



(10) 授权公告号 CN 116635503 B

(45) 授权公告日 2024.12.17

(21) 申请号 202180086949.6

(22) 申请日 2021.12.22

(65) 同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 116635503 A

(43) 申请公布日 2023.08.22

(30) 优先权数据
2020-215063 2020.12.24 JP
2021-114078 2021.07.09 JP
2021-114079 2021.07.09 JP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日
2023.06.21

(86) PCT国际申请的申请数据
PCT/JP2021/047743 2021.12.22

(87) PCT国际申请的公布数据
W02022/138784 JA 2022.06.30

(73) 专利权人 株式会社可乐丽
地址 日本冈山县仓敷市酒津1621番地

(72) 发明人 新居真辅

(74) 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司 72001
专利代理师 马倩 林毅斌

(51) Int.Cl.
C09D 129/04 (2006.01)
C08F 2/20 (2006.01)
C08F 8/42 (2006.01)
C08F 8/12 (2006.01)
C08F 8/00 (2006.01)
B32B 27/30 (2006.01)
B32B 27/00 (2006.01)
C09K 23/52 (2006.01)

(56) 对比文件
CN 101180330 A, 2008.05.14
US 2017137600 A1, 2017.05.18

审查员 许明

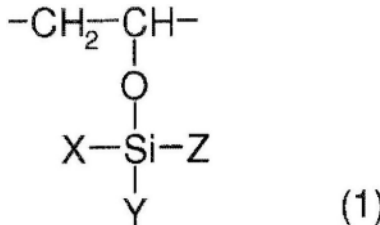
权利要求书3页 说明书30页

(54) 发明名称

改性乙烯醇系聚合物、改性乙烯醇系聚合物的制造方法、颗粒、水溶液、涂覆液、涂覆物、成形体、剥离纸、分散剂、乙烯基系聚合物的制造方法和混合物

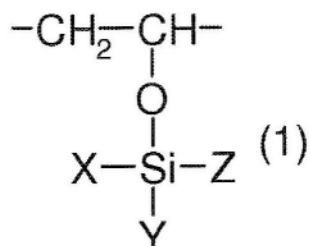
(57) 摘要

改性乙烯醇系聚合物,其具有下述式(1)所示的结构单元,水不溶解成分为1000ppm以下。式(1)中,X、Y和Z各自独立地为碳原子数1~20的烷基、碳原子数2~20的烯基、苯基、苄基、乙烯基苯基、碳原子数1~20的卤代烷基、卤代苯基、碳原子数1~20的氨基烷基、碳原子数1~20的巯基烷基、碳原子数2~20的脲基烷基、碳原子数2~8的异氰酸酯烷基、包含环氧基的碳原子数3~20的基团、包含丙烯酰胺基的碳原子数3~20的基团、包含甲基丙烯酰胺基的碳原子数4~20的基团、乙酰氧基或 $-(CH_2)_n-O-R^1$ (R^1 表示碳原子数1~20的烷基等,n表示0~6的整数。)所示的基团。



1. 改性乙烯醇系聚合物, 其具有下述式(1)所示的结构单元, 上述式(1)所示的结构单元相对于包含硅原子的全部结构单元的含量为90摩尔%以上, 水不溶解成分为1000ppm以下,

[化1]



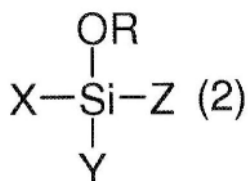
式(1)中, X、Y和Z各自独立地为碳原子数1~20的烷基、碳原子数2~20的烯基、苯基、苄基、乙烯基苯基、碳原子数1~20的卤代烷基、卤代苯基、碳原子数1~20的氨基烷基、碳原子数1~20的巯基烷基、碳原子数2~20的脲基烷基、碳原子数2~8的异氰酸酯烷基、包含环氧基的碳原子数3~20的基团、包含丙烯酰胺基的碳原子数3~20的基团、包含甲基丙烯酰胺基的碳原子数4~20的基团、乙酰氧基或 $-(\text{CH}_2)_n-\text{O}-\text{R}^1$ 所示的基团, 其中, R^1 表示氢原子、碱金属原子、碱土金属原子、碳原子数1~20的烷基、碳原子数2~20的烯基、丙烯酰基、甲基丙烯酰基或缩水甘油基, n 表示0~6的整数。

2. 根据权利要求1所述的改性乙烯醇系聚合物, 其中, 上述式(1)所示的结构单元的含量为0.01摩尔%以上且小于5摩尔%。

3. 权利要求1或2所述的改性乙烯醇系聚合物的制造方法, 其具备使硅烷偶联剂浸渗至固体状态的乙烯醇系聚合物的工序。

4. 根据权利要求3所述的改性乙烯醇系聚合物的制造方法, 其中, 在上述浸渗的工序中, 对乙烯醇系聚合物颗粒喷雾包含上述硅烷偶联剂的溶液而使其浸渗。

5. 根据权利要求3所述的改性乙烯醇系聚合物的制造方法, 其中, 上述硅烷偶联剂具有下述式(2)所示的结构,



式(2)中, R为碳原子数1~8的烷基、乙酰基或 $-(\text{CH}_2)_m-\text{O}-\text{R}^2$, 其中, R^2 表示碳原子数1~20的烷基, m 表示1~6的整数; X、Y和Z各自独立地为碳原子数1~20的烷基、碳原子数2~20的烯基、苯基、苄基、乙烯基苯基、碳原子数1~20的卤代烷基、卤代苯基、碳原子数1~20的氨基烷基、碳原子数1~20的巯基烷基、碳原子数2~20的脲基烷基、碳原子数2~8的异氰酸酯烷基、包含环氧基的碳原子数3~20的基团、包含丙烯酰胺基的碳原子数3~20的基团、包含甲基丙烯酰胺基的碳原子数4~20的基团、乙酰氧基或 $-(\text{CH}_2)_n-\text{O}-\text{R}^1$ 所示的基团, 其中, R^1 表示碳原子数1~20的烷基、碳原子数2~20的烯基、丙烯酰基、甲基丙烯酰基或缩水甘油基, n 表示0~6的整数。

6. 根据权利要求3所述的改性乙烯醇系聚合物的制造方法, 其还具备: 对在上述浸渗的工序中得到的浸渗有上述硅烷偶联剂的乙烯醇系聚合物进行热处理的工序。

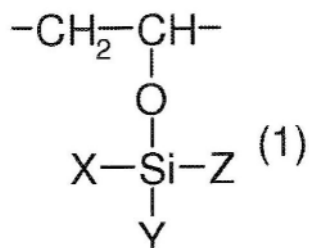
7. 颗粒,其含有权利要求1或2所述的改性乙烯醇系聚合物。

8. 根据权利要求7所述的颗粒,其中,硅原子的分散度A为0.2以上且小于1。

9. 水溶液,其含有权利要求1或2所述的改性乙烯醇系聚合物。

10. 涂覆液,其包含具有下述式(1)所示的结构单元的改性乙烯醇系聚合物,上述式(1)所示的结构单元相对于包含硅原子的全部结构单元的含量为90摩尔%以上,上述改性乙烯醇系聚合物的水不溶解成分为1000ppm以下,

[化3]



式(1)中,X、Y和Z各自独立地为碳原子数1~20的烷基、碳原子数2~20的烯基、苯基、苄基、乙烯基苯基、碳原子数1~20的卤代烷基、卤代苯基、碳原子数1~20的氨基烷基、碳原子数1~20的巯基烷基、碳原子数2~20的脲基烷基、碳原子数2~8的异氰酸酯烷基、包含环氧基的碳原子数3~20的基团、包含丙烯酰胺基的碳原子数3~20的基团、包含甲基丙烯酰胺基的碳原子数4~20的基团、乙酰氧基或 $-(\text{CH}_2)_n-\text{O}-\text{R}^1$ 所示的基团,其中, R^1 表示氢原子、碱金属原子、碱土金属原子、碳原子数1~20的烷基、碳原子数2~20的烯基、丙烯酰基、甲基丙烯酰基或缩水甘油基,n表示0~6的整数。

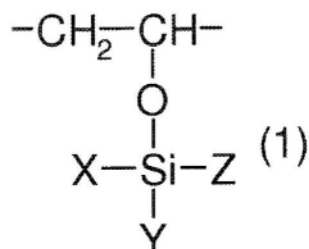
11. 根据权利要求10所述的涂覆液,其中,上述改性乙烯醇系聚合物中的上述式(1)所示的结构单元的含量为0.01摩尔%以上且小于5摩尔%。

12. 根据权利要求10或11所述的涂覆液,其中,上述改性乙烯醇系聚合物的粘均聚合度为500以上且5000以下,皂化度为70摩尔%以上且99.9摩尔%以下。

13. 涂覆物,其是将权利要求10~12中任一项所述的涂覆液涂覆于基材而成的。

14. 分散剂,其包含具有下述式(1)所示的结构单元的改性乙烯醇系聚合物,上述改性乙烯醇系聚合物中的上述式(1)所示的结构单元相对于包含硅原子的全部结构单元的含量为90摩尔%以上,上述改性乙烯醇系聚合物的水不溶解成分为1000ppm以下,

[化4]



式(1)中,X、Y和Z各自独立地为碳原子数1~20的烷基、碳原子数2~20的烯基、苯基、苄基、乙烯基苯基、碳原子数1~20的卤代烷基、卤代苯基、碳原子数1~20的氨基烷基、碳原子数1~20的巯基烷基、碳原子数2~20的脲基烷基、碳原子数2~8的异氰酸酯烷基、包含环氧基的碳原子数3~20的基团、包含丙烯酰胺基的碳原子数3~20的基团、包含甲基丙烯酰胺基的碳原子数4~20的基团、乙酰氧基或 $-(\text{CH}_2)_n-\text{O}-\text{R}^1$ 所示的基团,其中, R^1 表示氢原子、碱

金属原子、碱土金属原子、碳原子数1~20的烷基、碳原子数2~20的烯基、丙烯酰基、甲基丙烯酰基或缩水甘油基,n表示0~6的整数。

15.根据权利要求14所述的分散剂,其中,上述改性乙烯醇系聚合物中的上述式(1)所示的结构单元的含量为0.01摩尔%以上且小于5摩尔%。

16.根据权利要求14或15所述的分散剂,其中,上述改性乙烯醇系聚合物的粘均聚合度为500以上且1500以下,皂化度为60摩尔%以上且90摩尔%以下。

17.根据权利要求14或15所述的分散剂,其用于悬浮聚合。

18.乙烯基系聚合物的制造方法,其具备:在权利要求14~17中任一项所述的分散剂的存在下将乙烯基化合物进行悬浮聚合的工序。

19.混合物,其包含乙烯基化合物和权利要求14~17中任一项所述的分散剂。

改性乙烯醇系聚合物、改性乙烯醇系聚合物的制造方法、颗粒、水溶液、涂覆液、涂覆物、成形体、剥离纸、分散剂、乙烯基系聚合物的制造方法和混合物

技术领域

[0001] 本申请涉及改性乙烯醇系聚合物、改性乙烯醇系聚合物的制造方法、聚合物颗粒、水溶液、涂覆液、涂覆物、成形体、剥离纸、分散剂、乙烯基系聚合物的制造方法和混合物。

背景技术

[0002] 乙烯醇系聚合物(以下有时将乙烯醇系聚合物简称为“PVA”)具有水溶性,被用于合成纤维原料、膜原料、乳化分散剂、粘接剂等各种用途。

[0003] PVA通常通过对将乙烯基酯系单体聚合而得到的乙烯基酯系聚合物进行皂化来获得。已知的是:通过对将乙烯基酯系单体与具有各种官能团的单体共聚而得到的改性乙烯基酯系聚合物进行皂化,从而能够得到具有特殊功能的改性PVA。

[0004] 另一方面,也报告了各种使具有各种官能团的反应剂与皂化后的PVA发生反应而将源自该反应剂的官能团导入至PVA中的“后改性”方法。例如,采用将二羧酸用作改性剂的例子(专利文献1)等后改性作为制造改性PVA的有用技术。

[0005] 另外,报告了将PVA或其衍生物与硅烷偶联剂混合而成的防雾用组合物(专利文献2)、树脂组合物(专利文献3)、纤维处理剂(专利文献4)等。

[0006] 另外,专利文献5公开了通过PVA与特定的硅烷偶联剂的反应而得到改性PVA的方法。

[0007] 然而,上述文献1~5中没有公开既具有向PVA中导入了硅烷偶联剂的聚合物结构、处理性又更优异、能够应用于多种用途的改性PVA。例如,水溶性低的改性PVA在用于涂覆液、悬浮聚合用分散剂等的情况下,有时为了使其充分溶解而需要时间或者不溶解成分造成不优选的影响。另外,在专利文献5中,PVA与特定硅烷偶联剂的反应在水溶液中进行,改性PVA以溶液形态来获得。从处理性、保管性、搬运性等观点出发,期待对这种溶液状的改性PVA加以改善。另外,通过干燥等将溶液状的改性PVA制成颗粒状时,存在在干燥过程中进行交联反应、水溶性降低的倾向。

[0008] 另外,PVA在纸领域中被用作纸力增强剂、荧光白色颜料的分散剂、无机物(碳酸钙、粘土、二氧化硅等)的粘结剂。PVA的造膜性优异,因此,通过将其涂覆于纸而能够赋予相对于气体等而言的阻隔性、耐油性。

[0009] 涂覆有PVA的纸有时被用作阻隔纸,作为阻隔纸的代表例,可列举出剥离纸原纸。剥离纸原纸通常通过在纤维素基材的表面涂覆PVA来制造。并且,通过在该剥离纸原纸的表面形成剥离层(有机硅层)而得到剥离纸。剥离纸中的PVA承担抑制昂贵的有机硅、铂向基材中浸透的填塞剂的作用。最近,寻求在这种填塞性的基础上能够促进剥离层的有机硅固化或者提高PVA层与有机硅层的密合性的剥离纸原纸。

[0010] 专利文献6中记载了涂覆有PVA的剥离纸原纸,所述PVA满足特定条件且具有甲硅烷基。另外,专利文献7中记载了通过缩醛化反应而向侧链导入有双键的PVA。但是,这些文

献6、7中并未公开与有机硅固化性和基材的密合性优异的涂覆液。

[0011] 另外,PVA也被广泛用作分散剂,例如被用作乙烯基化合物的悬浮聚合用和乳液聚合用的分散稳定剂。尤其是作为将氯乙烯进行悬浮聚合时使用的分散稳定剂是有用的。

[0012] 所得聚氯乙烯树脂(以下有时将聚氯乙烯树脂简写为“PVC树脂”)在耐化学品性、电绝缘性优异的基础上,加工性也优异,即可呈现硬质也可呈现软质,因此,作为各种成型加工材料而被用于广泛的用途。PVC树脂通常通过使用油溶性的聚合引发剂,在水性介质中且在分散稳定剂的存在下将氯乙烯单体进行聚合的悬浮聚合法而以工业规模来制造。

[0013] 作为在氯乙烯的聚合中使用的分散稳定剂,在多数情况下重用PVA,出于提高氯乙烯在聚合时的稳定性(聚合稳定性)这一目的,提出了使用具有烯属双键的PVA(专利文献8)。然而,上述文献8并未公开包含具有源自硅烷偶联剂的特定结构的改性PVA的分散剂。

[0014] 现有技术文献

[0015] 专利文献

[0016] 专利文献1:国际公开第2007/119735号

[0017] 专利文献2:日本特开昭48-47939公报

[0018] 专利文献3:日本特开2002-275338公报

[0019] 专利文献4:日本特开平6-16738公报

[0020] 专利文献5:日本特开平3-119002公报

[0021] 专利文献6:日本特开2005-194672号公报

[0022] 专利文献7:日本特表2013-531136号公报

[0023] 专利文献8:国际公开第2019/181915号

发明内容

[0024] 发明所要解决的问题

[0025] 本申请的目的在于,提供既具有导入有硅烷偶联剂的聚合物结构、处理性又优异、在各种用途中有用的改性乙烯醇系聚合物;该改性乙烯醇系聚合物的制造方法、该改性乙烯醇系聚合物的颗粒和该改性乙烯醇系聚合物的水溶液。

[0026] 另外,本申请的目的在于,提供能够形成有机硅固化性以及和基材的密合性优异的涂覆层的涂覆液;将该涂覆液涂覆于基材而成的涂覆物、成形体和剥离纸。

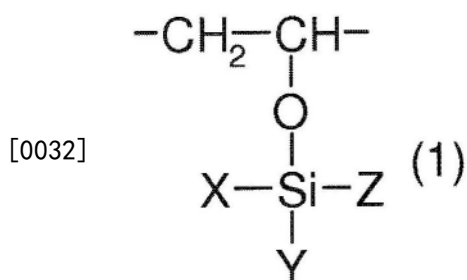
[0027] 进而,本申请的目的在于,提供通过在乙烯基系聚合物的制造工序中加以使用,从而能够减小所得乙烯基系聚合物的平均粒径、减少粗大颗粒量且减少鱼眼的分散剂;乙烯基系聚合物的制造方法和混合物。

[0028] 用于解决问题的手段

[0029] 本发明包括以下的公开内容。

[0030] [1]改性乙烯醇系聚合物,其具有下述式(1)所示的结构单元,水不溶解成分为1000ppm以下;

[0031] [化1]



[0033] [式(1)中,X、Y和Z各自独立地为碳原子数1~20的烷基、碳原子数2~20的烯基、苯基、苄基、乙烯基苯基、碳原子数1~20的卤代烷基、卤代苯基、碳原子数1~20的氨基烷基、碳原子数1~20的巯基烷基、碳原子数2~20的脲基烷基、碳原子数2~8的异氰酸酯烷基、包含环氧基的碳原子数3~20的基团、包含丙烯酰胺基的碳原子数3~20的基团、包含甲基丙烯酰胺基的碳原子数4~20的基团、乙酰氧基或 $-(\text{CH}_2)_n-\text{O}-\text{R}^1$ (R^1 表示氢原子、碱金属原子、碱土金属原子、碳原子数1~20的烷基、碳原子数2~20的烯基、丙烯酰基、甲基丙烯酰基或缩水甘油基,n表示0~6的整数。)所示的基团。]

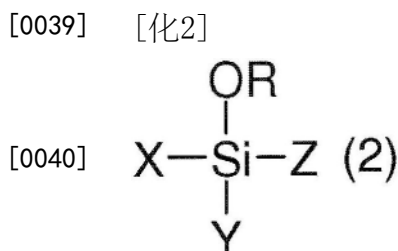
[0034] [2]根据[1]的改性乙烯醇系聚合物,其中,上述式(1)所示的结构单元的含量为0.01摩尔%以上且小于5摩尔%;

[0035] [3]根据[1]或[2]的改性乙烯醇系聚合物,其中,上述式(1)所示的结构单元相对于包含硅原子的全部结构单元的含量为90摩尔%以上;

[0036] [4]改性乙烯醇系聚合物的制造方法,其具备使硅烷偶联剂浸渗至固体状态的乙烯醇系聚合物的工序;

[0037] [5]根据[4]的改性乙烯醇系聚合物的制造方法,其中,在上述浸渗的工序中,对乙烯醇系聚合物颗粒喷雾包含上述硅烷偶联剂的溶液而使其浸渗;

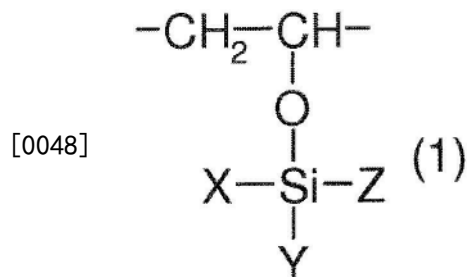
[0038] [6]根据[4]或[5]的改性乙烯醇系聚合物的制造方法,其中,上述硅烷偶联剂具有下述式(2)所示的结构;



[0041] [式(2)中,R为碳原子数1~8的烷基、乙酰基或 $-(\text{CH}_2)_m-\text{O}-\text{R}^2$ (R^2 表示碳原子数1~20的烷基,m表示1~6的整数。)。X、Y和Z各自独立地为碳原子数1~20的烷基、碳原子数2~20的烯基、苯基、苄基、乙烯基苯基、碳原子数1~20的卤代烷基、卤代苯基、碳原子数1~20的氨基烷基、碳原子数1~20的巯基烷基、碳原子数2~20的脲基烷基、碳原子数2~8的异氰酸酯烷基、包含环氧基的碳原子数3~20的基团、包含丙烯酰胺基的碳原子数3~20的基团、包含甲基丙烯酰胺基的碳原子数4~20的基团、乙酰氧基或 $-(\text{CH}_2)_n-\text{O}-\text{R}^1$ (R^1 表示碳原子数1~20的烷基、碳原子数2~20的烯基、丙烯酰基、甲基丙烯酰基或缩水甘油基,n表示0~6的整数。)所示的基团。]

[0042] [7]根据[4]、[5]或[6]的改性乙烯醇系聚合物的制造方法,其还具备:对在上述浸渗的工序中得到的浸渗有上述硅烷偶联剂的乙烯醇系聚合物进行热处理的工序;

- [0043] [8]颗粒,其含有[1]、[2]或[3]的改性乙烯醇系聚合物;
 [0044] [9]根据[8]的颗粒,其中,硅原子的分散度A为0.2以上且小于1;
 [0045] [10]水溶液,其含有[1]、[2]或[3]的改性乙烯醇系聚合物;
 [0046] [11]涂覆液,其包含具有下述式(1)所示的结构单元的改性乙烯醇系聚合物;
 [0047] [化3]



[0049] [式(1)中,X、Y和Z各自独立地为碳原子数1~20的烷基、碳原子数2~20的烯基、苯基、苄基、乙烯基苯基、碳原子数1~20的卤代烷基、卤代苯基、碳原子数1~20的氨基烷基、碳原子数1~20的巯基烷基、碳原子数2~20的脲基烷基、碳原子数2~8的异氰酸酯烷基、包含环氧基的碳原子数3~20的基团、包含丙烯酰胺基的碳原子数3~20的基团、包含甲基丙烯酰胺基的碳原子数4~20的基团、乙酰氧基或 $-(\text{CH}_2)_n-\text{O}-\text{R}^1$ (R^1 表示氢原子、碱金属原子、碱土金属原子、碳原子数1~20的烷基、碳原子数2~20的烯基、丙烯酰基、甲基丙烯酰基或缩水甘油基,n表示0~6的整数。)所示的基团。]

[0050] [12]根据[11]的涂覆液,其中,上述改性乙烯醇系聚合物中的上述式(1)所示的结构单元的含量为0.01摩尔%以上且小于5摩尔%;

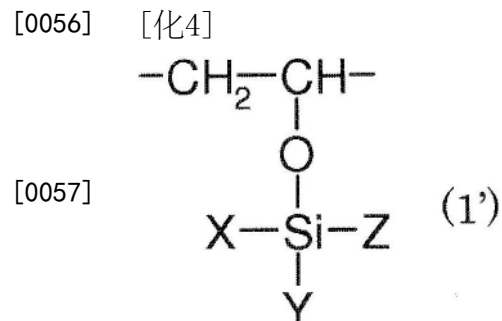
[0051] [13]根据[11]或[12]的涂覆液,其中,上述改性乙烯醇系聚合物中的上述式(1)所示的结构单元相对于包含硅原子的全部结构单元的含量为90摩尔%以上;

[0052] [14]根据[11]、[12]或[13]的涂覆液,其中,上述改性乙烯醇系聚合物的粘均聚合度为500以上且5000以下,皂化度为70摩尔%以上且99.9摩尔%以下;

[0053] [15]根据[11]~[14]中任一项的涂覆液,其中,上述涂覆液中的上述改性乙烯醇系聚合物的不溶解成分为1000ppm以下;

[0054] [16]涂覆物,其是将[11]~[15]中任一项的涂覆液涂覆于基材而成的;

[0055] [17]成形体,其具备包含改性乙烯醇系聚合物的层,所述改性乙烯醇系聚合物具有下述式(1')所示的结构单元;

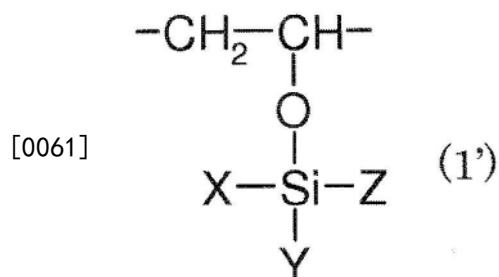


[0058] [式(1')中,X、Y和Z各自独立地为碳原子数1~20的烷基、碳原子数2~20的烯基、苯基、苄基、乙烯基苯基、碳原子数1~20的卤代烷基、卤代苯基、碳原子数1~20的氨基烷基、碳原子数1~20的巯基烷基、碳原子数2~20的脲基烷基、碳原子数2~8的异氰酸酯烷基

基、包含环氧基的碳原子数3~20的基团、包含丙烯酰胺基的碳原子数3~20的基团、包含甲基丙烯酰胺基的碳原子数4~20的基团、乙酰氧基或 $-(CH_2)_n-O-R^1$ (R^1 表示氢原子、碱金属原子、碱土金属原子、碳原子数1~20的烷基、碳原子数2~20的烯基、丙烯酰基、甲基丙烯酰基、缩水甘油基或连接键,n表示0~6的整数。)所示的基团。]

[0059] [18]剥离纸,其具备基材、有机硅填塞层和剥离层,上述有机硅填塞层包含具有下述式(1')所示的结构单元的改性乙烯醇系聚合物;

[0060] [化5]

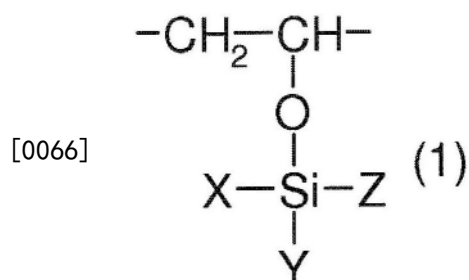


[0062] [式(1')]中,X、Y和Z各自独立地为碳原子数1~20的烷基、碳原子数2~20的烯基、苯基、苄基、乙烯基苯基、碳原子数1~20的卤代烷基、卤代苯基、碳原子数1~20的氨基烷基、碳原子数1~20的巯基烷基、碳原子数2~20的脲基烷基、碳原子数2~8的异氰酸酯烷基、包含环氧基的碳原子数3~20的基团、包含丙烯酰胺基的碳原子数3~20的基团、包含甲基丙烯酰胺基的碳原子数4~20的基团、乙酰氧基或 $-(CH_2)_n-O-R^1$ (R^1 表示氢原子、碱金属原子、碱土金属原子、碳原子数1~20的烷基、碳原子数2~20的烯基、丙烯酰基、甲基丙烯酰基、缩水甘油基或连接键,n表示0~6的整数。)所示的基团。]

[0063] [19]根据[18]的剥离纸,其中,上述剥离层包含加成型有机硅和铂,上述铂的含量相对于上述加成型有机硅100质量份为0.001~0.05质量份;

[0064] [20]分散剂,其包含具有下述式(1)所示的结构单元的改性乙烯醇系聚合物;

[0065] [化6]



[0067] [式(1)中,X、Y和Z各自独立地为碳原子数1~20的烷基、碳原子数2~20的烯基、苯基、苄基、乙烯基苯基、碳原子数1~20的卤代烷基、卤代苯基、碳原子数1~20的氨基烷基、碳原子数1~20的巯基烷基、碳原子数2~20的脲基烷基、碳原子数2~8的异氰酸酯烷基、包含环氧基的碳原子数3~20的基团、包含丙烯酰胺基的碳原子数3~20的基团、包含甲基丙烯酰胺基的碳原子数4~20的基团、乙酰氧基或 $-(CH_2)_n-O-R^1$ (R^1 表示氢原子、碱金属原子、碱土金属原子、碳原子数1~20的烷基、碳原子数2~20的烯基、丙烯酰基、甲基丙烯酰基或缩水甘油基,n表示0~6的整数。)所示的基团。]

[0068] [21]根据[20]的分散剂,其中,上述改性乙烯醇系聚合物中的上述式(1)所示的结构单元的含量为0.01摩尔%以上且小于5摩尔%;

[0069] [22]根据[20]或[21]的分散剂,其中,上述改性乙烯醇系聚合物中的上述式(1)所示的结构单元相对于包含硅原子的全部结构单元的含量为90摩尔%以上;

[0070] [23]根据[20]、[21]或[22]的分散剂,其中,上述改性乙烯醇系聚合物的粘均聚合度为500以上且1500以下,皂化度为60摩尔%以上且90摩尔%以下;

[0071] [24]根据[20]~[23]中任一项的分散剂,其中,上述改性乙烯醇系聚合物的水不溶解成分为1000ppm以下;

[0072] [25]根据[20]~[24]中任一项的分散剂,其用于悬浮聚合;

[0073] [26]乙烯基系聚合物的制造方法,其具备:在[20]~[25]中任一项的分散剂的存在下将乙烯基化合物进行悬浮聚合的工序;

[0074] [27]混合物,其包含乙烯基化合物和[20]~[25]中任一项的分散剂。

[0075] 发明效果

[0076] 根据本申请,可提供既具有导入有硅烷偶联剂的聚合物结构、处理性又优异、在各种用途中有用的改性乙烯醇系聚合物;该改性乙烯醇系聚合物的制造方法、该改性乙烯醇系聚合物的颗粒和该改性乙烯醇系聚合物的水溶液。

[0077] 另外,根据本申请,可提供能够形成有机硅固化性以及和基材的密合性优异的涂覆层的涂覆液;将该涂覆液涂覆于基材而成的涂覆物、成形体和剥离纸。

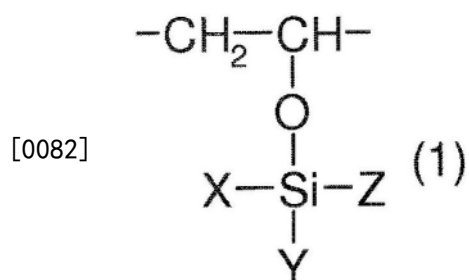
[0078] 进而,根据本申请,可提供通过在乙烯基系聚合物的制造工序中加以使用而能够减小所得乙烯基系聚合物的平均粒径、减少粗大颗粒量且减少鱼眼的分散剂;乙烯基系聚合物的制造方法和混合物。

具体实施方式

[0079] <改性乙烯醇系聚合物(改性PVA)>

[0080] 本申请的改性PVA具有下述式(1)所示的结构单元,水不溶解成分为1000ppm以下。

[0081] [化7]



[0083] 式(1)中,X、Y和Z各自独立地为碳原子数1~20的烷基、碳原子数2~20的烯基、苯基、苄基、乙烯基苯基、碳原子数1~20的卤代烷基、卤代苯基、碳原子数1~20的氨基烷基、碳原子数1~20的巯基烷基、碳原子数2~20的脲基烷基、碳原子数2~8的异氰酸酯烷基、包含环氧基的碳原子数3~20的基团、包含丙烯酰胺基的碳原子数3~20的基团、包含甲基丙烯酰胺基的碳原子数4~20的基团、乙酰氧基或 $-(\text{CH}_2)_n-\text{O}-\text{R}^1$ (R^1 表示氢原子、碱金属原子、碱土金属原子、碳原子数1~20的烷基、碳原子数2~20的烯基、丙烯酰基、甲基丙烯酰基或缩水甘油基,n表示0~6的整数。)所示的基团。

[0084] 本申请的改性PVA既具有导入有硅烷偶联剂的聚合物结构,水不溶解成分又少、水溶性优异,因此,处理性优异,在各种用途中是有用的。即,本申请的改性PVA在以涂覆液、悬

浮聚合用分散剂等水溶液形态使用时容易溶解,另外,溶解残留也少,因此容易处理。本申请的改性PVA的水溶性优异,因此,在涂覆液、悬浮聚合用分散剂等溶解于水来加以使用的各种用途中特别有用。另外,像这样,水溶性优异的改性PVA能够以颗粒(粉末)状态进行保管和搬运等,能够使其溶解于水而容易使用,因此处理性优异。

[0085] 作为X、Y、Z或 R^1 所示的碳原子数1~20的烷基,可列举出甲基、乙基、丙基、丁基、异丁基、己基、月桂基等。作为这些烷基的碳原子数,优选为1~6,更优选为1~3。

[0086] 作为X、Y、Z或 R^1 所示的碳原子数2~20的烯基,可列举出乙烯基、烯丙基、己烯基、油烯基等。作为这些烯基的碳原子数,优选为2~6,更优选为2~3。作为烯基,特别优选为乙烯基。

[0087] X、Y或Z所示的乙烯基苯基是指 $CH_2=CH-C_6H_4-$ 所示的基团。

[0088] 作为X、Y或Z所示的碳原子数1~20的卤代烷基和卤代苯基所具有的卤素,可列举出氯、溴、氟等。作为卤代烷基的碳原子数,优选为1~6,更优选为1~3。

[0089] X、Y或Z所示的碳原子数1~20的氨基烷基通常为 $NR_2-C_{na}H_{2na}-$ (R各自独立地为氢原子或碳原子数1~6的烃基。na为1~20的整数)所示的基团。作为该氨基烷基的碳原子数,优选为1~10,更优选为1~6。

[0090] X、Y或Z所示的碳原子数1~20的巯基烷基通常为 $HS-C_{nb}H_{2nb}-$ (nb为1~20的整数)所示的基团。作为该巯基烷基的碳原子数,优选为1~6。作为巯基烷基,特别优选为巯基丙基。

[0091] X、Y或Z所示的碳原子数2~20的脲基烷基通常为 $NH_2CONH-C_{nc}H_{2nc}-$ (nc为1~19的整数)所示的基团。作为该脲基烷基的碳原子数,优选为2~6。

[0092] X、Y或Z所示的碳原子数2~8的异氰酸酯烷基通常为 $OCN-C_{nd}H_{2nd}-$ (nd为1~7的整数)所示的基团。作为该异氰酸酯烷基的碳原子数,优选为2~6。

[0093] X、Y或Z所示的包含环氧基的碳原子数3~20的基团是指:包含三元环的环状醚结构且碳原子数为3~20的基团。作为这种基团,可列举出环氧基、缩水甘油基、环氧丙氧基甲基、3-环氧丙氧基丙基、2-(3,4-环氧环己基)乙基等。作为该包含环氧基的基团的碳原子数,优选为3~12。

[0094] 作为X、Y或Z所示的包含丙烯酰胺基的碳原子数3~20的基团,可列举出丙烯酰胺基、丙烯酰胺甲基、3-丙烯酰胺丙基、N-(2-丙烯酰胺乙基)-氨基丙基、(3-丙烯酰胺丙基)氧基丙基等。作为该包含丙烯酰胺基的基团的碳原子数,优选为3~12。

[0095] 作为X、Y或Z所示的包含甲基丙烯酰胺基的碳原子数4~20的基团,可列举出甲基丙烯酰胺基、甲基丙烯酰胺甲基、3-甲基丙烯酰胺丙基、N-(2-甲基丙烯酰胺乙基)-氨基丙基、(3-甲基丙烯酰胺丙基)-氧基丙基等。作为该包含甲基丙烯酰胺基的基团的碳原子数,优选为4~12。

[0096] 作为 $-(CH_2)_n-O-R^1$ 所示的基团,优选为(甲基)丙烯酰氧基烷基,优选为甲基丙烯酰氧基丙基。

[0097] 作为 R^1 所示的碱金属原子,优选为锂原子、钠原子、钾原子、铷原子、铯原子或钫原子。

[0098] 作为 R^1 所示的碱土金属,优选为镁原子、钙原子、锶原子或钡原子。

[0099] X、Y、Z之中的至少一者优选为碳原子数2~20的烯基、碳原子数1~20的巯基烷基或 $-(CH_2)_n-O-R^1$ 所示的基团。

[0100] 作为X、Y和Z,有时优选为碳原子数1~20的烷基、碳原子数2~20的烯基、苯基、苄基、乙烯基苯基、碳原子数1~20的卤代烷基、卤代苯基、碳原子数1~20的氨基烷基、碳原子数1~20的巯基烷基、碳原子数2~20的脲基烷基、碳原子数2~8的异氰酸酯烷基、包含丙烯酰胺基的碳原子数3~20的基团、包含甲基丙烯酰胺基的碳原子数4~20的基团、乙酰氧基或 $-(CH_2)_n-O-R^1$ 所示的基团,有时更优选为碳原子数1~20的烷基、碳原子数2~20的烯基、苯基、苄基或 $-(CH_2)_n-O-R^1$ 所示的基团,有时进一步优选为碳原子数2~20的烯基或 $-(CH_2)_n-O-R^1$ 所示的基团。 n 有时优选为0~4的整数,有时也优选为0~2的整数。

[0101] 本申请中的改性PVA的水不溶解成分为1000ppm以下。该水不溶解成分的上限优选为500ppm,更优选为200ppm,进一步优选为100ppm、70ppm、50ppm或10ppm。像这样,该改性PVA的水不溶解成分少,因此处理性优异,在用于涂覆液、分散剂等时能够发挥出优异的效果。该水不溶解成分的下限可以为0ppm,也可以为1ppm。本申请中的水不溶解成分是指:将改性PVA以浓度成为5质量%的方式投入至水中,在90℃下搅拌60分钟后溶解残留的成分的质量比率,具体而言,通过以下的方法进行测定。

[0102] 即,在设定至20℃的水浴中准备安装有搅拌机和回流冷凝管的500mL烧瓶,向上述烧瓶中投入蒸馏水285g,以300rpm开始搅拌。称量改性PVA 15g,向烧瓶中缓缓投入该改性PVA。在投入改性PVA的总量(15g)后,耗费30分钟将水浴的温度提升至90℃,由此使改性PVA发生溶解,得到改性PVA溶液。在水浴的温度达到90℃后,进而边以300rpm搅拌60分钟边继续溶解。其后,使用上述改性PVA溶液,将未溶解而残留的改性PVA的固体(以下有时称为“不溶解固体”或“不溶解颗粒”)用网眼为63 μ m的金属制过滤器进行过滤。接着,将过滤器用90℃的温水进行清洗,去除附着于过滤器的改性PVA溶液,仅使不溶解固体残留在过滤器上,然后将过滤器用120℃的加热干燥机干燥1小时。将干燥后的过滤器的质量与用于过滤之前的过滤器的质量加以对比,计算不溶解固体的质量。将不溶解固体的质量相对于最初向水中投入的改性PVA的质量(15g)的比例设为水不溶解成分。

[0103] 本申请的改性PVA是具有乙烯醇单元作为主要结构单元的聚合物。改性PVA中的乙烯醇单元相对于全部结构单元的比例的下限例如有时也优选为30摩尔%,更优选为50摩尔%,进一步优选为65摩尔%,更进一步优选为70摩尔%、80摩尔%、85摩尔%、90摩尔%或95摩尔%。另一方面,乙烯醇单元的比例的上限例如有时也优选为99.9摩尔%,更优选为99摩尔%,进一步优选为98摩尔%、95摩尔%、90摩尔%、85摩尔%或80摩尔%。

[0104] 本申请的改性PVA通过例如使后述式(2)所示的硅烷偶联剂与PVA在酸催化剂的存在下发生反应(后改性),使硅烷偶联剂的-OR基与PVA的-OH基发生反应来获得。

[0105] 改性PVA的源自硅烷偶联剂的官能团的改性量的下限优选为0.01摩尔%,更优选为0.1摩尔%,进一步优选为0.2摩尔%。通过使源自硅烷偶联剂的官能团的改性量为上述下限以上,从而更容易表现出改性PVA中的源自硅烷偶联剂的官能团的效果。另一方面,源自硅烷偶联剂的官能团的改性量的上限优选为5摩尔%,更优选为3摩尔%,进一步优选为1摩尔%。通过使源自硅烷偶联剂的官能团的改性量为上述上限以下,从而存在改性PVA的水溶性更优异的倾向。

[0106] 需要说明的是,本申请中的改性量是指:在改性PVA中,通过后改性而导入的源自硅烷偶联剂的官能团的总摩尔数相对于改性PVA所具有的全部结构单元的摩尔数的比例,有时称为“源自硅烷偶联剂的官能团的改性量”或简称为“改性量”。需要说明的是,在本说

说明书中,将 $-\text{CR}'_2-\text{CR}'_2-$ 所示的结构设为1个结构单元。上述 R' 各自独立地为氢原子或任意取代基,在相同或不同的结构单元中分别包含的两个 R' 任选键合。例如,将上述式(1)所示的结构单元设为包含1个结构单元。另一方面,将乙烯醇单元、残留乙烯基酯单元、源自其它单体的结构单元等分别设为包含1个结构单元。换言之,与在聚合中使用的具有碳-碳双键的单体相对应的结构为结构单元。

[0107] 源自硅烷偶联剂的官能团的改性量可通过改性PVA的 ^1H -NMR测定来求出。例如,在使用聚乙酸乙烯酯的皂化物即PVA和三甲氧基乙烯基硅烷而得到的改性PVA的情况下,将该改性PVA溶解于 $\text{DMSO}-d_6$,使用400MHz的 ^1H -NMR进行测定。源自乙烯醇单元的羟基中包含的氢原子的峰和源自与乙酸乙烯酯单元的乙酰氧基所键合的碳原子相键合的氢原子的峰归属于4.2~5.2ppm(积分值 α)。源自三甲氧基乙烯基硅烷的乙烯基中包含的3个氢原子的峰归属于5.8~6.2ppm附近(积分值 β)。根据这些积分值并利用下式来计算源自硅烷偶联剂的官能团的改性量。

[0108] 源自硅烷偶联剂的官能团的改性量(摩尔%) = $\{\beta / (3\alpha + \beta)\} \times 100$

[0109] 在使用其它硅烷偶联剂的情况下,根据源自硅烷偶联剂中的不发生反应的基团的峰,能够同样地求出改性量。

[0110] 本申请的改性PVA中的上述式(1)所示的结构单元的含量下限优选为0.01摩尔%,更优选为0.1摩尔%,进一步优选为0.2摩尔%。通过使上述式(1)所示的结构单元的含量为上述下限以上,从而更容易表现出向改性PVA中导入硅烷偶联剂而得到的效果。另一方面,上述式(1)所示的结构单元的含量优选小于5摩尔%。上述式(1)所示的结构单元的含量上限更优选为3摩尔%,进一步优选为2摩尔%,更进一步优选为1摩尔%。通过使上述式(1)所示的结构单元的含量小于上述上限或者为上述上限以下,从而存在改性PVA的水溶性和处理性更优异、在用于涂覆液和悬浮聚合用分散剂等时的性能更优异的倾向。上述式(1)所示的结构单元的含量可以与上述改性量同样地通过改性PVA的 ^1H -NMR测定来求出。例如可推测:在通过后述各实施例而得到的改性PVA中,上述改性量与上述式(1)所示的结构单元的含量实质相等。

[0111] 本申请的改性PVA中,作为上述式(1)所示的结构单元相对于包含硅原子的全部结构单元的含量下限,优选为90摩尔%,更优选为99摩尔%,上述含量实质可以为100摩尔%。例如,在规定的催化剂下使具有环氧基的硅烷偶联剂与PVA在溶液中发生反应时,环氧基与PVA的羟基发生反应。在这种情况下,有时形成与上述式(1)所示的结构单元不同的、包含硅原子的结构单元,无法充分发挥出期望的效果。与此相对,通过将上述式(1)所示的结构单元相对于包含硅原子的全部结构单元的含量设为上述下限以上,从而具有优异的水溶性,且涂覆液、分散剂等更适合。

[0112] 在改性PVA中,残留乙烯基酯单元的嵌段特征的下限优选为0.30,进一步优选为0.40。另一方面,嵌段特征的上限优选为1,更优选为0.8。通过使嵌段特征为上述范围,从而容易制造改性PVA。

[0113] 需要说明的是,上述嵌段特征是指表示残留酯基和通过酯基的皂化而产生的羟基的分布的数值,采取0~2之间的值。0表示残留酯基或羟基完全分布成嵌段,随着值的增加,交替性逐渐增加,1表示残留酯基和羟基完全无规地存在,2表示残留酯基和羟基完全交替地存在。上述残留酯基是指:历经皂化处理而得到的改性PVA中的乙烯基酯系单体单元所包

含的酯基(-O-C(=O)-Q(Q表示乙烯基酯系单体中包含的除 $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{O}-\text{C}(=\text{O})$ 部分之外的烃基。))。改性PVA包含除乙烯基酯系单体单元和/或乙烯醇单元之外的结构单元时,嵌段特征以改性PVA中的乙烯基酯系单体单元和/或乙烯醇单元发生连续的部位全部作为对象来进行计算。

[0114] 改性PVA的皂化度的下限有时也优选为30摩尔%,更优选为65摩尔%,进一步优选为70摩尔%、80摩尔%或90摩尔%。另一方面,该改性PVA的皂化度的上限有时也优选为99.9摩尔%,更优选为99摩尔%,进一步优选为98摩尔%、93摩尔%、90摩尔%或85摩尔%。通过将改性PVA的皂化度设为上述范围,从而能够得到水溶性更优异的改性PVA。改性PVA和后述原料PVA的皂化度通过JIS-K6726-1994中记载的方法进行测定。

[0115] 改性PVA的粘均聚合度(以下也简称为“聚合度”)的下限有时也优选为100,更优选为300,进一步优选为500、600、650、700或1000。另一方面,该上限有时也优选为5000,更优选为4000,进一步优选为3000、2000、1500、1000或800。粘均聚合度通过JIS-K6726-1994中记载的方法进行测定。

[0116] 本申请的改性PVA可用于各种用途。以下列举出其例子,但本申请的改性PVA的用途不限于于此。

[0117] (1) 氯乙烯分散剂用途:氯乙烯、偏二氯乙烯的悬浮聚合用分散稳定剂和分散助剂

[0118] (2) 覆盖剂用途:施胶剂、纤维加工剂、皮革精加工剂、涂料、防雾剂、抗金属腐蚀剂、镀锌用光泽剂、抗静电剂

[0119] (3) 粘接剂、粘结剂用途:粘接剂、粘合剂、再湿粘接剂、各种粘结剂、水泥或灰浆用添加剂

[0120] (4) 分散稳定剂用途:涂料、粘接剂等有机/无机颜料的分散稳定剂、各种乙烯基化合物的乳液聚合用分散稳定剂、沥青等的后乳化剂

[0121] (5) 纸加工用途:纸力增强剂、耐油/耐溶剂赋予剂、平滑性提高剂、表面光泽改良助剂、填塞剂、阻隔剂、耐光性赋予剂、耐水化剂、染料/显色剂分散剂、粘接力改良剂、粘结剂

[0122] (6) 农业用途:农药用粘结剂、农药用展着剂、农业用覆盖剂、土壤改良剂、抗烧蚀剂、农药用分散剂

[0123] (7) 医疗/化妆品用途:造粒粘结剂、涂覆剂、乳化剂、贴剂、粘合剂、膜制剂基材、覆膜形成剂

[0124] (8) 粘度调节剂用途:增稠剂、流变调节剂

[0125] (9) 聚集剂用途:水中悬浮物和溶解物的聚集剂、金属聚集剂

[0126] (10) 膜用途:水溶性膜、偏光膜、阻隔膜、纤维制品包装用膜、种子养生片、植被片、种子胶带、吸湿性膜

[0127] (11) 成形物用途:纤维、管(pipe)、管子(tube)、防漏膜、烂花花边用水溶性纤维、海绵

[0128] (12) 树脂原料用途:聚乙烯醇缩丁醛用原料、感光性树脂原料、接枝聚合物原料、各种凝胶原料

[0129] (13) 后反应用途:与低分子有机化合物、高分子有机化合物、无机化合物的后反应用途。

[0130] 其中,如后所述那样,分散剂、纸加工用途等的涂覆液是本申请的改性PVA的适合用途。另外,也优选为膜用途,更优选为单元包装用的膜用途。

[0131] <颗粒>

[0132] 本申请的改性PVA的一个实施方式为颗粒(改性PVA颗粒)。本申请的颗粒为含有改性PVA的颗粒。该颗粒的水溶性和处理性优异,在各种用途中是有用的。例如,能够使用该颗粒来有效地获得涂覆液。另外,该颗粒也能够有效地用作分散剂。该颗粒可以为实质仅由改性PVA组成的颗粒。该颗粒中的改性PVA的含量例如为90质量%以上,可以为99质量%以上,也可以为100质量%。

[0133] 作为本申请的颗粒的平均粒径(dp50),例如,优选为100 μm 以上且5mm以下,更优选为200 μm 以上且3mm以下,更进一步优选为300 μm 以上且1mm以下。在平均粒径为上述范围内的情况下,存在处理性等更高的倾向。平均粒径(dp50)如下计算:使用JIS标准筛,利用JIS-Z8815-1994中记载的干式筛法来测定粒度分布,将其结果标绘在罗辛-拉姆勒(Rosin-Rammler)分布式中进行计算。

[0134] 该颗粒中的硅原子的分散度A优选为0.2以上且小于1。颗粒中的硅原子的分散度A是颗粒状态的改性PVA中的颗粒中心部的硅原子含量相对于颗粒表面的硅原子含量的比率,成为改性PVA的聚合物中的源自硅烷偶联剂的官能团的分散程度的指标。具体而言,分散度A通过以下的方法进行测定。

[0135] 首先,选择10个近似球形的粒径100 μm 以上的颗粒。将这些颗粒以截面积成为最大的方式进行两等分,将其截面的内切圆的中心作为颗粒中心,将内切圆与颗粒表面部分的切点作为颗粒表面,使用能量色散型X射线分析装置(EDS)来进行硅原子含量测定。针对各颗粒,根据下述式来求出各个颗粒的分散度A,采用10个颗粒的平均值。

[0136] 分散度A=颗粒中心部的硅原子含量(摩尔%)/颗粒表面的硅原子含量(摩尔%)

[0137] 分散度A的下限优选为0.2,更优选为0.5,进一步优选为0.7,进一步优选为0.8,更进一步优选为0.9。另外,分散度A可以小于1,上限值可以为0.99。通过使分散度A为上述范围,从而改性PVA的聚合物中或颗粒中的源自硅烷偶联剂的官能团的分散程度变得更良好,能够使改性PVA的水溶性和处理性更优异。另外,分散度A为上述范围且水溶性高的结果,可适合地用于涂覆液、分散剂等,作为涂覆液、分散剂等的性能提高。

[0138] <水溶液>

[0139] 本申请的水溶液含有本申请的改性PVA。本申请的水溶液中的改性PVA的不溶解成分少,可适合地用作涂覆液等。即,后述涂覆液等为该水溶液的一个方式。该水溶液可通过利用现有公知的方法使改性PVA溶解于水来获得。

[0140] 本申请的水溶液不含硅烷偶联剂或者还含有硅烷偶联剂,上述改性PVA中包含的硅原子的含量相对于改性PVA和硅烷偶联剂中包含的硅原子的总含量的比例有时优选为50摩尔%以上。上述硅原子的含有比例的下限更优选为70摩尔%、90摩尔%或95摩尔%。在该水溶液中,硅烷偶联剂的含量这样少的情况下,存在水溶液的保存稳定性、反应均匀性等提高的倾向。

[0141] 该水溶液可以实质仅含有改性PVA作为溶质。该水溶液中的改性PVA相对于全部溶质的含有比例优选为50质量%以上,更优选为70质量%以上,进一步优选为90质量%以上,更进一步优选为95质量%以上。该水溶液中的改性PVA的浓度根据用途等进行适当设定,例

如可以为0.1质量%以上且30质量%以下,也可以为1质量%以上且25质量%以下。该水溶液可以还包含除水之外的溶剂。

[0142] <改性PVA的制造方法>

[0143] 改性PVA可通过例如对使乙烯基酯系单体聚合而成的乙烯基酯系聚合物进行皂化而得到PVA后,使硅烷偶联剂与该PVA发生反应来制造。

[0144] 作为上述乙烯基酯系单体,可列举出例如甲酸乙烯酯、乙酸乙烯酯、丙酸乙烯酯、戊酸乙烯酯、癸酸乙烯酯、月桂酸乙烯酯、硬脂酸乙烯酯、苯甲酸乙烯酯、新戊酸乙烯酯、叔碳酸乙烯酯等。其中,优选为乙酸乙烯酯。

[0145] 作为将乙烯基酯系单体聚合的方法,可列举出例如本体聚合法、溶液聚合法、悬浮聚合法、乳液聚合法等公知方法。这些方法之中,优选为在无溶剂条件下进行的本体聚合法和使用醇等溶剂进行的溶液聚合法,从提高本申请效果的观点出发,更优选为在低级醇的存在下进行聚合的溶液聚合法。作为上述低级醇,优选为碳原子数3以下的醇,更优选为甲醇、乙醇、正丙醇和异丙醇,进一步优选为甲醇。在利用本体聚合法、溶液聚合法进行聚合反应时,反应方式也可以采用间歇式和连续式中的任意方式。

[0146] 作为聚合反应中使用的引发剂,可列举出例如2,2'-偶氮双异丁腈、2,2'-偶氮双(2,4-二甲基戊腈)、2,2'-偶氮双(4-甲氧基-2,4-二甲基戊腈)等偶氮系引发剂;过氧化苯甲酰、过氧化碳酸正丙酯等有机过氧化物系引发剂等公知的引发剂。针对进行聚合反应时的聚合温度,没有特别限定,适合为5°C以上且200°C以下的范围。

[0147] 在使乙烯基酯系单体聚合时,可以在不损害本申请主旨的范围内进一步共聚能够共聚的单体。另外,能够共聚的单体可以为硅烷偶联剂。作为这种单体,可列举出乙烯、丙烯、1-丁烯、异丁烯、1-己烯等 α -烯烃;N-甲基丙烯酰胺、N-乙基丙烯酰胺等丙烯酰胺衍生物;N-甲基甲基丙烯酰胺、N-乙基甲基丙烯酰胺等甲基丙烯酰胺衍生物;甲基乙烯基醚、乙基乙烯基醚、正丙基乙烯基醚、异丙基乙烯基醚、正丁基乙烯基醚等乙烯基醚;乙二醇乙烯基醚、1,3-丙二醇乙烯基醚、1,4-丁二醇乙烯基醚等含有羟基的乙烯基醚;乙酸烯丙酯;丙基烯丙基醚、丁基烯丙基醚、己基烯丙基醚等烯丙基醚;具有氧亚烷基的单体;乙酸异丙烯酯;3-丁烯-1-醇、4-戊烯-1-醇、5-己烯-1-醇、7-辛烯-1-醇、9-癸烯-1-醇、3-甲基-3-丁烯-1-醇等含有羟基的 α -烯烃;乙烯基三甲氧基硅烷、乙烯基甲基二甲氧基硅烷、乙烯基二甲基甲氧基硅烷、乙烯基三乙氧基硅烷、乙烯基甲基二乙氧基硅烷、乙烯基二甲基乙氧基硅烷、3-(甲基)丙烯酰胺丙基三甲氧基硅烷、3-(甲基)丙烯酰胺丙基三乙氧基硅烷等具有甲硅烷基的单体等。作为这些单体的用量上限,还因其使用目的和用途等而异,相对于全部单体优选为20摩尔%,更优选为10摩尔%。

[0148] 在通过上述聚合工序而得到的乙烯基酯系聚合物的皂化反应时,可以使用碱催化剂或酸催化剂,例如,可以应用现有公知的使用氢氧化钠、氢氧化钾、甲醇钠等碱性催化剂进行的醇解~水解反应。作为在皂化反应中使用的溶剂,可列举出甲醇、乙醇等醇类;乙酸甲酯、乙酸乙酯等酯类;丙酮、甲乙酮等酮类;苯、甲苯等芳香族烃等,它们可以单独使用或组合使用2种以上。其中,将甲醇或者甲醇与乙酸甲酯的混合溶液用作溶剂,在作为碱性催化剂的氢氧化钠的存在下进行皂化反应是简便的,故而优选。通过这种方法而能够得到PVA。

[0149] 从能够进一步抑制所得改性PVA的过度交联的观点出发,与硅烷偶联剂发生反应

前的PVA(以下有时称为“原料PVA”)的4质量%水溶液粘度优选为 $1\text{mPa}\cdot\text{s}$ 以上且 $200\text{mPa}\cdot\text{s}$ 以下,更优选为 $2\text{mPa}\cdot\text{s}$ 以上且 $100\text{mPa}\cdot\text{s}$ 以下,进一步优选为 $3\text{mPa}\cdot\text{s}$ 以上且 $50\text{mPa}\cdot\text{s}$ 以下。

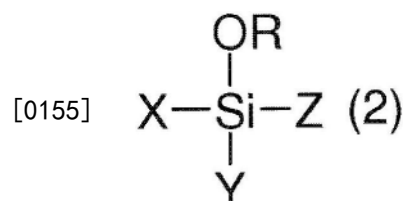
[0150] 原料PVA的皂化度的下限有时也优选为30摩尔%,更优选为60摩尔%,进一步优选为65摩尔%,更进一步优选为70摩尔%、80摩尔%或90摩尔%。另一方面,原料PVA的皂化度的上限有时也优选为99.9摩尔%,更优选为99摩尔%,进一步优选为98摩尔%、93摩尔%、90摩尔%或85摩尔%。通过将原料PVA的皂化度设为上述范围,从而可期待更高效地进行与硅烷偶联剂的反应。

[0151] 原料PVA的聚合度的下限有时也优选为100,更优选为300,进一步优选为500、600、650、700或1000。另一方面,该上限有时也优选为5000,更优选为4000,进一步优选为3000、2000、1500、1000或800。

[0152] 例如,通过使上述那样的原料PVA与硅烷偶联剂发生反应(后改性),从而能够得到改性PVA。

[0153] 硅烷偶联剂优选使用下述式(2)所示的化合物。

[0154] [化8]



[0156] 式(2)中,R为碳原子数1~8的烷基、乙酰基或 $-(\text{CH}_2)_m-\text{O}-\text{R}^2$ (R^2 表示碳原子数1~20的烷基,m表示1~6的整数。)X、Y和Z各自独立地为碳原子数1~20的烷基、碳原子数2~20的烯基、苯基、苄基、乙烯基苯基、碳原子数1~20的卤代烷基、卤代苯基、碳原子数1~20的氨基烷基、碳原子数1~20的巯基烷基、碳原子数2~20的脲基烷基、碳原子数2~8的异氰酸酯烷基、包含环氧基的碳原子数3~20的基团、包含丙烯酰胺基的碳原子数3~20的基团、包含甲基丙烯酰胺基的碳原子数4~20的基团、乙酰氧基或 $-(\text{CH}_2)_n-\text{O}-\text{R}^1$ (R^1 表示碳原子数1~20的烷基、碳原子数2~20的烯基、丙烯酰基、甲基丙烯酰基或缩水甘油基,n表示0~6的整数。)所示的基团。

[0157] 作为式(2)中的R,优选为碳原子数1~8的烷基,更优选为碳原子数1~3的烷基。式(2)中的X、Y和Z的具体形态和适合形态可列举出式(1)中的X、Y和Z的具体形态和适合形态的例子。

[0158] 作为式(2)所示的化合物,可列举出例如乙烯基三甲氧基硅烷、乙烯基甲基二甲氧基硅烷、乙烯基二甲基甲氧基硅烷、乙烯基三乙氧基硅烷、乙烯基甲基二乙氧基硅烷、乙烯基二甲基乙氧基硅烷、烯丙基三甲氧基硅烷、烯丙基甲基二甲氧基硅烷、烯丙基二甲基甲氧基硅烷、烯丙基三乙氧基硅烷、烯丙基甲基二乙氧基硅烷、烯丙基二甲基乙氧基硅烷、乙烯基三(β -甲氧基乙氧基)硅烷、乙烯基异丁基二甲氧基硅烷、乙烯基乙基二甲氧基硅烷、乙烯基甲氧基二丁氧基硅烷、乙烯基二甲氧基丁氧基硅烷、乙烯基三丁氧基硅烷、乙烯基甲氧基二己氧基硅烷、乙烯基二甲氧基己氧基硅烷、乙烯基三己氧基硅烷、乙烯基甲氧基二月桂氧基硅烷、乙烯基二甲氧基月桂氧基硅烷、乙烯基甲氧基二油烯氧基硅烷、乙烯基二甲氧基油烯氧基

硅烷、3-(甲基)丙烯酰胺-丙基三甲氧基硅烷、3-(甲基)丙烯酰胺-丙基三乙氧基硅烷、3-(甲基)丙烯酰胺-丙基三(β-甲氧基乙氧基)硅烷、2-(甲基)丙烯酰胺-乙基三甲氧基硅烷、1-(甲基)丙烯酰胺-甲基三甲氧基硅烷、2-(甲基)丙烯酰胺-2-甲基丙基三甲氧基硅烷、2-(甲基)丙烯酰胺-异丙基三甲氧基硅烷、N-(2-(甲基)丙烯酰胺-乙基)-氨基丙基三甲氧基硅烷、(3-(甲基)丙烯酰胺-丙基)-氧基丙基三甲氧基硅烷、3-(甲基)丙烯酰胺-丙基三乙氧基硅烷、2-(甲基)丙烯酰胺-乙基三乙氧基硅烷、4-(甲基)丙烯酰胺-丁基三乙氧基硅烷、3-(甲基)丙烯酰胺-丙基三丙氧基硅烷、2-(甲基)丙烯酰胺-2-甲基丙基三乙氧基硅烷、N-(2-(甲基)丙烯酰胺-乙基)-氨基丙基三乙氧基硅烷、3-(甲基)丙烯酰胺-丙基异丁基二甲氧基硅烷、2-(甲基)丙烯酰胺-乙基二甲氧基硅烷、3-(甲基)丙烯酰胺-丙基甲基二乙氧基硅烷、2-(甲基)丙烯酰胺-2-甲基丙基二甲氧基硅烷、3-(N-甲基-(甲基)丙烯酰胺)-丙基三甲氧基硅烷、2-(N-乙基-(甲基)丙烯酰胺)-乙基三乙氧基硅烷、对苯乙烯基三甲氧基硅烷(具有乙烯基苯基的硅烷偶联剂)、2-(3,4-环氧环己基)乙基三甲氧基硅烷、3-环氧丙氧基丙基二甲氧基硅烷、3-环氧丙氧基丙基三甲氧基硅烷、3-环氧丙氧基丙基二甲氧基硅烷、3-环氧丙氧基丙基三乙氧基硅烷、3-甲基丙烯酰氧基丙基二甲氧基硅烷、3-甲基丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷、3-甲基丙烯酰氧基丙基二甲氧基硅烷、3-甲基丙烯酰氧基丙基三乙氧基硅烷、3-丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷、3-氨基丙基三甲氧基硅烷、3-氨基丙基三乙氧基硅烷、N-苯基-3-氨基丙基三甲氧基硅烷、3-脲基丙基三甲氧基硅烷、3-脲基丙基三乙氧基硅烷、3-异氰酸酯丙基三乙氧基硅烷、3-巯基丙基二甲氧基硅烷、3-巯基丙基三甲氧基硅烷等。其中,从容易工业制造且能够廉价获取的方面出发,可优选使用乙烯基三甲氧基硅烷。

[0159] 例如,通过使上述式(2)所示的硅烷偶联剂的OR基与PVA的OH基发生缩合反应而形成式(1)所示的结构单元,能够得到改性PVA。

[0160] 硅烷偶联剂的添加量的下限相对于PVA 100质量份优选为0.1质量份,更优选为0.5质量份,进一步优选为1质量份。另一方面,硅烷偶联剂的添加量的上限相对于PVA 100质量份优选为20质量份,更优选为15质量份,进一步优选为10质量份。通过使硅烷偶联剂的添加量为上述范围,从而能够进一步提高所得改性PVA的水溶性和处理性。

[0161] 使PVA与硅烷偶联剂发生反应的方法没有特别限定,通过使用例如螺带共混器、亨舍尔混合器、V型共混器、旋转炉、行星运动型混合机、高速搅拌器、亨舍尔混合器、桨叶混合器(タービュライザー)、罗地格搅拌器等,将粉末或颗粒状的PVA与包含硅烷偶联剂的溶液进行混合,从而能够进行目标反应。

[0162] 另外,本申请的一个实施方式为改性PVA的制造方法,其包括:使硅烷偶联剂浸渗至固体状态的PVA的工序。

[0163] 另外,本申请的一个实施方式是下述制造方法,其中,在浸渗工序中,向PVA喷雾包含硅烷偶联剂的溶液而使其浸渗(浸透)。

[0164] 在上述浸渗工序中,优选使用溶剂,以使得硅烷偶联剂均匀分散在PVA中。即,优选为向PVA颗粒中添加含有硅烷偶联剂的溶剂(溶液),使包含PVA和硅烷偶联剂的混合物发生反应的方法。此时,溶剂的添加量没有限定,相对于PVA 100质量份,优选为10~50质量份。通过使溶剂的添加量为上述范围,从而存在如下倾向:硅烷偶联剂更均匀地浸透至PVA颗粒中,进而,更均匀地进行硅烷偶联剂与PVA的反应,所得改性PVA的水溶性和处理性进一步提

高。

[0165] 作为在上述浸渗工序中使用的PVA颗粒的平均粒径(dp50),例如优选为100 μm 以上且5mm以下,更优选为200 μm 以上且3mm以下,更进一步优选为300 μm 以上且1mm以下。通过使用这种大小的PVA颗粒,从而存在如下倾向:硅烷偶联剂更均匀地浸透至PVA颗粒中,所得改性PVA的水溶性和处理性进一步提高。

[0166] 另外,在上述浸渗工序中,优选使用酸性催化剂。作为可使用的酸性催化剂,可以使用硫酸、盐酸、磷酸等无机酸;乙酸、对甲苯磺酸等有机酸,若使用酸性度高的物质,则有时进行PVA的皂化反应,因此,优选使用酸解离常数pKa为4~6的酸性催化剂。其中,优选使用乙酸。

[0167] 作为能够在上述浸渗工序中使用的溶剂,优选为与PVA的亲水性高的极性溶剂。可以使用例如甲醇、乙醇、异丙醇等醇类;丙酮、甲乙酮、二乙基酮等酮类;乙酸甲酯、乙酸乙酯等酯类;二甲基亚砷、N,N-二甲基甲酰胺等各种溶剂。这些之中,优选为甲醇和乙酸甲酯。

[0168] 另外,本申请的改性PVA的制造方法的一个实施方式还具有:对在浸渗工序中得到的浸渗有硅烷偶联剂的PVA进行热处理的工序。通过该热处理而充分发生硅烷偶联剂与PVA的反应。对浸渗有硅烷偶联剂的PVA进行热处理时,因伴有干燥而促进硅烷偶联剂的OR基与PVA的OH基的脱水缩合反应,充分发生上述式(1)所示的结构单元的形成。需要说明的是,可以认为:对包含硅烷偶联剂和PVA的溶液进行热处理时,不会充分进行脱水缩合反应,几乎不发生上述式(1)所示的结构单元的形成。

[0169] 上述热处理的手段没有特别限定,例如,可以使用干燥机来进行热处理,优选利用热风干燥机来进行热处理。另外,可以同时进行浸渗工序和热处理工序,例如,可以边使用螺带共混器、亨舍尔混合器、V型共混器、旋转炉、行星运动型混合机、高速搅拌器、亨舍尔混合器、桨叶混合器(タービュライザー)、罗地格搅拌器等将粉末或颗粒状的PVA与包含硅烷偶联剂的溶液进行混合边进行热处理。

[0170] 在将上述PVA与硅烷偶联剂进行热处理的工序中,热处理温度(反应温度)的下限优选为20 $^{\circ}\text{C}$,更优选为40 $^{\circ}\text{C}$,进一步优选为60 $^{\circ}\text{C}$,更进一步优选为75 $^{\circ}\text{C}$,特别优选为80 $^{\circ}\text{C}$ 。另一方面,热处理温度的上限优选为120 $^{\circ}\text{C}$,更优选为110 $^{\circ}\text{C}$,进一步优选为100 $^{\circ}\text{C}$ 。通过使热处理温度为上述范围,从而更良好地进行反应,另外,能够进一步提高所得改性PVA的水溶性和处理性。

[0171] 在上述热处理工序中,热处理时间可根据热处理温度来适当设定,优选为1小时以上且18小时以下,更优选为3小时以上且小于12小时。另外,优选在70 $^{\circ}\text{C}$ 以上且90 $^{\circ}\text{C}$ 以下的热处理温度下反应3小时以上且小于12小时。

[0172] 通过上述制造方法,硅烷偶联剂浸透至固体状态的PVA而使PVA发生溶胀,在这种状态下进行PVA与硅烷偶联剂的反应,由此抑制改性PVA中的源自硅烷偶联剂的官能团的不均,其结果,能够得到分散度A更高的改性PVA颗粒。另外,这种改性PVA中的水不溶解成分更少,水溶性和处理性更优异,因此,更容易应用于多种用途。例如,在用于涂覆液、分散剂等的情况下,作为涂覆液、分散剂等而能够发挥出优异的性能。

[0173] <涂覆液>

[0174] 本申请的涂覆液包含具有上述式(1)所示的结构单元的改性PVA。本申请的涂覆液优选为纸基材或膜基材用的涂覆液,可以为在制造剥离纸或脱模膜时使用的涂覆液。该涂

覆液能够形成有机硅固化性以及和基材的密合性优异的涂覆层。另外,由该涂覆液形成的涂覆层也具有充分的填塞性。该涂覆液中使用的改性PVA的具体形态和适合形态除了水不溶解成分不需要为1000ppm以下之外,与上述本申请的改性PVA相同。其中,该涂覆液中使用的改性PVA的水不溶解成分优选在上述范围内。

[0175] 本申请的涂覆液中使用的改性PVA的粘均聚合度没有特别限定,其下限有时也优选为500,更优选为600,进一步优选为650。通过使改性PVA的粘均聚合度的下限为上述范围,从而存在由包含该改性PVA的涂覆液形成的涂覆层的透气阻力度提高、填塞性提高的倾向。另外,粘均聚合度的上限有时也优选为5000,更优选为4000,进一步优选为3000,更进一步优选为2000。通过使改性PVA的粘均聚合度的上限为上述范围,从而能够进一步提高改性PVA的生产率。另外,改性PVA的粘均聚合度优选为500以上且5000以下。

[0176] 本申请的涂覆液中使用的改性PVA的皂化度的下限有时也优选为70摩尔%,更优选为80摩尔%,进一步优选为90摩尔%。另一方面,该改性PVA的皂化度的上限优选为99.9摩尔%。通过将改性PVA的皂化度设为上述范围,从而能够得到水溶性和涂覆干燥后的覆膜耐水性优异的改性PVA,作为涂覆液的性能更优异。

[0177] 涂覆液中的改性PVA的不溶解成分的上限有时也优选为1000ppm,更优选为500ppm,进一步优选为200ppm,更进一步优选为100ppm,特别优选为70ppm,更特别优选为50ppm,进一步特别优选为10ppm。另外,涂覆液中的改性PVA的不溶解成分的下限优选为0ppm,可以为1ppm。需要说明的是,本申请的涂覆液中的改性PVA的不溶解成分是指溶解残留在涂覆液中的源自改性PVA的成分的质量比率,具体而言,通过以下的方法进行测定。

[0178] 将涂覆液通入网眼为63 μ m的金属制过滤器,进一步用90℃的温水清洗过滤器,得到在涂覆液中不溶解而残留的改性PVA的固体。计算不溶解的改性PVA的固体的质量相对于过滤前的涂覆液中包含的改性PVA的质量的比例,将其作为涂覆液中的改性PVA的不溶解成分。

[0179] 涂覆液中的改性PVA的浓度的下限有时也优选为2质量%,更优选为5质量%。另外,涂覆液中的改性PVA的浓度的上限有时也优选为30质量%,更优选为25质量%。通过使涂覆液中的改性PVA的浓度为上述范围,从而涂覆效率进一步提高,高速涂覆性更优异。

[0180] 本申请的涂覆液不含硅烷偶联剂或者还含有硅烷偶联剂,上述改性PVA中包含的硅原子的含量相对于改性PVA和硅烷偶联剂中包含的硅原子的总含量的比例有时优选为50摩尔%以上。上述硅原子的含有比例的下限更优选为70摩尔%、90摩尔%或95摩尔%。在该涂覆液中,硅烷偶联剂的含量这样少时,存在涂覆液的保存稳定性、反应均匀性等提高的倾向。

[0181] 本申请的涂覆液优选为含有改性PVA的水溶液。在该情况下,该水溶液可以包含少量的有机溶剂,也可以少量包含不溶于水的有机颗粒、无机颗粒。水溶液中的改性PVA的浓度优选为1质量%以上且30质量%以下。

[0182] 本申请的涂覆液的制造方法没有特别限定。可通过例如使改性PVA的颗粒溶解于水而得到涂覆液。

[0183] 上述涂覆液可以在不损害本申请效果的范围内包含除本申请的乙烯醇系聚合物之外的其它成分。作为其它成分,可列举出SBR胶乳、NBR胶乳、乙酸乙烯酯系乳液、乙烯/乙酸乙烯酯共聚物乳液、(甲基)丙烯酸酯系乳液、氯乙烯系乳液等水性分散性树脂;由小麦、

玉米、米、马铃薯、甘薯、木薯、西谷椰等得到的生淀粉；氧化淀粉、糊精等生淀粉分解产物；醚化淀粉、酯化淀粉、阳离子化淀粉等淀粉衍生物；甲基纤维素、羟乙基纤维素、羧甲基纤维素(CMC)等纤维素衍生物；葡萄糖、果糖、异构化糖、木糖等单糖类；麦芽糖、乳糖、蔗糖、海藻糖、帕拉金糖、还原麦芽糖、还原帕拉金糖、还原乳糖等二糖类；淀粉糖浆、异麦芽寡糖、果寡糖、乳糖寡糖、大豆寡糖、木寡糖、偶联糖、环糊精化合物等寡糖类；普鲁士多糖、果胶、琼脂、葡甘露聚糖、聚右旋糖、黄原胶等多糖类；白蛋白、明胶、酪朊、阿拉伯树胶、聚酰胺树脂、三聚氰胺树脂、聚(甲基)丙烯酸胺、聚乙烯基吡咯烷酮、聚(甲基)丙烯酸钠、阴离子改性PVA、藻酸钠、水溶性聚酯等。

[0184] 上述涂覆液中的这些成分的含量通常为10质量%以下。

[0185] 上述涂覆液可以在不损害本申请效果的范围内包含颜料。作为颜料,可列举出通常在涂覆纸制造领域中使用的无机颜料(粘土、高岭土、氢氧化铝、碳酸钙、滑石等)和有机颜料(塑料颜料等)。上述涂覆液中的这些颜料成分的含量优选为50质量%以下。

[0186] <涂覆物>

[0187] 本申请的适合实施方式是将上述涂覆液涂覆于基材表面而成的涂覆物。作为基材,优选为纸基材、膜基材。涂覆物的制造方法没有特别限定,可以为例如具备如下工序的制造方法:将涂覆液涂覆于基材的工序、以及在涂覆后将基材干燥的工序。

[0188] 作为纸基材,可以使用对阔叶木牛皮纸浆、针叶木牛皮纸浆等化学纸浆、GP(碎木纸浆)、RGP(精磨纸浆)、TMP(热机械纸浆)等机械纸浆等进行抄纸而得到的公知的纸或合成纸。另外,作为纸基材,也可以使用优质纸、中质纸、碱性纸、玻璃纸、半玻璃纸或者在瓦楞纸板用途、建材用途、白板用途、刨花板用途等中使用的纸板、白纸板等。需要说明的是,在纸基材中可以包含有机颜料和无机颜料、以及纸力增强剂、施胶剂、成品率改进剂等抄纸辅助化学品。另外,纸基材可以实施了各种表面处理。

[0189] 膜基材优选为包含热塑性树脂的膜基材。作为热塑性树脂,可列举出聚烯烃、聚酯、聚酰胺等。

[0190] 作为涂覆设备,可列举出2-辊施胶机、闸辊施胶机、计量施胶机、气刀涂布机、棒涂机、辊涂机、刮板涂覆机等。涂覆速度优选为100~2,000m/分钟。另外,涂覆速度有时也更优选为300m/分钟以上,更优选为1,800m/分钟以下。通过使涂覆速度为该范围,从而能够进一步提高生产效率,且更容易均匀涂覆。涂覆量可根据纸的性状来任意选择,相对于纸的单面,适合为0.05~10g/m²左右。

[0191] 涂覆后的干燥可通过例如热风、红外线、加热料筒、将它们加以组合的方法来进行。干燥的涂覆物可通过调湿和压延处理而进一步提高阻隔性。作为调湿条件,期望为纸中的水分率成为5~20质量%那样的条件。另外,作为压延处理条件,辊温度优选为常温~200℃,辊线压优选为20~350kg/cm。

[0192] 涂覆物的透气阻力度的下限有时也优选为400秒,更优选为2,000秒,进一步优选为5,000秒,更进一步优选为7,000秒,特别优选为10,000秒。涂覆物的透气阻力度的上限没有特别限定,可以为20,000秒。

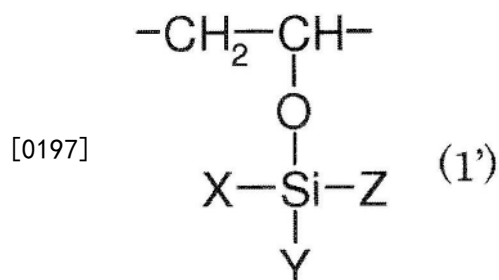
[0193] 作为涂覆物,可列举出剥离纸原纸、阻隔纸、耐油纸、包装纸、纸板、聚乙烯系脱模膜、聚丙烯系脱模膜、聚酯系脱模膜等。其中,在纸基材的表面上涂覆涂覆液而成的剥离纸原纸为本申请的适合实施方式。可以在剥离纸原纸的表面形成有脱模层(剥离层)。在形成

脱模层时,适合使用溶剂系有机硅和非溶剂系(乳液系、低聚物系)有机硅等。由于溶剂系有机硅中包含溶剂(甲苯等),因此,本申请的剥离纸原纸优选对于溶剂具有阻隔性。另外,在使用非溶剂系有机硅的情况下,有时要求耐水性,因此,本申请的剥离纸原纸优选具有耐水性。在本申请中,具有该剥离纸原纸和形成在该剥离纸原纸表面上的脱模层的剥离纸也是适合的实施方式。

[0194] <成型体>

[0195] 本申请的一个实施方式为具备包含改性PVA的层的成型体,所述改性PVA具有下述式(1')所示的结构单元。

[0196] [化9]



[0198] 式(1')中,X、Y和Z各自独立地为碳原子数1~20的烷基、碳原子数2~20的烯基、苯基、苄基、乙烯基苯基、碳原子数1~20的卤代烷基、卤代苯基、碳原子数1~20的氨基烷基、碳原子数1~20的巯基烷基、碳原子数2~20的脲基烷基、碳原子数2~8的异氰酸酯烷基、包含环氧基的碳原子数3~20的基团、包含丙烯酰胺基的碳原子数3~20的基团、包含甲基丙烯酰胺基的碳原子数4~20的基团、乙酰氧基或 $-(\text{CH}_2)_n\text{O}-\text{R}^1$ (R^1 表示氢原子、碱金属原子、碱土金属原子、碳原子数1~20的烷基、碳原子数2~20的烯基、丙烯酰基、甲基丙烯酰基、缩水甘油基或连接键,n表示0~6的整数。)所示的基团。

[0199] 式(1')所示的结构单元的具体形态和适合形态除了包括 R^1 为连接键的情况、即任选形成交联结构这一点之外,与上述式(1)所示的结构单元的具体形态和适合形态相同。另外,成型体中包含的改性PVA的具体形态和适合形态除了任选形成上述交联结构这一点之外,与本申请的涂覆液等中使用的改性PVA的具体形态和适合形态相同。

[0200] 作为成型体,没有特别限定,例如,可以为具有立体形状的造形物,也可以为片状物。作为构成成型体的材质,没有特别限定,可列举出例如金属、陶瓷、玻璃、树脂、混凝土等。作为金属,可以为例如铁、钢、铝、不锈钢、金、银、铜等。另外,成型体可以为上述基材,作为基材,优选为纸基材、膜基材。

[0201] 成型体中的包含改性PVA的层可以为将上述涂覆液涂覆于成为对象的成型体而形成的涂膜。

[0202] 作为包含改性PVA的层中的改性PVA的含量,例如,可以为50质量%以上且100质量%以下,也可以为70质量%以上且99.9质量%以下。包含改性PVA的层可以进一步包含除改性PVA之外的其它成分。作为其它成分,可列举出上述涂覆液中可以包含的各种成分。

[0203] <剥离纸>

[0204] 本申请的一个实施方式为剥离纸。该剥离纸具备基材、有机硅填塞层和剥离层,有机硅填塞层包含具有上述式(1')所示的结构单元的改性PVA。剥离纸优选依次层叠有基材、有机硅填塞层和剥离层。本申请的剥离纸为本申请的成型体的一个形态。即,本申请的剥离

纸所具备的有机硅填塞层对应于上述成形体中的包含改性PVA的层。

[0205] 剥离层优选包含加成型有机硅和铂,铂的含量相对于加成型有机硅100质量份优选为0.001~0.05质量份。由此,能够进一步提高剥离层中的加成型有机硅的固化性。另外,能够促进加成型有机硅的固化速度,因此,能够缩短有机硅的固化工序所需的时间或能够降低铂的用量等,可期待制造成本的降低。

[0206] 作为剥离纸中的基材,可列举出例如上述基材,可适合地采用纸基材和膜基材。需要说明的是,在本申请中,在具备基材、有机硅填塞层和剥离层的剥离纸中,即便在例如基材仅由膜基材组成的情况下,有时也称为“剥离纸”。

[0207] <分散剂>

[0208] 本申请的分散剂包含具有上述式(1)所示的结构单元的改性PVA。使用该分散剂而制造的乙烯基系聚合物的平均粒径小、粗大颗粒量少且鱼眼少。该分散剂中使用的改性PVA的具体形态和适合形态除了水不溶解成分不需要为1000ppm以下之外,与上述本申请的改性PVA相同。其中,该分散剂中使用的改性PVA的水不溶解成分优选在上述范围内。

[0209] 本申请的分散剂中的改性PVA的含量有时也优选为50质量%以上,更优选为80质量%以上,进一步优选为90质量%以上,更进一步优选为95质量%以上。另外,分散剂中的改性PVA的含量可以为100质量%,即,实质上分散剂仅由改性PVA组成。

[0210] 本申请的分散剂优选为悬浮聚合用的分散剂,可以为将乙烯基化合物进行悬浮聚合时使用的分散剂。

[0211] 该分散剂可以为颗粒状。另外,可以为溶解于水的状态。即,本申请的一个实施方式为包含分散剂和水的水溶液。

[0212] 本申请的分散剂中使用的改性PVA的聚合度没有特别限定,其下限例如可以为300,有时也优选为500,更优选为600,进一步优选为650。另外,聚合度的上限例如可以为3000,有时也优选为1500,更优选为1000,进一步优选为800。另外,改性PVA的粘均聚合度优选为500以上且1500以下。通过使改性PVA的聚合度为上述范围,从而在将包含该改性PVA的分散剂用作乙烯基化合物的悬浮聚合用分散稳定剂的情况下,所得乙烯基系聚合物的粗大颗粒的比例少,且将所得乙烯基系聚合物制成片状时,鱼眼减少。

[0213] 本申请的分散剂中使用的改性PVA的皂化度的下限有时也优选为30摩尔%,更优选为60摩尔%,进一步优选为80摩尔%。另一方面,该改性PVA的皂化度的上限有时也优选为99.9摩尔%,更优选为99摩尔%,进一步优选为98摩尔%,更进一步优选为93摩尔%,特别优选为90摩尔%,更特别优选为85摩尔%。通过将改性PVA的皂化度设为上述范围,从而水溶性提高,作为悬浮聚合用分散剂的性能更优异。例如,改性PVA的皂化度优选为60摩尔%以上且90摩尔%以下。通过使改性PVA的皂化度为上述范围,从而表面活性性能更适合化等,由此,在将该改性PVA用作分散剂时,能够制造粒径更小的乙烯基系聚合物颗粒。另外,通过使皂化度为上述上限以下,从而将改性PVA用作分散剂而得到的乙烯基系聚合物颗粒的增塑剂吸收性进一步提高。

[0214] 本申请的分散剂可以在不损害本发明主旨的范围内含有各种添加剂。作为上述添加剂,可列举出例如醛类、卤代烃类、硫醇类等聚合调节剂;酚化合物、硫化合物、N-氧化物化合物等阻聚剂;pH调节剂;交联剂;防腐剂;防霉剂;抗粘连剂;消泡剂;相容剂等。分散剂中的各种添加剂的含量相对于分散剂整体有时也优选为10质量%以下,更优选为5质量%

以下。

[0215] <乙烯基系聚合物的制造方法>

[0216] 本申请的一个实施方式为乙烯基系聚合物的制造方法,其具备在上述分散剂的存在下将乙烯基化合物进行悬浮聚合的工序。该制造方法中,所得乙烯基系聚合物可以为颗粒状。

[0217] 作为将分散剂投入至聚合槽中的方法,可列举出例如(i)制成水溶液并投入至聚合槽中的方法;(ii)以粉末状态直接投入的方法等。从在聚合槽内的均匀性的观点出发,优选为上述方法(i)。

[0218] 在乙烯基化合物的悬浮聚合中,分散剂的用量(浓度)相对于乙烯基化合物可以为1500ppm以下,也可以为1000ppm以下,还可以为800ppm以下。分散剂的用量(浓度)相对于乙烯基化合物可以为100ppm以上,也可以为300ppm以上,还可以为500ppm以上。此处,上述ppm是指质量ppm。

[0219] 作为乙烯基化合物,可列举出氯乙烯等卤代乙烯;乙酸乙烯酯、丙酸乙烯酯等乙烯基酯;(甲基)丙烯酸、它们的酯和盐;马来酸、富马酸、它们的酯和酸酐;苯乙烯、丙烯腈、偏二氯乙烯、乙烯基醚等。其中,优选单独使用氯乙烯,或者组合使用氯乙烯和能够与氯乙烯共聚的单体。作为能够与氯乙烯共聚的单体,可列举出乙酸乙烯酯、丙酸乙烯酯等乙烯基酯;(甲基)丙烯酸甲酯、(甲基)丙烯酸乙酯等(甲基)丙烯酸酯;乙烯、丙烯等 α -烯烃;马来酸酐、衣康酸等不饱和二羧酸类;丙烯腈、苯乙烯、偏二氯乙烯、乙烯基醚等。

[0220] 在乙烯基化合物的悬浮聚合中,可以使用一直以来在乙烯基化合物(例如氯乙烯)的聚合中使用的油溶性或水溶性的聚合引发剂。作为油溶性的聚合引发剂,可列举出例如过氧化二碳酸二异丙酯、过氧化二碳酸二(2-乙基己基)酯、过氧化二碳酸二乙氧基乙酯等过碳酸酯化合物;过氧化新癸酸叔丁酯、过氧化新戊酸叔丁酯、过氧化新戊酸叔己酯、过氧化新癸酸枯基酯等过酯化合物;乙酰基环己基磺酰基过氧化物、2,4,4-三甲基戊基-2-过氧化苯氧基乙酸酯、3,5,5-三甲基己酰基过氧化物、月桂酰基过氧化物等过氧化物;2,2'-偶氮双(2,4-二甲基戊腈)、2,2'-偶氮双异丁腈、2,2'-偶氮双(4-甲氧基-2,4-二甲基戊腈)等偶氮化合物等。作为水溶性的聚合引发剂,可列举出例如过硫酸钾、过硫酸铵、过氧化氢、过氧化氢异丙苯等。这些聚合引发剂可以单独使用1种或组合使用2种以上。

[0221] 进行乙烯基化合物的悬浮聚合时,聚合温度没有特别限定,可以为20℃左右的低温,也可以为超过90℃的高温,其中,优选为40~70℃左右。另外,为了提高聚合反应体系的除热效率,可以使用附带回流冷凝器的聚合器。

[0222] 分散剂可以在乙烯基化合物的悬浮聚合中单独使用,也可以在不损害本发明主旨的范围内组合使用例如甲基纤维素、羟乙基纤维素、羟丙基纤维素、羟乙甲基纤维素(HEMC)、羟丙甲基纤维素(HPMC)等水溶性纤维素醚;除上述改性PVA之外的改性(例如基于羧酸、磺酸等离子性基团的改性)或非改性聚乙烯醇、明胶等水溶性聚合物;脱水山梨糖醇单月桂酸酯、脱水山梨糖醇三油酸酯、甘油三硬脂酸酯、环氧乙烷环氧丙烷嵌段共聚物等油性乳化剂;聚氧乙烯脱水山梨糖醇单月桂酸酯、聚氧乙烯甘油油酸酯、月桂酸钠等水溶性乳化剂等。

[0223] 作为除上述改性PVA之外的聚乙烯醇,可列举出例如皂化度小于65摩尔%且粘均聚合度为50~750的聚乙烯醇(S)、皂化度为65摩尔%以上且99.5摩尔%以下并且粘均聚合

度为800~3500的聚乙烯醇(T)等。这些皂化度和粘均聚合度可以与上述改性PVA同样操作来测定。作为聚乙烯醇(S),优选皂化度为30~60摩尔%且粘均聚合度为180~650的聚乙烯醇。作为聚乙烯醇(T),优选皂化度为80摩尔%以上且99.5摩尔%以下并且粘均聚合度为1000~3200的聚乙烯醇。另外,聚乙烯醇(S)和聚乙烯醇(T)可以未经改性,也可以通过导入羧酸、磺酸之类的离子性基团进行改性来赋予自乳化性。改性PVA与组合使用的聚乙烯醇(S)的质量比(改性PVA/聚乙烯醇(S))没有特别限定,有时也优选为95/5~20/80,更优选为90/10~30/70。改性PVA与组合使用的聚乙烯醇(T)的质量比(改性PVA/聚乙烯醇(T))没有特别限定,有时也优选为95/5~20/80,更优选为90/10~30/70。改性PVA与聚乙烯醇(S)和/或聚乙烯醇(T)可以在悬浮聚合的初期一并投入,或者,也可以在悬浮聚合的过程中分次投入。

[0224] 所得乙烯基系聚合物可以适当配混增塑剂等而用于各种成形品用途。

[0225] <混合物>

[0226] 本申请的一个实施方式为包含乙烯基化合物和分散剂的混合物。该混合物可以进一步包含水。该混合物可以为例如在上述乙烯基系聚合物的制造方法中进行悬浮聚合之前的包含乙烯基化合物、分散剂和水的反应液,也可以为进行悬浮聚合后的反应液。另外,本申请的一个实施方式为包含乙烯基系聚合物和分散剂的混合物。该混合物可以进一步包含水。该混合物可以为例如在上述乙烯基系聚合物的制造方法中进行悬浮聚合之后的反应液。

[0227] 本发明只要发挥出本发明的效果就包括在本申请的技术思想范围内将上述构成加以各种组合而得到的实施方式。

[0228] 实施例

[0229] 以下,使用实施例更具体地说明本申请。以下,“份”和“%”只要没有特别记载就是指质量基准。

[0230] [PVA的皂化度]

[0231] PVA(原料PVA或改性PVA)的皂化度(摩尔%)通过JIS-K6726-1994中记载的方法来求出。

[0232] [原料PVA的4质量%水溶液粘度]

[0233] 在室温的水浴中,准备安装有搅拌机和回流冷凝管的300mL烧瓶,投入蒸馏水192g,以300rpm开始搅拌。称量PVA 8g,向该烧瓶中缓缓投入该PVA。投入PVA的总量(8g)后,立即耗费30分钟左右将水浴的温度提升至95℃。在烧瓶的内部温度达到90℃后,进一步边以300rpm搅拌2小时边继续溶解后,将水浴的温度设为室温,边缓慢搅拌烧瓶边冷却。将所得水溶液转移至100mL的样品管中,使用B型粘度计BLII(东机产业公司制),在20℃下测定转速60rpm的粘度。

[0234] [粘均聚合度]

[0235] 原料PVA或改性PVA的粘均聚合度按照JIS-K6726-1994进行测定。

[0236] [改性PVA中的源自硅烷偶联剂的官能团的改性量(上述式(1)所示的结构单元的含量)]

[0237] 改性PVA中的源自硅烷偶联剂的官能团的改性量(上述式(1)所示的结构单元的含量:摩尔%)按照上述使用¹H-NMR的方法来求出。

[0238] [改性PVA颗粒中的硅原子的分散度A]

[0239] 关于改性PVA颗粒中的硅原子的分散度A,选择10个近似球形的粒径100 μm 以上的颗粒,将这些颗粒以截面积达到最大的方式进行两等分,将其截面的内切圆的中心作为颗粒中心,将内切圆与颗粒表面部分的切点作为颗粒表面,如上所述那样地使用能量色散型X射线分析装置(EDS)来进行硅原子含量测定,根据下述式来求出分散度A。

[0240] 分散度A=颗粒中心部的硅原子含量(摩尔%)/颗粒表面的硅原子含量(摩尔%)

[0241] 将1个改性PVA颗粒用热固性环氧树脂包埋后,使用クライオウルトラミクロトーム UC7/FC7(ライカマイクロシステムズ公司制),在冻结状态下进行切削而使颗粒截面露出,作为观察试样。为了对观察试样进行带电校正,利用日立ハイテク公司制的MC1000,以2nm左右的厚度实施铂蒸镀。接着,使用扫描电子显微镜(SEM)SU-70(日立ハイテク公司制),拍摄聚乙烯醇树脂的剖视图像,在颗粒端部和中央部使用能量色散型X射线分析装置(EDS、オックスフォード・インストルメンツ公司制的X-Max50),实施元素分析。图像观察/元素分析在超高真空中实施。在以2500倍的观察倍率、15kV的加速电压、15mm的工作距离而得到的二次电子图像中实施EDS分析,根据所得光谱来获得元素组成。将10个测定试样的平均值设为硅原子含量。

[0242] [改性PVA的水不溶解成分]

[0243] 在设定至20 $^{\circ}\text{C}$ 的水浴中,安装有搅拌机和回流冷凝管的500mL烧瓶,向上述烧瓶中投入蒸馏水285g,以300rpm开始搅拌。称量改性PVA颗粒15g,向烧瓶中缓缓投入该改性PVA颗粒。投入改性PVA颗粒的总量(15g)后,耗费30分钟将水浴的温度提升至90 $^{\circ}\text{C}$,由此使改性PVA颗粒溶解,得到改性PVA溶液。在水浴的温度达到90 $^{\circ}\text{C}$ 后,进而边以300rpm搅拌60分钟边继续溶解。其后,使用上述改性PVA溶液,将不溶解而残留的改性PVA的颗粒(不溶解颗粒)用网眼为63 μm 的金属制过滤器进行过滤。接着,用90 $^{\circ}\text{C}$ 的温水充分清洗过滤器,去除附着于过滤器的改性PVA溶液,仅将不溶解颗粒残留在过滤器上,然后将过滤器用120 $^{\circ}\text{C}$ 的加热干燥机干燥1小时。将干燥后的过滤器的质量与用于过滤之前的过滤器的质量加以对比,计算不溶解颗粒的质量。将不溶解颗粒的质量相对于最初向水中投入的改性PVA的质量(15g)的比例设为水不溶解成分(ppm)。

[0244] [实施例1]

[0245] 向100mL烧杯中投入作为硅烷偶联剂的乙烯基三甲氧基硅烷3.0份、作为催化剂的乙酸0.13份和作为溶剂的甲醇7.0份,制作乙烯基三甲氧基硅烷的甲醇溶液。接着,将4质量%水溶液粘度为5mPa $\cdot$ s、皂化度为88摩尔%的PVA颗粒100份投入至1L的广口茄型烧瓶中,在此处喷雾浸渗上述乙烯基三甲氧基硅烷的甲醇溶液,得到乙烯基三甲氧基硅烷与PVA的混合物。将茄型烧瓶在80 $^{\circ}\text{C}$ 的热风干燥机中保管(热处理)4小时,得到乙烯基三甲氧基硅烷发生反应的颗粒状的改性PVA(1)。所得改性PVA(1)的皂化度为88摩尔%、改性量为0.4摩尔%、分散度A为0.98、水不溶解成分小于10ppm,水溶性优异。所得改性PVA(1)为颗粒状且水溶性优异,因此,可判断其处理性优异。

[0246] [实施例2~9、比较例1~2]

[0247] 如表1中记载那样地变更所使用的原料PVA的种类、溶剂的种类及其用量、硅烷偶联剂的种类及其用量、催化剂的种类及其用量、以及制造条件(热处理条件),除此之外,与实施例1同样操作,制造改性PVA(2)~(11)。将所得各改性PVA的分散度A、皂化度、改性量、

水不溶解成分的评价结果示于表2。

[0248] [表1]

	原料PVA		硅烷偶联剂(改性种)		溶剂		催化剂		制造条件	
	4质量% 水溶液粘度 (mPa·s)	皂化度 (摩尔%)	种类	用量 (份)	种类	用量 (份)	种类	用量 (份)	热处理 温度 (°C)	热处理 时间 (小时)
实施例1	5	88	乙烯基三甲氧基硅烷	3.0	MeOH	7.0	乙酸	0.13	80	4
实施例2	5	88	乙烯基三甲氧基硅烷	4.0	MeOH	9.3	乙酸	0.13	100	4
实施例3	5	88	对苯乙炔基三甲氧基硅烷	4.6	MeOH	10.7	乙酸	0.13	80	4
实施例4	5	88	3-甲基丙炔基三甲氧基硅烷	5.1	MeOH	11.9	乙酸	0.13	80	4
实施例5	5	88	3-氨基丙基三甲氧基硅烷	3.7	MeOH	8.6	乙酸	0.13	80	4
实施例6	5	74	乙烯基三甲氧基硅烷	2.7	乙酸甲酯	6.3	乙酸	0.11	80	4
实施例7	5	98	乙烯基三甲氧基硅烷	3.3	MeOH	7.7	乙酸	0.14	80	4
实施例8	22	88	乙烯基三甲氧基硅烷	3.0	MeOH	7.0	乙酸	0.13	80	4
实施例9	5	88	乙烯基三甲氧基硅烷	3.0	MeOH	7.0	对甲苯磺酸	0.35	80	4
比较例1	5	88	乙烯基三甲氧基硅烷	3.0	MeOH	7.0	氢氧化钠	0.08	80	4
比较例2	5	88	乙烯基三甲氧基硅烷	3.0	己烷	7.0	氢氧化钠	0.08	60	5

[0250] [表2]

[0251]

	改性PVA				
	种类	分散度A	皂化度 (摩尔%)	改性量 (摩尔%)	水不溶解 成分 (ppm)
实施例 1	改性 PVA(1)	0.98	88	0.4	<10
实施例 2	改性 PVA(2)	0.96	88	0.2	<10
实施例 3	改性 PVA(3)	0.92	88	0.3	50
实施例 4	改性 PVA(4)	0.95	88	0.4	20
实施例 5	改性 PVA(5)	0.93	88	0.5	40
实施例 6	改性 PVA(6)	0.96	74	0.6	<10
实施例 7	改性 PVA(7)	0.82	98	0.2	<10
实施例 8	改性 PVA(8)	0.92	88	0.4	<10
实施例 9	改性 PVA(9)	0.92	92	0.3	250
比较例 1	改性 PVA(10)	0.89	—	—	>10000
比较例 2	改性 PVA(11)	0.13	94	0.1	1500

[0252] 如表2所示那样,实施例的改性PVA(1)~(9)的水不溶解成分为1000ppm以下且水溶性优异。这种改性PVA尽管具有源自硅烷偶联剂的官能团,但仍然具有优异的水溶性,因此,处理性优异,可应用于多种用途。另一方面,如比较例1那样,使PVA与硅烷偶联剂在碱条件下发生反应而得到的改性PVA(10)或许是因为过度进行硅烷偶联剂的交联,因此水不溶解成分超过1000ppm,水溶性差。这种改性PVA的处理性差,难以在多种用途中加以应用。另外,如比较例2那样,在浸渗工序中将己烷用作溶剂时,或许是因为PVA未溶胀,硅烷偶联剂未良好地浸透至PVA中,因此,所得改性PVA(11)的颗粒的分散度A低且水不溶解成分多。改性PVA(11)的水溶性和处理性也差。

[0253] [实施例10]

[0254] 在100ml烧杯中,将乙烯基三甲氧基硅烷(硅烷偶联剂)4.8份和乙酸0.13份投入至11.2份乙酸甲酯中,制作乙烯基三甲氧基硅烷的乙酸甲酯溶液。接着,将粘均聚合度为1000、4质量%水溶液粘度为10mPa·s、皂化度为94摩尔%的PVA(原料PVA)100份投入至1L的广口茄型烧瓶中,在此处喷雾浸渗上述溶液,得到乙烯基三甲氧基硅烷与PVA的混合物。将茄型烧瓶在80℃的热风干燥机中保管(热处理)4小时,得到原料PVA与乙烯基三甲氧基硅烷发生反应的改性PVA(12)。所得改性PVA(12)的粘均聚合度为1000、皂化度为94摩尔%、乙烯基三甲氧基硅烷的改性量为0.55摩尔%、分散度A为0.87、水不溶解成分为60ppm。

[0255] [实施例11~17、比较例3]

[0256] 如表3中记载那样地变更所使用的原料PVA的种类、溶剂的种类及其用量、硅烷偶联剂的种类及其用量、催化剂的种类及其用量、以及制造条件(热处理条件),除此之外,与实施例10同样操作,制造改性PVA(13)~(19)和PVA(X),评价其物性。将结果示于表4。

[0257] [剥离纸原纸的制作]

[0258] 使用实施例10~17和比较例3中得到的改性PVA(12)~(19)和PVA(X),利用以下的方法来制作剥离纸原纸,并进行评价。

[0259] 制备改性PVA的6质量%水溶液,将其作为涂覆液。使用线棒,将该涂覆液以涂覆量按照干燥质量计成为约2.0g/m²的方式涂覆在透气阻力度为100秒的玻璃纸上。在涂覆后,通过以100℃干燥5分钟而得到涂覆纸。利用超级研光机以70℃、400kg/cm²对所得涂覆纸进行两次处理而得到剥离纸原纸。该剥离纸原纸形成有源自上述涂覆液的涂覆层、即有机硅填充层。

[0260] [剥离纸原纸的透气阻力度评价]

[0261] 剥离纸原纸的透气阻力度按照JIS-P8117-2009并使用王研式透气度试验机进行测定,将其透气阻力度作为剥离纸原纸中的有机硅的填塞性的指标。存在透气阻力度越高则有机硅的填塞性越优异的倾向。将结果示于表4。

[0262] [有机硅固化性的评价]

[0263] 作为加成型有机硅,使用东レダウコーニング公司制的LTC1056L,作为铂催化剂,使用SRX212,以加成型有机硅与铂的质量比成为100/0.007的方式进行混合而制备溶液。利用刮板涂覆机将所得溶液以涂覆固体分量成为 $2.0\text{g}/\text{m}^2$ 的方式涂覆在所得剥离纸原纸的有机硅填塞层上。由此,在剥离纸原纸上形成有有机硅层。并且,在 110°C 下进行热处理,测量至有机硅发生固化为止的时间。此处,至有机硅发生固化为止的时间是指:以规定的时间间隔用手指强烈摩擦10次有机硅层,至有机硅层完全不再剥离为止所需的时间(秒)。将结果示于表4。

[0264] [剥离层的密合性评价]

[0265] 作为加成型有机硅,使用东レダウコーニング公司制的LTC1056L,作为铂催化剂,使用SRX212,以加成型有机硅与铂之比成为100/0.009的方式进行混合,制备溶液。利用刮板涂覆机将所得溶液以涂覆固体分量成为 $2.0\text{g}/\text{m}^2$ 的方式涂覆在所得剥离纸原纸上的有机硅填塞层上,在 110°C 下热处理90秒,得到在剥离纸原纸上形成有剥离层(有机硅层)的剥离纸。按照下述指标,对所得剥离纸进行评价。将结果示于表4。

[0266] A⁺:在 40°C 、90%RH的条件下放置1星期后,用手指强烈摩擦剥离层。其结果,剥离层未发生剥离。在相同条件下进一步放置1星期后,用手指强烈摩擦剥离层。其结果,剥离层未发生剥离。

[0267] A:在 40°C 、90%RH的条件下放置1星期后,用手指强烈摩擦剥离层。其结果,剥离层未发生剥离。然而,在相同条件下进一步放置1星期后,用手指强烈摩擦剥离层后,剥离层发生剥离。

[0268] B:在 40°C 、90%RH的条件下放置1星期后,用手指强烈摩擦剥离层。其结果,剥离层发生剥离。

[0269] C:在 40°C 、90%RH的条件下放置1星期后,用手指轻轻擦拭剥离层。其结果,剥离层发生剥离。

[0270] [表3]

[0271]

		原料PVA			硅烷偶联剂(改性种)		溶剂		催化剂		制造条件	
		粘均聚合度	4质量%水溶液粘度(mPa·s)	皂化度(摩尔%)	种类	用量(份)	种类	用量(份)	种类	用量(份)	热处理温度(°C)	热处理时间(小时)
实施例10	改性PVA(12)	1000	10	94	乙氧基三甲氧基硅烷	4.8	乙酸甲酯	11.2	乙酸	0.13	80	4
实施例11	改性PVA(13)	1000	10	94	3-甲基丙基丙基丙基三甲氧基硅烷	8.0	乙酸甲酯	18.7	乙酸	0.13	80	4
实施例12	改性PVA(14)	1000	12	98	乙氧基三甲氧基硅烷	5.0	MeOH	11.7	乙酸	0.14	80	4
实施例13	改性PVA(15)	1000	9	75	乙氧基三甲氧基硅烷	4.1	乙酸甲酯	9.6	乙酸	0.12	80	4
实施例14	改性PVA(16)	2400	44	88	乙氧基三甲氧基硅烷	4.5	乙酸甲酯	10.5	乙酸	0.13	80	4
实施例15	改性PVA(17)	500	5	94	乙氧基三甲氧基硅烷	4.8	乙酸甲酯	11.2	乙酸	0.13	80	4
实施例16	改性PVA(18)	200	2	94	乙氧基三甲氧基硅烷	4.8	乙酸甲酯	11.2	乙酸	0.13	80	4
实施例17	改性PVA(19)	100	1	94	乙氧基三甲氧基硅烷	4.8	乙酸甲酯	11.2	乙酸	0.13	80	4
比较例3	PVA(X)	1000	10	94	-	-	乙酸甲酯	-	-	-	-	-

[0272] [表4]

[0273]

	改性PVA						剥离纸评价		
	种类	粘均聚合度	分散度A	皂化度 (摩尔%)	改性量 (摩尔%)	水不溶成分 (ppm)	透气阻力度 (秒)	有机硅固化性 (秒)	密合性
实施例10	改性PVA(12)	1000	0.87	94	0.55	60	8000	60	A ⁺
实施例11	改性PVA(13)	1000	0.86	94	0.45	50	8000	60	A ⁺
实施例12	改性PVA(14)	1000	0.82	98	0.32	80	5000	60	A ⁺
实施例13	改性PVA(15)	1000	0.98	75	0.65	<10	12000	60	A
实施例14	改性PVA(16)	2400	0.92	88	0.51	30	10000	60	A ⁺
实施例15	改性PVA(17)	500	0.86	94	0.54	55	4000	60	A
实施例16	改性PVA(18)	200	0.88	94	0.56	50	3000	60	B
实施例17	改性PVA(19)	100	0.89	94	0.53	40	500	60	B
比较例3	PVA(X)	1000	-	94	-	<10	8000	>120	C

[0274] 如表4所示那样,实施例10~17的有机硅固化性和密合性优异,另一方面,比较例3的有机硅的固化性和密合性差。另外,实施例13和14的透气阻力度(填塞性)也高。

[0275] [实施例18]

[0276] 在100mL烧杯中,将乙烯基三甲氧基硅烷(硅烷偶联剂)4.0份和乙酸0.11份投入至9.3份的乙酸甲酯中,制作乙烯基三甲氧基硅烷的乙酸甲酯溶液。接着,将粘均聚合度为750、4质量%水溶液粘度为8mPa·s、皂化度为72摩尔%的PVA(原料PVA)100份投入至1L的广口茄型烧瓶中,在此处喷雾浸渗上述溶液,得到乙烯基三甲氧基硅烷与PVA的混合物。将茄型烧瓶在80℃的热风干燥机中保管(热处理)4小时,得到原料PVA与乙烯基三甲氧基硅烷发生反应的改性PVA(20)。所得改性PVA(20)的粘均聚合度为750、皂化度为72摩尔%、乙烯

基三甲氧基硅烷的改性量为0.5摩尔%、分散度A为0.98、水不溶解成分小于10ppm。

[0277] [实施例19~24、比较例4]

[0278] 如表5中记载那样地变更所使用的原料PVA的种类、溶剂的种类及其用量、硅烷偶联剂的种类及其用量、催化剂的种类及其用量、以及制造条件(热处理条件),除此之外,与实施例18同样操作,制造改性PVA(21)~(26)和PVA(Y),评价其物性。将结果示于表6。

[0279] [乙烯基系聚合物评价]

[0280] 将实施例18~24中得到的改性PVA(20)~(26)和比较例4中得到的PVA(Y)用作悬浮聚合用分散剂,利用以下的方法来获得作为乙烯基系聚合物的聚氯乙烯的颗粒。

[0281] 将溶解有各悬浮聚合用分散剂0.94g(相对于氯乙烯单体为1000ppm)的水溶液1390g投入至容量5L的高压釜中。接着,向高压釜中投入过氧化二碳酸二异丙酯的70%甲苯溶液1.5g。脱气至高压釜内的压力成为0.0067MPa而去除氧气。其后,投入氯乙烯940g,将高压釜内的内容物升温至57℃,在搅拌下开始悬浮聚合。聚合开始时的高压釜内的压力为0.83MPa。自开始悬浮聚合起经过4小时,在高压釜内的压力成为0.65MPa的时刻停止聚合,去除未反应的氯乙烯。其后,取出聚合浆料,在65℃下干燥一晚,得到氯乙烯聚合物颗粒。

[0282] 针对所得氯乙烯聚合物颗粒(乙烯基系聚合物的颗粒),利用下述方法来评价平均粒径(MGS)、粗大颗粒量和鱼眼。将结果示于表6。

[0283] [评价方法]

[0284] (1) 平均粒径(μm)

[0285] 使用JIS标准筛,利用JIS-Z8815-1994中记载的干式筛法来测定粒度分布。将其结果标绘在罗辛-拉姆勒(Rosi正Rammmler)分布式中,计算平均粒径(dp50)。

[0286] (2) 粗大颗粒量(%)

[0287] 按照下述评价基准,评价未通过网眼355μm的筛(按照JIS标准筛的筛网换算,为42目)的氯乙烯聚合物颗粒的含量(质量%)。上述含量是指筛上的累积(%)。另外,筛的网眼基于JIS-Z8801-1-2006的标称网眼W。

[0288] A⁺:小于0.5质量%

[0289] A:0.5质量%以上且小于1.0质量%

[0290] B:1.0质量%以上且小于2.5质量%

[0291] C:2.5质量%以上

[0292] (3) 鱼眼(个)

[0293] 将氯乙烯聚合物颗粒100份、邻苯二甲酸二辛酯50份、三碱式硫酸铅5份和硬脂酸铅1份在150℃下进行7分钟的辊混炼,制作5片厚度0.1mm、1400mm×1400mm的片,目视测定鱼眼的数量。换算成每1000cm²的鱼眼个数,按照以下的基准进行评价。鱼眼的数量越少,则表示片上的缺陷越少。

[0294] A⁺:0~5个

[0295] A:6~10个

[0296] B:11~49个

[0297] C:50个以上

[0298] [表5]

[0299]

	原料PVA			硅烷偶联剂(改性种)		溶剂		催化剂		制造条件	
	粘合度	4质量% 水溶液粘度 (mPa·s)	皂化度 (摩尔%)	种类	用量 (份)	种类	用量 (份)	种类	用量 (份)	热处理 温度 (°C)	热处理 时间 (小时)
实施例18	改性PVA(20)	750	8	72	乙烯基三甲氧基硅烷	乙酸甲酯	9.3	乙酸	0.11	80	4
实施例19	改性PVA(21)	750	8	72	3-甲基丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷	乙酸甲酯	7.0	乙酸	0.11	80	4
实施例20	改性PVA(22)	750	8	72	3-巯基丙基三甲氧基硅烷	乙酸甲酯	12.8	乙酸	0.11	70	4
实施例21	改性PVA(23)	300	3	80	乙烯基三甲氧基硅烷	乙酸甲酯	10.0	乙酸	0.12	80	4
实施例22	改性PVA(24)	2400	40	80	乙烯基三甲氧基硅烷	乙酸甲酯	10.0	乙酸	0.12	80	4
实施例23	改性PVA(25)	700	8	92	乙烯基三甲氧基硅烷	乙酸甲酯	5.8	乙酸	0.13	80	4
实施例24	改性PVA(26)	500	5	50	乙烯基三甲氧基硅烷	MeOH	5.8	乙酸	0.10	80	4
比较例4	PVA(Y)	750	8	72	-	MeOH	0.0	乙酸	0	80	4

[0300] [表6]

[0301]

	分散剂 (改性PVA)						乙烯基系聚合物评价		
	种类	粘均聚合度	分散度A	皂化度 (摩尔%)	改性量 (摩尔%)	水不溶成分 (ppm)	平均粒径 (μm)	粗大颗粒量 (%)	鱼眼 (个)
实施例18	改性PVA(20)	750	0.98	72	0.5	<10	140	A ⁺	A ⁺
实施例19	改性PVA(21)	750	0.97	72	0.2	<10	145	A ⁺	A ⁺
实施例20	改性PVA(22)	750	0.96	72	0.8	30	150	A ⁺	A ⁺
实施例21	改性PVA(23)	300	0.95	80	0.5	<10	165	B	A ⁺
实施例22	改性PVA(24)	2400	0.96	80	0.5	<10	140	A ⁺	B
实施例23	改性PVA(25)	700	0.88	92	0.3	50	150	A ⁺	A
实施例24	改性PVA(26)	500	0.85	50	0.5	40	170	A	A ⁺
比较例4	PVA(Y)	750	-	72	0.0	<10	220	C	C

[0302] 如表6所示那样,将实施例18~24的改性PVA(20)~(26)用作分散剂时,所得乙烯基系聚合物的颗粒的平均粒径小,能够得到粗大颗粒和鱼眼的数量少的高品质的氯乙烯聚合物树脂。

[0303] 产业利用性

[0304] 本申请的改性PVA尽管具有源自硅烷偶联剂的官能团,但水溶性仍然优异,具有高处理性。因此,本申请的改性PVA能够在分散剂、覆盖剂、粘接剂、粘结剂用途等各种用途中加以使用,产业利用价值非常高。