



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公告本

(11)證書號數：TW I834601 B

(45)公告日：中華民國 113 (2024) 年 03 月 11 日

(21)申請案號：106144961

(22)申請日：中華民國 106 (2017) 年 12 月 21 日

(51)Int. Cl. : C08F16/06 (2006.01)

C09K23/52 (2022.01)

C08F2/20 (2006.01)

(30)優先權：2016/12/21 日本

2016-247686

(71)申請人：日商三菱化學股份有限公司(日本) MITSUBISHI CHEMICAL CORPORATION

(JP)

日本

(72)發明人：村松雄介 MURAMATSU, YUSUKE (JP)；山內芳仁 YAMAUCHI, YOSHIHITO

(JP)；萬代修作 MANDAI, SHUSAKU (JP)

(74)代理人：周良謀；周良吉

(56)參考文獻：

TW 200427703A

審查人員：李惟德

申請專利範圍項數：5 項 圖式數：0 共 25 頁

(54)名稱

聚乙烯醇系樹脂、分散劑及懸浮聚合用分散劑

(57)摘要

本發明之課題為提供著色受抑制之聚乙烯醇系樹脂、及使用了該聚乙烯醇系樹脂的分散劑及聚氯乙烯製造時使用之懸浮聚合用分散劑。本發明之聚乙烯醇系樹脂，當製成 0.1 重量%水溶液時之紫外線吸收光譜中之 320nm 之吸光度(X)為 0.1 以上，粒徑 500 $\mu$ m 以下之微粉之含量為 60 重量%以下。



公告本

I834601

【發明摘要】

【中文發明名稱】 聚乙烯醇系樹脂、分散劑及懸浮聚合用分散劑

【中文】

本發明之課題為提供著色受抑制之聚乙烯醇系樹脂、及使用了該聚乙烯醇系樹脂的分散劑及聚氯乙烯製造時使用之懸浮聚合用分散劑。本發明之聚乙烯醇系樹脂，當製成0.1重量%水溶液時之紫外線吸收光譜中之320nm之吸光度(X)為0.1以上，粒徑500 $\mu\text{m}$ 以下之微粉之含量為60重量%以下。

【指定代表圖】 無

【代表圖之符號簡單說明】 無

【特徵化學式】 無

## 【發明說明書】

【中文發明名稱】 聚乙烯醇系樹脂、分散劑及懸浮聚合用分散劑

【技術領域】

【0001】

本發明係關於聚乙烯醇系樹脂，更詳言之，係關於適合作為在聚氯乙烯製造時將乙烯基系化合物進行懸浮聚合時使用之分散劑的聚乙烯醇系樹脂、分散劑及懸浮聚合用分散劑。

【先前技術】

【0002】

聚乙烯醇系樹脂(以下有時簡稱「聚乙烯醇」為「PVA」)，係將乙酸乙烯酯等乙烯酯系單體聚合成的聚合物予以皂化而獲得。PVA系樹脂，通常藉由熱處理而脫水，成為在主鏈中帶有雙鍵的結構，具有該結構之PVA系樹脂使用在聚氯乙烯製造時的懸浮用分散安定劑、保水材等用途。又，也已知藉由將使用PVA系樹脂而成的薄膜、纖維進行熱處理，能使強度改善。

【0003】

上述PVA系樹脂中之雙鍵，特別可利用0.1重量%水溶液之紫外線吸收光譜加以確認。215nm附近之峰部歸屬於[-CO-CH=CH-]之結構，280nm附近的峰部歸屬於[-CO-(CH=CH)<sub>2</sub>-]之結構，320nm附近的峰部歸屬於[-CO-(CH=CH)<sub>3</sub>-]之結構。

【0004】

另一方面，就製造聚氯乙烯時之懸浮聚合用分散劑而言，已有人探討各種熱處理PVA系樹脂。

例如有人提出在分子內具有羰基且含有2~3價之金屬之鹽或氫氧化物之聚乙烯醇系樹脂(例如參照專利文獻1。)。又，有人提出一種PVA系聚合物，其濃度0.1重量%水溶液之紫外吸收光譜測到的280nm之吸光度(a)大於0.1，同水溶液之紫外吸收光譜測到的320nm之吸光度(b)為0.03以上，吸光度(b)/吸光度(a)未達0.3，且殘存乙酸基之嵌段特徵值(block character)為0.4以上(例如參照專利文獻2)。

#### 【0005】

但是為了獲得專利文獻1及2記載之PVA系樹脂，需於約150°C進行5~6小時熱處理，會有製造成本增高的問題。又，製造步驟中，與氧接觸的機會多，有可能產生不溶解物，而且有乙醯氧基等殘存脂肪酸酯基的無規性不提高的問題。

#### 【0006】

為了解決上述課題，例如：專利文獻3提案一種聚乙烯醇系樹脂，其於分子內具有羰基，且殘存脂肪酸酯基之嵌段特徵值(block character)為0.5以上，聚乙烯醇樹脂之0.1重量%水溶液之紫外線吸收光譜測到的215nm、280nm、320nm的吸光度皆為0.1以上，320nm之吸光度/280nm之吸光度之比為0.3以上。

[先前技術文獻]

[專利文獻]

#### 【0007】

[專利文獻1] 日本特開平08-269112號公報

[專利文獻2] 日本特開平08-283313號公報

[專利文獻3] 日本特開2004-250695號公報

**【發明內容】****【0008】**

(發明欲解決之課題)

但是以往的PVA系樹脂，獲得之樹脂會發生著色，甚至使用於作為聚氯乙烯製造時之懸浮聚合用分散劑時，存有聚氯乙烯會發生著色的問題。

由於近年對於要求的物性提高，為了抑制懸浮聚合物(例如：聚氯乙烯)的著色，希望抑制作為懸浮聚合用分散劑使用之PVA系樹脂之著色。

**【0009】**

本發明之課題為提供著色受抑制之PVA系樹脂、及使用了該PVA系樹脂之分散劑及聚氯乙烯製造時使用之懸浮聚合用分散劑。

(解決課題之方式)

**【0010】**

本案發明人等為了解決上述課題，努力研究，結果發現PVA系樹脂的著色與樹脂中之微粉量有關連，乃完成本發明。

**【0011】**

亦即，本發明之要旨為下列(1)~(5)。

(1)一種聚乙烯醇系樹脂，製成0.1重量%水溶液時之紫外線吸收光譜中之320nm之吸光度(X)為0.1以上，且粒徑500 $\mu$ m以下之微粉之含量為60重量%以下。

(2)如(1)之聚乙烯醇系樹脂，其中，製成0.1重量%水溶液時之紫外線吸收光譜中之320nm之吸光度(X)相對於280nm之吸光度(Y)之比(X/Y)為0.3以上。

(3)如(1)或(2)之聚乙烯醇系樹脂，其中，皂化度為60莫耳%以上。

(4)一種分散劑，係由如(1)~(3)中任一項之聚乙烯醇系樹脂構成。

(5)一種懸浮聚合用分散劑，係由如(1)~(3)中任一項之聚乙烯醇系樹脂構成。

(發明之效果)

#### 【0012】

依照本發明可獲得著色少的外觀良好的PVA系樹脂。因此，當使用PVA系樹脂作為懸浮聚合用分散劑時，可以抑制獲得之聚合物之著色。

#### 【實施方式】

#### 【0013】

以下針對本發明之聚乙烯醇系樹脂詳細說明。

#### 【0014】

[聚乙烯醇系樹脂]

本發明之聚乙烯醇系樹脂(PVA系樹脂)係施行了熱處理的熱處理類型的PVA系樹脂，製成0.1重量%水溶液時，紫外線吸收光譜中之320nm之吸光度(X)為0.1以上，粒徑500 $\mu\text{m}$ 以下之微粉之含量為60重量%以下。依據本案發明人等的研究，得知成為500 $\mu\text{m}$ 以下之微粉之PVA系樹脂有容易因熱而著色的傾向，本發明之PVA系樹脂藉由控制微粉之含量為60重量%以下，能夠抑制此著色。

#### 【0015】

一般而言，PVA系樹脂，係將乙烯酯均聚物、或乙烯酯與其他單體之共聚物使用鹼觸媒等進行皂化而獲得之樹脂。本發明之PVA系樹脂，係藉由將利用此皂化獲得之PVA系樹脂進行熱處理並引起脫水或脫乙酸反應而獲得。

#### 【0016】

本發明之PVA系樹脂之皂化度，和熱處理前之PVA系樹脂之皂化度相同。皂化度(依據JIS K 6726測定。)宜為60莫耳%以上較佳，更佳為65~98莫耳%，又更佳為67~90莫耳%，尤佳為69~88莫耳%。本發明之PVA系樹脂，在分子中除了經基(親水性)以外尚有乙酸基(疏水基)存在，故有界面活化能，可對於分散介質均勻地分散。皂化度若過低，則水分散性有降低的傾向，故皂化度宜為60莫耳%以上較佳。

#### 【0017】

本發明之PVA系樹脂之平均聚合度，和熱處理前的PVA系樹脂之平均聚合度相同。平均聚合度宜為100~4000較佳，更佳為200~3000，尤佳為300~1000。平均聚合度若過低，界面活化能有降低的傾向，使用於作為氯乙烯懸浮聚合用分散劑時，在懸浮聚合時容易發生凝聚。反之若平均聚合度過高，則PVA系樹脂水溶液之黏度上昇，操作性降低。

又，平均聚合度可依據JIS K 6726測定。

#### 【0018】

本發明之PVA系樹脂製成0.1重量%水溶液時，紫外線吸收光譜中之320nm之吸光度(X)為0.1以上。PVA系樹脂之0.1重量%水溶液之320nm之紫外線吸光度若未達0.1，雙鍵之生成少，故有界面活化能降低的傾向。PVA系樹脂之0.1重量%水溶液之320nm之紫外線吸光度較佳為0.2以上，上限不特別限定，由可製造性之觀點，為1.5左右。

#### 【0019】

又，320nm以外之其他波長之紫外線吸光度宜為以下較佳。具體而言，215nm之紫外線吸光度宜為0.1以上較理想，更佳為0.3以上，上限為2左右。280nm之紫

外線吸光度宜為0.1以上較理想，更佳為0.3以上，上限為2左右。該等吸光度若過低，則雙鍵之生成少，故有界面活化能降低的傾向，若過高則有可製造性降低的傾向。

#### 【0020】

又，紫外線吸收光譜於215nm之吸收，歸屬於PVA系樹脂中之 $-\text{CO}-\text{CH}=\text{CH}-$ 之結構，於280nm之吸收歸屬於PVA系樹脂中之 $-\text{CO}-(\text{CH}=\text{CH})_2-$ 之結構，於320nm之吸收歸屬於PVA系樹脂中之 $-\text{CO}-(\text{CH}=\text{CH})_3-$ 之結構。

#### 【0021】

又，本發明中，本發明之PVA系樹脂製成0.1重量%水溶液時，紫外線吸收光譜中之320nm之吸光度(X)相對於280nm之吸光度(Y)之比(X/Y：320nm/280nm)宜為0.3以上較佳，更佳為0.4以上，又更佳為0.5以上。前述吸光度比若過小，則當使用於作為氯乙烯懸浮聚合用分散劑時，界面活化能會減低，懸浮聚合安定性有降低的傾向。上限不特別限定，考量生產性之觀點，為3左右。

#### 【0022】

該吸光度，可使用紫外可見近紅外分光光度計(例如：日本分光(股)公司製「V-560」(商品名))，測定PVA系樹脂之0.1重量%水溶液於波長215nm、280nm、320nm之吸光度。又，使用厚度1cm之試樣容器(比色管)測定。

#### 【0023】

本發明之PVA系樹脂，粒徑500 $\mu\text{m}$ 以下之微粉之含量為60重量%以下，較佳為50重量%以下，又更佳為35重量%以下，尤佳為20重量%以下，不含有粒徑500 $\mu\text{m}$ 以下之微粉(亦即，0重量%)最理想。具有500 $\mu\text{m}$ 以下之粒徑之微粉(樹脂

粒子)之含量若過多，PVA系樹脂著色，會有無法獲得外觀良好的PVA系樹脂的傾向，甚至使用於作為氯乙烯懸浮聚合用分散劑時亦有氯乙烯樹脂著色的傾向。

#### 【0024】

又，粒徑500 $\mu\text{m}$ 以下之微粉之含量可藉由例如以公稱篩孔500 $\mu\text{m}$ 的篩(JIS Z8801-1：2000「標準篩」)過篩，算出通過了篩的微粉相對於PVA系樹脂之全部重量的比例以求得。

#### 【0025】

本發明中，本發明之PVA系樹脂製成1.0重量%水溶液時之該水溶液之黃色索引(yellow index)，YI)值宜為33以下較佳，更佳為31以下，又更佳為30以下，尤佳為28以下。YI值小的PVA系樹脂是著色受抑制的PVA系樹脂。下限值為0較佳。

又，YI值之測定，例如可使用Konica Minolta(股)公司製之測色計「CM-3600A」(商品名)測定。

#### 【0026】

本發明之PVA系樹脂之嵌段特徵值(表達PVA系樹脂之乙烯醇單元與乙烯酯單元之嵌段性之指標)宜為0.5以上較佳，更佳為0.55以上。嵌段特徵值若過低，氯乙烯等乙烯基系化合物之懸浮聚合時之發泡抑制效果有減低的傾向。沒有特別的上限，但考量PVA系樹脂之可製造性之觀點，為0.9以下。

#### 【0027】

又，嵌段特徵值( $\eta$ )可依以下方式測定。

針對PVA系樹脂，以 $^{13}\text{C}$ -NMR測定(內部標準物質使用3-(三甲基矽基)-2,2,3,3- $\text{d}_4$ -丙酸鈉鹽(3-(trimethylsilyl)propionic-2,2,3,3- $\text{d}_4$ acid sodium salt)，從

在38~49ppm之範圍內觀察到的基於亞甲基碳部分的吸收〔(OH,OH)dyad之吸收 = 43.5~46ppm、(OH,OR)dyad之吸收 = 41~43.5ppm、(OR,OR)dyad之吸收 = 38~40.5ppm、惟R代表乙醯基(CH<sub>3</sub>CO-)〕之吸收強度比求出，更具體而言，係由下式算出之值。

$$[\eta] = (\text{OH}, \text{OR}) / 2(\text{OH})(\text{OR})$$

(惟(OH, OR)、(OH)、(OR)皆以莫耳分率計算。又，(OH)係由<sup>13</sup>C-NMR之積分比算出之皂化度(莫耳分率)，(OR)代表此時之乙醯氧基之莫耳分率。)

### 【0028】

本發明之PVA系樹脂中，宜含有2~3價之金屬之鹽及氫氧化物中之至少一者較佳。藉由含有2~3價之金屬之鹽及氫氧化物中之至少一者，能實施有效率的熱處理。

### 【0029】

2~3價之金屬，例如：鎂、鈣、鋅、鋁等。

此等金屬的鹽或氫氧化物之具體例，例如：乙酸鎂4水合物、乙酸鈣、丙酸鈣、丁酸鎂、碳酸鎂、氫氧化鎂、乙酸鋅、氫氧化鋁等，可單獨使用1種，也可組合使用2種以上。其中，考量溶解於水及/或甲醇等而在工業上容易操作的觀點，乙酸鎂4水合物、乙酸鈣較佳。

### 【0030】

本發明之PVA系樹脂中之2~3價之金屬之鹽及/或氫氧化物之含量，相對於PVA系樹脂宜為30~300μmol/g較佳，又更佳為40~200μmol/g。該含量若過少，則伸乙烯基之生成量低，反之若過多，則會有發生PVA系樹脂之著色、分解的傾向。

**【0031】**

2~3價之金屬之鹽及/或氫氧化物之含有方法不限定，可將上述化合物直接添加到皂化前之糊劑、皂化後之漿液等，但較佳為溶解於甲醇、乙醇、丙醇等醇、或水而以3~15重量%左右之濃度之溶液狀，添加到皂化後之PVA漿液，並使其分配到PVA系樹脂的方法。

**【0032】**

[聚乙烯醇系樹脂之製造方法]

本發明之PVA系樹脂，如上所述，製成0.1重量%水溶液時之紫外線吸收光譜中之320nm之吸光度(X)為0.1以上。為了使於320nm之吸光度(X)為0.1以上，例如使用在分子內有羰基的PVA系樹脂導入了共軛雙鍵的樹脂，進而將其進行熱處理並引起脫水或脫乙酸反應的方法。

**【0033】**

首先，針對對於PVA系樹脂之分子內導入羰基之方法說明。該方法，例如：以下之方法(i)~(iv)。

(i)將乙烯酯系單體進行聚合，將獲得之聚合物皂化，並將獲得之PVA系樹脂以過氧化氫等氧化劑進行氧化處理之方法

(ii)乙烯酯系單體聚合時，於醛類、酮類等含有羰基之鏈移轉劑之共存下進行聚合，並將獲得之聚合物皂化之方法

(iii)於1-甲氧基-乙基乙酸酯等共存下將乙烯酯系單體進行聚合，並將獲得之聚合物皂化之方法

(iv)在乙烯酯系單體聚合時藉由吹入空氣以進行聚合，將獲得之聚合物皂化之方法



將乙烯酯系單體聚合時，無特殊限制，可任意使用公知之聚合方法，通常係以甲醇、乙醇或異丙醇等碳數1~3之醇作為溶劑實施溶液聚合。當然，也可進行塊狀聚合、乳化聚合、懸浮聚合。

該溶液聚合中，乙烯酯系單體之進料方法，可使用分割進料、一次進料等任意方式。聚合反應係使用偶氮雙異丁腈、過氧化乙醯、過氧化苯甲醯、過氧化月桂醯、偶氮雙二甲基戊腈、偶氮雙甲氧基戊腈等公知之自由基聚合觸媒進行。又，聚合反應溫度從40°C~沸點左右之範圍中選擇。

#### 【0038】

就(ii)的方法中使用的鏈移轉劑而言，醛類例如：乙醛、丙醛、丁醛、苯甲醛等，酮類，例如：丙酮、甲乙酮、己酮、環己酮等，可將它們中的1種單獨使用，也可組合使用2種以上。

其中，考量聚合後之結構與最終產物類似的觀點，宜使用醛類較佳，尤其乙醛較佳。

#### 【0039】

鏈移轉劑之添加量，取決於添加之鏈移轉劑之鏈移轉常數、目的之PVA系樹脂之聚合度等而有若干差異，通常相對於乙烯酯系單體宜為0.1~5重量%較佳，更佳為0.5~3重量%。又，鏈移轉劑之進料方法，可為初始之一次進料，也可於聚合反應時進料。鏈移轉劑藉由利用任意方法進料，能控制PVA系樹脂之分子量分布。

#### 【0040】

乙烯酯系單體可單獨使用，但若有必要，也可使用共聚合了能與乙烯酯系單體聚合之單體而得的改性PVA系樹脂。該單體，例如：(甲基)丙烯酸環氧丙酯、

環氧丙基(甲基)烯丙醚、(甲基)丙烯酸3,4-環氧環己酯、烯丙基環氧丙醚等具有乙  
烯基與環氧基之單體；三烯丙氧基乙烯、馬來酸二烯丙酯、氰尿酸三烯丙酯、  
異氰尿酸三烯丙酯、四烯丙氧基乙烷、鄰苯二甲酸二烯丙酯、氰尿酸三烯丙酯、  
異氰尿酸三烯丙酯等有2個以上之烯丙基之單體；乙酸烯丙酯、乙醯乙酸乙烯  
酯、乙醯乙酸烯丙酯、二乙醯乙酸烯丙酯等烯丙酯系單體；(甲基)丙烯酸乙醯乙  
醯氧基乙酯、(甲基)丙烯酸乙醯乙醯氧基丙酯等(甲基)丙烯酸乙醯乙醯氧基烷  
酯；巴豆酸乙醯乙醯氧基乙酯、巴豆酸乙醯乙醯氧基丙酯等巴豆酸乙醯乙醯氧  
基烷酯；(甲基)丙烯酸2-氰基乙醯乙醯氧基乙酯；二乙烯基苯；二(甲基)丙烯酸  
乙二醇酯、二(甲基)丙烯酸1,2-丙二醇酯、醇二(甲基)丙烯酸1,3-丙二酯、二(甲基)  
丙烯酸1,4-丁二醇酯、二(甲基)丙烯酸1,6-己二醇酯、二(甲基)丙烯酸新戊二醇酯  
等(甲基)丙烯酸伸烷基二醇酯；三羥甲基丙烷三(甲基)丙烯酸酯；(甲基)丙烯酸  
烯丙酯；(甲基)丙烯酸2-羥基乙酯、(甲基)丙烯酸羥基丙酯、(甲基)丙烯酸4-羥基  
丁酯等(甲基)丙烯酸羥基烷酯(烷基部分為C1~C10烷基，較佳為C1~C6烷基)；(甲  
基)丙烯腈等腈系單體；苯乙烯、 $\alpha$ -甲基苯乙烯等苯乙烯系單體；乙烯、丙烯、  
1-丁烯、異丁烯等烯烴；氯乙烯、偏二氯乙烯、氟化乙烯、氟化亞乙烯等鹵化烯  
烴；乙烯磺酸等烯烴系單體；丁二烯-1,3、2-甲基丁二烯、1,3或2,3-二甲基丁二  
烯-1,3、2-氯丁二烯-1,3等二烯系單體；3-丁烯-1-醇、4-戊烯-1-醇、5-己烯-1,2-  
二醇、甘油單烯丙醚等含羥基之 $\alpha$ -烯烴類、及其醯基化物等衍生物；1,3-二乙醯  
氧基-2-亞甲基丙烷、1,3-二丙醯氧基-2-亞甲基丙烷、1,3-二丁醯氧基-2-亞甲基丙  
烷等羥基甲基亞乙烯二乙酸酯類；衣康酸、馬來酸、丙烯酸等不飽和酸類、其  
鹽或單或二烷酯；丙烯腈等腈類、甲基丙烯醯胺、二丙酮丙烯醯胺等醯胺類、  
乙烯磺酸、烯丙基磺酸、甲基烯丙基磺酸、AMPS等烯烴磺酸或其鹽等化合物、

乙烯基三乙氧基矽烷、乙烯基三甲氧基矽烷、乙烯基三丙氧基矽烷、乙烯基三丁氧基矽烷、乙烯基甲基二甲氧基矽烷、乙烯基甲基二乙氧基矽烷等乙烯基烷基二烷氧基矽烷； $\gamma$ -(甲基)丙烯醯氧基丙基三甲氧基矽烷、 $\gamma$ -(甲基)丙烯醯氧基丙基三乙氧基矽烷等 $\gamma$ -(甲基)丙烯醯氧基丙基三烷氧基矽烷； $\gamma$ -(甲基)丙烯醯氧基丙基甲基二甲氧基矽烷、 $\gamma$ -(甲基)丙烯醯氧基丙基甲基二乙氧基矽烷等 $\gamma$ -(甲基)丙烯醯氧基丙基烷基二烷氧基矽烷；乙烯基參( $\beta$ -甲氧基乙氧基)矽烷、羥基甲基亞乙烯二乙酸酯。羥基甲基亞乙烯二乙酸酯之具體例，可列舉1,3-二乙醯氧基-2-亞甲基丙烷、1,3-二丙醯氧基-2-亞甲基丙烷、1,3-二丁醯氧基-2-亞甲基丙烷等。

又，3,4-二羥基-1-丁烯、3,4-二醯氧基-1-丁烯、3-醯氧基-4-羥基-1-丁烯、4-醯氧基-3-羥基-1-丁烯、3,4-二醯氧基-2-甲基-1-丁烯、4,5-二羥基-1-戊烯、4,5-二醯氧基-1-戊烯、4,5-二羥基-3-甲基-1-戊烯、4,5-二醯氧基-3-甲基-1-戊烯、5,6-二羥基-1-己烯、5,6-二醯氧基-1-己烯、甘油單烯丙醚、2,3-二乙醯氧基-1-烯丙氧基丙烷、2-乙醯氧基-1-烯丙氧基-3-羥基丙烷、3-乙醯氧基-1-烯丙氧基-2-羥基丙烷、甘油單乙烯醚、甘油單異丙烯醚、乙烯基碳酸伸乙酯、2,2-二甲基-4-乙烯基-1,3-二氧戊環(2,2-dimethyl-4-vinyl-1,3-dioxolane)等具有二醇之化合物等。該等單體可單獨使用或併用2種以上。

#### 【0041】

又，「(甲基)丙烯酸酯」係指「丙烯酸酯及/或甲基丙烯酸酯」，針對「(甲基)烯丙基」、「(甲基)丙烯醯基」亦同。

#### 【0042】

可和乙烯酯系單體聚合之單體之含量宜為20莫耳%以下較佳，10莫耳%以下更佳。

**【0043】**

上述利用聚合獲得之乙烯酯系聚合物進行皂化並在分子內導入羰基。

皂化可利用公知之方法進行，通常係使乙烯酯系聚合物溶於醇，並於鹼觸媒或酸觸媒之存在下進行。醇，例如：甲醇、乙醇、丁醇等碳數1~6之醇。

**【0044】**

醇中之乙烯酯系聚合物之濃度，考量溶解率之觀點，係從20~50重量%之範圍中選擇。

**【0045】**

鹼觸媒，可使用例如：氫氧化鈉、氫氧化鉀、甲醇鈉、乙醇鈉、甲醇鉀等鹼金屬之氫氧化物、醇鹽之類的鹼觸媒。酸觸媒可使用例如：鹽酸、硫酸等無機酸水溶液、對甲苯磺酸等有機酸。該觸媒之使用量，相對於乙烯酯系單體宜為1~100毫莫耳當量較佳，更佳為1~40毫莫耳當量，又更佳為1~20毫莫耳當量。觸媒之使用量若過少，有難以進行皂化直到成為目的之皂化度的傾向，觸媒之使用量若過多，亦不能使皂化之反應性更為改善，故不理想。

**【0046】**

進行皂化時之反應溫度無特殊限制，通常為10~70°C較理想，更佳為從20~50°C之範圍中選擇。

**【0047】**

進行皂化時之反應時間，依皂化之處理方法適當調整即可，例如：實施批式皂化時，皂化反應通常費時2~3小時進行。

**【0048】**

本發明中，亦可藉由使獲得之PVA系樹脂進行後改性來製造改性PVA系樹脂。製造改性PVA系樹脂之方法，例如將PVA系樹脂進行乙醯乙酸酯化、縮醛化、胺甲酸酯化、醚化、接枝化、磷酸酯化、氧基伸烷基化之方法等。

**【0049】**

獲得之PVA系樹脂利用熱處理，發生脫水或脫乙酸反應並生成共軛雙鍵，獲得本發明之PVA系樹脂。

**【0050】**

熱處理之溫度通常宜於120~180°C之範圍進行較佳，更佳為140~155°C。該熱處理之溫度若過低，有變得難獲得所望之伸乙烯基量(雙鍵)之傾向，反之，若過高，則有容易因熱處理導致發生分解的傾向。

**【0051】**

熱處理之時間通常宜為0.5~5小時較佳，更佳為1.5~4小時。該熱處理之時間若過短，伸乙烯基之生成量有降低的傾向，反之若過長，會有成為PVA系樹脂著色之原因、生成對於水不溶解之成分之原因的傾向。

**【0052】**

熱處理可使用任意裝置，例如可使用諾塔混合機、錐形乾燥器等邊加熱內容物邊攪拌的攪拌裝置進行。

**【0053】**

又，熱處理宜於氧濃度為20容量%以下之氧氣環境下進行較理想，於3~12容量%之氧氣環境下進行更理想。該氧濃度若過高，會有成為發生PVA系樹脂之著色、或不溶化之原因的傾向。

**【0054】**

該熱處理中，可使用使公知之方法獲得之PVA系樹脂含有上述所示之金屬鹽者，但是為了獲得良好的界面活化能，為了生成充分量的伸乙烯基，熱處理前之PVA系樹脂之羰基之含量宜為0.03~2.5莫耳%，更宜為0.05~2莫耳%。

#### 【0055】

針對如上述獲得之熱處理後之PVA系樹脂，調整微粉之含量，使粒徑500 $\mu\text{m}$ 以下之微粉的含有為60重量%以下。熱處理後之PVA系樹脂中之500 $\mu\text{m}$ 以下之微粉之含量宜為50重量%以下較佳，更佳為35重量%以下，尤佳為20重量%以下，完全未含粒徑500 $\mu\text{m}$ 以下之微粉(亦即，0重量%)最理想。PVA系樹脂的粒徑越小有由於熱處理導致著色越強的傾向，藉由使粒徑500 $\mu\text{m}$ 以下之微粉之含量為60重量%以下，能夠抑制PVA系樹脂之著色。

#### 【0056】

為了調整粒徑500 $\mu\text{m}$ 以下之微粉之含量，例如以公稱篩孔500 $\mu\text{m}$ 之篩(JIS Z8801-1：2000「標準篩」)過篩的方法、於皂化、乾燥等的進行攪拌的步驟中，減小攪拌動力、或縮短攪拌時間的方法等。

#### 【0057】

##### [用途]

如上述方式獲得之本發明之PVA系樹脂，著色受抑制，因此色相優異，適合使用在各式各樣的用途。本發明之PVA系樹脂之用途，例如以下所示。

(1)成形物相關：纖維、薄膜、片材、管路、管、防漏膜、臨時皮膜、化學飾帶(chemical lace)用、水溶性纖維等。

(2)黏著劑相關：木材、紙、鋁箔、塑膠等黏著劑、黏接劑、再濕劑、不織布用黏結劑、石膏板、纖維板等各種建材用黏結劑、各種粉體造粒用黏結劑、水泥、灰泥用添加劑、熱熔型黏著劑、感壓黏著劑、陰離子性塗料之固接劑等。

(3)被覆劑相關：紙之透明塗佈劑、紙之顏料塗佈劑、紙之內添上漿劑、纖維製品用上漿劑、經紗糊劑、纖維加工劑、皮革加工劑、塗料、防霧劑、金屬抗腐蝕劑、鋅鍍敷用光澤劑、抗靜電劑、導電劑、臨時塗料等。

(4)疏水性樹脂用摻混劑相關：疏水性樹脂之抗靜電劑、及親水性賦予劑、複合纖維、薄膜等的成形物用的添加劑等。

(5)分散劑相關：感熱發色層用塗佈液之顯色劑用分散劑、塗料、墨汁、水彩、黏著劑等顏料分散安定劑、氯乙烯、偏二氯乙烯、苯乙烯、(甲基)丙烯酸酯、乙酸乙烯酯等各種乙烯基化合物之懸浮聚合用分散安定劑等。

(6)乳化分散安定劑相關：各種丙烯酸系單體、乙烯性不飽和化合物、丁二烯性化合物之乳化聚合用乳化劑、聚烯烴、聚酯樹脂等疏水性樹脂、環氧樹脂、石蠟、瀝青(bitumen)等的後乳化劑等。

(7)增黏劑相關：各種水溶液、乳劑、石油掘削流體之增黏劑等。

(8)凝聚劑相關：水中懸浮物及溶存物之凝聚劑、木漿、漿液之瀘水性等。

(9)交換樹脂等相關：離子交換樹脂、螯合物交換樹脂、離子交換膜等。

(10)其他：土壤改良劑、感光劑、感光性光阻樹脂等。

上述當中，尤其本發明之PVA系樹脂作為乙酸乙烯酯、氯乙烯等各種乙烯基化合物之懸浮聚合用分散安定劑有用，尤其作為氯乙烯系化合物之懸浮聚合用分散安定劑有用。

【0058】

**[分散劑]**

使用本發明之PVA系樹脂作為分散劑時，被分散體可列舉例如：聚合性單體、粉體等，尤其將聚合性單體分散並作為懸浮聚合用之分散劑較佳。

成為懸浮聚合之對象之聚合性單體，例如：氯乙烯、鹵化亞乙烯、乙烯醚、乙酸乙烯酯、苯甲酸乙烯酯、丙烯酸、甲基丙烯酸、馬來酸或其酐、乙烯、丙烯、苯乙烯等。其中，宜使用在氯乙烯均聚合或與能和氯乙烯共聚合之單體之共聚合。

**【0059】****[懸浮聚合用分散劑]**

針對使用本發明之PVA系樹脂作為懸浮聚合用分散劑的情形，詳述如下。

本發明之PVA系樹脂之使用量因應懸浮聚合的單體適當調整即可，例如：使用在氯乙烯系單體之懸浮聚合時，通常宜相對於氯乙烯系單體100重量份以5重量份以下使用較佳，0.01~1重量份更佳，0.02~0.2重量份更理想。該使用量若過多，不作為分散劑的PVA系樹脂有增加的傾向。

**【0060】**

進行懸浮聚合時，通常添加本發明之PVA系樹脂到水或加熱水介質中作為分散劑，使氯乙烯系單體分散，並於油溶性觸媒之存在下進行聚合。

**【0061】**

就PVA系樹脂之添加方法而言，以維持粉末原樣、溶於水或醇、酮、酯等有機溶劑或此等有機溶劑與水之混合溶劑之溶液、分散於上述溶劑之分散液之狀態添加。

就添加的時間點而言，可於聚合的初始時一次添加，也可於聚合中途分割添加。

#### 【0062】

就其他添加劑而言，也可併用公知之安定劑，例如高分子物質。高分子物質可列舉本發明之PVA系樹脂以外之PVA系樹脂。PVA系樹脂可列舉未改性的PVA、上述改性PVA系樹脂等。

#### 【0063】

聚合助劑可列舉各種界面活性劑或無機分散劑等，亦可使用本發明之PVA系樹脂作為聚合助劑。

#### 【0064】

聚合觸媒只要是油溶性之觸媒皆可，可使用例如：過氧化苯甲醯、過氧化月桂醯、過氧化二碳酸二異丙酯、 $\alpha,\alpha'$ -偶氮雙異丁腈、 $\alpha,\alpha'$ -偶氮雙-2,4-二甲基戊腈、過氧化乙醯基環己基磺醯基或該等之混合物。

#### [實施例]

#### 【0065】

以下利用實施例對於本發明更詳細說明，但本發明只要不超過其要旨，不限於以下實施例。又，「份」、「%」等係重量基準。

#### 【0066】

##### (實施例1)

##### <PVA系樹脂之製造>

將乙酸乙烯酯100份、乙醛1.2份、甲醇4.7份及相對於乙酸乙烯酯為0.0092%之過氧化乙醯(APO)進料到聚合槽，以氮氣進行取代。之後加熱並於沸點使聚合

開始，於反應時間約5.7小時後聚合率到達91.8%的時點停止聚合。其次，將未聚合的乙酸乙烯酯除去，將獲得之聚合物利用氫氧化鈉依常法皂化，製備成樹脂成分12%之PVA系樹脂(聚合度770、皂化度71.7莫耳%、羰基量0.16莫耳%)之皂化漿液(乙酸甲酯/甲醇=8/2(重量比)之溶劑)。

然後，對於上述製備之PVA系樹脂，以相對於PVA系樹脂1kg為350g之比例添加作為金屬化合物之乙酸鎂4水合物之10%甲醇溶液，於25°C攪拌1小時。之後在布氏漏斗中搖晃，以獲得含有乙酸鎂177 $\mu\text{mol/g}$ 之PVA系樹脂。

然後，於熱處理槽內，於氮氣環境下在110°C進行2小時乾燥後，以100L/hr的速度將氮氣：空氣=1：1(容積比)的氣體流入到熱處理槽內，保持氧濃度為10%的狀態，於145°C進行3小時熱處理熱處理後之PVA系樹脂之特性如下。

平均聚合度；650(依據JIS K 6726測定)、皂化度；72.0莫耳%(依據JIS6726測定)、乙酸鎂含量；177 $\mu\text{mol/g}$ (由含有鎂之量算出)

### 【0067】

<微粉回收步驟>

然後，使用30網目的篩(篩孔：500 $\mu\text{m}$ )將獲得之PVA系樹脂過篩，去除粒徑500 $\mu\text{m}$ 以下之微粉(樹脂粒子)，獲得僅有粒徑大於500 $\mu\text{m}$ 之粒徑的PVA系樹脂A(微粉量0重量%)。

### 【0068】

<評價1：紫外線吸光度之測定>

製作PVA系樹脂A之0.1%水溶液。使用紫外可見近紅外分光光度計(日本分光(股)公司製「V-560」(商品名))，測定PVA系樹脂A之0.1%水溶液之於波長215nm、280nm、320nm之吸光度。又，使用厚度1cm之試樣容器(比色管)。

又，算出320nm之吸光度(X)相對於280nm之吸光度(Y)之比(X/Y)。

結果示於表1。

#### 【0069】

<評價2：黃色指數(YI)值之測定>

製作PVA系樹脂A之1.0%水溶液。使用Konica Minolta(股)公司製測色計「CM-3600A」(商品名)測定該水溶液之YI值。

結果示於表1。

#### 【0070】

(實施例2)

對於實施例1獲得之PVA系樹脂A混合實施例1之回收步驟回收之粒徑500 $\mu\text{m}$ 以下之微粉，使其含量在樹脂全體中成為31%，獲得PVA系樹脂B(微粉量31重量%)。

針對獲得之PVA系樹脂B，與實施例1同樣地測定於各波長之紫外線吸光度、X/Y值、YI值。結果示於表1。

#### 【0071】

(實施例3)

對於實施例1獲得之PVA系樹脂A混合實施例1之回收步驟回收之粒徑500 $\mu\text{m}$ 以下之微粉，使其含量在樹脂全體中成為57%，獲得PVA系樹脂C(微粉量57重量%)。

針對獲得之PVA系樹脂C，與實施例1同樣地測定於各波長之紫外線吸光度、X/Y值、YI值。結果示於表1。

#### 【0072】

(比較例1)

實施例1中之微粉回收步驟不進行，除此以外與實施例1同樣進行，獲得PVA系樹脂D。粒徑500 $\mu\text{m}$ 以下之微粉之含量為78重量%。

針對獲得之PVA系樹脂D，與實施例1同樣地測定在各波長之紫外線吸光度、X/Y值、YI值。結果示於表1。

【0073】

【表1】

表1

	微粉量 (重量%)	皂化度 (莫耳%)	平均 聚合度	吸光度(abs.)			吸光度比 320/280	YI值
				215nm	280nm	320nm		
實施例1	0	72	650	0.464	0.459	0.261	0.568	23.9
實施例2	31	72	650	0.498	0.491	0.268	0.546	27.9
實施例3	57	72	650	0.530	0.513	0.265	0.517	33.0
比較例1	78	72	650	0.547	0.529	0.269	0.509	34.6

【0074】

由表1之結果可知：實施例1~3相較於比較例1，YI值較小，著色受到抑制。尤其可知：粒徑500 $\mu\text{m}$ 以下之微粉之含量越少，則PVA系樹脂之著色越小。

而且，PVA系樹脂之0.1重量%水溶液之利用紫外線吸收光譜測得的320nm之吸光度(X)相對於280nm之吸光度(Y)之比，實施例1~3皆為高，啟示作為懸浮聚合用分散劑使用時，懸浮聚合安定性保持良好。

【0075】

已針對本發明詳細且參照特定的實施形態說明，但該技術領域中有通常知識者明白在不脫離本發明之精神與範圍可施加各式各樣的變更、修正。本申請案基於2016年12月21日提申的日本專利申請案(特願2016-247686)，將其內容納入於此作為參考。

[產業利用性]

**【0076】**

本發明之PVA系樹脂具有雙鍵且進而著色小，當作為各種分散劑使用時，亦能抑制獲得之聚合物之著色。尤其，作為氯乙烯系單體之懸浮聚合用分散劑有用。

## 【發明申請專利範圍】

### 【第1項】

一種聚乙烯醇系樹脂，製成0.1重量%水溶液時之紫外線吸收光譜中之320nm之吸光度(X)為0.1以上，320nm之吸光度(X)相對於280nm之吸光度(Y)之比(X/Y)為0.3~0.568，且粒徑500 $\mu$ m以下之微粉之含量為60重量%以下。

### 【第2項】

如申請專利範圍第1項之聚乙烯醇系樹脂，其中，粒徑500 $\mu$ m以下之微粉之含量為35重量%以下。

### 【第3項】

如申請專利範圍第1或2項之聚乙烯醇系樹脂，其中，皂化度為60莫耳%以上。

### 【第4項】

一種分散劑，係由如申請專利範圍第1至3中任一項之聚乙烯醇系樹脂構成。

### 【第5項】

一種懸浮聚合用分散劑，係由如申請專利範圍第1至3中任一項之聚乙烯醇系樹脂構成。