

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2009-62425

(P2009-62425A)

(43) 公開日 平成21年3月26日(2009.3.26)

(51) Int.Cl.	F 1	テーマコード (参考)
CO8F 2/20 (2006.01)	CO8F 2/20	4 J O 1 1
CO8F 14/00 (2006.01)	CO8F 14/00 5 1 0	

審査請求 未請求 請求項の数 3 O L (全 20 頁)

<p>(21) 出願番号 特願2007-229732 (P2007-229732)</p> <p>(22) 出願日 平成19年9月5日 (2007.9.5)</p>	<p>(71) 出願人 597012286 新第一塩ビ株式会社 東京都港区虎ノ門1丁目14番1号 郵政 福祉琴平ビル3階</p> <p>(74) 代理人 100105359 弁理士 長沼 要</p> <p>(72) 発明者 高村 求 山口県周南市晴海町1番1号 新第一塩ビ株式会社 内</p> <p>(72) 発明者 北島 佳幸 山口県周南市晴海町1番1号 新第一塩ビ株式会社 内</p> <p style="text-align: right;">最終頁に続く</p>
--	---

(54) 【発明の名称】 塩化ビニル系重合体の製造方法

(57) 【要約】

【課題】 還流凝縮器を付設した重合反応装置を用いた塩化ビニル系重合体の製造方法において、発泡を防止して、フィッシュアイ等が少ない高品質の塩化ビニル系重合体を製造する方法を提供する。

【解決手段】 還流凝縮器を付設した重合器を用い、塩化ビニル系単量体を懸濁重合するに際し、発泡防止を施すに当たり、発泡防止成分として、ケン化度70～90モル%の部分ケン化ポリ酢酸ビニル及び1重量%水溶液の25における粘度が10～5000Pa・sである、水溶性セルロースエーテル、ポリエチレンオキサイド、又はエチレンオキサイド・プロピレンオキサイド共重合体からなるエーテルを、特定の添加条件でそれぞれ添加することを特徴とする塩化ビニル系重合体の製造方法。

【選択図】 なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

還流凝縮器を付設した重合器を用い、塩化ビニル系単量体を懸濁重合するに際し、発泡防止を施すに当たり、発泡防止成分として、ケン化度70～90モル%の部分ケン化ポリ酢酸ビニル、及び1重量%水溶液の25における粘度が10～5000mPa・sである、水溶性セルロースエーテル、ポリエチレンオキサイド、又はエチレンオキサイド・プロピレンオキサイド共重合体からなるエーテルを、下記の添加条件でそれぞれ添加することを特徴とする塩化ビニル系重合体の製造方法。

添加条件：

- (1) 添加開始は、重合転化率が5%となる時点以降とする。
- (2) 添加量は、塩化ビニル系単量体100重量部に対して、0.001～0.5重量部とする。
- (3) 添加割合は、添加量の60～100重量%は、重合転化率が5%から30%未満の間に添加する。

10

【請求項 2】

エーテルが、分子量5万～50万の水溶性セルロースエーテル、又は分子量50万～1000万のポリエチレンオキサイド若しくはエチレンオキサイド・プロピレンオキサイド共重合体からなるものである請求項1記載の塩化ビニル系重合体の製造方法。

【請求項 3】

発泡防止が、消泡剤を併用することにより行われるものである請求項1又は2記載の塩化ビニル系重合体の製造方法。

20

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、塩化ビニル系重合体の製造方法に関するものである。

30

【背景技術】

【0002】

塩化ビニル系重合体は、耐薬品性、耐水性、難燃性、断熱性、防音性、電気絶縁性など物理・化学的に多くの優れた特性を持つとともに、加工性もよいので、硬質及び軟質の材料として広く使用されているが、この塩化ビニル系重合体の成形法としては、カレンダー成形、押出成形、射出成形などの方法が一般的に採用されているため、嵩比重が高い、粒度分布がシャープ、フィッシュアイの発生が少ない等の優れた特性を有する塩化ビニル系重合体の開発が要求されている。

近年、塩化ビニル系重合体の製造方法において、その製造効率を高めるため、重合器の大型化と重合時間の短縮等が進められている。

40

重合時間の短縮方法としては、重合器に還流凝縮器を付設して除熱を効率化し、時間短縮することが図られている。

しかしながら、還流凝縮器による除熱量の増大は、重合器内気相部の真空度を高める結果となるので、スラリー中に溶存している塩化ビニル単量体等の気化が促進され、それに伴って発泡が増大し、液面上部に泡が蓄積され、泡が上昇し、その結果として重合体粒子が重合器上部に到達する現象（キャリアオーバー）が起こるといった問題があった。このキャリアオーバーは、著しい時は還流コンデンサー内部や重合器に設けられている未反応単量体回収配管等まで到達し、重合体粒子が重合器上部のみならず、還流凝縮器内部や未反応単量体回収配管の入口（回収口）付近にスケールを付着する原因となる。このようなスケールの付着は、重合後の整備など製造工程に大きな支障をきたすだけでなく、このまま

50

次の重合を行なってしまうと、得られる重合体製品のフィッシュアイが増大する原因となるなど、品質的にも悪影響を与えていた。

このため、還流凝縮器を用いた塩化ビニル系重合体の製造方法においては、重合体製品の品質の劣化を防ぐため、発泡を防止することが必要となる。

【0003】

還流凝縮器を付設した重合反応装置を用いた塩化ビニル系重合体の製造方法において、発泡防止を目的とするものとしては、例えば、(1)環流コンデンサー付き重合缶内で、塩化ビニル単量体、または塩化ビニルを主体とする塩化ビニル系単量体の混合物を、水性媒体中で重合するに際し、塩化ビニルの仕込み後、環流コンデンサーによる除熱量が重合反応熱の10%以下の時点で、消泡剤を添加して行うことを特徴とする塩化ビニル系単量体の製造方法(特許文献1)、(2)塩化ビニル単量体、または塩化ビニルを主体とするビニル系単量体の混合物を、環流コンデンサー付き重合缶内に仕込んで水性媒体中で重合を始めた後、その100重量部当り、イ)けん化度20~50モル%、平均重合度200~400の部分けん化ポリビニルアルコール0.002~0.007重量部と、ロ)消泡剤0.001~0.01重量部とを、それまでの重合による環流コンデンサーでの全除熱量が全重合発熱量の10%を超えない内に、重合系に添加することを特徴とする塩化ビニル系重合体の製造方法(特許文献2)(3)懸濁重合用分散安定剤(A)の存在下でビニル系化合物の懸濁重合を行うに際し、リフラックスコンデンサー付きの重合槽を用いて、重合転化率30~90%の時点で、該ビニル系化合物100重量部に対してけん化度85モル%以下のポリビニルアルコール系重合体(B)0.001~0.5重量部を添加することを特徴とするビニル系樹脂の製造方法(特許文献3)、(4)懸濁重合用分散安定剤(A)の存在下でビニル系化合物の懸濁重合を行うに際し、リフラックスコンデンサー付きの重合槽を用いて、重合転化率30~90%の時点で、該ビニル系化合物100重量部に対してけん化度85モル%以下のポリビニルアルコール系重合体(B)0.001~0.5重量部を連続的に、あるいは2回以上に分けて添加することを特徴とするビニル系樹脂の製造方法(特許文献4)、(5)還流コンデンサーを付設した重合器を用いて塩化ビニル又はこれを主体とする単量体混合物を水性媒体中で重合して塩化ビニル重合体を製造する方法において、重合系に、(A)消泡剤と、(B)平均重合度100~500、ケン化度75~85モル%の部分ケン化ポリビニルアルコールとを前記還流コンデンサーの稼働時に添加し始め、かつその添加を前記重合器からの未反応単量体回収終了まで継続して行なうことを特徴とする塩化ビニル系重合体の製造方法(特許文献5)等が挙げられる。

しかしながら、上記の従来法は、何れも十分な成果を上げているものとは言い難い。

よって、還流コンデンサーを付設した重合反応装置を用いた塩化ビニル系重合体の製造方法において、発泡を防止して、フィッシュアイ等が少ない高品質の塩化ビニル系重合体を製造する方法が求められている。

【0004】

【特許文献1】特開平2-180908号公報

【特許文献2】特開平3-212409号公報

【特許文献3】特開平10-1503号公報

【特許文献4】特開平11-116630号公報

【特許文献5】特開2002-256008号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

本発明は、還流凝縮器を付設した重合反応装置を用いた塩化ビニル系重合体の製造方法において、発泡を防止して、フィッシュアイ等が少ない高品質の塩化ビニル系重合体を製造する方法を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0006】

本発明者らは、上記の課題を解決するため、鋭意研究を重ねたところ、還流凝縮器を付

10

20

30

40

50

設した重合反応装置を用いた塩化ビニル系重合体の製造方法において、発泡防止手段として、特定の部分ケン化ポリ酢酸ビニルと高粘度エーテルを併用し、その添加開始時期と使用量を工夫すると、フィッシュアイ等が少ない高品質の塩化ビニル系重合体を得られることを知り、更に研究を重ねた結果、本発明を完成するに至った。

【0007】

本発明は、以下の発明から構成されるものである。

1. 還流凝縮器を付設した重合器を用い、塩化ビニル系単量体を懸濁重合するに際し、発泡防止を施すに当たり、発泡防止成分として、ケン化度70～90モル%の部分ケン化ポリ酢酸ビニル、及び1重量%水溶液の25における粘度が10～5000mPa・sである、水溶性セルロースエーテル、ポリエチレンオキサイド、又はエチレンオキサイド・プロピレンオキサイド共重合体からなるエーテル（以下、「高粘度エーテル」ともいう）を、下記の添加条件でそれぞれ添加することを特徴とする塩化ビニル系重合体の製造方法。

10

添加条件：

- (1) 添加開始は、重合転化率が5%となる時点以降とする。
 - (2) 添加量は、塩化ビニル系単量体100重量部に対して、0.001～0.5重量部とする。
 - (3) 添加割合は、添加量の60～100重量%は、重合転化率が5%から30%未満の間に添加する。
2. エーテルが、分子量5万～50万の水溶性セルロースエーテル、又は分子量50万～1000万のポリエチレンオキサイド若しくはエチレンオキサイド・プロピレンオキサイド共重合体からなるものである上記1記載の塩化ビニル系重合体の製造方法。
3. 発泡防止が、消泡剤を併用することにより行われるものである上記1又は2記載の塩化ビニル系重合体の製造方法。

20

【0008】

本発明の特徴は、還流凝縮器を付設した重合器を用い、塩化ビニル系単量体を懸濁重合して、塩化ビニル系重合体を製造するに際し、発泡防止を施すに当たり、発泡防止成分として、ケン化度70～90モル%の部分ケン化ポリ酢酸ビニルと高粘度（1重量%水溶液の25における粘度が10～5000Pa・s）のエーテル（水溶性セルロースエーテル、ポリエチレンオキサイド、又はエチレンオキサイド・プロピレンオキサイド共重合体）を併用し、両者の添加条件、即ち、添加開始時期と添加量を特定することにより、フィッシュアイ等が少ない高品質の塩化ビニル系重合体を得た点にある。

30

【0009】

本発明は、以下の知見に基づいて、なされたものである。

(1) 塩化ビニル系単量体を懸濁重合して、塩化ビニル系重合体を製造するに際し、還流凝縮器を付設した重合器を用いた場合、塩化ビニルの気体が凝縮することによって還流凝縮器付近の圧力が低下することから、発泡が激しくなり、その結果、フィッシュアイが発生し、目的物の品質劣化を招くという問題があった。

(2) 本件の発泡は、懸濁（分散）剤に起因する泡（懸濁剤の泡）と塩化ビニル系重合体の粉末を多く含有する泡（重合体の泡）が複雑に絡み合っており、どちらか一方を制御しても重合体スラリーの泡を十分には除去できない。

40

従って、このような場合にあっては、発泡防止手段として、通常の消泡剤を用いたのでは、十分な発泡防止は不可能であった。

(3) そこで、検討したところ、本件の場合、発泡は、重合転化率が5%前後から発生し、30%前後で第1次ピークを迎え、次いで、重合転化率70%前後に最大の第2次ピークに達した後、重合転化率85%前後で終了することを知った。

この場合、発泡防止手段として、特定の部分ケン化ポリ酢酸ビニルと高粘度エーテルを併用すると、複雑に絡み合った泡を消すことができ、その結果、重合体スラリーの発泡及び泡の上昇が、十分に抑制することが可能となることが分かった。

(4) 更に、研究を重ねたところ、本件の場合、意外にも、最大の泡発生時の第2次ピー

50

ク時に合わせて発泡防止成分を添加するよりも、その前に発生する第1次ピーク時に合わせて発泡防止成分を添加する方が、より効果的であることを知り、その場合の発泡防止成分として、水溶性の部分ケン化ポリ酢酸ビニルと高粘度エーテルを併用することが必要であり、その場合の部分ケン化ポリ酢酸ビニルとしては、ケン化度70～90モル%のものを、高粘度エーテルとしては、1重量%水溶液の25における粘度が10～5000 Pa・sである、水溶性セルロースエーテル、又はポリエチレンオキサイド若しくはエチレンオキサイド・プロピレンオキサイド共重合体からなるものを使用するとともに、両者の添加開始時期と添加量(割合)を工夫すると、優れた発泡防止が達成し得ることをつきとめ、本発明を完成した。

【0010】

本発明によれば、還流凝縮器による除熱を強化しても、重合体スラリーの発泡、泡の気相部上部への上昇、飛散を防止できるので、製造工程に支障をきたすことがない。

このことにより、均一な品質、特にフィッシュアイの発生が少なく、電気特性(体積抵抗率)の良好な塩化ビニル系重合体を高い生産性で得ることが可能であるから、工業的効果が極めて大である。

本発明において、このような優れた効果が達成し得る理由は、以下のとおりであると推察される。

本件の場合、発泡防止成分として、通常消泡剤を用いたのでは、十分な発泡防止は不可能である。即ち、本件の発泡は、懸濁(分散)剤に起因する泡(懸濁剤の泡)と塩化ビニル系重合体の粉末を多く含有する泡(重合体の泡)が複雑に絡み合っているために、消泡剤の作用が十分に発揮されないという特段の事由が想定される。

このため、本件の場合、上記の複雑に絡み合っている泡、即ち、「懸濁剤の泡」と「重合体の泡」の凝集を阻止することが必要になるが、本発明が発泡防止成分として採用した、水溶性の部分ケン化ポリ酢酸ビニルと高粘度エーテルは、その添加条件と相俟って、両泡の分散を促し、凝集を防止して、該泡の成長を阻止するという作用を十分に発揮することにより、問題となる発泡防止に寄与しているものと考えられる。

本発明によれば、発泡が防止される結果、フィッシュアイが少なく、電気特性(体積抵抗率)が良好な高品質の塩化ビニル系重合体を得られるという、特段の効果を奏することができる。

何れにしても、本発明の優れた効果は、発泡防止成分として採用した、水溶性の部分ケン化ポリ酢酸ビニルと高粘度エーテルとその添加条件の相乗効果によりもたされるものであるといえるから、本発明の発泡防止手段の選択には、格別の意義があるといえることができる。

【0011】

以下、本発明について、更に詳細に説明する。

本発明の塩化ビニル系重合体の製造方法は、還流凝縮器を付設した重合器を用い、塩化ビニル系単量体を懸濁重合するに際し、発泡防止手段を施すに当たり、発泡防止成分として、水溶性の部分ケン化ポリ酢酸ビニルと高粘度エーテルを併用し、上記の添加条件でそれぞれ添加することにより、発泡防止の向上を図った点に特徴を有するものである。

上記の本発明の構成要件、即ち、本発明の発泡防止成分である、部分ケン化ポリ酢酸ビニル、高粘度エーテル(水溶性セルロースエーテル、ポリエチレンオキサイド、又はエチレンオキサイド・プロピレンオキサイド共重合体)、及び塩化ビニル系重合体の製造方法等について、以下説明する。

【0012】

1. 発泡防止成分

(1) 部分ケン化ポリ酢酸ビニル

本発明は、ケン化度70～90モル%の部分ケン化ポリ酢酸ビニルを使用することが必須であり、該ケン化度の範囲を逸脱すると、本発明の所期の目的は達成することができない。

本部分ケン化ポリ酢酸ビニルは、下記の高粘度エーテルと相俟って、複雑に絡み合っ

10

20

30

40

50

いる泡、即ち、「懸濁剤の泡」と「重合体の泡」の凝集を阻止することにより、発泡防止作用を十分に発揮させるものであるから、本部分ケン化ポリ酢酸ビニルは、下記の高粘度エーテルと併用することが重要である。

従って、本発明では、部分ケン化ポリ酢酸ビニルの添加開始時期と添加量が重要であり、下記の添加条件で行うことが必須である。

1) 添加開始は、重合転化率が5%となる時点以降とする。

2) 添加量は、塩化ビニル系単量体100重量部に対して、0.001~0.5重量部とする。

3) 添加割合は、添加量の60~100重量%は、重合転化率が5%から30%未満の間に添加する。

上記の添加開始時期及び添加量(割合)の範囲を逸脱すると、本発明の所期の目的は達成することができない。

ある時点の重合転化率は、別途実施した反応において反応中のスラリーを所定時間毎に採取して求めた時間-転化率曲線から推定した(仕込み総重量、採取スラリー量、及び採取スラリー中の重合体量から算出する)。

ケン化度70~90モル%の部分ケン化ポリ酢酸ビニルとしては、平均重合度が高いものの、例えば、平均重合度1500~3500、好ましくは2000~3000のものを用いるのがよい。

【0013】

(2) 高粘度エーテル

本高粘度エーテルとしては、高粘度の水溶性セルロースエーテル又はポリアルキレンオキサイド(ポリエチレンオキサイド、エチレンオキサイド・プロピレンオキサイド共重合体)を用いることが必要であり、低粘度のものでは所期の目的を達成することができない。

高粘度エーテルとしては、1重量%水溶液の25における粘度が10~5000 mPa·sのもの、好ましくは15~4000 mPa·sのものを用いるのがよい。

(水溶性セルロースエーテル)

本水溶性セルロースエーテルとしては、上記の粘度を有するものを用いることが必要であるが、このようなものとしては、分子量5万~50万のものを選択すればよい。

例えば、メチルセルロース等のアルキルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース等のヒドロキシアルキルセルロース、ヒドロキシプロピルメチルセルロース、ヒドロキシエチルメチルセルロース、ヒドロキシエチルエチルセルロース等のヒドロキシアルキルアルキルセルロース等が挙げられる。

このようなセルロースエーテルの例として、アルキルセルロースの例としては、メトキシル基15~40重量%有するメチルセルロース、ヒドロキシアルキルセルロースの例としては、ヒドロキシプロポキシル基を50~70重量%有するヒドロキシプロピルセルロース、ヒドロキシエトキシル基を30~60重量%有するヒドロキシエチルセルロース等が挙げられ、ヒドロキシアルキルアルキルセルロースの例としては、メトキシル基を15~40重量%、ヒドロキシプロポキシル基を3~20重量%有するヒドロキシプロピルメチルセルロースと、メトキシル基を15~40重量%、ヒドロキシエトキシル基を9~20重量%有するヒドロキシエチルメチルセルロースと、エトキシル基を10~20重量%、ヒドロキシエトキシル基を40~60重量%有するヒドロキシエチルエチルセルロースが挙げられる。

(ポリアルキレンオキサイド)

本ポリアルキレンオキサイドとしては、上記の粘度を有する、ポリエチレンオキサイド又はエチレンオキサイド・プロピレンオキサイド共重合体からなるものを用いることが必要であるが、このようなものとしては、分子量50万~1000万のものを選択すればよい。

前述したように、本発明の高粘度エーテルは、上記の部分ケン化ポリ酢酸ビニルと相俟って、複雑に絡み合っている泡、即ち、「懸濁剤の泡」と「重合体の泡」の凝集を阻止す

10

20

30

40

50

ることにより、発泡防止作用を十分に発揮させるものであるから、上記の部分ケン化ポリ酢酸ビニルと併用することが重要である。

従って、本発明では、高粘度エーテルの添加開始時期と添加量が重要であり、上記の部分ケン化ポリ酢酸ビニルと同じ添加条件で行うことが必須である。

上記の添加開始時期及び添加量（割合）の範囲を逸脱すると、本発明の所期の目的は達成することができない。

【0014】

(3) 消泡剤

本消泡剤は、上記の部分ケン化ポリ酢酸ビニルと高粘度エーテルと併用することにより、発泡防止の向上を図ることができる。

このため、本発明では、消泡剤を用いる場合、消泡剤の添加開始時期と添加量も重要であり、下記の添加条件で行うのがよい。

1) 添加開始は、重合転化率が30%未満とする。

2) 添加量は、塩化ビニル系単量体100重量部に対して、0.0001~0.05重量部とする。

上記の消泡剤の添加開始時期及び添加量の範囲を逸脱すると、消泡剤の使用目的を十分に達成することができない。

消泡剤としては、通常のもを使用することができる。

例えば、シリコン系消泡剤；アセチレングリコール等のポリアルキレングリコール系消泡剤；ポリアルキレンアמיד等のアמיד系消泡剤等が挙げられる。

更に、シリコン系消泡剤としては、例えば、ジメチルポリシロキサン、ジフェニルポリシロキサン等のシリコンオイル類、又はこれらをエマルジョン化したもの、これらにシリカ、アルミナなどの微粉末を均一分散させたもの等を用いることができる。

上記の消泡剤の中でも、シリコン系消泡剤が好ましい。

【0015】

2. その他の製造条件

(1) 重合反応装置

本発明の重合反応装置としては、塩化ビニル系重合体の製造に用いられている、公知の還流凝縮器を付設した重合反応装置を用いることができる。還流凝縮器としては、重合器内気相部に直接連結されている構造であって、凝縮管の形式が、コイル式、スパイラル式、多管式、シェルアンドチューブ式等のもを用いることができる。

反応温度を制御するため、重合反応装置に加熱冷却用ジャケットや外部スラリー循環式等の熱交換器を付設することも必要になるが、加熱冷却用ジャケットとしては、例えば、外部ジャケット、内部ジャケット等が、また、外部スラリー循環式としては、シェルアンドチューブ式、多管式、コイル式、スパイラル式等が用いられる。

本発明において使用される攪拌装置の攪拌翼としては、ファウドラ型後退翼、ブルマージン翼、タービン翼、ファンタービン翼、パドル翼等があるが、ファウドラ型後退翼においてより好適に実施することができる。また、パッフルとしては、パイプ（棒型）パッフル、D型パッフル、E型（フィンガー型）パッフルが好ましい。これらの攪拌翼およびパッフルは塩化ビニルの重合で一般に使用されているものでよい。

【0016】

(2) 原材料

(塩化ビニル系単量体)

本発明の塩化ビニル系単量体は、塩化ビニル単量体単独、又は塩化ビニル単量体を主体とする塩化ビニル単量体と共重合可能な塩化ビニル単量体以外の単量体からなるものである。

塩化ビニル単量体以外の単量体としては、例えば、エチレン、プロピレン等のオレフィン類；酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル等のカルボン酸ビニルエステル；（メタ）アクリル酸メチル、（メタ）アクリル酸エチル等の（メタ）アクリル酸エステル；マレイン酸若しくはフマル酸等の不飽和ジカルボン酸のエステル又は無水物；アクリロニトリル等の不

10

20

30

40

50

飽和ニトリル；又は塩化ビニリデン等のビニリデン化合物等が挙げられるが、塩化ビニル単量体と共重合可能な単量体であれば、特に制限されない。これらは、単独で用いてもよく、また2種以上組み合わせてもよい。

【0017】

(懸濁剤)

懸濁剤は、水溶性成分であり、分散作用や懸濁保護作用等により、粘度や粒子の凝集状態を調整するために使用されているものであるが、本発明では、通常のもので使用可能である。

例えば、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エチルセルロース等のセルロース誘導体、ポリエチレンオキサイド、部分ケン化ポリ酢酸ビニル、ポリビニルピロリドン、ゼラチン、澱粉等の脂溶性高分子等が挙げられるが、特に、(A)平均ケン化度75~85モル%、平均重合度1500~3000の部分ケン化ポリ酢酸ビニル、及び/又は(B)メトキシ基含量28~30%、ヒドロキシプロポキシ基含量7~12%、2%水溶液の20における粘度が40~60センチポイズのヒドロキシプロピルメチルセルロース等を用いるのがよい。

上記の懸濁剤Aは、単量体を水性媒体中に適度な大きさの油滴として分散させる作用や該油滴の懸濁安定性を保護する作用等があり、嵩比重、粒度、ゲル化性および粉体流動性などの品質を調和的に有した成形加工性に優れた重合体を得るために使用するものであるが、ケン化度が75モル%に満たない場合には、懸濁安定性が不十分になって粗粒が生成したり、嵩比重が低下するなどの不利がある、一方、ケン化度が85モル%を越えると、ゲル化時間(溶融時間)が長くなるという不都合が生じることがある。また、重合度が前記した範囲以外では、成形加工性に優れた重合体粒子を得ることが困難になる場合もある。

また、上記の懸濁剤Bは、重合体粒子を球状化し表面構造を平滑化すると同時に内部構造を緻密化することにより、樹脂の嵩比重を高める作用がある。また、重合時の懸濁系をより一層安定化させるので、粗粒の発生を防止する作用もある。嵩比重が高く、しかも適度な粒度特性を有する樹脂を得るためには、メトキシ基及びヒドロキシプロポキシ基含量を前記のようにするのがよい。ヒドロキシプロポキシ基含量が7%に満たない場合には、ゲル化性が低下することがある。

懸濁剤の使用量は、塩化ビニル系単量体100重量部に対して、0.01~0.1重量部、好ましくは0.02~0.07重量部がよい。

【0018】

(懸濁助剤)

一般に、懸濁助剤は、油溶性成分であって、単量体油滴に溶解して油滴内部および表面に析出する微細重合粒子の凝集を防止する作用を有し、内部空隙に富み、スキン層の少ない重合体を得られるので、フィッシュアイや成形加工時のゲル化性、可塑剤吸収性を改良するために使用されるものである。

従って、通常の懸濁助剤としては、例えば、部分ケン化ポリ酢酸ビニルとしては、ケン化度が30~50モル%で、重合度が200~1000の範囲のものが、又は界面活性剤としては、HLB値が2~10の非イオン性界面活性剤、例えば、ソルビタンモノラウレート、ソルビタンモノパルミテート、ソルビタン(モノ、ジ、トリ)ステアレート、ソルビタンモノオレート等のソルビタン脂肪酸エステル類、ステアリン酸モノグリセライド、オレイン酸モノグリセライド等のグリセリン脂肪酸エステル類等が、使用される。

懸濁助剤の使用量は、塩化ビニル系単量体100重量部に対して、0.005~0.2重量部、好ましくは0.01~0.1重量部がよい。

【0019】

(重合開始剤)

本発明の重合開始剤としては、一般に、塩化ビニル系重合体の製造に用いられている重合開始剤を用いることができる。

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

10

20

30

40

50

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オキシカーボネート化合物；t-ブチルパーオキシネオデカノエート、t-クミルパーオキシネオデカノエート、t-ヘキシルパーオキシビバレート、t-アミルパーオキシネオデカノエート、1,1-ジメチル-3-ヒドロキシブチルパーオキシネオデカノエート、t-ヘキシルパーオキシジグリコレート、t-クミルパーオキシネオデカネート等のパーオキシエステル化合物；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-メトキシ-2,4-ジメチルバレロニトリル)等のアゾ化合物；又は過酸化水素等が挙げられる。これらは、単独又は2種類以上を組み合わせてもよい。

本重合開始剤は、塩化ビニル系単量体100重量部に対して、0.001~1重量部の範囲で用いることができる。

【0020】

(その他の添加剤)

本発明において、更に、塩化ビニル系重合体の製造に用いられている公知の種々の添加剤を必要に応じて用いることができる。

例えば、増粘剤、重合調整剤、連鎖移動剤、pH調節剤、ゲル化改良剤、帯電防止剤、架橋剤、安定剤、充填剤、酸化防止剤、緩衝剤、又はスケール防止剤等が使用し得る。

【発明の効果】

【0021】

本発明によれば、還流凝縮器による除熱を強化したりしても、重合体スラリーの発泡、泡の気相部上部への上昇、飛散を防止でき、製造工程に支障をきたすことがない。また、このことにより、均一な品質、特にフィッシュアイの発生が少なく、体積抵抗率等の良好な塩化ビニル系重合体を高い生産性で得ることが可能であり、工業的效果が極めて大である。

【発明を実施するための最良の形態】

【0022】

以下、実施例等を挙げて本発明を更に詳細に説明するが、本発明はこれらのものに限定されない。なお、以下に述べる「%」は、特に断らない限り、「重量%」を意味する。

本発明の効果は、泡レベル、平均粒子径、見掛け密度、体積固有抵抗、フィッシュアイ等によって確認した。

なお、泡レベル、平均粒子径、見掛け密度、体積固有抵抗、フィッシュアイの測定は、以下の測定方法により行った。

(1) 泡レベル

重合反応器の気相部に取り付けた静電容量式センサーにより測定した。

泡レベル0%で発泡なし、泡レベル100%で重合反応器上部に到達(キャリアオーバー)となる。

(2) 平均粒子径

JIS Z 8815に定める金網を使用した篩分析により、50%通過径として示した。

(3) 見掛け密度

JIS K 7365に定める方法に準じて測定した値をもって示した。

(4) 体積固有抵抗

JIS K-6723に準じて測定した。

(5) フィッシュアイ

ポリ塩化ビニル100重量部、ジオクチルフタレート60重量部、バリウム亜鉛系複合安定剤2重量部及び黒緑色顔料3.5重量部を加えて調製した混合物を、混練用6インチロールによって135で7分間混練した後、幅100mm、厚さ0.4mmのシートを作成し、このシートについて50cm²当たりの透明粒子数を計数し、これをフィッシュアイの数とする。

【0023】

10

20

30

40

50

(実施例 1)

内容積 2000 リットルの攪拌機及びジャケット付きステンレススチールライニング重合器に、塩化ビニル単量体 (VCM) 100 重量部に対し、脱イオン水 100 重量部、懸濁剤として、ケン化度が 80 モル%で、平均重合度が 2500 の部分ケン化ポリ酢酸ビニル 0.02 重量部、並びにメトキシ基含量 29%、ヒドロキシプロポキシ基含量 9%、2% 水溶液の 20 における粘度が 50 センチポイズのヒドロキシプロピルメチルセルロース 0.03 重量部、懸濁助剤として、ケン化度が 40 モル%で、平均重合度が 250 の部分ケン化ポリ酢酸ビニル 0.04 重量部、及び重合開始剤として、t-ブチルパーオキシネオデカノエート 0.06 重量部を仕込んだ。その後、重合器を脱気し、塩化ビニル単量体 100 重量部を仕込み、攪拌しながら 57 に昇温した後、ジャケット及び環流凝縮器に通水を行い、57 を保つように重合を継続した。

10

重合転化率 5% から、発泡防止成分として、ケン化度 80 モル%、平均重合度 2500 の部分ケン化ポリ酢酸ビニル (PVA) 0.02 重量部の添加を開始し、重合転化率 5% から 30% 未満の間に添加する部分ケン化ポリ酢酸ビニルの割合を 65 重量% になるように添加量を調整した。

また、重合転化率 5% から、発泡防止成分として、1 重量% 水溶液の 25 における粘度が 15 mPa·s であるメチルセルロース (メトキシ基 28~32%、分子量 10 万~15 万: MC1) 0.01 重量部の添加を開始し、重合転化率 5% から 30% 未満の間に添加するメチルセルロースの割合を 65 重量% になるように添加量を調整した。

次いで、重合圧力が 0.65 MPa に降下した時点で重合を終了し、未反応単量体を回収し、続いて、スラリーを脱水し、乾燥して、ポリ塩化ビニルを得た。

20

【0024】

(実施例 2)

実施例 1 において、重合転化率 5% から 30% 未満までの、部分ケン化ポリ酢酸ビニル (PVA) の添加割合 65 重量% を 100 重量% に、同じくメチルセルロース (MC1) の添加割合 65 重量% を 100 重量% に、それぞれ代えた以外は、実施例 1 と同様にして行った。

【0025】

(実施例 3)

実施例 1 において、部分ケン化ポリ酢酸ビニル (PVA) の添加量 0.02 重量% を 0.002 重量% に代えた以外は、実施例 1 と同様にして行った。

30

【0026】

(実施例 4)

実施例 1 において、部分ケン化ポリ酢酸ビニル (PVA) の添加量 0.02 重量% を 0.1 重量% に代えた以外は、実施例 1 と同様にして行った。

【0027】

(実施例 5)

実施例 1 において、部分ケン化ポリ酢酸ビニル (PVA) のケン化度 80 モル% を 73 モル% に代えた以外は、実施例 1 と同様にして行った。

【0028】

(実施例 6)

実施例 1 において、部分ケン化ポリ酢酸ビニル (PVA) のケン化度 80 モル% を 86 モル% に代えた以外は、実施例 1 と同様にして行った。

40

【0029】

(実施例 7)

実施例 1 において、メチルセルロース (MC1) の添加量 0.01 重量部を 0.002 重量部に代えた以外は、実施例 1 と同様にして行った。

【0030】

(実施例 8)

実施例 1 において、メチルセルロース (MC1) の添加量 0.01 重量部を 0.1 重量

50

部に代えた以外は、実施例 1 と同様にして行った。

【 0 0 3 1 】

(実施例 9)

実施例 1 において、1 重量 % 水溶液の 2.5 における粘度が 1.5 mPa・s であるメチルセルロース (メトキシル基 2.8 ~ 3.2 %、分子量 10 万 ~ 15 万 : MC 1) を、1 重量 % 水溶液の 2.5 における粘度が 3.0 mPa・s であるメチルセルロース (メトキシル基 2.8 ~ 3.2 %、分子量 20 万 ~ 30 万 : MC 2) に代えた以外は、実施例 1 と同様にして行った。

【 0 0 3 2 】

(実施例 10)

実施例 1 において、1 重量 % 水溶液の 2.5 における粘度が 1.5 mPa・s であるメチルセルロース (メトキシル基 2.8 ~ 3.2 %、分子量 10 万 ~ 15 万 : MC 1) を、1 重量 % 水溶液の 2.5 における粘度が 4.0 mPa・s であるメチルセルロース (メトキシル基 2.8 ~ 3.2 %、分子量 60 万 ~ 70 万 : MC 3) に代えた以外は、実施例 1 と同様にして行った。

【 0 0 3 3 】

(実施例 11)

実施例 1 において、1 重量 % 水溶液の 2.5 における粘度が 1.5 mPa・s であるメチルセルロース (メトキシル基 2.8 ~ 3.2 %、分子量 10 万 ~ 15 万 : MC 1) を、1 重量 % 水溶液の 2.5 における粘度が 1.5 mPa・s であるヒドロキシプロピルメチルセルロース (メトキシル基 1.9 ~ 2.4 %、ヒドロキシプロポキシル基 4 ~ 1.2 %、分子量 10 万 ~ 15 万 : MC 4) に代えた以外は、実施例 1 と同様にして行った。

【 0 0 3 4 】

(実施例 12)

実施例 1 において、1 重量 % 水溶液の 2.5 における粘度が 1.5 mPa・s であるメチルセルロース (メトキシル基 2.8 ~ 3.2 %、分子量 10 万 ~ 15 万 : MC 1) を、1 重量 % 水溶液の 2.5 における粘度が 1.5 mPa・s であるヒドロキシプロピルメチルセルロース (メトキシル基 2.8 ~ 3.0 %、ヒドロキシプロポキシル基 7 ~ 1.2 %、分子量 10 万 ~ 15 万 : MC 5) に代えた以外は、実施例 1 と同様にして行った。

【 0 0 3 5 】

(実施例 13)

実施例 1 において、1 重量 % 水溶液の 2.5 における粘度が 1.5 mPa・s であるメチルセルロース (メトキシル基 2.8 ~ 3.2 %、分子量 10 万 ~ 15 万 : MC 1) を、1 重量 % 水溶液の 2.5 における粘度が 1.5 mPa・s であるポリエチレンオキサイド (分子量 60 万 ~ 110 万 : PEO 1) に代えた以外は、実施例 1 と同様にして行った。

【 0 0 3 6 】

(実施例 14)

実施例 1 において、1 重量 % 水溶液の 2.5 における粘度が 1.5 mPa・s であるメチルセルロース (メトキシル基 2.8 ~ 3.2 %、分子量 10 万 ~ 15 万 : MC 1) を、1 重量 % 水溶液の 2.5 における粘度が 2.0 mPa・s であるポリエチレンオキサイド (分子量 430 万 ~ 480 万 : PEO 2) に代えた以外は、実施例 1 と同様にして行った。

【 0 0 3 7 】

(実施例 15)

実施例 1 において、1 重量 % 水溶液の 2.5 における粘度が 1.5 mPa・s であるメチルセルロース (メトキシル基 2.8 ~ 3.2 %、分子量 10 万 ~ 15 万 : MC 1) を、1 重量 % 水溶液の 2.5 における粘度が 4.0 mPa・s であるポリエチレンオキサイド (分子量 600 万 ~ 800 万 : PEO 3) に代えた以外は、実施例 1 と同様にして行った。

【 0 0 3 8 】

(実施例 16)

実施例 1 において、1 重量 % 水溶液の 2.5 における粘度が 1.5 mPa・s であるメチ

10

20

30

40

50

ルセルローズ（メトキシ基 28 ~ 32 %、分子量 10 万 ~ 15 万：MC1）を、1 重量 % 水溶液の 25 における粘度が 300 mPa・s であるエチレンオキサイド 80 モル % ・プロピレオキサイド 20 モル % 共重合体（分子量 60 万 ~ 110 万：PEO4）に代えた以外は、実施例 1 と同様にして行った。

【0039】

（実施例 17）

実施例 1 において、発泡防止手段として、更に、重合転化率 5 % おいて、シリコーン系消泡剤 0.0005 重量部を添加した以外は、実施例 1 と同様にして行った。

【0040】

（実施例 18）

実施例 1 において、重合転化率 5 % から 30 % 未満までの、部分ケン化ポリ酢酸ビニル（PVA）及びメチルセルローズ（MC1）の添加割合 65 重量 % を 100 重量 % に、また、発泡防止手段として、更に、重合転化率 5 % おいて、シリコーン系消泡剤 0.0005 重量部を添加した以外は、実施例 1 と同様にして行った。

10

【0041】

（実施例 19）

実施例 1 において、部分ケン化ポリ酢酸ビニル（PVA）及びメチルセルローズ（MC1）の添加開始の重合転化率 5 % を一括して 20 % とし、重合転化率 30 % 迄の添加割合 65 % を 100 % とする以外は、実施例 1 と同様にして行った。

【0042】

（比較例 1）

実施例 1 において、メチルセルローズ（MC1）を使用しなかった以外は、実施例 1 と同様にして行った。

20

【0043】

（比較例 2）

実施例 1 において、部分ケン化ポリ酢酸ビニル（PVA）の添加量 0.02 重量部を 0.03 重量部とするが、メチルセルローズ（MC1）は用いなかった以外は、実施例 1 と同様にして行った。

【0044】

（比較例 3）

実施例 1 において、部分ケン化ポリ酢酸ビニル（PVA）は用いなかった以外は、実施例 1 と同様にして行った。

30

【0045】

（比較例 4）

実施例 1 において、メチルセルローズ（MC1）の添加量 0.01 重量部を 0.03 重量部とするが、部分ケン化ポリ酢酸ビニル（PVA）は用いなかった以外は、実施例 1 と同様にして行った。

【0046】

（比較例 5）

実施例 1 において、部分ケン化ポリ酢酸ビニル（PVA）の添加量 0.02 重量部を 0.03 重量部とし、発泡防止手段として、更に、重合転化率 5 % おいて、シリコーン系消泡剤 0.0005 重量部を添加するが、メチルセルローズ（MC1）は用いなかった以外は、実施例 1 と同様にして行った。

40

【0047】

（比較例 6）

実施例 1 において、メチルセルローズ（MC1）の添加量 0.01 重量部を 0.03 重量部とし、発泡防止手段として、更に、重合転化率 5 % おいて、シリコーン系消泡剤 0.0005 重量部を添加するが、部分ケン化ポリ酢酸ビニル（PVA）は用いなかった以外は、実施例 1 と同様にして行った。

【0048】

50

(比較例 7)

実施例 1 において、部分ケン化ポリ酢酸ビニル (PVA) 及びメチルセルロース (MC1) の添加開始を、重合転化率 5% からではなくて、重合開始時に全て行った以外は、実施例 1 と同様にして行った。

【0049】

(比較例 8)

実施例 1 において、部分ケン化ポリ酢酸ビニル (PVA) 及びメチルセルロース (MC1) の添加開始を、重合転化率 5% から重合転化率 35% からに代えた以外は、実施例 1 と同様にして行った。

【0050】

10

(比較例 9)

実施例 1 において、部分ケン化ポリ酢酸ビニル (PVA) の重合転化率 30% 迄の添加割合 65% を 31% に代えた以外は、実施例 1 と同様にして行った。

【0051】

(比較例 10)

実施例 1 において、メチルセルロース (MC1) の重合転化率 30% 迄の添加割合 65% を 31% に代えた以外は、実施例 1 と同様にして行った。

【0052】

(比較例 11)

実施例 1 において、部分ケン化ポリ酢酸ビニル (PVA) の添加量 0.02 重量部を 0.0005 重量部に代えた以外は、実施例 1 と同様にして行った。

20

【0053】

(比較例 12)

実施例 1 において、部分ケン化ポリ酢酸ビニル (PVA) の添加量 0.02 重量部を 1.0 重量部に代えた以外は、実施例 1 と同様にして行った。

【0054】

(比較例 13)

実施例 1 において、部分ケン化ポリ酢酸ビニル (PVA) のケン化度 80 モル% を 65 モル% に代えた以外は、実施例 1 と同様にして行った。

【0055】

30

(比較例 14)

実施例 1 において、部分ケン化ポリ酢酸ビニル (PVA) のケン化度 80 モル% を 95 モル% に代えた以外は、実施例 1 と同様にして行った。

【0056】

(比較例 15)

実施例 1 において、メチルセルロース (MC1) の添加量 0.01 重量部を 0.0005 重量部に代えた以外は、実施例 1 と同様にして行った。

【0057】

(比較例 16)

実施例 1 において、メチルセルロース (MC1) の添加量 0.01 重量部を 1.0 重量部に代えた以外は、実施例 1 と同様にして行った。

40

【0058】

(比較例 17)

実施例 1 において、1 重量% 水溶液の 25 における粘度が 15 mPa・s であるメチルセルロース (メトキシ基 28 ~ 32%、分子量 10 万 ~ 15 万: MC1) を、1 重量% 水溶液の 25 における粘度が 2 mPa・s であるメチルセルロース (メトキシ基 28 ~ 32%、分子量 1 万 ~ 2 万: MC6) に代えた以外は、実施例 1 と同様にして行った。

【0059】

(比較例 18)

50

実施例 1 において、1 重量%水溶液の 2.5 における粘度が 1.5 mPa・s であるメチルセルロース（メトキシル基 2.8 ~ 3.2 %、分子量 10 万 ~ 15 万：MC1）を、1 重量%水溶液の 2.5 における粘度が 2 mPa・s であるポリエチレンオキサイド（分子量 15 万 ~ 40 万、PEO5）に代えた以外は、実施例 1 と同様にして行った。

以上の実施例の結果は表 1（実施例 1 ~ 10）及び表 2（実施例 11 ~ 18）に、比較例の結果は表 3（比較例 1 ~ 10）及び表 4（比較例 11 ~ 18）に、それぞれ示す。

10

【 0 0 6 0 】

20

【表 1】

			実 施 例									
			1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
P V A	添加開始 重合転化率	%	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5
	ケン化度	モル %	80	80	80	80	73	86	80	80	80	80
	添加量	重量部	0.02	0.02	0.002	0.1	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02
	重合転化率 30 % 迄の添加割合	%	65	100	65	65	65	65	65	65	65	65
エ ー テ ル	セルロースエーテル		MC1	MC1	MC1	MC1	MC1	MC1	MC1	MC1	MC2	MC3
	ポリエチレンオキサライド		—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	エチレンオキサライド・プロピレンオキサライド 共重合体		—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	添加開始 重合転化率	%	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5
	粘度 25℃ 1重量%水溶液	mPa・s	15	15	15	15	15	15	15	15	300	4000
	分子量	—	10～ 15万	10～ 15万	10～ 15万	10～ 15万	10～ 15万	10～ 15万	10～ 15万	10～ 15万	20～ 30万	60～ 70万
	添加量	重量部	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.002	0.1	0.01	0.01
重合転化率 30 % 迄の添加割合	%	65	100	65	65	65	65	65	65	65	65	
消 泡 剤	添加開始 重合転化率	%	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	添加量	重量部	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	泡レベル	%	13	9	19	8	16	14	17	12	12	10
特 性	平均粒子径	μm	118	120	121	115	115	124	114	121	119	118
	見掛け密度	g/ml	0.541	0.543	0.541	0.546	0.540	0.547	0.539	0.546	0.543	0.546
	体積固有抵抗	× 10 ¹³ Ω	25.2	24.3	25.2	23.3	24.5	25.1	25.1	23.9	25.1	24.9
	フィッシュアイ	個/50cm ²	3	2	9	3	7	6	8	5	3	3

10

20

30

40

【 0 0 6 1 】

【表 2】

			実施例								
			11	12	13	14	15	16	17	18	19
P V A	添加開始 重合転化率	%	5	5	5	5	5	5	5	5	20 (一括)
	ケン化度	モル %	80	80	80	80	80	80	80	80	80
	添加量	重量部	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02
	重合転化率 30 % 迄の添加割合	%	65	65	65	65	65	65	65	100	100
エ ー テ ル	セルロースエーテル		MC4	MC5	—	—	—	—	MC1	MC1	MC1
	ポリエチレンオキサイド		—	—	PE01	PE02	PE03	—	—	—	—
	エチレンオキサイド・プロピレンオキサイド 共重合体		—	—	—	—	—	PE04	—	—	—
	添加開始 重合転化率	%	5	5	5	5	5	5	5	5	20 (一括)
	粘度 25℃ 1重量%水溶液	mPa・s	15	15	15	2000	4000	300	15	15	15
	分子量	—	10～ 15万	10～ 15万	60～ 110万	430～ 480万	600～ 800万	60～ 110万	10～ 15万	10～ 15万	10～ 15万
	添加量	重量部	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01
重合転化率 30 % 迄の添加割合	%	65	65	65	65	65	65	65	100	100	
消 泡 剤	添加開始 重合転化率	%	—	—	—	—	—	—	5	5	—
	添加量	重量部	—	—	—	—	—	—	0.0005	0.0005	—
	泡レベル	%	15	16	15	9	10	15	10	6	14
特 性	平均粒子径	μm	115	114	119	120	122	120	117	118	116
	見掛け密度	g/ml	0.544	0.545	0.543	0.544	0.546	0.544	0.541	0.542	0.544
	体積固有抵抗	× 10 ¹³ Ω	24.8	24.7	25.1	25.2	25.3	24.9	25.0	25.1	24.6
	フィッシュアイ	個/50cm ²	5	6	5	3	3	4	2	1	4

10

20

30

【 0 0 6 2 】

【表 3】

			比較例									
			1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
P V A	添加開始 重合転化率	%	5	5	—	—	5	—	0 (一括)	35	5	5
	ケン化度	モル %	80	80	—	—	80	—	80	80	80	80
	添加量	重量部	0.02	0.03	—	—	0.03	—	0.02	0.02	0.02	0.02
	重合転化率 30 % 迄の添加割合	%	65	65	—	—	65	—	100	0	31	65
エ ー テ ル	セルロースエーテル		—	—	MC1	MC1	—	MC1	MC1	MC1	MC1	MC1
	ポリエチレンオキサイド		—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	エチレンオキサイド・プロピレンオキサイド 共重合体		—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	添加開始 重合転化率	%	—	—	5	5	—	5	0 (一括)	35	5	5
	粘度 25℃ 1重量%水溶液	mPa・s	—	—	15	15	—	15	15	15	15	15
	分子量	—	—	—	10～ 15万	10～ 15万	—	10～ 15万	10～ 15万	10～ 15万	10～ 15万	10～ 15万
	添加量	重量部	—	—	0.01	0.03	—	0.03	0.01	0.01	0.01	0.01
重合転化率 30 % 迄の添加割合	%	—	—	65	65	—	65	100	0	65	31	
消 泡 剤	添加開始 重合転化率	%	—	—	—	—	5	5	—	—	—	—
	添加量	重量部	—	—	—	—	0.0005	0.0005	—	—	—	—
	泡レベル	%	80	66	> 100	90	49	75	66	97	86	80
特 性	平均粒子径	μ m	115	115	117	119	118	120	144	118	117	115
	見掛け密度	g/ml	0.541	0.541	0.540	0.542	0.543	0.542	0.549	0.542	0.541	0.540
	体積固有抵抗	× 10 ¹³ Ω	25.1	16.2	25.1	24.9	15.0	24.7	24.1	24.5	24.7	24.9
	フィッシュアイ	個/50cm ²	82	65	120	99	51	81	70	107	90	83

10

20

30

【 0 0 6 3 】

40

【表 4】

			比較例							
			11	12	13	14	15	16	17	18
P V A	添加開始 重合転化率	%	5	5	5	5	5	5	5	5
	ケン化度	モル %	80	80	65	95	80	80	80	80
	添加量	重量部	0.0005	1.0	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02
	重合転化率 30 % 迄の添加割合	%	65	65	65	65	65	65	65	65
エ ー テ ル	セルロースエーテル		MC1	MC1	MC1	MC1	MC1	MC1	MC6	—
	ポリエチレンオキサイド		—	—	—	—	—	—	—	PE05
	エチレンオキサイド・プロピレンオキサイド 共重合体		—	—	—	—	—	—	—	—
	添加開始 重合転化率	%	5	5	5	5	5	5	5	5
	粘度 25℃ 1重量%水溶液	mPa・s	15	15	15	15	15	15	2	2
	分子量	—	10～ 15万	10～ 15万	10～ 15万	10～ 15万	10～ 15万	10～ 15万	1～ 2万	15～ 40万
	添加量	重量部	0.01	0.01	0.01	0.01	0.0005	1.0	0.01	0.01
重合転化率 30 % 迄の添加割合	%	65	65	65	65	65	65	65	65	
消 泡 剤	添加開始 重合転化率	%	—	—	—	—	—	—	—	—
	添加量	重量部	—	—	—	—	—	—	—	—
泡レベル		%	96	11	92	77	80	81	81	86
特 性	平均粒子径	μm	118	116	114	123	116	123	115	116
	見掛け密度	g/ml	0.542	0.548	0.539	0.547	0.540	0.547	0.540	0.544
	体積固有抵抗	× 10 ¹³ Ω	25.1	10.2	24.0	25.0	25.1	10.1	25.0	24.7
	フィッシュアイ	個/50cm ²	110	15	96	81	84	84	79	80

10

20

30

40

【0064】

表 1～4 の結果から、以下のことが解る。

1. 発泡防止成分である、部分ケン化ポリ酢酸ビニルのケン化度は、70～90モル%にする必要があり、この範囲を逸脱すると、目的は達成し得ない（比較例 13、14）。
2. 発泡防止成分である、部分ケン化ポリ酢酸ビニルと水溶性セルロースエーテルは併用

50

することが必要があり、両者の単独使用では、目的は達成し得ない（比較例 1 ~ 6）。

3．発泡防止成分である、部分ケン化ポリ酢酸ビニルと水溶性セルロースエーテルの添加開始は、重合転化率 5 % となる時点以降からではなくて、全て反応開始前に行うか（比較例 7）、又は重合転化率 35 % となる時点以降に全て行うと（比較例 8）、目的は達成し得ない。

4．発泡防止成分である、部分ケン化ポリ酢酸ビニルと水溶性セルロースエーテルの添加量は、塩化ビニル系単量体 100 重量部に対して、0.001 ~ 0.5 重量部にすることが必要があり、これらの範囲を逸脱すると、目的は達成し得ない（比較例 11、12、15、16）。

5．発泡防止成分である、部分ケン化ポリ酢酸ビニルと水溶性セルロースエーテルの全添加量の 60 ~ 100 重量 % は、重合転化率 5 % から 30 未満の間に、行うことが必要であり、この範囲を逸脱すると、目的は達成し得ない（比較例 9、10）。

6．発泡防止成分である、水溶性セルロースエーテル、ポリエチレンオキサイド、エチレンオキサイド・プロピレンオキサイド共重合体からなるエーテルは、1 重量 % 水溶液の 25 における粘度が 10 ~ 5000 mPa・s であることが必要であり、低粘度であると、目的は達成し得ない（比較例 17、18）。

以上のことから、本発明の発泡防止成分である、部分ケン化ポリ酢酸ビニル、及び水溶性セルロースエーテル、ポリエチレンオキサイド、エチレンオキサイド・プロピレンオキサイド共重合体からなるエーテルに関する各特定事項には、格別の意義があることが確認された。

【産業上の利用可能性】

【0065】

本発明は、フィッシュアイの発生が少ない高品質の塩化ビニル系重合体が簡便に効率よく得られるから、塩化ビニル系重合体の製造方法として有用である。

10

20

フロントページの続き

(72)発明者 森 正義

山口県周南市晴海町1番1号

新第一塩ビ株式会社内

Fターム(参考) 4J011 AA03 AA05 AB15 BB09 DA03 JA07 JA08 JA10 JB07 JB08