で表されるチオールを連鎖移動剤として用いて得られる構造のものが挙げられる。

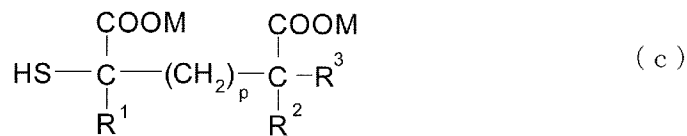
[0027] [化1]



[0028] [化2]



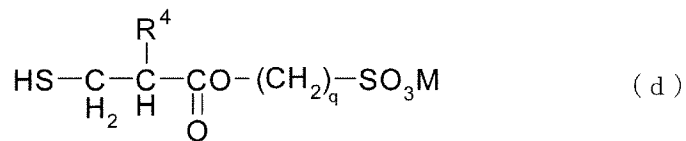
[0029] [化3]



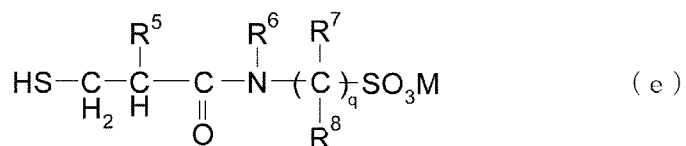
[0030] 上記一般式 (a) ~ (c) において、p は 0 ~ 20 の整数を示し、R¹、R² および R³ は、それぞれ独立に水素原子または置換基を含んでもよい炭素数 1 ~ 4 のアルキル基を示し、M は水素原子、アルカリ金属イオンまたはアンモニウムイオンを示す。

[0031] スルホン酸基の例としては、次の一般式 (d) ~ (g) で表されるチオールを連鎖移動剤として用いて得られる構造のものが挙げられる。

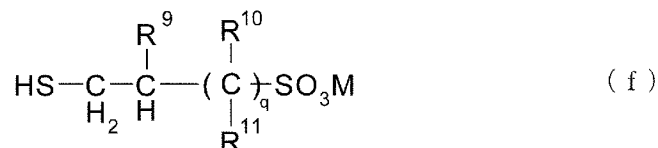
[0032] [化4]



[0033] [化5]

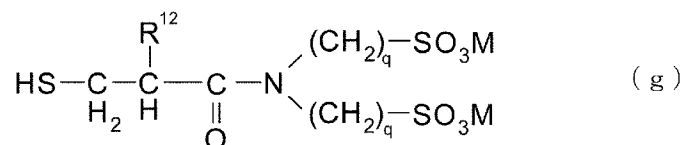


[0034] [化6]



[0035]

[化7]



[0036] 上記一般式 (d) ~ (g) において、 q は 1 ~ 4 の整数を示し、 $\text{R}^4 \sim \text{R}^{12}$ は、それぞれ独立してメチル基または水素原子を示し、 M は水素原子、アルカリ金属イオンまたはアンモニウムイオンを示す。なお、 q が複数のときは q の数だけ存在する R^7 、 R^8 、 R^{10} 、 R^{11} は同じものでも異なるものでもよい。

[0037] 本発明における PVA (A) の末端のアニオン性基としては、上記に例示したようなカルボキシル基、スルホン酸基またはそれらの塩から選択されるアニオン性基が好ましく、カルボキシル基またはその塩がより好ましい。これらのアニオン性基の塩としては、PVA (A) の水分散性または水溶性の点からは、アルカリ金属塩がより好ましい。

[0038] 上述した PVA (A) の製造法については特に制限はなく、種々の方法を採用することができる。例えば、以下の方法 (i) ~ (ii) を挙げることがきる。

(i) : カルボキシル基またはスルホン酸基等を有するアルコール、アルデヒドあるいはチオール等の化合物を連鎖移動剤として共存させてビニルエステルを重合させる。次いでけん化することによりアニオン性基を有する PVA (A) を得る。

(ii) : PVA に対して化学反応によりアニオン性基を導入する。

より経済的かつ効率良く末端にアニオン性基を導入し、優れた分散安定剤を得る方法としては、方法 (i) が好ましく、具体的には、上述のチオールの存在下に、酢酸ビニル等のビニルエステルを重合し、次いでけん化する方法が好ましい (特開昭 57-28121 号公報および特開昭 57-105410 号公報参照)。

[0039] ここで用いられるビニルエステルとしては、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、イソ酪酸ビニル、ピバリン酸ビニル、バーサチック酸ビニル、カプロン酸ビニル、カプリル酸ビニル、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、オレイン酸ビニル、安息香酸ビニル等が挙げられる。中でも酢酸ビニルが最も好ましい。

[0040] PVA (A) の合成に際して、本発明の趣旨を損なわない範囲で、他の単量体を共重合しても差し支えない。使用しうる単量体として、例えば、エチレン、プロピレン、*n*-ブテン、イソブチレン等の α -オレフィン；アクリルアミド；*N*-メチルアクリルアミド、*N*-エチルアクリルアミド、*N*, *N*-ジメチルアクリルアミド、ジアセトンアクリルアミド、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*-メチロールアクリルアミドおよびその誘導体等のアクリルアミド誘導体；メタクリルアミド；*N*-メチルメタクリルアミド、*N*-エチルメタクリルアミド、メタ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*-メチロールメタクリルアミドおよびその誘導体等のメタ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、ステアリルビニルエーテル、2, 3-ジアセトキシ-1-ビニルオキシプロパン等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等のニトリル類；塩化ビニル、フッ化ビニル等のハロゲン化ビニル類；塩化ビニリデン、フッ化ビニリデン等のハロゲン化ビニリデン類；酢酸アリル、2, 3-ジアセトキシ-1-アリルオキシプロパン、塩化アリル等のアリル化合物；ビニルトリメトキシシラン等のビニルシリル化合物；酢酸イソプロペニル等が挙げられる。このような他の単量体の共重合量は、通常10モル%以下である。

[0041] PVA (A) の合成に際して、ビニルエステル単量体と連鎖移動剤との重合を行う際の温度は特に限定されないが、0℃以上200℃以下が好ましく、30℃以上140℃以下がより好ましい。共重合を行う温度が0℃より低

い場合は、十分な重合速度が得られないため好ましくない。また、重合を行う温度が200℃より高い場合、目的とする重合体を得られにくい。共重合を行う際に採用される温度を0℃以上200℃以下に制御する方法としては、例えば、重合速度を制御することで、重合により生成する発熱と反応器の表面からの放熱とのバランスをとる方法や、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等があげられる。安全性の面からは後者の方法が好ましい。

[0042] 上述の重合を行うのに採用される重合方式としては、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。重合方法としては、塊状重合法、溶液重合法、懸濁重合法、乳化重合法等公知の方法の中から、任意の方法を採用することができる。その中でも、無溶媒またはアルコール系溶媒存在下で重合を行う塊状重合法や溶液重合法が好適に採用される。高重合度の重合物の製造を目的とする場合は乳化重合法が採用される。塊状重合法または溶液重合法に用いられるアルコール系溶媒としては、メタノール、エタノール、*n*-プロパノール等を用いることができるが、これらに限定されるものではない。またこれらの溶媒は2種類またはそれ以上の種類を併用することができる。

[0043] 重合に使用される開始剤としては、重合方法に応じて従来公知のアゾ系開始剤、過酸化物系開始剤、レドックス系開始剤などが適宜選ばれる。アゾ系開始剤としては、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、過酸化物系開始剤としては、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ター

トなどが挙げられる。さらには、上記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することもできる。また、レドックス系開始剤としては、上記の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ものが挙げられる。

[0044] また、重合を高い温度で行った場合、ビニルエステル系単量体の分解に起因するPVAの着色等が見られることがある。その場合には着色防止の目的で重合系に酒石酸のような酸化防止剤を1ppm以上100ppm以下程度添加してもよい。

[0045] また、重合に際して得られるビニルエステル系重合体の重合度を調節すること等を目的として、連鎖移動剤の存在下で重合を行うこともできる。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および目的とするビニルエステル系重合体の重合度に応じて決定すればよい。一般にビニルエステル系単量体に対して0.1質量%以上10質量%以下が望ましい。

[0046] 重合に用いる攪拌翼には特に制限はなく、アンカー翼、パドル翼、ビスター翼、マックスブレンド翼等、任意の攪拌翼を用いることができる。溶液の攪拌能力の高いマックスブレンド翼を用いたり、攪拌翼、攪拌の回転数を適宜調整し、用いる連鎖移動剤をムラなく反応させることで、得られるビニルエステル系重合体の分子量分布がシャープになり、低分子量成分の割合を減らすことが可能になるため、本発明の分散安定剤の性能を向上させることができる。このとき、開始剤の寿命が短くなるような重合温度で重合することが好ましく、重合方式は連続重合であることが好ましい。

[0047] ビニルエステル系重合体のけん化反応には、従来公知の水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、ナトリウムメトキシド等の塩基性触媒またはp-トルエンスルホン酸、塩酸、硫酸、硝酸等の酸性触媒を用いた加アルコール分解反応ないし加水分解反応を適用することができる。この反応に使用しうる溶媒としては、メタノール、エタノール等のアルコール類；酢酸メチル、酢酸エチル等のエステル類；アセトン、メチルエチルケトン等のケトン類；ベンゼ

ン、トルエン等の芳香族炭化水素等が挙げられる。これらは単独で、または2種以上を組み合わせる用いることができる。中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に用いてけん化反応を行うのが簡便であり好ましい。アルコール中のビニルエステル系重合体の濃度は、特に限定するものではないが、10～80質量%の範囲から選ばれる。用いるアルカリや酸の使用量は目標とするけん化度に合わせて調整を行うが、ビニルエステル系重合体に対して1～100ミリモル当量にすることがPVAの着色防止や酢酸ナトリウムの量を低く抑えるという点から好ましい。アルカリを用いてけん化を行うに際して、ビニルエステル系重合体末端に導入した官能基が、酸のようなアルカリを消費するものがある場合には、アルカリの量を消費される分だけ上記範囲より多く加えて、けん化を実施してもよい。けん化温度は特に限定するものではないが、10℃～70℃、好ましくは30℃～40℃の範囲がよい。反応時間は特に限定するものではないが30分から5時間程度である。

[0048] [PVA (B)]

本発明の分散安定剤は、上記PVA (A)に加えて、さらに、けん化度が65モル%以上であり、かつ粘度平均重合度が650以上であるPVA (B)を含有することが好ましい。このように、粘度平均重合度及びけん化度がPVA (A)よりも高いPVA (B)を併用することで、重合安定性が向上し粗粒化が防止できる。

[0049] 本発明で用いられるPVA (B)のけん化度が65モル%以上であることが好ましい。けん化度が65モル%未満の場合には、PVA (B)の水溶性が低下して取扱性が悪化するおそれがある。PVA (B)のけん化度は70モル%以上であることがより好ましい。一方、PVA (B)のけん化度は、95モル%以下であることがより好ましく、90モル%以下であることがさらに好ましい。なお、PVA (B)のけん化度は、JIS-K6726に準じて測定し得られる値である。

[0050] また、PVA (B)の粘度平均重合度が650以上であることが好ましい

。PVA（B）の粘度平均重合度が650未満の場合には、ビニル化合物を懸濁重合する際の重合安定性が低下するおそれがある。一方、PVA（B）の粘度平均重合度は8000以下であることがより好ましく、3500以下であることがさらに好ましい。なお、PVA（B）の粘度平均重合度は、上述のPVA（A）と同様の方法により算出できる。

[0051] 本発明において、PVA（A）とPVA（B）とを併用して用いる場合、PVA（A）とPVA（B）との質量については特に制限はないが、PVA（A）とPVA（B）との質量比（A／B）が10／90～55／45であることが好ましい。PVA（A）の割合が10質量％未満であると懸濁重合により得られる重合体粒子からモノマー成分を除去するのが困難になったり、得られる重合体粒子の可塑剤吸収性が低下したりと分散安定剤の性能が低下するおそれがある。一方、PVA（A）の割合が55質量％を超えると重合安定性に悪影響を及ぼす場合がある。

[0052] 本発明の分散安定剤において、PVA（B）は単独で使用してもよいし、特性の異なる2種類以上のものを併用してもよい。

[0053] [その他の成分]

本発明の分散安定剤は、本発明の趣旨を損なわない範囲で、その他の各種添加剤を含有してもよい。上記添加剤としては、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；pH調整剤；架橋剤；防腐剤；防黴剤；ブロッキング防止剤；消泡剤等が挙げられる。

[0054] [用途]

本発明の分散安定剤の好適な用途は、当該分散安定剤の存在下でビニル化合物を懸濁重合しビニル系樹脂の製造することである。ビニル化合物としては、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；アクリル酸、メタクリル酸、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

中でも、本発明の分散安定剤は、特に好適には塩化ビニルを単独で、または塩化ビニルおよび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際に用いられる。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；（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。

[0055] ビニル化合物の懸濁重合には、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。

[0056] ビニル化合物の懸濁重合に際し、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。

[0057] ビニル化合物を懸濁重合するに際し、重合温度をコントロールすることで、得られる重合体粒子の重合度をコントロールできるが、重合温度が高くなると、得られる重合体粒子中に残留するモノマー成分が除去しづらくなるとともに、重合反応が不安定になる。しかしながら、本発明の分散安定剤を用いてビニル系樹脂を製造すると、重合温度が高い場合であっても重合体粒子からモノマー成分を除去することが容易になるとともに、重合安定性が顕著に改善される。したがって、重合温度が56℃以上である場合に、本発明の分散安定剤を使用する効果が特に大きい。

[0058] 本発明の分散安定剤を用いてビニル系重合体を製造する場合、ビニル化合物と水との質量比（ビニル化合物／水）が4／7以上であることが好ましい。質量比（ビニル化合物／水）が4／7未満であると、ビニル系重合体の生産性が低下するおそれがある。質量比（ビニル化合物／水）は3／4以上であることがより好ましい。このように、ある程度ビニル化合物の水に対する割合が高く、重合が不安定になりやすい条件下で使用したほうが、本発明の分散安定剤は重合安定性に関してより効果を発揮するため好ましい。一方、ビニル化合物の水に対する割合が高いほど生産性は高くなるが、重合が不安定となるため、通常、質量比（ビニル化合物／水）は5／4以下であり、10／9以下が好ましい。

[0059] 本発明の懸濁重合用分散安定剤は単独で使用してもよいが、ビニル化合物を水性媒体中で懸濁重合する際に通常使用されるメチルセルロース、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；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、エチレンオキシドプロピレンオキシ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を併用してもよい。その添加量については特に制限は無いが、ビニル化合物100質量部あたり0.01質量部以上1.0質量部以下が好

ましい。

実施例

[0060] 以下、本発明を実施例によりさらに詳細に説明する。以下の実施例および比較例において、特に断りがない場合、「部」および「%」はそれぞれ質量部および質量%を示す。

[0061] 下記の製造例により得られたPVA（A）およびPVA（B）について、以下の方法にしたがって評価を行った。

[0062] [PVAの粘度平均重合度]

PVAの粘度平均重合度は、該PVAを実質的に完全にけん化した後、アセチル化してビニルエステル系重合体とした後、アセトン溶液中の極限粘度の測定から中島の式（中島章夫：高分子化学6（1949））を用いて算出した。

[0063] [PVAのけん化度]

PVAのけん化度は、JIS-K6726に記載の方法により求めた。

[0064] [低分子量成分の割合およびPVAの分子量分布（ Mw_{PVA}/Mn_{PVA} ）]

PVAの分子量が8000以下の当該重合体の割合および分子量分布（ Mw_{PVA}/Mn_{PVA} ）は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー（GPC）を用い測定した。

- ・ カラム：GMHHR-H（S）×2
- ・ 移動相：HFIP+20mM CF_3COONa
- ・ 測定温度：40℃
- ・ 標品：PMMA

[0065] [PVAcの分子量分布（ Mw_{PVAc}/Mn_{PVAc} ）]

試料のPVAを実質的に完全にけん化した後、アセチル化してビニルエステル系重合体を得た。得られたビニルエステル系重合体についてGPC測定を行った。測定装置及び測定条件は以下の通りである。

- ・ カラム：KF-806L
- ・ 移動相：THF

- ・測定温度：23℃
- ・標品：ポリスチレン

[0066] [PVAの水溶性]

水95部にPVAを5部を加え室温で4h攪拌したのち、攪拌を止め、沈殿の有無を目視で確認し、以下の基準に従って評価した。

A：沈殿が生じておらず、透明な溶液又は分散液となっている。

B：沈殿が生じている。

[0067] 製造例1（PVA（A1）の製造）

酢酸ビニル（以下VAcと略す）を1387部、メタノールを315部、および連鎖移動剤として3-メルカプトプロピオン酸（以下3-MPAと略す）を8.61部重合槽に仕込み、窒素置換後加熱して沸点まで昇温させた。そして重合開始剤として、VAcに対して0.02%の2,2'-アゾビス（4-メトキシ-2,4-ジメチルバレロニトリル）を加えた。重合槽内部の3-MPAおよび開始剤の濃度がVAcの濃度に対して常に0.62%および0.02%になるように、3-MPAおよび開始剤を添加し続けた。攪拌翼にはマックスブレンド翼を用いて回転数70rpmで重合を行った。重合率が62%となったところで、その時点における未反応VAcとメタノールの割合を保つようにVAcおよびメタノールの断続的な添加を開始するとともに、3-MPAおよび開始剤の添加を継続した。そしてこのとき、添加した量だけ重合槽の内容物を系外へ抜き出す操作を開始し、系内の重合率を62%に保ち続けた。抜き出された内容物から残存するVAcをメタノールとともに系外に追い出す操作をメタノールを添加しながら行い、ポリビニルアセテート系重合体（以下PVAcと略す）のメタノール溶液（濃度63%）を得た。次いで水酸化ナトリウムを用いて常法によってPVAcをけん化し、水による中和、乾燥を行い粘度平均重合度が260、けん化度が40モル%、低分子量成分の割合（分子量が8000以下の重合体の割合）が4.4質量%のPVA（A1）を得た。

[0068] 製造例2～14（PVA（A2～14）の製造）

酢酸ビニルおよびメタノールの仕込み量、重合時に使用する連鎖移動剤の種類、仕込み量およびVAcに対する系内濃度、重合開始剤のVAcに対する系内濃度、重合率、攪拌翼の種類、攪拌回転数等の重合条件を変更した以外は、製造例1と同様にして表1に示すPVA(A2~14)を製造した。製造条件および製造したPVA(A)の物性値を表1に、用いた連鎖移動剤および攪拌翼を表2および3にそれぞれ示す。

[0069] 製造例15 (PVA(A15)の製造)

VAcを391部およびメタノールを1311部重合槽に仕込み、窒素置換後加熱して沸点まで昇温させた。そして重合開始剤として、VAcに対して0.3%のアゾビスイソブチロニトリルを加えた。連鎖移動剤を添加せずに、攪拌翼にアンカー翼を用いて回転数100rpmで重合を行った。重合率が62%となったところで冷却し重合を停止した。減圧下残存するVAcをメタノールとともに系外に追い出す操作をメタノールを添加しながら行い、PVAcのメタノール溶液(濃度60%)を得た。次いで水酸化ナトリウムを用いて常法によってPVAcをけん化し、水による中和、乾燥を行い粘度平均重合度が250、けん化度が40モル%、低分子量成分の割合(分子量8000以下の当該重合体の割合)が4.7質量%の、末端にアニオン性基を有していないPVA(A15)を得た。

[0070]

[表1]

	PVA(A)	仕込み				撹拌		PVA(A)の物性値								
		酢酸ビニル (部)	メタノール (部)	連鎖移動剤		重合 開始剤 (質量% /VAc)	重合率 (%)	撹拌翼	単位容積 あたりの 撹拌動力 (kW/m ³)	粘度平均 重合度	けん化度 (モル%)	低分子量 成分の割合 (質量%)	ブロック キヤクター	MwPVA /MnPVA	MwPVAc /MnPVAc	
				種類	仕込み (部)											濃度 (質量% /VAc)
製造例1	PVA(A1)	1387	315	A	8.61	0.62	62	A	1.43	260	40	4.4	0.442	2.22	1.91	
製造例2	PVA(A2)	1505	197	A	2.65	0.18	40	A	1.00	500	40	1.2	0.440	2.19	1.92	
製造例3	PVA(A3)	1387	315	A	8.61	0.62	62	A	1.43	260	35	4.4	0.444	2.22	1.91	
製造例4	PVA(A4)	1387	315	A	8.61	0.62	62	A	1.43	260	52	4.4	0.439	2.23	1.93	
製造例5	PVA(A5)	1387	315	B	13.61	0.98	62	A	1.43	250	40	4.6	0.434	2.31	1.94	
製造例6	PVA(A6)	1387	315	C	14.44	1.04	62	A	1.43	240	40	4.9	0.448	2.54	1.96	
製造例7	PVA(A7)	1387	315	A	9.17	0.66	62	A	0.66	250	40	6.5	0.438	2.63	1.97	
製造例8	PVA(A8)	1387	315	A	10.15	0.73	62	B	0.10	270	40	8.1	0.441	2.69	1.97	
製造例9	PVA(A9)	1532	170	A	0.57	0.04	30	A	0.80	800	40	0.4	0.449	2.21	1.90	
製造例10	PVA(A10)	1387	315	A	8.61	0.62	62	A	1.43	260	25	4.4	0.437	2.24	1.90	
製造例11	PVA(A11)	1387	315	A	8.61	0.62	62	A	1.43	260	70	4.4	0.440	2.23	1.91	
製造例12	PVA(A12)	1387	315	D	6.34	0.46	62	A	1.43	270	40	4.3	0.444	2.22	1.91	
製造例13	PVA(A13)	1387	315	A	11.44	0.80	62	B	0.01	240	40	10.1	0.437	3.64	2.05	
製造例14	PVA(A14)	1387	315	A	7.6	0.55	62	B	0.01	350	40	9.7	0.444	3.52	2.02	
製造例15	PVA(A15)	391	1311	-	-	-	62	C	0.68	250	40	4.7	0.449	2.34	1.94	

[0071] [表2]

種類	連鎖移動剤
A	3-メルカプトプロピオン酸
B	メルカプトこはく酸
C	3-メルカプト-1-プロパンスルホン酸ナトリウム
D	2-メルカプトエタノール

[0072] [表3]

種類	攪拌翼
A	マックスブレンド翼
B	ピスター型
C	アンカー翼

[0073] 実施例 1

容量 5 L のオートクレーブに粘度平均重合度が 2 0 0 0、けん化度が 8 0 モル%の V A c の単独重合体をけん化して得られた P V A (B) が塩化ビニル単量体に対して 8 0 0 p p m となるように 1 0 0 部の脱イオン水溶液として仕込み、上記 P V A (A 1) が塩化ビニル単量体に対して 2 0 0 p p m となるように 1 0 0 部の脱イオン水溶液として仕込み、仕込む脱イオン水の合計が 1 2 0 0 部となるように脱イオン水を追加して仕込んだ。次いで、クミルパーオキシネオデカノエートの 7 0 % トルエン溶液を 0. 6 5 部およびターブチルパーオキシネオドデカネートの 7 0 % トルエン溶液を 1. 0 5 部をオートクレーブに仕込んだ。オートクレーブ内の圧力が 0. 2 M P a となるように窒素を導入、導入した窒素のページ、という作業を計 5 回行い、オートクレーブ内を十分に窒素置換して酸素を除いた。その後、塩化ビニルを 9 4 0 部仕込み、オートクレーブ内の内容物を 5 7 °C に昇温して攪拌下で塩化ビニル単量体の重合を開始した。重合開始時におけるオートクレーブ内の圧力は 0. 8 0 M P a であった。重合を開始してから約 3. 5 時間経過後、オートクレーブ内の圧力が 0. 7 0 M P a となった時点で重合を停止し、未反応の塩化ビニル単量体を除去した後、重合反応物を取り出し、6 5 °C にて 1 6 時間乾燥を行い、塩化ビニル重合体の粒子を得た。

[0074] (塩化ビニル重合体粒子の評価)

実施例1で得られた重合体粒子について、(1)平均粒子径、(2)粒度分布、(3)可塑剤吸収性、および(4)残留モノマー量(脱モノマー性)を以下の方法にしたがって評価した。評価結果を表4に示す。

[0075] (1) 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、得られた重合体粒子の平均粒子径を求めた。

[0076] (2) 粒度分布

JIS標準篩い42メッシュオンの含有量を質量%で表示した。

A : 0.5質量%未満

B : 0.5質量%以上1質量%未満

C : 1質量%以上

JIS標準篩い60メッシュオンの含有量を質量%で表示した。

A : 5質量%未満

B : 5質量%以上10質量%未満

C : 10質量%以上

なお、42メッシュオンの含有量および60メッシュオンの含有量はともに、値が小さいほど粗大粒子が少なく、粒度分布がシャープであり、重合安定性に優れていることを示している。

[0077] (3) 可塑剤吸収性

脱脂綿を0.02g詰めた容量5mLのシリンジの質量を量り(Agとする)、そこに得られた塩化ビニル重合体粒子0.5gを入れ質量を量り(Bgとする)、そこにジオクチルフタレート(DOP)1gを入れ15分静置した。その後、3000rpmで40分遠心分離して質量を量った(Cgとする)。そして、下記の計算式より可塑剤吸収性(%)を求めた。

$$\text{可塑剤吸収性 (\%)} = 100 \times [\{ (C - A) / (B - A) \} - 1]$$

[0078] (4) 残留モノマー量(脱モノマー性)

塩化ビニルの懸濁重合における重合反応物を取り出したのち、75℃にて3時間乾燥を行い、その時点での残留モノマー量をヘッドスペースガスクロ

マトグラフィーにて測定した。この値が小さいほど、塩化ビニル重合体の粒子に残留するモノマーが乾燥によって抜けた割合が多いということである。この値が、残留するモノマーの抜けの良さ、すなわち脱モノマー性を表す指標となる。

[0079] 実施例 2～8

PVA (A 2～8) をそれぞれ使用したこと以外は実施例 1 と同様にして塩化ビニルの懸濁重合を行い、塩化ビニル重合体の粒子を得た。得られた重合体粒子の評価結果を表 4 に示す。

[0080] 実施例 9

仕込んだ脱イオン水の合計を 1400 部としたこと以外は実施例 1 と同様にして塩化ビニルの懸濁重合を行い、塩化ビニル重合体の粒子を得た。得られた重合体粒子の評価結果を表 5 に示す。

[0081] 実施例 10

重合温度を 50℃にして、用いる重合開始剤をクミルパーオキシネオデカノエートの 70%トルエン溶液 1.2 部および t-ブチルパーオキシネオデカネートの 70%トルエン溶液 2.0 部とした。そして、重合開始時におけるオートクレーブ内の圧力を 0.72 MPa、重合を開始してから約 5 時間経過後、オートクレーブ内の圧力が 0.60 MPa となった時点で重合を停止したこと以外は実施例 1 と同様にして塩化ビニルの懸濁重合を行い塩化ビニル重合体の粒子を得た。得られた重合体粒子の評価結果を表 6 に示す。

[0082] 比較例 1

PVA (A 1) を使用しなかったこと以外は実施例 1 と同様にして、塩化ビニルの懸濁重合を行い、塩化ビニル重合体の粒子を得た。重合体粒子の評価結果を表 4 に示す。この場合、得られた重合体粒子の可塑剤吸収性が不十分であった。また、残留モノマー量も多く、脱モノマー性も不十分であった。

[0083] 比較例 2

PVA (A 1) に代えて、粘度平均重合度が 800 である PVA (A 9)

を使用したか、該PVA（A9）は重合度が高すぎるためか水に溶解、または分散せず、評価を行うことができなかった。

[0084] 比較例3

PVA（A1）に代えて、けん化度が25モル%であるPVA（A10）を使用したこと以外は実施例1と同様にして塩化ビニルの懸濁重合を行い、塩化ビニル重合体の粒子を得た。塩化ビニル重合体の粒子の評価結果を表4に示す。この場合、得られた重合体粒子の可塑剤吸収性が不十分であった。また、残留モノマー量も多く、脱モノマー性も不十分であった。

[0085] 比較例4

PVA（A1）に代えて、けん化度が70モル%であるPVA（A11）を使用したこと以外は実施例1と同様にして塩化ビニルの懸濁重合を行い、塩化ビニル重合体の粒子を得た。塩化ビニル重合体の粒子の評価結果を表4に示す。この場合、得られた塩化ビニル重合体粒子の可塑剤吸収性が不十分であった。また、残留モノマー量も多く、脱モノマー性も不十分であった。

[0086] 比較例5

PVA（A1）に代えて、連鎖移動剤に2-メルカプトエタノールを用いて合成したPVA（A12）を使用したか、該PVA（A12）はアニオン性基を有していないためか、水に溶解、または分散せず、評価を行うことができなかった。

[0087] 比較例6

PVA（A1）に代えて、分子量8000以下の低分子量成分の割合が10.1%のPVA（A13）を使用したこと以外は実施例1と同様にして塩化ビニルの懸濁重合を行った。塩化ビニル重合体の粒子の評価結果を表4に示す。この場合、得られた重合体粒子における残留モノマー量が多く、脱モノマー性が不十分であった。また、特に平均粒子径が大きく、粗大粒子が多く見うけられ、重合安定性に問題があった。

[0088] 比較例7

PVA（A1）に代えて、分子量8000以下の低分子量成分の割合が9

、 7 %、粘度平均重合度が 350 である PVA (A14) を使用したこと以外は実施例 1 と同様にして塩化ビニルの懸濁重合を行った。塩化ビニル重合体の粒子の評価結果を表 4 に示す。この場合、得られた重合体粒子における残留モノマー量が多く、脱モノマー性が不十分であった。また、特に平均粒子径が大きく、粗大粒子が多く見うけられ、重合安定性に問題があった。

[0089] 比較例 8

PVA (A1) に代えて、連鎖移動剤を用いず合成した無変性 PVA である PVA (A15) を使用したが、該 PVA (A15) はアニオン性基を有していないためか、水に溶解、または分散せず、評価を行うことができなかった。

[0090] 比較例 9

仕込んだ脱イオン水の合計を 1400 部としたこと以外は比較例 6 と同様にして塩化ビニルの懸濁重合を行い、塩化ビニル重合体の粒子を得た。塩化ビニル重合体粒子の評価結果を表 5 に示す。この場合、得られた重合体粒子における残留モノマー量が多く、脱モノマー性が不十分であった。平均粒子径が大きく、粗大粒子が多く見うけられた。

[0091] 比較例 10

重合温度を 50℃ にして、用いる開始剤をクミルパーオキシネオデカノエートの 70%トルエン溶液 1.2 部および t-ブチルパーオキシネオドデカネートの 70%トルエン溶液 2.0 部とした。そして、重合開始時におけるオートクレーブ内の圧力を 0.72 MPa、重合を開始してから約 5 時間経過後、オートクレーブ内の圧力が 0.60 MPa となった時点で重合を停止したこと以外は比較例 6 と同様にして塩化ビニルの懸濁重合を行い、塩化ビニル重合体粒子を得た。得られた重合体粒子の評価結果を表 6 に示す。この場合、平均粒子径が大きく、粗大粒子が多く見うけられた。

[0092]

[表4]

	PVA(A)	PVAの水溶性	塩化ビニル重合体粒子の評価結果				
			平均 粒子径 (μm)	粒度分布		可塑剤 吸収性 (%)	残留 モノマー量 (ppm)
				42メッシュ オン	60メッシュ オン		
実施例1	PVA(A1)	A	155.3	A	A	20.2	0.3
実施例2	PVA(A2)	A	154.8	A	A	20.9	0.5
実施例3	PVA(A3)	A	166.8	A	A	20.6	0.5
実施例4	PVA(A4)	A	154.4	A	A	20.0	0.9
実施例5	PVA(A5)	A	166.6	A	A	20.7	0.8
実施例6	PVA(A6)	A	173.2	A	B	22.4	0.9
実施例7	PVA(A7)	A	157.0	A	A	20.4	0.6
実施例8	PVA(A8)	A	172.6	A	B	21.2	0.8
比較例1	—	A	147.3	B	A	11.3	436.0
比較例2	PVA(A9)	B	—	—	—	—	—
比較例3	PVA(A10)	A	153.4	A	A	16.7	19.9
比較例4	PVA(A11)	A	150.5	B	A	15.3	159.5
比較例5	PVA(A12)	B	—	—	—	—	—
比較例6	PVA(A13)	A	225.6	C	C	19.9	2.3
比較例7	PVA(A14)	A	201.2	C	C	19.8	2.1
比較例8	PVA(A15)	B	—	—	—	—	—

[0093] 表4に示されているように、本発明の構成を満足するPVA(A)を含有する懸濁重合用分散安定剤を用いてビニル化合物を懸濁重合すると重合安定性が高いため粗大粒子の形成が少なく、径が均一な重合体粒子が得られる。さらに可塑剤吸収性、脱モノマー性に非常に優れた重合体粒子を得ることができる。したがって、本発明の分散安定剤の工業的な有用性はきわめて高い。

[0094] [表5]

	PVA(A)	塩化ビニルモノマー/水	塩化ビニル重合体粒子の評価結果				
			平均 粒子径 (μm)	粒度分布		可塑剤 吸収性 (%)	残留 モノマー量 (ppm)
				42メッシュ オン	60メッシュ オン		
実施例1	PVA(A1)	940/1200	155.3	A	A	20.2	0.3
実施例9	PVA(A1)	940/1400	151.4	A	A	20.0	0.3
比較例6	PVA(A13)	940/1200	225.6	C	C	19.9	2.3
比較例9	PVA(A13)	940/1400	190.7	B	C	19.6	2.2

[0095] ビニル化合物を懸濁重合する際に、水に対するビニル化合物の割合を高くすると、生産性が向上する。しかしながら、表5の比較例6および9に示されるように、ビニル化合物の水に対する割合を高くすると、粗大粒子の形成が多くなり、重合反応が不安定になりやすい。一方、実施例1および9に示されるように、分散安定剤としてPVA(A1)を用いると、ビニル化合物の水に対する割合を高くしても、粗大粒子の形成が少なく径が均一な重合体粒子が得られた。したがって、ビニル化合物の割合が多い重合条件下において、本発明の分散安定剤を用いる利益が大きい。

[0096] [表6]

	PVA(A)	重合温度 (°C)	塩化ビニル重合体粒子の評価結果				
			平均 粒子径 (μm)	粒度分布		可塑剤 吸収性 (%)	残留 モノマー量 (ppm)
				42メッシュ オン	60メッシュ オン		
実施例1	PVA(A1)	57	155.3	A	A	20.2	0.3
実施例10	PVA(A1)	50	140.4	A	A	25.9	0.1
比較例6	PVA(A13)	57	225.6	C	C	19.9	2.3
比較例10	PVA(A13)	50	182.7	B	C	25.1	1.2

[0097] ビニル化合物を懸濁重合するに際し、得られる重合体粒子の重合度をコントロールすることができる。しかしながら、表6の比較例6および10に示されるように、重合温度を50°Cから57°Cにすると、粗大粒子の形成が多くなった。さらに可塑剤吸収性や脱モノマー性も不十分であった。一方、実施例1および10に示されるように、PVA(A1)を用いると重合温度を50°Cから57°Cにしても、粗大粒子の形成が少なく径が均一な重合体粒子が得られた。さらに可塑剤吸収性や脱モノマー性も優れていた。したがって、重合温度が高い重合条件下において、本発明の分散安定剤を用いる効果が大きい。

請求の範囲

- [請求項1] ビニルアルコール系重合体（A）を含有する懸濁重合用分散安定剤であって；
- 前記ビニルアルコール系重合体（A）が、末端にアニオン性基を有し、けん化度が30～60モル％であり、粘度平均重合度が650以下であり、かつゲルパーミエーションクロマトグラフィーを用いて測定した分子量8000以下の重合体の割合が9.5質量％以下であることを特徴とする懸濁重合用分散安定剤。
- [請求項2] さらに、けん化度が65モル％以上であり、かつ粘度平均重合度が650以上であるビニルアルコール系重合体（B）を含有する請求項1に記載の分散安定剤。
- [請求項3] ビニルアルコール系重合体（A）とビニルアルコール系重合体（B）との質量比（A／B）が10／90～55／45である請求項2に記載の分散安定剤。
- [請求項4] 請求項1～3のいずれかに記載の分散安定剤の存在下でビニル化合物を懸濁重合することを特徴とするビニル系樹脂の製造方法。
- [請求項5] 重合温度が56℃以上である請求項4に記載のビニル系樹脂の製造方法。
- [請求項6] ビニル化合物と水との質量比（ビニル化合物／水）が4／7以上である請求項4又は5に記載のビニル系樹脂の製造方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2013/084801

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08F216/06(2006.01)i, C08F2/20(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)

C08F216/06, C08F2/00-2/60

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 2002-97209 A (Kuraray Co., Ltd.), 02 April 2002 (02.04.2002), claims 1 to 9; paragraphs [0047] to [0049], [0058] & US 2003/0008972 A1 & EP 1174444 A1	1-6
A	JP 8-283313 A (Kuraray Co., Ltd.), 29 October 1996 (29.10.1996), claim 1; paragraph [0023] (Family: none)	1-6
A	JP 2012-36327 A (Kuraray Co., Ltd.), 23 February 2012 (23.02.2012), claims 1 to 4; paragraph [0046] (Family: none)	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
01 April, 2014 (01.04.14)

Date of mailing of the international search report
15 April, 2014 (15.04.14)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2013/084801

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2012-1653 A (Kuraray Co., Ltd.), 05 January 2012 (05.01.2012), claims 1 to 4; paragraph [0066] (Family: none)	1-6
A	WO 2008/129936 A1 (Kuraray Co., Ltd.), 30 October 2008 (30.10.2008), claims 1 to 5; paragraph [0068] & US 2010/0041828 A1 & EP 2154161 A1 & CN 101663330 A	1-6
A	JP 2002-97208 A (Kuraray Co., Ltd.), 02 April 2002 (02.04.2002), claims 1 to 9; paragraph [0046] & US 2003/0008972 A1 & EP 1174444 A1	1-6

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. C08F216/06(2006.01)i, C08F2/20(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. C08F216/06, C08F 2/00-2/60

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 2002-97209 A（株式会社クラレ） 2002.04.02, 請求項1-9, 【0047】-【0049】, 【0058】 & US 2003/0008972 A1 & EP 1174444 A1	1-6
A	JP 8-283313 A（株式会社クラレ） 1996.10.29, 請求項1, 【0023】（ファミリーなし）	1-6
A	JP 2012-36327 A（株式会社クラレ） 2012.02.23, 請求項1-4, 【0046】（ファミリーなし）	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 4 . 2 0 1 4

国際調査報告の発送日

1 5 . 0 4 . 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100-8915

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）

久保田 英樹

4 J

3 7 7 6

電話番号 03-3581-1101 内線 3457

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	JP 2012-1653 A (株式会社クラレ) 2012.01.05, 請求項 1 - 4, 【0066】 (ファミリーなし)	1-6
A	WO 2008/129936 A1 (株式会社クラレ) 2008.10.30, 請求の範囲 1 - 5, [0068] & US 2010/0041828 A1 & EP 2154161 A1 & CN 101663330 A	1-6
A	JP 2002-97208 A (株式会社クラレ) 2002.04.02, 請求項 1 - 9, 【0046】 & US 2003/0008972 A1 & EP 1174444 A1	1-6