(19)日本国特許庁(JP)　(12)特　許　公　報(B2)　(11)特許番号
特許第3563176号
(P3563176)
(45)発行日　平成16年9月8日(2004.9.8)　(24)登録日　平成16年6月11日(2004.6.11)

(51)Int.Cl.[7]　F I
C08F 2/20　C08F 2/20
C08F 8/34　C08F 8/34
C08F 216/06　C08F 216/06

請求項の数 3　(全 11 頁)

(21)出願番号　特願平7-280243
(22)出願日　平成7年10月27日(1995.10.27)
(65)公開番号　特開平9-124741
(43)公開日　平成9年5月13日(1997.5.13)
審査請求日　平成14年3月28日(2002.3.28)

(73)特許権者　000001085
株式会社クラレ
岡山県倉敷市酒津１６２１番地
(72)発明者　高田　重喜
岡山県倉敷市酒津１６２１番地　株式会社クラレ内

審査官　▲吉▼澤　英一

(56)参考文献　特開平０９－１００３１９（ＪＰ，Ａ）
特開平０９－１００３２０（ＪＰ，Ａ）
特開平０８－１０９２０６（ＪＰ，Ａ）
特開昭５９－１８９１１３（ＪＰ，Ａ）

最終頁に続く

(54)【発明の名称】ビニル系化合物の懸濁重合用分散安定剤

(57)【特許請求の範囲】

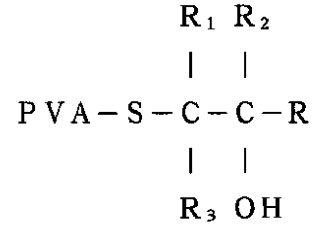
【請求項１】

末端にチオール基もしくはチオエステル基を有するビニルエステル系重合体にエポキシ基を反応させて得られる、けん化度６０モル％以上のポリビニルアルコール系重合体（Ａ）からなるビニル系化合物の懸濁重合用分散安定剤。

【請求項２】

化１で表される構造式を有するけん化度６０モル％以上のポリビニルアルコール系重合体（Ａ）からなるビニル系化合物の懸濁重合用分散安定剤。

【化１】



（但し、上記の構造式において、ＰＶＡは一価のポリビニルアルコール系重合体を意味し、R_1は水素またはメチル基を意味し、R_2は水素またはメチル基を意味し、R_3は水素またはメチル基を意味し、Ｒは二重結合を有する炭素数２～２０の炭化水素基を意味する

。）
【請求項３】
末端にチオール基もしくはチオエステル基を有するビニルエステル系重合体にエポキシ基を反応させて得られる、けん化度６０モル％以上のポリビニルアルコール系重合体（Ａ）または化１で表される構造式を有するけん化度６０モル％以上のポリビニルアルコール系重合体（Ａ）、ならびにけん化度６０モル％未満のポリビニルエステル系重合体（Ｂ）からなり、成分（Ａ）と成分（Ｂ）の重量比（Ａ）／（Ｂ）＝４０／６０～９５／５であるビニル系化合物の懸濁重合用分散安定剤。
【発明の詳細な説明】
【０００１】
【発明の属する技術分野】
本発明はビニル系化合物の懸濁重合用分散安定剤に関する。さらに詳しくは消泡効果に著しく優れた塩化ビニルなどのビニル系化合物の懸濁重合用分散安定剤に関する。
【０００２】
【従来の技術】
工業的に塩化ビニル系樹脂などのビニル系重合体を製造する場合には、水性媒体中で分散安定剤の存在下で塩化ビニルなどのビニル系化合物を分散させ、油溶性触媒を用いて重合を行う懸濁重合が広く実施されている。
一般に、ビニル系重合体の品質を支配する因子としては、重合率、水－モノマー比、重合温度、触媒の種類および量、重合槽の型式、撹拌速度あるいは分散安定剤の種類などが挙げられるが、なかでも分散安定剤の種類による影響が非常に大きい。
【０００３】
ビニル系化合物の懸濁重合用分散安定剤に要求される性能としては、（１）　得られるビニル系重合体粒子の粒径分布をできるだけシャープにする働きのあること、（２）　可塑剤の吸収速度を大きくして加工性を容易にし、重合体粒子中に残存する塩化ビニルなどのモノマーの除去を容易にし、かつ成形品中のフィッシュアイなどの生成を防止するために、各重合体粒子を多孔性にする働きがあること、（３）　充填比重の大きい重合体粒子を形成する働きがあることなどが挙げられる。従来、ビニル系化合物の懸濁重合用分散安定剤としては、メチルセルロース、カルボキシメチルセルロースなどのセルロース誘導体あるいは部分けん化ポリビニルアルコールなどが単独または組み合わせて使用されている。しかしながら、従来の分散安定剤は上記（１）　～（３）　の要求性能を満たしていないという問題があった。
【０００４】
塩化ビニルなどのビニル系化合物の懸濁重合は、通常バッチ式で行われ、重合器中に水性媒体、分散安定剤、重合開始剤およびビニル系化合物などを仕込み、さらに必要とされる添加剤を加えた後、昇温して重合反応を行わせるという方法が一般的である。
最近では、生産性を向上させるために重合１バッチに要する時間を短縮することが求められており、ビニル系化合物の懸濁重合においてリフラックスコンデンサー等を設置して重合熱の除熱効率を高めたり、あらかじめ加熱した水性媒体を仕込む方法（ホットチャージ法）により昇温時間を短縮する方法が用いられている。
しかしながら、従来のビニル系化合物の懸濁重合用分散安定剤を用いた場合には、重合中における発泡が激しいことから重合器内の有効容積が減少して生産性が低下したり、リフラックスコンデンサー付重合器を用いると温度コントロールができなくなったり、ホットチャージ法を用いるとビニル系重合体粒子の多孔性が低下するという致命的欠点があった。
一方、発泡を防止するために消泡剤等を添加すると、生成するビニル系重合体粒子の熱安定性が低下するという問題があった。
【０００５】
ポバール（発行所：高分子刊行会、１９８４）〔公知文献（ａ）〕には、塩化ビニルの懸濁重合用分散安定剤として、重合度２０００、けん化度８０モル％のポリビニルアルコー

ルおよび重合度７００～８００、けん化度７０モル％のポリビニルアルコールが記載されている。ＷＯ　９１／１５５１８〔公知文献（ｂ）〕には、アミノ基、アンモニウム基、カルボキシル基またはスルホン酸基を末端に有する重合度１００以上、けん化度５０～９０モル％のポリビニルアルコールからなるビニル系化合物の懸濁重合用分散安定剤が記載されている。しかしながら、公知文献（ａ）および公知文献（ｂ）に記載された分散安定剤は、重合中における発泡性が激しいという欠点があった。

特開昭５２－１１０７９７号〔公知文献（ｃ）〕には、けん化度３０～６０モル％のポリ酢酸ビニルからなる塩化ビニルの懸濁重合用分散助剤が記載されている。特開平６－１４５２０８号〔公知文献（ｄ）〕には、末端にメルカプト基を有する水不溶性の重合体からなるビニル系化合物の懸濁重合用分散助剤が記載されており、該水不溶性の重合体として末端にメルカプト基を有するけん化度５０モル％以下のポリビニルエステル系重合体が例示されている。しかしながら公知文献（ｃ）および公知文献（ｄ）に記載された分散助剤は単独で使用した場合には、ビニル系化合物の懸濁重合の安定性が確保できない。また該分散助剤を従来の部分けん化ポリビニルアルコールと組み合わせて使用した場合には、重合器内における発泡性が激しいという問題があった。

ＰＯＬＹＶＩＮＹＬ　ＡＬＣＯＨＯＬ－ＤＥＶＥＬＯＰＭＥＮＴ（Ｃ．Ａ．Ｆｉｎｃｈ，ＷＩＬＥＹ，１９９２）〔公知文献（ｅ）〕には、重合度１５００、けん化度８８モル％の末端にメルカプト基を有するポリビニルアルコールを保護コロイドに用いて、メタクリル酸エステルまたはスチレンを乳化重合することが記載されている。しかしながら公知文献（ｅ）に記載された乳化重合においては、水溶性開始剤が用いられ、得られた重合体は粒子径が０．１～２μｍ程度の水性エマルジョンの形態であることから、重合体を溶融成形に供するために該水性エマルジョンから粉体状の重合体を得るのは難しいという問題があった。

【０００６】

【発明が解決しようとする課題】

本発明の目的は、従来の一般的なビニル系化合物の懸濁重合方法である常温の水性媒体を重合器内に仕込む方法（コールドチャージ法）および重合器内のジャケットまたはコイルにより重合温度のコントロールを行う方法はもとより、コンデンサー付重合器を使用する方法、ホットチャージ法およびコンデンサー付重合器を用いたホットチャージ法においても、重合器内の消泡効果が著しく優れており、かつ前記（１）　～（３）　の要求特性を同時に満たす分散安定剤を提供することにある。

【０００７】

【課題を解決するための手段】

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、末端にチオール基もしくはチオエステル基を有するビニルエステル系重合体にエポキシ基を反応させて得られる、けん化度６０モル％以上のポリビニルアルコール系重合体（Ａ）からなるビニル系化合物の懸濁重合用分散安定剤（第１発明）；末端に二重結合を含む特定の炭化水素基を有するけん化度６０モル％以上のポリビニルアルコール系重合体（Ａ）からなるビニル系化合物の懸濁重合用分散安定剤（第２発明）；ならびに該ポリビニルアルコール系重合体（Ａ）およびけん化度６０モル％未満のポリビニルエステル系重合体（Ｂ）からなり、成分（Ａ）と成分（Ｂ）の重量比（Ａ）／（Ｂ）が４０／６０～９５／５であるビニル系化合物の懸濁重合用分散安定剤（第３発明）を見出し、本発明を完成させるに到った。

【０００８】

【発明の実施の形態】

最初に第１発明について説明する。

本発明におけるポリビニルアルコール系重合体（Ａ）は、末端に（好ましくは片末端に）チオール基（メルカプト基ともいう）もしくはチオエステル基を有するビニルエステル系重合体にエポキシ基を反応させて得られる、けん化度６０モル％以上のポリビニルアルコール系重合体（Ａ）である。ポリビニルアルコール系重合体（Ａ）のけん化度は６０モル％以上であり、６２モル％～９５モル％が好ましく、６４～８０モル％がさらに好ましい

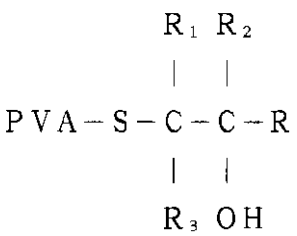
。ポリビニルアルコール系重合体（Ａ）の粘度平均重合度（以下、重合度と略記する）については特に制限はないが、２００～３５００以下が好ましく、３００～１５００がさらに好ましく、４５０～９００がさらにより好ましい。
本発明におけるポリビニルアルコール系重合体（Ａ）はイオン基等を導入することにより水溶性を高めても良く、この場合のけん化度はビニルエステル基とビニルアルコール基から求められ、導入されたイオン基のけん化度は含まれない。本発明におけるポリビニルアルコール系重合体（Ａ）は、単独で用いた場合においてもビニル系化合物の懸濁重合を安定に行うことが可能なものであり、５～１００℃（好ましくは１０～９０℃）の水に対して水溶性または水分散性であることが好ましい。

【０００９】

次に第２発明について説明する。
本発明におけるポリビニルアルコール系重合体（Ａ）は、下記の化２で表される構造式を有するけん化度６０モル％以上のポリビニルアルコール系重合体である。

【００１０】

【化２】



【００１１】

（但し、上記の構造式において、ＰＶＡは一価のポリビニルアルコール系重合体を意味し、R_1は水素またはメチル基を意味し、R_2は水素またはメチル基を意味し、R_3は水素またはメチル基を意味し、Ｒは二重結合を有する炭素数２～２０の炭化水素基を意味する。）
上記構造式におけるＲの中でも、二重結合を有する炭素数２～１２の炭化水素基がより好ましく、該炭化水素基は酸素あるいは窒素を含有していてもよい。また、該二重結合の位置についても特に制限はないが、ポリビニルアルコール系重合体（Ａ）の最末端が特に好ましい。
上記構造式で示されるポリビニルアルコール系重合体（Ａ）のうち、好ましいものとしては、第１発明におけるポリビニルアルコール系重合体（Ａ）が挙げられる。

【００１２】

本発明におけるポリビニルアルコール系重合体（Ａ）の製造方法には特に制限はないが、ビニルエステル単量体をラジカル重合する際に、チオールカルボン酸、あるいは２－アセチルチオエチルチオール、１０－アセチルチオデカンチオールなどの分子内にチオエステル基とチオール基とを含有する化合物の共存下に重合し、得られた重合体を水酸化ナトリウムやアンモニアなどのアルカリで処理して末端がチオールでかつけん化度が３０モル％以下のビニルエステル重合体を得た後、エポキシ基を有する化合物を添加し、さらに水酸化ナトリウムやアンモニアなどのアルカリで再処理して目的とするけん化度のビニルアルコール系重合体を得る方法、または、ビニルエステル単量体をラジカル重合する際に、チオールカルボン酸、あるいは２－アセチルチオエチルチオール、１０－アセチルチオデカンチオールなどの分子内にチオエステル基とチオール基とを含有する化合物の共存下に重合し、得られたビニルエステル系重合体にエポキシ基を有する化合物を添加し、さらに水酸化ナトリウムやアンモニアなどのアルカリで処理して目的とするけん化度のポリビニルアルコール系重合体を得る方法等が挙げられるが、後者が簡便で効率的である。この場合エポキシ基のチオール基またはチオエステル基への反応は１００％の効率で進行することが理想的であるが、５０％以上の反応率でも十分な効果が得られる。
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、ラウリル酸ビニル、パルミチン酸ビニル、ステアリン酸ビニル、オレイン酸ビニルなどが挙げられる。

【００１３】

エポキシ基を有する化合物としては、アリルグリシジルエーテル、ブタジエンモノエポキサイド、１，２－エポキシ－５－ヘキセン、１，２－エポキシ－７－オクテン、１，２－エポキシ－９－デセン、Ｎ－（２，３－エポキシ）－プロピルアクリルアミド、Ｎ－（２，３－エポキシ）－プロピルメタクリルアミド、メタクリル酸グリシジル等が用いられる。

本発明に用いられるポリビニルアルコール系重合体には、アンモニウム基、カルボキシル基、スルホン基等のイオン基、ノニオン基または（長鎖）アルキル基等を１０モル％以下導入しても良い。

末端にチオール基またはチオエステル基を有するポリビニルエステル系重合体（本発明のビニルアルコール系重合体（Ａ）の前駆体）の製造方法は特開昭５８－６１７４６号において詳述されている。

【００１４】

次に本発明の第３発明について説明する。

第３発明において用いられるポリビニルアルコール系重合体（Ａ）は、第１発明および第２発明において用いられるポリビニルアルコール系重合体（Ａ）と同一のものが用いられる。

第３発明におけるポリビニルエステル系重合体（Ｂ）のけん化度は６０モル％未満であり、２０～５５モル％が好ましく、２５～４５モル％がさらにより好ましい。成分（Ａ）と成分（Ｂ）の重量比（Ａ）／（Ｂ）は４０／６０～９５／５であり、５０／５０～９０／１０がより好ましく、６０／４０～８０／２０がさらにより好ましい。

成分（Ａ）と成分（Ｂ）の重量比（Ａ）／（Ｂ）が９５／５より大きい場合にはポロシティー改善効果が見られない場合があり、４０／６０未満の場合には重合の安定性が失われる場合がある。

本発明におけるポリビニルエステル系重合体（Ｂ）の重合度については特に制限はないが、１０００以下が好ましく、２００～５５０がより好ましく、２３０～４００がさらにより好ましい。

【００１５】

本発明におけるポリビニルエステル系重合体（Ｂ）は、水不溶性あるいは水分散性であり、イオン基等を導入することにより、自己乳化性が付与されたものでも良い。

本発明においては、第１発明および第２発明の分散安定剤にポリビニルエステル系重合体（Ｂ）が分散助剤として併用された形態も、分散安定剤という。

本発明におけるポリビニルエステル系重合体（Ｂ）の製造方法には特に制限はなく、従来公知のものが好適に用いられる。例えば、特開平１－９５１０３号に記載された側鎖にイオン基を有するポリビニルエステル系重合体、ＷＯ９１／１５５１８に記載された末端にイオン性基を有するポリビニルエステル系重合体、公知のノニオン基または（長鎖）アルキル基を１０モル％以下有するポリビニルエステル系重合体が好適に用いられる。

【００１６】

次に本発明の分散安定剤を用いたビニル系化合物の懸濁重合によるビニル系重合体の製造方法について説明する。

ビニル系重合体の製造方法において用いられる水性媒体の温度は特に制限はなく、２０℃程度の冷水はもとより、９０℃以上の温水も好適に用いられる。

この加熱水性媒体を構成する媒体としては、純粋な水のほかに、各種の添加成分を含有する水溶液あるいは他の有機溶剤を含む水性媒体を挙げることができる。また、加熱水性媒体を重合反応系に仕込む際の供給量は、重合反応系を充分に加温できる量であればよい。また除熱効率を高めるためにリフラックスコンデンサー付重合器も好適に用いられる。

ビニル系重合体の製造方法において、分散安定剤の使用量は特に制限はないが、通常ビニ

ル系化合物１００重量部に対して５重量部以下であり、０．０１～１重量部が好ましく、０．０２～０．２重量部がさらにより好ましい。本発明の分散安定剤は単独で使用しても良いが、塩化ビニルなどのビニル系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ポリビニルアルコール、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などを併用しても良い。その添加量については特に制限はないが、塩化ビニルなどのビニル系化合物１００重量部当たり０．０１～１．０重量部が好ましい。

【００１７】

その他各種添加剤も必要に応じて加えることができる。各種添加剤としては、例えばアセトアルデヒド、ブチルアルデヒド、トリクロロエチレン、パークロロエチレンあるいはメルカプタン類などの重合度調節剤、フェノール化合物、イオウ化合物、Ｎ－オキシド化合物などの重合禁止剤などが挙げられる。また、ｐＨ調整剤、スケール防止剤、架橋剤などを加えることも任意であり、上記の添加剤を複数併用しても差し支えない。

一方、重合開始剤も、従来塩化ビニルなどのビニル系化合物の重合に使用されているものでよく、これには例えばジイソプロピルパーオキシジカーボネート、ジ－２－エチルヘキシルパーオキシジカーボネート、ジエトキシエチルパーオキシジカーボネートなどのパーカーボネート化合物；ｔ－ブチルパーオキシネオデカネート、α－クミルパーオキシネオデカネートなどのパーエステル化合物；アセチルシクロヘキシルスルホニルパーオキシド、２，４，４－トリメチルペンチル－２－パーオキシフェノキシアセテートなどの過酸化物；２，２’－アゾビスイソブチロニトリル、アゾビス（２，４－ジメチルバレロニトリル）、アゾビス（４－メトキシ－２，４－ジメチルバレロニトリル）などのアゾ化合物などが挙げられ、さらにはこれらに過硫酸カリウム、過硫酸アンモニウム、過酸化水素などを組み合わせて使用することもできる。

【００１８】

本発明の分散安定剤を用いて懸濁重合することのできるビニル系化合物としては、具体的には塩化ビニル単独のほか、塩化ビニルを主体とする単量体混合物（塩化ビニル５０重量％以上）が包含され、この塩化ビニルと共重合されるコモノマーとしては、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、プロピレンなどのオレフィン、無水マレイン酸、アクリロニトリル、イタコン酸、スチレン、塩化ビニリデン、ビニルエーテル、その他塩化ビニルと共重合可能な単量体が例示される。さらには、塩化ビニルを含まない上記ビニル系化合物の単独重合や共重合に当たっても、本発明の分散安定剤を用いることができる。

本発明の分散安定剤を用いて懸濁重合するに当たって、各成分の仕込み割合、重合温度などは、従来塩化ビニルなどのビニル系化合物の懸濁重合で採用されている条件に準じて定めればよい。

また、ビニル系化合物、重合開始剤、分散安定剤、加熱水性媒体およびその他添加物の仕込み順序や比率については、なんら制限されない。

また、温水を用いると同時に、ビニル系化合物を重合器に仕込む前にビニル系化合物を加熱しておく方法も好適に用いられる。

【００１９】

【実施例】

以下実施例をあげて本発明をさらに詳しく説明するが、本発明はこれらの実施例によってなんら限定されるものではない。なお、以下の実施例において「％」および「部」は特に断りのない限り、「重量％」および「重量部」を意味する。

【００２０】

製造例
〔末端にチオール基またはチオエステル基を有するポリビニルアルコール系重合体〕
酢酸ビニル（以下ＶＡｃと略記する）２８００部、メタノール６７０部を反応容器にとり、内部を充分に窒素置換した後、外温を６５℃にあげ、内温が６０℃に達したところで、あらかじめ窒素置換したチオ酢酸０．２４３部を含むメタノール１０部を加えた後、２，２’－アゾビスイソブチロニトリル１部を含むメタノール溶液２０部を加え直ちにチオ酢酸１．８部を含むメタノール溶液１８部を４時間にわたって加えた。５時間後の重合率は６４．７％であった。
５時間後に容器を冷却し、減圧下に残留するＶＡｃをメタノールとともに系外へ追出す操作をメタノールを追加しながら行ない、ポリビニルエステル（以下ＰＶＡｃと略記する）のメタノール溶液を得た（濃度６２％）。このメタノール溶液の一部をとり、ＰＶＡｃ濃度３０％、含水率２％、〔ＮａＯＨ〕／〔ＶＡｃ〕＝０．１（モル比）となるように、ＮａＯＨのメタノール溶液を加え、４０℃で１時間けん化した後、酢酸を加えて残存するＮａＯＨを中和し、けん化反応を停止した。得られたポリビニルアルコール重合体（ＰＶＡ）をメタノールによるソックスレー洗浄によって精製した後、けん化度を測定すると９９．２モル％であった。また、水中３０℃で極限粘度を測定し、重合度を計算したところ８１５であった。
次に、この精製したＰＶＡを用いて、ＰＶＡ中に含まれるメルカプト基（以下ＳＨ基と略記する）の含有量をヨウ素酸化による方法で求めたところ、５．０×１０$^{-5}$当量／ｇ－ＰＶＡのＳＨ基の存在が確認された。
また、この精製したＰＶＡを常法により再酢化して再酢化ＰＶＡｃを得た後、ＴＨＦ系４０℃でポリスチレンを標準物質としてＧＰＣ測定をしたところ重量平均重合度／数平均重合度の比Ｐｗ／Ｐｎ＝２．１であった。
【００２１】
〔末端にチオール基またはチオエステル基を有するビニルエステル系重合体とエポキシ基を有する化合物の反応〕
上記手法で得られたＰＶＡｃの一部をとり、アリルグリシジルエーテルを添加（用いたＰＶＡｃの片末端と等量）し、濃度３０％、含水率２％、〔ＮａＯＨ〕／〔ＶＡｃ〕＝０．０２（モル比）となるように、ＮａＯＨのメタノール溶液を加え、４０℃で１時間けん化した後、酢酸を加えて残存するＮａＯＨを中和し、けん化反応を停止した。得られたＰＶＡをメタノールによるソックスレー洗浄によって精製した後、けん化度を測定すると７２．９モル％であった。次に、この精製したＰＶＡを用いて、ＰＶＡ中に含まれるＳＨ基の含有量をヨウ素酸化による方法で求めたところ、１．３×１０$^{-5}$当量／ｇ－ＰＶＡのＳＨ基が残存していることが確認された。またプロトンＮＭＲから求めたアリルグリシジルエーテルの反応率（反応したアリルグリシジルエーテル量／仕込みに用いたアリルグリシジルエーテル量）は７０％であった。
次に、必要に応じて、モノマー、チオエステル化合物およびメタノール仕込量を変更し、エポキシ基を有する化合物の種類および量を変更し、けん化時のアルカリモル比〔ＮａＯＨ〕／〔ＶＡｃ〕を適当に変えたこと以外は、上記と同様の方法により、表１に示すビニルアルコール系重合体（Ａ）を調製した。
【００２２】
〔塩化ビニルの重合〕
実施例１～１０、比較例１～３
リフラックスコンデンサー付のグラスライニング製オートクレーブに、表（表１：実施例１～１０、比較例１～３）に示した分散安定剤を溶かした脱イオン水１部およびジイソプロピルパーオキシジカーボネートの７０％トルエン溶液０．０４部を仕込み、オートクレーブ内を５０ｍｍＨｇとなるまで脱気して酸素を除いたのち、撹拌下で８０℃の温水３９部および塩化ビニルモノマー３０部を同時に仕込んだ。仕込みが終了した時点での液面は重合器の底面から６０％の高さであり、内温は５０℃であった。その後内温を５０℃に保ち重合を継続した。重合開始時、オートクレーブ内の圧力は７．０ｋｇ／ｃｍ^{2} Ｇであっ

たが、重合開始６時間後に４．０ｋｇ／ｃｍ^2 Ｇとなった時点で重合を停止し、未反応の塩化ビニルモノマーをパージし、内容物を取り出し脱水乾燥した。
得られた塩化ビニル樹脂の性能を下記の方法により評価し、その結果を表２に示す。塩化ビニル重合体の重合収率は８５％であり、平均重合度は１３００であった。
【００２３】
（１）可塑剤吸収性
プラストグラフに接続されたプラネタリーミキサーに、得られた塩化ビニル重合体粉末４００ｇを入れ、６０ｒｐｍで撹拌しながら予熱（４分）して８８℃としたのち、これにジオクチルフタレートを２００ｇ添加し、添加時からトルクの下降した時点まで時間を可塑剤吸収性（分）とした。
（２）ＣＰＡ（Ｃｏｌｄ　Ｐｌａｓｔｉｃｉｚｅｒ　Ａｂｓｏｒｐｔｉｏｎ：冷可塑剤吸収量）ＡＳＴＭ－Ｄ３３６７－７５に記載された方法より、２３℃におけるジオクチルフタレートの吸収量を測定した。
（３）発泡性評価
重合終了時に重合器内の発泡状態を目視により観察し、以下の記号で示す。
◎：発泡なし
○：重合器の底面から６２～６５％の高さにまで泡が認められた。
△：重合器の底面から６６～７０％の高さにまで泡が認められた。
▲：重合器の底面から９０～１００％の高さにまで泡が認められた。
×：重合器の底面から１００％の高さにまで泡が認められ、さらにリフラックスコンデンサーに泡が詰まっていた。
【００２４】
【表１】

【００２５】
【表２】

	ポリビニルアルコール系重合体（A）				ポリビニルエステル系重合体（B）			配合比	使用量[1]
	原料(A-1)			原料(A-2)				（A）／（B）	（ｐｈｍ）
	重合度	けん化度（ﾓﾙ%）	末端変性		重合度	けん化度（ﾓﾙ%）	変性		
実施例１	３２０	６５	ＳＨ基[2]	アリルグリシジルエーテル				１００／０	０．１
〃　２	４６５	６４	〃	〃	３５０	４０	末端ＣＡ基[3]	５０／５０	０．１５
〃　３	５２０	６８	〃	〃	３５０	４０		５０／５０	０．１５
〃　４	８１５	６５	〃	〃	３５０	４０		５０／５０	０．１５
〃　５	１４７０	６７	〃	〃	２５０	３８		６０／４０	０．１５
〃　６	２４００	６９	〃	〃	２５０	３８		６０／４０	０．１５
〃　７	５２０	６１	〃	〃	２５０	３８		７０／３０	０．１５
〃　８	５２０	７５	〃	ブタジエンモノエポキサイド	２８５	２８	ＩＡ[4]　0.5ﾓﾙ%	７０／３０	０．１５
〃　９	５２０	８８	〃	1,2-エポキシ-7- オクテン	３３０	４４	ＳＨ基[2]	７０／３０	０．１５
〃１０	５２０	９１	〃	1,2-エポキシ-9- デセン	３３０	４４	ＳＨ基[2]	７０／３０	０．２
比較例１	７００	７０	無変性	なし				１００／０	０．１
〃　２	６８０	７２	アミノ基[5]	なし				１００／０	０．１
〃　３	７２０	７２	無変性	なし	２５０	３８		７０／３０	０．１５

1）　使用量：塩化ビニルモノマー１００重量部に対する分散安定剤の使用量
2）　ＳＨ基：片末端メルカプト基
3）　ＣＡ基：片末端カルボキシル基
4）　ＩＡ：イタコン酸ランダム共重合
5）　アミノ基：片末端アミノ基

40　30　20　10

	懸濁重合の状況		塩化ビニル樹脂の性能	
	重合安定性	重合層内の発泡性	可塑剤吸収性（分）	ＣＰＡ（％）
実施例１	良好	○	２．２	３３
〃　２	良好	◎	２．３	３４
〃　３	良好	◎	２．２	３４
〃　４	良好	◎	２．１	３５
〃　５	良好	◎	２．１	３２
〃　６	良好	○	２．３	２８
〃　７	良好	○	２．５	２８
〃　８	良好	○	２．８	２７
〃　９	良好	△	３．１	２６
〃１０	良好	△	３．０	２４
比較例１	良好	▲	５．２	２０
〃　２	やや粗粒発生	×	４．８	２１
〃　３	やや粗粒発生	×	８．９	２２

【００２６】

【発明の効果】

本発明の分散安定剤は、従来の分散安定剤に比べて、重合中における発泡挙動が極めて小さいことから重合器内の有効容積が増加して生産性が向上し、リフラックスコンデンサー付重合器を用いた懸濁重合、ホットチャージ法による懸濁重合、またはリフラックスコンデンサー付重合器を用いたホットチャージ法による懸濁重合において、重合器の温度コントロールが容易となる。

また本発明の懸濁重合用分散安定剤を用いた場合には、得られたビニル系重合体粒子は、粒子径が大きく、その分布がシャープで、取扱い時の飛散が少なく、かつ成形機などへのくい込み性が良好であり、ビニル系重合体粒子の多孔性が向上し、可塑剤吸収速度が大きく、しかも充填比重の高いことから工業的な評価が極めて高い。

フロントページの続き

(58)調査した分野(Int.Cl.[7], ＤＢ名)
C08F 2/00-2/60
C08F 8/34
C08F216/06