



(10) 申请公布号 CN 119421923 A

(43) 申请公布日 2025.02.11

(21) 申请号 202380048416.8

(22) 申请日 2023.06.20

(30) 优先权数据

2022-099995 2022.06.22 JP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2024.12.19

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/JP2023/022766 2023.06.20

(87) PCT国际申请的公布数据

W02023/249012 JA 2023.12.28

(71) 申请人 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 冈本祐治 香春多江子 加藤雅己

(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 蔡晓茵

(51) Int.Cl.

C08L 29/04 (2006.01)

C08F 8/12 (2006.01)

C08F 216/06 (2006.01)

C08K 5/01 (2006.01)

C08K 5/098 (2006.01)

C08K 5/41 (2006.01)

权利要求书2页 说明书17页

(54) 发明名称

包含乙烯醇系聚合物的组合物、其制造方法、乙烯醇系聚合物和树脂材料

(57) 摘要

本发明涉及组合物(其中不包括家庭用清洗剂用品组合物),其含有:(A)包含具有烷基的单体单元的乙烯醇系聚合物;(B)至少1种表面活性剂;以及(C)水,前述乙烯醇系聚合物(A)满足下述式(1): $0.010 \leq X/(S \times N) \leq 0.040$ (1)。(式中,S表示具有烷基的单体单元相对于前述乙烯醇系聚合物(A)中的全部单体单元100质量份的含量(质量份),X表示前述乙烯醇系聚合物(A)的皂化度(摩尔%),N表示前述乙烯醇系聚合物(A)的粘均聚合度)。

1. 组合物,其含有:

(A) 包含具有烷基的单体单元的乙烯醇系聚合物;

(B) 至少1种表面活性剂;以及

(C) 水,

所述乙烯醇系聚合物(A)满足下述式(1):

$$0.010 \leq X / (S \times N) \leq 0.040 \quad (1)$$

式(1)中,S表示具有烷基的单体单元相对于所述乙烯醇系聚合物(A)中的全部单体单元100质量份的含量(质量份),X表示所述乙烯醇系聚合物(A)的皂化度(摩尔%),N表示所述乙烯醇系聚合物(A)的粘均聚合度,

其中,所述组合物不包括家庭用清洗剂用品组合物。

2. 根据权利要求1所述的组合物,其中,乙烯醇系聚合物(A)包含具有碳原子数4~16的烷基的单体单元。

3. 根据权利要求1所述的组合物,其中,具有烷基的单体单元为源自 $\alpha$ -烯烃的单体单元。

4. 根据权利要求1所述的组合物,其中,具有烷基的单体单元包含源自 $\alpha$ -烯烃的单体单元,源自 $\alpha$ -烯烃的具有烷基的单体单元的含量相对于具有烷基的单体单元的总量为60质量%以上。

5. 根据权利要求1所述的组合物,其中,具有烷基的单体单元相对于乙烯醇系聚合物(A)中的全部单体单元100质量份的含量S为1.2~9.0质量份。

6. 根据权利要求1所述的组合物,其中,乙烯醇系聚合物(A)的皂化度X为40~80摩尔%。

7. 根据权利要求1所述的组合物,其中,乙烯醇系聚合物(A)的粘均聚合度N为400~2000。

8. 根据权利要求1所述的组合物,其中,乙烯醇系聚合物(A)与表面活性剂(B)的质量比(A/B)为1/99~99/1。

9. 根据权利要求1所述的组合物,其中,表面活性剂(B)为阴离子性表面活性剂。

10. 根据权利要求1所述的组合物,其中,表面活性剂(B)包含选自烷基硫酸盐、烷基磺酸盐、烷基苯磺酸盐、聚氧亚烷基烷基醚硫酸盐(烷基醚硫酸盐)、聚氧亚烷基烷基醚羧酸盐(烷基醚乙酸盐)、 $\alpha$ -烯烃磺酸盐、磷酸酯盐、酰基氨基酸盐、酰基牛磺酸盐、酰基乳酸盐、皂(高级脂肪酸)、烷基磺基琥珀酸盐、酰基水解胶原盐和酰基羟基乙磺酸盐中的至少1种。

11. 根据权利要求1所述的组合物,其中,乙烯醇系聚合物(A)的含量基于组合物的总质量为0.1~5.0质量%。

12. 根据权利要求1所述的组合物,其中,表面活性剂(B)的含量基于组合物的总质量为1~50质量%。

13. 根据权利要求1所述的组合物,其中,按照以下而算出的组合物的相对粘度为1.60~3.10,

组合物的相对粘度=20°C下的组合物的粘度/由从作为测定对象的组合物中去除乙烯醇系聚合物(A)后的组成构成的粘度基准组合物在20°C下的粘度。

14. 根据权利要求1所述的组合物,其在20°C下的粘度为1,300~3,000mPa·s。

15. 组合物,其含有:

(A) 包含具有烷基的单体单元的乙烯醇系聚合物;

(B) 表面活性剂;以及

(C) 水,

所述乙烯醇系聚合物(A)满足下述式(1):

$$0.010 \leq X / (S \times N) \leq 0.040 \quad (1)$$

式(1)中,S表示具有烷基的单体单元相对于所述乙烯醇系聚合物(A)中的全部单体单元100质量份的含量(质量份),X表示所述乙烯醇系聚合物(A)的皂化度(摩尔%),N表示所述乙烯醇系聚合物(A)的粘均聚合度,

所述组合物为选自农业用品组合物、汽车用品组合物、航空用品组合物、工业用品组合物、家畜用品组合物、海洋品组合物、药品组合物、私人护理用品组合物、娱乐用品组合物和水处理剂组合物中的组合物。

16. 根据权利要求15所述的组合物,其中,具有烷基的单体单元包含源自 $\alpha$ -烯烃的单体单元,源自 $\alpha$ -烯烃的具有烷基的单体单元的含量相对于具有烷基的单体单元的总量为60质量%以上。

17. 权利要求1或15所述的组合物的制造方法,其包括:对包含表面活性剂(B)和水的溶液添加固体状的乙烯醇系聚合物(A)。

18. 乙烯醇系聚合物(A),其为包含具有烷基的单体单元的乙烯醇系聚合物(A),满足下述式(1):

$$0.010 \leq X / (S \times N) \leq 0.040 \quad (1)$$

式(1)中,S为具有烷基的单体单元相对于所述乙烯醇系聚合物(A)中的全部单体单元100质量份的含量(质量份),X为所述乙烯醇系聚合物(A)的皂化度(摩尔%),N为所述乙烯醇系聚合物(A)的粘均聚合度。

19. 根据权利要求18所述的乙烯醇系聚合物(A),其中,具有烷基的单体单元包含源自 $\alpha$ -烯烃的单体单元,源自 $\alpha$ -烯烃的具有烷基的单体单元的含量相对于具有烷基的单体单元的总量为60质量%以上。

20. 树脂材料,其包含权利要求18或19所述的乙烯醇系聚合物(A),树脂材料包含 $\alpha$ -烯烃和乙酸钠,基于树脂材料的总质量, $\alpha$ -烯烃的含量为0.05质量%以上,乙酸钠的含量为2.0质量%以下。

21. 根据权利要求20所述的树脂材料,其中, $\alpha$ -烯烃为碳原子数6~18的 $\alpha$ -烯烃。

22. 根据权利要求20所述的树脂材料,其中, $\alpha$ -烯烃为选自1-十二碳烯和1-十六碳烯中的至少1种。

## 包含乙烯醇系聚合物的组合物、其制造方法、乙烯醇系聚合物和树脂材料

### 技术领域

[0001] 本发明涉及包含乙烯醇系聚合物的组合物(其中不包括家庭用清洗剂用品组合物)和前述组合物的制造方法。另外,本发明也涉及前述组合物中包含的乙烯醇系聚合物和包含前述乙烯醇系聚合物的树脂材料。

### 背景技术

[0002] 以往,乙烯醇系聚合物被用于粘接剂、纸制品、纤维制品的加工剂、涂料、各种粘结剂等广泛用途。已知的是:在包含与各种用途相符的乙烯醇系聚合物的组合物中,乙烯醇系聚合物为疏水性时,为了使该疏水性的乙烯醇系聚合物溶解于水而使用适当的表面活性剂(专利文献1)。

[0003] 现有技术文献

[0004] 专利文献

[0005] 专利文献1:日本特开昭53-133252号公报

### 发明内容

[0006] 发明所要解决的问题

[0007] 如上述专利文献等中记载的那样,通过向水中添加适当的表面活性剂而能够得到疏水性的乙烯醇系聚合物的水溶液。然而,在包含表面活性剂的水中溶解有疏水性乙烯醇系聚合物的组合物(水溶液)存在难以控制组合物的粘度、尤其是难以获得增稠效果的倾向。因此,为了获得粘度较高的组合物而需要配混大量的乙烯醇系聚合物,在该情况下,可能产生组合物的透明度下降的问题。

[0008] 本发明的目的在于,提供尽管粘度高但透明性依然优异的包含疏水性乙烯醇系聚合物的组合物(水溶液)和该组合物的制造方法。另外,本发明的目的在于,提供能够实现前述那样的组合物(水溶液)的乙烯醇系聚合物和包含该乙烯醇系聚合物的树脂材料。

[0009] 用于解决问题的手段

[0010] 本发明人等为了解决上述课题而进行了深入研究,结果完成了本发明。即,本发明包括以下的方式。

[0011] [1]组合物,其含有:

[0012] (A) 包含具有烷基的单体单元的乙烯醇系聚合物;

[0013] (B) 至少1种表面活性剂;以及

[0014] (C) 水,

[0015] 前述乙烯醇系聚合物(A)满足下述式(1):

[0016]  $0.010 \leq X / (S \times N) \leq 0.040$  (1)

[0017] (式中,S表示具有烷基的单体单元相对于前述乙烯醇系聚合物(A)中的全部单体单元100质量份的含量(质量份),X表示前述乙烯醇系聚合物(A)的皂化度(摩尔%),N表示

前述乙烯醇系聚合物(A)的粘均聚合度)

[0018] (其中,所述组合物不包括家庭用清洗剂用品组合物)。

[0019] [2]根据前述[1]所述的组合物,其中,乙烯醇系聚合物(A)包含具有碳原子数4~16的烷基的单体单元。

[0020] [3]根据前述[1]或[2]所述的组合物,其中,具有烷基的单体单元为源自 $\alpha$ -烯烃的单体单元。

[0021] [4]根据前述[1]~[3]中任一项所述的组合物,其中,具有烷基的单体单元包含源自 $\alpha$ -烯烃的单体单元,源自 $\alpha$ -烯烃的具有烷基的单体单元的含量相对于具有烷基的单体单元的总量为60质量%以上。

[0022] [5]根据前述[1]~[4]中任一项所述的组合物,其中,具有烷基的单体单元相对于乙烯醇系聚合物(A)中的全部单体单元100质量份的含量S为1.2~9.0质量份。

[0023] [6]根据前述[1]~[5]中任一项所述的组合物,其中,乙烯醇系聚合物(A)的皂化度X为40~80摩尔%。

[0024] [7]根据前述[1]~[6]中任一项所述的组合物,其中,乙烯醇系聚合物(A)的粘均聚合度N为400~2000。

[0025] [8]根据前述[1]~[7]中任一项所述的组合物,其中,乙烯醇系聚合物(A)与表面活性剂(B)的质量比(A/B)为1/99~99/1。

[0026] [9]根据前述[1]~[8]中任一项所述的组合物,其中,表面活性剂(B)为阴离子性表面活性剂。

[0027] [10]根据前述[1]~[9]中任一项所述的组合物,其中,表面活性剂(B)包含选自烷基硫酸盐、烷基磺酸盐、烷基苯磺酸盐、聚氧亚烷基烷基醚硫酸盐(烷基醚硫酸盐)、聚氧亚烷基烷基醚羧酸盐(烷基醚乙酸盐)、 $\alpha$ -烯烃磺酸盐、磷酸酯盐、酰基氨基酸盐、酰基牛磺酸盐、酰基乳酸盐、皂(高级脂肪酸)、烷基磺基琥珀酸盐、酰基水解胶原盐和酰基羟乙磺酸盐中的至少1种。

[0028] [11]根据前述[1]~[10]中任一项所述的组合物,其中,乙烯醇系聚合物(A)的含量基于组合物的总质量为0.1~5.0质量%。

[0029] [12]根据前述[1]~[11]中任一项所述的组合物,其中,表面活性剂(B)的含量基于组合物的总质量为1~50质量%。

[0030] [13]根据前述[1]~[12]中任一项所述的组合物,其中,按照以下而算出的组合物的相对粘度为1.60~3.10。

[0031] 组合物的相对粘度=20°C下的组合物的粘度/由从作为测定对象的组合物中去除乙烯醇系聚合物(A)后的组成构成的粘度基准组合物在20°C下的粘度。

[0032] [14]根据前述[1]~[13]中任一项所述的组合物,其在20°C下的粘度为1,300~3,000mPa·s。

[0033] [15]组合物,其含有:

[0034] (A) 包含具有烷基的单体单元的乙烯醇系聚合物;

[0035] (B) 表面活性剂;以及

[0036] (C) 水,

[0037] 前述乙烯醇系聚合物(A)满足下述式(1):

[0038]  $0.010 \leq X/(S \times N) \leq 0.040$  (1)

[0039] (式中,S表示具有烷基的单体单元相对于前述乙烯醇系聚合物(A)中的全部单体单元100质量份的含量(质量份),X表示前述乙烯醇系聚合物(A)的皂化度(摩尔%),N表示前述乙烯醇系聚合物(A)的粘均聚合度)

[0040] 所述组合物为选自农业用品组合物、汽车用品组合物、航空用品组合物、工业用品组合物、家畜用品组合物、海洋品组合物、药品组合物、私人护理用品组合物、娱乐用品组合物和水处理剂组合物中的组合物。

[0041] [16]根据前述[15]所述的组合物,其中,具有烷基的单体单元包含源自 $\alpha$ -烯炔的单体单元,源自 $\alpha$ -烯炔的具有烷基的单体单元的含量相对于具有烷基的单体单元的总量为60质量%以上。

[0042] [17]前述[1]~[16]中任一项所述的组合物的制造方法,其包括:对包含表面活性剂(B)和水的溶液添加固体状的乙烯醇系聚合物(A)。

[0043] [18]乙烯醇系聚合物(A),其为包含具有烷基的单体单元的乙烯醇系聚合物(A),满足下述式(1):

[0044]  $0.010 \leq X/(S \times N) \leq 0.040$  (1)

[0045] (式中,S为具有烷基的单体单元相对于前述乙烯醇系聚合物(A)中的全部单体单元100质量份的含量(质量份),X为前述乙烯醇系聚合物(A)的皂化度(摩尔%),N为前述乙烯醇系聚合物(A)的粘均聚合度)。

[0046] [19]根据前述[18]所述的乙烯醇系聚合物(A),其中,具有烷基的单体单元包含源自 $\alpha$ -烯炔的单体单元,源自 $\alpha$ -烯炔的具有烷基的单体单元的含量相对于具有烷基的单体单元的总量为60质量%以上。

[0047] [20]树脂材料,其包含前述[18]或[19]所述的乙烯醇系聚合物(A),树脂材料包含 $\alpha$ -烯炔和乙酸钠,基于树脂材料的总质量, $\alpha$ -烯炔的含量为0.05质量%以上,乙酸钠的含量为2.0质量%以下。

[0048] [21]根据前述[20]所述的树脂材料,其中, $\alpha$ -烯炔为碳原子数6~18的 $\alpha$ -烯炔。

[0049] [22]根据前述[20]或[21]所述的树脂材料,其中, $\alpha$ -烯炔为选自1-十二碳烯和1-十六碳烯中的至少1种。

[0050] 发明效果

[0051] 根据本发明,可提供尽管粘度高但透明性依然优异的包含疏水性乙烯醇系聚合物的组合物(水溶液)和该组合物的制造方法。另外,本发明可提供能够实现前述那样的组合物(水溶液)的乙烯醇系聚合物和包含该乙烯醇系聚合物的树脂材料。

## 具体实施方式

[0052] 以下,针对本发明的实施方式进行详细说明。需要说明的是,本发明的范围不限于此处说明的实施方式,可以在不损害本发明主旨的范围内进行各种变更。

[0053] <乙烯醇系聚合物(A)>

[0054] 本发明的组合物包含(A)包含具有烷基的单体单元的乙烯醇系聚合物,该乙烯醇系聚合物(A)满足下述式(1)(以下也称为“乙烯醇系聚合物(A)”)。

[0055]  $0.010 \leq X/(S \times N) \leq 0.040$  (1)

[0056] 式(1)中,S为具有烷基的单体单元相对于乙烯醇系聚合物(A)中的全部单体单元100质量份的含量(质量份),X为乙烯醇系聚合物(A)的皂化度(摩尔%),N为乙烯醇系聚合物(A)的粘均聚合度。

[0057] 上述式(1)可成为表示乙烯醇系聚合物(A)在水中的溶解性与增稠效果的平衡的新型指标。在式(1)中,在构成乙烯醇系聚合物(A)的全部单体单元中,若具有烷基的单体单元的含量(S)变多和/或乙烯醇系聚合物的粘均聚合度(N)变高,则趋向于该乙烯醇系聚合物的溶解性变低、包含其的组合物的粘度变高的方向。另一方面,若乙烯醇系聚合物(A)的皂化度(X)变大,则趋向于该乙烯醇系聚合物在组合物中的溶解性变高的方向。因此,通过调整乙烯醇系聚合物(A)中的皂化度(X)、具有烷基的单体单元的含量(S)和/或粘均聚合度(N),控制式(1)的值,从而能够获得既具有高粘度,在水中的溶解性又优异、透明性高的组合物。需要说明的是,本说明书中提及的“增稠效果”是指:包含作为对象的乙烯醇系聚合物的组合物的粘度与仅从该组合物中去除乙烯醇系聚合物这一点不同的组合物的粘度相比变高的效果。

[0058] 通常,上述式(1)的值越小则增稠效果越高(即,能够获得高粘度的组合物)。另一方面,若式(1)的值变得过小,则虽然能够期待增稠效果,但难以确保高透明性。本发明的组合物中,式(1)的下限为0.010以上。若式(1)的值为0.010以上,则能够获得既确保高粘度,透明性又优异的组合物。

[0059] 另外,式(1)的值越大,则通常乙烯醇系聚合物(A)相对于水溶液的溶解性越高(即,能够获得透明性高的组合物)。另一方面,若式(1)的值变得过大,则虽然能够提高溶解性,但存在粘度变低的倾向。本发明的组合物中,式(1)的上限为0.040以下。若式(1)的值为0.040以下,则能够获得既确保增稠效果又具有高透明性的组合物。

[0060] 本发明中,式(1)的值为0.010以上且0.040以下。若式(1)的值为前述范围,则能够制备粘度高且透明性优异的组合物。本发明的一个实施方式中,式(1)的值优选为0.010~0.038、更优选为0.010~0.035、进一步优选为0.010~0.030、特别优选为0.010~0.025、尤其优选为0.010~0.024,且优选为0.012~0.040,例如可以为0.013~0.040。若式(1)的值在上述下限和上限的范围内,则能够获得粘度更高且透明性更优异的组合物,且容易抑制该组合物的透明性的经时性降低。

[0061] 在计算式(1)的值时,乙烯醇系聚合物(A)的皂化度(X)(摩尔%)和粘均聚合度(N)可分别根据JIS K 6726“聚乙烯醇试验方法”进行测定。更详细而言,可按照后述实施例记载的方法进行测定。

[0062] 式(1)的值可通过调整构成乙烯醇系聚合物(A)的全部单体单元中的具有烷基的单体单元的含量(质量份)、乙烯醇系聚合物(A)的皂化度和/或乙烯醇系聚合物(A)的粘均聚合度来进行控制。

[0063] 满足上述式(1)的乙烯醇系聚合物(A)可通过例如将乙烯基酯单体与具有烷基的单体(以下也称为“含烷基单体”)进行共聚,并将所得乙烯基酯系共聚物进行皂化来制备。

[0064] 作为用于形成乙烯醇系聚合物(A)的乙烯基酯单体,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、丁酸乙烯酯、异丁酸乙烯酯、新戊酸乙烯酯、叔碳酸乙烯酯、己酸乙烯酯、辛酸乙烯酯、癸酸乙烯酯、月桂酸乙烯酯、棕榈酸乙烯酯、硬脂酸乙烯酯、油酸乙烯酯等。其中,从容易获

取、节约经济的观点出发,优选为乙酸乙烯酯。作为乙烯基酯单体,可以仅使用1种,也可以组合使用2种以上。

[0065] 乙烯醇系聚合物(A)中的源自乙烯基酯单体的结构单元的含量相对于构成乙烯醇系聚合物(A)的全部单体单元100质量份优选为82~97质量份、更优选为86~97质量份。

[0066] 需要说明的是,“源自乙烯基酯单体的结构单元”是指乙烯醇系聚合物(A)中的源自原料乙烯基酯单体的结构单元,“源自乙烯基酯单体的结构单元”包括乙烯基酯单元和乙烯基酯单元因皂化而转换成的乙烯醇单元。

[0067] 乙烯醇系聚合物(A)中的源自乙烯基酯单体的结构单元的含量可通过利用<sup>1</sup>H NMR来计算源自乙烯基酯单体的结构单元相对于聚乙烯醇系聚合物(A)的全部结构单元的比例(摩尔%),从由各结构单元的分子量换算成质量份来求出。

[0068] 作为含烷基单体,只要是能够与乙烯基酯单体共聚且在其结构中包含烷基的单体即可使用。可列举出例如丙烯、1-丁烯、异丁烯、戊烯、1-己烯、1-辛烯、1-十二碳烯、1-十六碳烯、1-十八碳烯等 $\alpha$ -烯烃类;甲基丙烯酸;(甲基)丙烯酸甲酯、(甲基)丙烯酸乙酯、(甲基)丙烯酸正丙酯、(甲基)丙烯酸异丙酯、(甲基)丙烯酸正丁酯、(甲基)丙烯酸2-乙基己酯、(甲基)丙烯酸环己酯、(甲基)丙烯酸硬脂酯、(甲基)丙烯酸十八烷基酯等(甲基)丙烯酸酯类;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、月桂基乙烯基醚、硬脂酸乙烯基醚等乙烯基醚类、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;乙酸异丙酯;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。作为含烷基单体,可以仅使用1种,也可以组合使用2种以上。

[0069] 本发明中的“具有烷基的单体单元(以下也称为含烷基单体单元)”是指乙烯醇系聚合物(A)中的源自含烷基单体的结构单元。乙烯醇系聚合物(A)优选包含碳原子数4~16的含烷基单体单元。作为含烷基单体单元中的烷基的碳原子数,优选为4~16、更优选为6~16、进一步优选为8~16、特别优选为10~16,且优选为4~14。若含烷基单体单元中的烷基的碳原子数在上述下限和上限的范围内,则聚合度更高,容易既确保增稠效果又控制溶解性。需要说明的是,在本说明书中,含烷基单体单元中的烷基的碳原子数是指:该单元中的乙烯醇系聚合物(A)的侧链的碳原子数。例如,将乙酸乙烯酯与作为含烷基单体的1-十二碳烯(碳原子数12)进行共聚并皂化而得到的乙烯醇系聚合物中的源自1-十二碳烯的单体单元的烷基的碳原子数为10。

[0070] 乙烯醇系聚合物(A)中的含烷基单体单元优选为源自 $\alpha$ -烯烃的单体单元。本发明的一个实施方式中,相对于构成乙烯醇系聚合物(A)的全部含烷基单体单元,源自 $\alpha$ -烯烃的单体单元的含量优选为60~100质量%、更优选为70~100质量%、进一步优选为80~100质量%、特别优选为90~100质量%。作为含烷基单体单元,若以前述范围的量包含源自 $\alpha$ -烯烃的单体单元,则能够进一步提高增稠效果、溶解性。作为能够向乙烯醇系聚合物(A)中导入源自 $\alpha$ -烯烃的单体单元的 $\alpha$ -烯烃,可列举出作为含烷基单体而在上文中例示那样的 $\alpha$ -烯烃。其中,从容易获得规定的增稠效果且容易控制溶解性的观点出发,优选为源自1-己烯、

1-庚烯、1-辛烯、1-壬烯、1-癸烯、1-十二碳烯、1-十三碳烯、1-十四碳烯、1-十五碳烯、1-十六碳烯、1-十八碳烯等碳原子数6~18的 $\alpha$ -烯烃的单体单元,更优选为源自碳原子数8~18的 $\alpha$ -烯烃的单体单元,进一步优选为源自碳原子数8~16的 $\alpha$ -烯烃的单体单元。

[0071] 乙烯醇系聚合物(A)中的含烷基单体单元的含量相对于构成乙烯醇系聚合物(A)的全部单体单元100质量份优选为1.2~9.0质量份。若含烷基单体单元的含量为上述下限以上,则聚合度容易提高,容易确保高粘度。另外,若为上限以下,则容易确保其在包含表面活性剂的水中的溶解性。含烷基单体单元的含量可根据期望的粘度、溶解性进行适当确定,本发明的一个实施方式中,相对于全部单体单元100质量份,优选为1.5~9.0质量份、更优选为2.0~9.0质量份、进一步优选为2.5~9.0质量份、特别优选为2.8~9.0质量份,且优选为1.2~8.5质量份、更优选为1.2~8.0质量份、进一步优选为1.2~7.5质量份、特别优选为1.2~7.0质量份。

[0072] 乙烯醇系聚合物(A)中的含烷基单体单元的含量可通过利用<sup>1</sup>HNMR来计算含烷基单体单元相对于聚乙烯醇系聚合物(A)的全部结构单元的比例(摩尔%),并由各结构单元的分子量换算成质量份来求出。

[0073] 需要说明的是,在本发明中,乙烯醇系聚合物(A)中的含烷基单体单元的含量通过相对于构成乙烯醇系聚合物(A)的全部单体单元100质量份而言的“质量份”来控制。一般来说,构成聚合物的单体的比例大多用“摩尔%”来控制。然而,单体所具有的烷基的长度也可能对溶解性和增稠效果造成明显影响。因此,在本发明中,也容易反映烷基长度的“质量份”通过控制含烷基单体单元的量,从而将式(1)的值灵活用作溶解性和增稠效果的指标。

[0074] 本发明中,乙烯醇系聚合物(A)具有含烷基单体单元,通常显示疏水性。

[0075] 乙烯醇系聚合物(A)的皂化度(X)优选为40~80摩尔%。若皂化度(X)在上述范围内,则乙烯醇系聚合物(A)在包含表面活性剂的水中的溶解性容易提高,容易获得透明性高的组合物。本发明的一个实施方式中,皂化度(X)优选为40~75摩尔%、更优选为40~70摩尔%、进一步优选为40~65摩尔%、特别优选为40~60摩尔%(或小于60摩尔%)、尤其优选为40~50摩尔%(或小于50摩尔%)。若皂化度(X)在上述下限和上限的范围内,则不仅溶解性、透明性更优异,抑制组合物的透明性经时性降低的效果优异。另外,包含上述范围那样的皂化度较低的乙烯醇系聚合物(A)时,容易获得更高的增稠效果。

[0076] 乙烯醇系聚合物(A)的粘均聚合度(N)优选为400~2000。若粘均聚合度(N)为上述下限以上,则可期待更高的增稠效果,若为上限以下,则容易规避过度的增稠,确保必要的溶解性。本发明的一个实施方式中,粘均聚合度(N)更优选为450~2000、进一步优选为450~1800、特别优选为450~1700。

[0077] 乙烯醇系聚合物(A)中,在不对本发明的效果造成影响的范围内,在具有源自乙烯基酯单体的结构单元和源自上述含烷基单体的结构单元的基础上,可以具有除此之外的结构单元(以下也称为“其它结构单元”)。作为能够导入这种其它结构单元的单体,可列举出例如丙烯酸;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羟基的乙烯基醚;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-醇等含羟基的 $\alpha$ -烯烃;乙烯基三甲氧基硅烷等。作为能够导入其它结构单元的单体,可以仅使用1种,也可以组合使用2种以上。

[0078] 乙烯醇系聚合物(A)具有上述其它结构单元时,该其它结构单元的含量相对于构

成乙烯醇系聚合物(A)的全部单体单元100质量份通常为9.0质量份以下,优选为8.0质量份以下,更优选为7.0质量份以下。

[0079] 乙烯醇系聚合物(A)可按照现有公知的方法进行制造。例如,作为由乙烯基酯单体和含烷基单体获得乙烯基酯系共聚物的方法,可以采用本体聚合法、溶液聚合法、悬浮聚合法、乳液聚合法、分散聚合法等。其中,在工业上优选为溶液聚合法。

[0080] 在乙烯基酯系共聚物的制备中,可以使用聚合引发剂。聚合引发剂只要根据聚合方法从公知的引发剂中进行选择即可。具体而言,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;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、过氧化新癸酸 $\alpha$ -枯基酯、过氧化癸酸叔丁酯等过酯化合物;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等过氧化物系引发剂等。

[0081] 聚合引发剂的量只要根据使用单体、引发剂的种类、目标聚合度等进行适当确定即可,相对于乙烯基酯单体的总质量,优选为0.20~0.33质量%。

[0082] 聚合条件等只要根据使用单体的种类或其量、期望物性、采用的聚合方法等进行适当确定即可。例如,作为聚合温度,通常为0~150°C、优选为20~120°C。

[0083] 乙烯基酯系共聚物中的聚合率例如可以为20~95%。从提高收率和控制聚合度等观点出发,聚合率优选为30%以上、更优选为40%以上。

[0084] 所得乙烯基酯系共聚物的皂化反应中,可以应用使用现有公知的氢氧化钠、氢氧化钾、甲醇钠等碱性催化剂或者对甲苯磺酸等酸性催化剂进行的加醇分解或水解反应。作为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。它们可以仅使用1种,也可以组合使用2种以上。其中,作为皂化反应,优选为将甲醇或者甲醇与乙酸甲酯的混合溶液用作溶剂,且在作为碱性催化剂的氢氧化钠的存在下进行皂化反应的方法。

[0085] 皂化反应中使用的催化剂的量只要根据所用的催化剂的种类、目标皂化度等进行适当确定即可。例如,使用氢氧化钠作为皂化反应的催化剂时,本发明的一个方式中,催化剂相对于乙烯基酯系共聚物中的乙烯基酯单体的比例(摩尔比)优选为0.0035~0.0095。

[0086] 本发明的组合物中的乙烯醇系聚合物(A)的含量可根据乙烯醇系聚合物(A)的结构(种类)、组合物的用途、期望粘度等进行适当确定。本发明的一个实施方式中,乙烯醇系聚合物(A)的含量基于组合物的总质量优选为0.1~5.0质量%、更优选为0.5~5.0质量%、进一步优选为0.5~4.0质量%。需要说明的是,本发明的组合物中包含2种以上的乙烯醇系聚合物(A)时,它们的合计优选处于上述范围内。

[0087] 本发明的组合物可以包含除乙烯醇系聚合物(A)之外的乙烯醇系聚合物。包含除乙烯醇系聚合物(A)之外的其它乙烯醇系聚合物时,组合物中包含的乙烯醇系聚合物(A)相对于乙烯醇系聚合物总质量的比例优选为80质量%以上,更优选为90质量%以上。

[0088] <表面活性剂(B)>

[0089] 本发明的组合物包含(B)至少1种表面活性剂。本发明的组合物中,表面活性剂只要能够有助于乙烯醇系聚合物(A)在水中的溶解即可,只要发挥出该作用就可以是阴离子性表面活性剂、阳离子性表面活性剂、非离子性表面活性剂、两性离子性表面活性剂等中的

任一者。其中,从容易确保乙烯醇系聚合物(A)相对于水的溶解性的观点出发,本发明的组合优选包含至少1种阴离子性表面活性剂作为表面活性剂。

[0090] 作为本发明中使用的表面活性剂、尤其是阴离子性表面活性剂,优选为选自例如烷基硫酸盐、烷基磺酸盐、烷基苯磺酸盐、聚氧亚烷基烷基醚硫酸盐(烷基醚硫酸盐)、聚氧亚烷基烷基醚羧酸盐(烷基醚乙酸盐)、 $\alpha$ -烯烴磺酸盐、磷酸酯盐、酰基氨基酸盐、酰基牛磺酸盐、酰基乳酸盐、皂(高级脂肪酸)、烷基磺基琥珀酸盐、酰基水解胶原盐和酰基羟基乙磺酸盐中的至少1种。其中,从使得乙烯醇系聚合物(A)可溶于水的作用优异的方面出发,优选为选自烷基硫酸盐、烷基磺酸盐、烷基苯磺酸盐、聚氧亚烷基烷基醚硫酸盐(烷基醚硫酸盐)、聚氧亚烷基烷基醚羧酸盐(烷基醚乙酸盐)和 $\alpha$ -烯烴磺酸盐中的至少1种,更优选为选自烷基硫酸盐和聚氧亚烷基烷基醚硫酸盐(烷基醚硫酸盐)中的至少1种。

[0091] 本说明书中例示出的上述阴离子性表面活性剂中的“盐”例如为碱金属盐(锂盐、钠盐、钾盐等)、碱土金属盐(镁盐、钙盐等)、铵盐或胺盐(单乙醇胺盐、二乙醇胺盐、三乙醇胺盐等)。

[0092] 作为上述烷基硫酸盐,例如优选为碳原子数6~18的烷基硫酸盐,具体而言,可列举出月桂基硫酸钠、月桂基硫酸铵、己基硫酸钠、庚基硫酸钠、辛基硫酸钠、癸基硫酸钠、十三烷基硫酸钠、十四烷基硫酸钠、十五烷基硫酸钠、十六烷基硫酸钠、十八烷基硫酸钠等。

[0093] 作为烷基磺酸盐,可列举出例如碳原子数6~18的烷基磺酸盐。

[0094] 作为烷基苯磺酸盐,例如优选为碳原子数6~18的烷基苯磺酸盐,具体而言,可列举出月桂基苯磺酸钠等。

[0095] 作为聚氧亚烷基烷基醚硫酸盐(烷基醚硫酸盐),可列举出例如月桂醇聚醚硫酸酯钠、月桂醇聚醚硫酸铵等。

[0096] 作为聚氧亚烷基烷基醚羧酸盐(烷基醚乙酸盐),可列举出例如聚氧乙烯月桂基醚乙酸钠、聚氧乙烯硬脂基醚乙酸钠等。

[0097] 作为 $\alpha$ -烯烴磺酸盐,可列举出例如碳原子数6~18的 $\alpha$ -烯烴磺酸钠等。

[0098] 作为磷酸酯盐,可列举出例如单月桂基磷酸的钠盐等。

[0099] 作为酰基氨基酸盐,可列举出例如椰油脂肪酸酰基谷氨酸钠等N-酰基谷氨酸盐等。

[0100] 作为酰基牛磺酸盐,可列举出例如椰油酰基甲基牛磺酸钠等。

[0101] 作为酰基乳酸盐,可列举出例如硬脂酰基乳酸钠、异硬脂酰基乳酸钠等。

[0102] 作为皂(高级脂肪酸),可列举出例如月桂酸钠、月桂酸钾、棕榈酸钠、棕榈酸钾、肉豆蔻酸钾、硬脂酸钾等。

[0103] 作为烷基磺基琥珀酸盐,可列举出例如月桂醇磺基琥珀酸酯二钠等。

[0104] 作为酰基羟基乙磺酸盐,可列举出例如月桂酰基羟基乙磺酸盐等。

[0105] 本发明的组合物中的表面活性剂(B)的含量可根据表面活性剂的种类、组合物的用途、期望粘度等进行适当确定。本发明的一个实施方式中,表面活性剂(B)的含量基于组合物的总质量优选为1~50质量%、更优选为5~50质量%、进一步优选为5~40质量%。本发明的组合物中包含多种表面活性剂时,阴离子性表面活性剂的量(包含2种以上的阴离子性表面活性剂时是其总量)优选处于上述范围内。尤其是,阴离子性表面活性剂的量基于组合物的总质量优选为5~50质量%、更优选为10~50质量%、进一步优选为15~50质量%。

另外,包含阴离子性表面活性剂和其它表面活性剂时,优选的是:阴离子性表面活性剂的量在上述范围内,且其它表面活性剂的量少于阴离子性表面活性剂的量,除阴离子性表面活性剂之外的表面活性剂的含量相对于阴离子性表面活性剂的含量100质量份更优选为30质量份以下,进一步优选为10质量份以下。

[0106] 本发明的一个方式中,本发明的组合物中的乙烯醇系聚合物(A)与表面活性剂(B)的质量比(A/B)优选为1/99~99/1(0.01~99.00),更优选为1/99~80/20(0.01~4.00),进一步优选为1/99~50/50(0.01~1.00),特别优选为5/95~40/60(0.05~0.67)。若乙烯醇系聚合物(A)与表面活性剂(B)的质量比在上述范围内,则乙烯醇系聚合物(A)在水中的溶解性容易提高。由此,能够既确保由乙烯醇系聚合物(A)导致的增稠效果又获得透明性优异的组合物。本发明的组合物中包含多种表面活性剂时,阴离子性表面活性剂的量(包含2种以上的阴离子性表面活性剂时是其总量)与乙烯醇系聚合物(A)的量优选处于上述关系。

[0107] 本发明的组合物为包含(C)水的乙烯醇系聚合物(A)的水溶液。本发明的组合物中的含水量没有特别限定,可根据组合物的用途、期望粘度等进行适当确定。本发明的一个实施方式中,本发明的组合物中的水量基于组合物的总质量优选为30~90质量%、更优选为40~90质量%、进一步优选为40~80质量%。

[0108] 本发明的组合物中,在包含乙烯醇系聚合物(A)、表面活性剂(B)和水的基础上,在不对本发明效果造成影响的范围内,可根据组合物的用途等而包含追加成分。作为这种成分,可列举出例如pH调节剂、抗氧化剂、紫外线吸收剂、水溶性或亲水性的有机溶剂、防腐剂、抗菌剂、杀菌剂、着色剂、螯合剂、分散剂、抗静电剂等。

[0109] 本发明的组合物中,按照以下而算出的组合物的相对粘度优选为1.60~3.10。

[0110] (组合物的相对粘度) = (20°C下的组合物的粘度) / (由从作为测定对象的组合物中去除乙烯醇系聚合物(A)后的组成构成的粘度基准组合物在20°C下的粘度)

[0111] 此处,“20°C下的组合物的粘度”是成为计算相对粘度的对象的组合物在20°C下的粘度。“粘度基准组合物”是指由与作为计算相对粘度的对象的前述组合物相比仅不配混乙烯醇系聚合物(A)这一点不同的组成构成的组合物。

[0112] 若按照上述而算出的组合物的相对粘度在前述范围内,则可期待由乙烯醇系聚合物(A)实现的充分增稠效果。从获得更高增稠效果的观点出发,按照上述而算出的组合物的相对粘度更优选为1.65~3.10、进一步优选为1.70~3.10。

[0113] 前述组合物和粘度基准组合物的粘度分别在20°C下利用例如B型粘度计(转子:LV-03和LV-04、转速:60rpm)进行测定。

[0114] 本发明的组合物在20°C下的粘度优选为1,300~3,000mPa·s、更优选为1,500~3,000mPa·s、进一步优选为1,700~3,000mPa·s。若20°C下的组合物的粘度在上述范围内,则用于各种用途时的处理性优异,且能够在各种组成中发挥出高增稠效果。尤其是,在后述那样的用途中使用本发明的组合物时,若组合物的粘度处于上述范围内,则容易使本发明的组合物混合、溶解或分散于由各种成分构成的组合物。另外,在混合后,借助由本发明的组合物实现的高增稠效果,在例如能够获得液体难以垂落、处理性优异或者具有由适当粘度实现的良好外观的组合物等方面变得有利。

[0115] 本发明的组合物可通过例如对包含表面活性剂(B)和水的溶液添加固体状的乙烯醇系聚合物(A)并混合和搅拌来制备。本发明中,能够将乙烯醇系聚合物(A)以固体状投入

至包含表面活性剂(B)的水中而不预先制备成可溶于水的溶液状,从而容易处理,容易控制至期望浓度。另外,能够简化作业工序,因此,在能够高效制备期望组合物的方面也有利。

[0116] 因此,本发明也以本发明的组合物的制造方法作为对象,所述制造方法包括:对包含表面活性剂(B)和水的溶液添加固体状的乙烯醇系聚合物(A)。向包含表面活性剂(B)的水中投入的固体状的乙烯醇系聚合物(A)的形状没有特别限定,可以为粉末、颗粒、糊剂等。

[0117] 本发明的制造方法中,向包含表面活性剂(B)的水中混合固体状的乙烯醇系聚合物(A)时的条件没有特别限定。例如,混合温度可以为0~50℃,优选为10~40℃。

[0118] 本发明的组合物包含除乙烯醇系聚合物(A)、表面活性剂(B)和水之外的成分时,这些其它成分可以与表面活性剂(B)一同预先混合至水中。另外,可以与乙烯醇系聚合物(A)一同投入至包含表面活性剂(B)和水的溶液中,或者,也可以对溶解有乙烯醇系聚合物(A)后的溶液进行混合。

[0119] 本发明的组合物的一个实施方式是除家庭用清洗剂用品中包含的组合物之外的各种组合物。在本说明书中,家庭用清洗剂用品为餐具用洗涤剂、洗碗机用洗涤剂、服装用洗涤洗涤剂、硬质表面洗涤剂、漂白剂、柔软剂、住宅用洗涤剂或它们的混合物。

[0120] 另外,本发明的组合物的一个实施方式为选自农业用品组合物、汽车用品组合物、航空用品组合物、工业用品组合物、家畜用品组合物、海洋品组合物、药品组合物、私人护理用品组合物、娱乐用品组合物和水处理剂组合物中的组合物。

[0121] 农业用品是指在农业、园艺中使用的用品、资材。作为农业用品组合物,典型而言,可列举出农药组合物,可列举出例如杀虫剂、杀菌剂、杀虫杀菌剂、除草剂、灭鼠剂、植物生长调节剂、引诱剂、扩撒剂、驱虫剂、落叶剂、肥料、微量元素/微量营养剂等。

[0122] 本发明的组合物为农药组合物时,该组合物在包含乙烯醇系聚合物(A)、表面活性剂(B)和水的基础上,可以还包含例如用于赋予杀虫、除草等期望作用、功能的有效成分。

[0123] 汽车用品是指在汽车产业中使用的用品、资材。作为汽车用品组合物,可列举出例如洗车用洗涤剂、车窗清洗液等。

[0124] 航空用品是指在航空业界中使用的用品、资材。作为航空用品组合物,可列举出例如机体清洗剂等。

[0125] 工业用品是指在制造业中使用的用品、资材。作为工业用品组合物,可列举出例如机械清洗剂等。

[0126] 家畜用品是指在奶酪畜牧业、畜产中使用的用品、资材。作为家畜用品组合物,可列举出例如畜舍清洗剂、农机具清洗剂等。

[0127] 海洋品是指在渔业、水产业、造船业、海洋探索等中使用的用品、资材。作为海洋品组合物,可列举出例如船舶清洗剂、船舶机器清洗剂、水产加工机器清洗剂等。

[0128] 药品组合物包括药品、疗效性化妆品等。

[0129] 私人护理用品是指可应用于人或除人之外的动物身体的用品。需要说明的是,此处提及的“身体”包括皮肤、牙齿、指甲和毛发。作为私人护理用品,例如包括化妆品、洗发水、沐浴露、洗面奶、牙膏等。

[0130] 娱乐用品是指在娱乐中使用的用品、资材。作为娱乐用品组合物,可列举出例如泡沫喷雾剂、入浴剂、泳池用起泡剂等。

[0131] 水处理剂是指:出于防止微生物产生、防止腐蚀、防止氧化皮等目的,对水或者以

水作为主成分(相对于总质量包含50质量%以上的水)的液体进行添加使用的制剂。作为水处理剂组合物,可列举出例如自来水管道路用水处理剂、工业用水处理剂、下水处理剂、工业废水处理剂、泳池用水净化剂等。

[0132] 本发明的组合物为水处理剂组合物时,该组合物在包含乙烯醇系聚合物(A)、表面活性剂(B)和水的基础上,可以包含例如由以水溶性单体作为结构单元的水溶性(共)聚合物构成的高分子聚集剂、无机聚集剂等。

[0133] 乙烯醇系聚合物(A)在包含表面活性剂的水中的溶解性优异,因此,包含其的本发明的组合物容易既实现高透明性又控制至与组合物的用途相符的粘度范围。因此,本发明也以乙烯醇系聚合物(A)作为对象,所述乙烯醇系聚合物(A)为包含具有烷基的单体单元的乙烯醇系聚合物(A),满足下述式(1):

$$[0134] \quad 0.010 \leq X / (S \times N) \leq 0.040 \quad (1)$$

[0135] (式中,S为具有烷基的单体单元相对于前述乙烯醇系聚合物(A)中的全部单体单元100质量份的含量(质量份),X为前述乙烯醇系聚合物(A)的皂化度(摩尔%),N为前述乙烯醇系聚合物(A)的粘均聚合度)。

[0136] 另外,本发明也以树脂材料作为对象,所述树脂材料包含 $\alpha$ -烯烃、乙酸钠和上述本发明的乙烯醇系聚合物(A),根据树脂材料的总质量, $\alpha$ -烯烃的含量为0.05质量%以上,乙酸钠的含量为1.0质量%以下。

[0137] 本发明的一个优选实施方式中,乙烯醇系聚合物(A)以包含 $\alpha$ -烯烃和乙酸钠的树脂材料的形式包含在本发明的组合物中。前述树脂材料中的 $\alpha$ -烯烃的含量基于树脂材料的总质量优选为0.05质量%以上,更优选为0.08质量%以上,进一步优选为0.11质量%以上。另外, $\alpha$ -烯烃的含量优选为1.0质量%以下。若 $\alpha$ -烯烃的含量为上述范围,则将树脂材料制成水溶液时,具有烷基的单体单元中的烷基在分子间容易发挥相互作用,水溶液的增稠效果容易增加。树脂材料中包含的 $\alpha$ -烯烃可以为1种,也可以为2种以上。树脂材料包含2种以上的 $\alpha$ -烯烃时,上述 $\alpha$ -烯烃的含量是指树脂材料所包含的多种 $\alpha$ -烯烃的总量。

[0138] 树脂材料中包含的 $\alpha$ -烯烃优选为碳原子数6~18的 $\alpha$ -烯烃。作为 $\alpha$ -烯烃,例如优选为1-己烯、1-庚烯、1-辛烯、1-壬烯、1-癸烯、1-十二碳烯、1-十三碳烯、1-十四碳烯、1-十五碳烯、1-十六碳烯、1-十八碳烯等,更优选包含选自1-十二碳烯和1-十六碳烯中的至少1种。树脂材料中包含的 $\alpha$ -烯烃可以与上述含烷基单体相同,也可以不同。另外,树脂材料中包含的 $\alpha$ -烯烃可以源自在聚乙烯醇系聚合物(A)的制造中作为含烷基单体而使用的 $\alpha$ -烯烃,也可以与聚乙烯醇系聚合物(A)不同地另行添加。

[0139] 树脂材料中的乙酸钠的含量基于树脂材料的总质量优选为2.0质量%以下,更优选为1.0质量%以下,进一步优选为0.9质量%以下,更进一步优选为0.85质量%以下。若乙酸钠的含量为上述范围,则将树脂材料制成水溶液时,乙烯醇聚合物(A)的分子骨架容易在液体中充分扩展,可期待高增稠效果。

[0140] 本发明中,树脂材料可以包含除乙烯醇系聚合物(A)、 $\alpha$ -烯烃和乙酸钠之外的成分,本发明的一个优选实施方式中,树脂材料实质上由乙烯醇系聚合物(A)、 $\alpha$ -烯烃和乙酸钠组成。需要说明的是,前述“实质上”是指不排除例如源自在聚乙烯醇系聚合物(A)、树脂材料的制造过程中使用的原料等而不可避免地混入的成分。本发明的一个优选实施方式中,树脂材料中包含的除乙烯醇系聚合物(A)、 $\alpha$ -烯烃和乙酸钠之外的成分的含量相对于树

脂材料的总质量通常为5质量%以下、优选为3质量%以下。

[0141] 另外,本发明的组合物的一个优选实施方式为包含上述树脂材料的组合物。即,该组合物包含乙烯醇系聚合物(A)、 $\alpha$ -烯烃、乙酸钠、表面活性剂(B)和水(C)。组合物中的树脂材料的含量可根据树脂材料中包含的乙烯醇系聚合物(A)的结构(种类)、组合物的用途、期望粘度等进行适当确定。本发明的一个实施方式中,树脂材料的含量基于组合物的总质量优选为0.1~5.0质量%、更优选为0.5~5.0质量%、进一步优选为0.5~4.0质量%。

[0142] 实施例

[0143] 以下,根据实施例,更详细地说明本发明,但下述实施例不对本发明造成限定。例中的“%”和“份”只要没有特别记载就分别是指质量%和质量份。

[0144] 以下,针对实施例和比较例中得到的包含乙烯醇系聚合物(A)的树脂材料,按照下述方法,测定/计算树脂材料中的乙烯醇系聚合物(A)的皂化度(X)、粘均聚合度(N)和含烷基单体单元的量(S)。需要说明的是,以下有时将“乙烯醇系聚合物”简写为“PVA”。

[0145] (i)PVA(A)的皂化度(X)

[0146] PVA(A)的皂化度(X)按照JIS K6726:1994进行测定。

[0147] (ii)PVA(A)的粘均聚合度(N)

[0148] PVA(A)的粘均聚合度(N)按照JIS K6726:1994进行测定。具体而言,在PVA(A)的皂化度小于99.5摩尔%的情况下,皂化至皂化度达到99.5摩尔%以上为止,针对所得PVA(A),使用在水中以30°C测得的特性粘度 $[\eta]$ (升/g),利用下述式来求出粘均聚合度。

[0149] 粘均聚合度 =  $([\eta] \times 10^4 / 8.29)^{1/0.62}$

[0150] (iii)PVA(A)的含烷基单体单元的量(S)

[0151] PVA(A)的含烷基单体单元的量(S)通过利用<sup>1</sup>H NMR来计算含烷基单体单元相对于PVA(A)的全部结构单元的比例(摩尔%),并由各结构单元的分子量换算成质量份来求出。

[0152] (iv)树脂材料的 $\alpha$ -烯烃含量

[0153] 树脂材料的 $\alpha$ -烯烃含量(质量%)使用顶空气相色谱来进行测定。

[0154] (v)树脂材料的乙酸钠含量

[0155] 树脂材料的乙酸钠含量(质量%)通过基于JIS-K6726的滴定法来进行测定。

[0156] [实施例1]

[0157] 1. 包含乙烯醇系聚合物(A)的树脂材料的制造

[0158] 向具备搅拌机、回流冷凝管、氮气导入管和聚合引发剂添加口的反应器中投入乙酸乙烯酯900质量份、甲醇900质量份和1-十二碳烯40.0质量份,边进行氮气鼓泡边对体系内氮气置换30分钟。开始反应器的升温,在内部温度达到60°C时,添加2,2'-偶氮双异丁腈(AIBN)4.2质量份作为聚合引发剂而开始聚合。在60°C下聚合4小时后,进行冷却来停止聚合。聚合停止时的固体成分浓度为31.3质量%、聚合率为60%。接着,在30°C、减压下边随时添加甲醇边进行未反应单体的去除,得到乙烯基酯系聚合物的甲醇溶液(浓度为49.2质量%)。接着,在甲醇溶液中,在乙烯基酯系聚合物浓度为30%、温度为40°C、皂化反应液含水率为1%的条件下,以相对于乙烯基酯系聚合物而言的摩尔比为0.0085的比例使用氢氧化钠作为皂化催化剂来进行皂化反应。在添加氢氧化钠的甲醇溶液后,约15分钟生成凝胶状物,因此,将其用粉碎器进行粉碎,进而,在40°C下放置45分钟来进行皂化。其后,添加乙酸甲酯和甲醇,在40°C下放置30分钟并清洗。将该清洗操作反复2次后,进行脱液,针对所得

白色固体,在40°C下进行16小时的真空干燥,得到包含PVA的树脂材料(PVA-1)。PVA-1为含有乙烯醇系聚合物(A)、 $\alpha$ -烯炔和乙酸钠的树脂材料。测定/计算所得PVA-1的 $\alpha$ -烯炔含量和乙酸钠含量、以及PVA-1中的乙烯醇系聚合物(A)的皂化度(X)、粘均聚合度(N)和含烷基单体单元的量(S)。在表2中示出结果。

[0159] 需要说明的是,乙烯醇系聚合物(A)中的源自 $\alpha$ -烯炔的单体单元的含量相对于具有烷基的单体单元的总量为100质量%。在后述实施例2~13和比较例1~5中也相同。

[0160] 2.组合物的制备

[0161] 通过对水78质量份添加2质量份PVA-1作为包含乙烯醇系聚合物(A)的树脂材料,添加月桂醇聚醚硫酸酯钠(Sodium Laureth Sulfate)20质量份作为表面活性剂(B)并搅拌,由此得到组合物。将组合物中包含的各成分的比率、表面活性剂(B)的种类总结于表2。需要说明的是,由于树脂材料中的 $\alpha$ -烯炔和乙酸钠的含量为微量,因此,各组合物中的树脂材料的比率和乙烯醇系聚合物(A)的比率实质相同。

[0162] [实施例2~4、6、8]、[比较例2、4~9]

[0163] 1.包含乙烯醇系聚合物(A)的树脂材料的制造

[0164] 按照表1,变更乙酸乙烯酯和甲醇的投料量、在聚合时使用的 $\alpha$ -烯炔的种类或用量等聚合条件、皂化时的氢氧化钠相对于乙酸乙烯酯单元的摩尔比等皂化条件,除此之外,按照与实施例1相同的步骤,制备乙烯基酯系共聚物,进行皂化反应。在这些实施例和比较例中未生成凝胶状物,因此,在进行1小时的皂化反应后,添加乙酸甲酯和水,接着,在40°C下进行16小时的真空干燥,得到包含各乙烯醇系聚合物(A)的树脂材料(PVA-2~4、6、8、14、16~21)。

[0165] 2.组合物的制备

[0166] 如表2记载那样地变更包含乙烯醇系聚合物(A)的树脂材料的种类以及表面活性剂(B)的种类和添加量,除此之外,与实施例1同样操作,得到各组合物。

[0167] [实施例5、7、9~12]、[比较例1、3]

[0168] 1.包含乙烯醇系聚合物(A)的树脂材料的制造

[0169] 按照表1,变更乙酸乙烯酯和甲醇的投料量、在聚合时使用的 $\alpha$ -烯炔的用量等聚合条件、皂化时的氢氧化钠相对于乙酸乙烯酯单元的摩尔比等皂化条件,除此之外,按照与实施例1相同的步骤,制造包含各乙烯醇系聚合物(A)的树脂材料(PVA-5、7、9~12、13、15)。

[0170] 2.组合物的制备

[0171] 如表2中记载那样地变更包含乙烯醇系聚合物(A)的树脂材料的种类以及表面活性剂(B)的种类和添加量,除此之外,与实施例1同样操作,得到组合物。

[0172] [实施例13]

[0173] 如表2中记载那样地变更表面活性剂(B)的添加量,除此之外,与实施例3同样操作,得到组合物。

[0174] [参考例1]

[0175] 不使用包含乙烯醇系聚合物(A)的树脂材料,除此之外,与实施例1同样操作,得到组合物。该组合物相当于计算各组合物相对粘度时的粘度基准组合物。

[0176] [物性的测定和评价]

[0177] (1)组合物的粘度的测定

[0178] (i) 组合物的粘度(实测值)

[0179] 针对实施例、比较例和参考例中得到的组合物的粘度,使用B型粘度计(转子:LV-03和LV-04),在60rpm、20°C下进行测定。将测定结果示于表3。

[0180] (ii) 相对粘度

[0181] 以参考例1的组合物作为粘度基准组合物,按照下述式来计算各实施例和比较例的组合物的相对粘度。将结果示于表3。

[0182] 相对粘度 = 各实施例或比较例的组合物的粘度(20°C) / 参考例1的组合物的粘度(20°C)

[0183] 需要说明的是,各比较例中使用的PVA-13~21均不相当于本发明所述的聚乙烯醇系聚合物(A),但为了对比,比较例1~9的相对粘度基于从各比较例的组成中去除PVA-13~21后的组成来计算。

[0184] 相对粘度的数值越大,则意味着增稠效果越优异。

[0185] (2) 透明性

[0186] 在实施例和比较例中刚刚制备组合物后,使用光程长为1cm的比色皿,利用雾度计(Suga Test Instruments公司制的HZ-1),测定各组合物的雾度。将测定值成为5%以下的样品评价为透明,将测定值大于5%的样品评价为不透明。将结果示于表3。

[0187] (3) 溶液稳定性

[0188] 在实施例和比较例中刚刚制备组合物后,以及自制备组合物起44天后,使用光程长1cm的比色皿,利用雾度计(Suga Test Instruments公司制的HZ-1),测定各组合物的雾度,按照下述基准来评价溶液稳定性。将结果示于表3。

[0189] A: 刚刚制备组合物后和自制备起44天后,雾度均为5%以下

[0190] B: 刚刚制备组合物后的雾度为5%以下,但自制备起44天后的雾度超过5%

[0191] C: 刚刚制备组合物后的雾度超过5%

[0192] [表1]

[0193]

	树脂材料	聚合工序						皂化工序 催化剂相对于PVAc 的量 (摩尔比)
		乙酸乙烯酯 (份)	甲醇 (份)	α-烯烃的种类		聚合引发剂 (wt%/VAc)	聚合率 (%)	
				种类	初始投料 (份)			
实施例 1	PVA-1	900	900	1-十二碳烯	40	0.27	60	0.0085
实施例 2	PVA-2	900	900	1-十二碳烯	40	0.27	60	0.0050
实施例 3	PVA-3	900	900	1-十二碳烯	40	0.27	60	0.0050
实施例 4	PVA-4	900	900	1-十六碳烯	50	0.29	60	0.0048
实施例 5	PVA-5	900	900	1-十二碳烯	50	0.29	60	0.0073
实施例 6	PVA-6	900	900	1-十二碳烯	50	0.29	60	0.0039
实施例 7	PVA-7	1080	720	1-十二碳烯	48	0.20	50	0.0071
实施例 8	PVA-8	1080	720	1-十二碳烯	48	0.20	50	0.0044
实施例 9	PVA-9	1080	720	1-十二碳烯	122	0.33	50	0.0095
实施例 10	PVA-10	1260	540	1-十二碳烯	60	0.26	40	0.0067
实施例 11	PVA-11	900	900	1-十二碳烯	40	0.27	60	0.0073
实施例 12	PVA-12	1260	540	1-十二碳烯	60	0.26	40	0.0070
比较例 1	PVA-13	900	900	1-十二碳烯	30	0.27	60	0.0075
比较例 2	PVA-14	900	900	1-十二碳烯	115	0.32	60	0.0070
比较例 3	PVA-15	1080	720	1-十二碳烯	40	0.20	50	0.0110
比较例 4	PVA-16	1080	720	1-十二碳烯	120	0.32	50	0.0075
比较例 5	PVA-17	1260	540	1-十二碳烯	75	0.26	40	0.0042
比较例 6	PVA-18	900	900	1-十二碳烯	0	0.16	60	0.0028
比较例 7	PVA-19	1080	720	1-十二碳烯	0	0.14	50	0.0026
比较例 8	PVA-20	1170	630	1-十二碳烯	0	0.11	40	0.0023
比较例 9	PVA-21	360	1440	1-十二碳烯	0	0.32	60	0.0033

[0194]

[表2]

[0195]

No.	树脂材料										组合物									
	乙烯醇聚合物(A)					皂化度X	α-烯烃种类	含叔基单体单元量S(质量份)	式(1)的值	α-烯烃含量(质量%)	乙醇钠含量(质量%)	树脂材料比率		PVA(A)比率		(B)比率		表面活性剂(B)种类	(A)/(B)(质量比)	水(质量份)
	粘均聚合物M	α-烯烃种类	含叔基单体单元量S(质量份)	式(1)的值	α-烯烃含量(质量%)							乙醇钠含量(质量%)	(质量%)	(质量%)	(质量份)	(质量%)	(质量份)			
						(质量%)	(质量份)	(质量%)	(质量份)											
实施例1	PVA-1	500	70.0	1-十二碳烯	3.7	0.038	0.11	0.95	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	20.0	20.0	月桂醇聚醚硫酸酯钠	0.10	78		
实施例2	PVA-2	537	38.6	1-十二碳烯	3.0	0.024	0.13	0.80	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	20.0	20.0	月桂醇聚醚硫酸酯钠	0.10	78		
实施例3	PVA-3	537	38.6	1-十二碳烯	3.0	0.024	0.13	0.80	2.0	1.5	2.0	1.5	2.0	50	38.5	月桂醇聚醚硫酸酯钠	0.05	78		
实施例4	PVA-4	522	40.1	1-十六碳烯	5.0	0.015	0.15	0.80	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	20.0	20.0	月桂醇聚醚硫酸酯钠	0.10	78		
实施例5	PVA-5	480	75.0	1-十二碳烯	4.8	0.033	0.12	0.95	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	20.0	20.0	月桂醇聚醚硫酸酯钠	0.10	78		
实施例6	PVA-6	480	42.1	1-十二碳烯	3.9	0.022	0.15	0.80	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	20.0	20.0	月桂醇聚醚硫酸酯钠	0.10	78		
实施例7	PVA-7	800	70.2	1-十二碳烯	3.5	0.025	0.12	0.95	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	20.0	20.0	月桂醇聚醚硫酸酯钠	0.10	78		
实施例8	PVA-8	800	40.9	1-十二碳烯	3.8	0.013	0.16	0.80	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	20.0	20.0	月桂醇聚醚硫酸酯钠	0.10	78		
实施例9	PVA-9	800	70.3	1-十二碳烯	8.6	0.010	0.22	0.95	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	20.0	20.0	月桂醇聚醚硫酸酯钠	0.10	78		
实施例10	PVA-10	1700	71.9	1-十二碳烯	3.6	0.012	0.13	0.95	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	20.0	20.0	月桂醇聚醚硫酸酯钠	0.10	78		
实施例11	PVA-11	537	39.5	1-十二碳烯	3.0	0.025	0.15	1.30	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	20.0	20.0	月桂醇聚醚硫酸酯钠	0.10	78		
实施例12	PVA-12	1700	71.9	1-十二碳烯	3.6	0.012	0.04	0.30	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	20.0	20.0	月桂醇聚醚硫酸酯钠	0.10	78		
实施例13	PVA-3	537	38.6	1-十二碳烯	3.0	0.024	0.13	0.80	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	20.0	20.0	月桂醇聚醚硫酸酯钠	0.10	78		
比较例1	PVA-13	500	70.4	1-十二碳烯	2.4	0.059	0.06	0.95	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	20.0	20.0	月桂醇聚醚硫酸酯钠	0.10	78		
比较例2	PVA-14	550	40.4	1-十二碳烯	9.3	0.068	0.40	1.30	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	20.0	20.0	月桂醇聚醚硫酸酯钠	0.10	78		
比较例3	PVA-15	800	82.3	1-十二碳烯	2.5	0.041	0.07	1.30	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	20.0	20.0	月桂醇聚醚硫酸酯钠	0.10	78		
比较例4	PVA-16	800	40.2	1-十二碳烯	9.3	0.005	0.40	0.80	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	20.0	20.0	月桂醇聚醚硫酸酯钠	0.10	78		
比较例5	PVA-17	1700	47.5	1-十二碳烯	4.0	0.007	0.18	0.80	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	20.0	20.0	月桂醇聚醚硫酸酯钠	0.10	78		
比较例6	PVA-18	489	45.9	-	0	-	0.00	0.80	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	20.0	20.0	月桂醇聚醚硫酸酯钠	0.10	78		
比较例7	PVA-19	654	43.8	-	0	-	0.00	0.80	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	20.0	20.0	月桂醇聚醚硫酸酯钠	0.10	78		
比较例8	PVA-20	1029	38.5	-	0	-	0.00	0.80	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	20.0	20.0	月桂醇聚醚硫酸酯钠	0.10	78		
比较例9	PVA-21	200	48.1	-	0	-	0.00	0.80	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	20.0	20.0	月桂醇聚醚硫酸酯钠	0.10	78		
参考例1	-	-	-	-	-	-	-	-	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	20.4	20.4	月桂醇聚醚硫酸酯钠	0.00	78		

[0196]

[表3]

[0197]

	组合物物性/评价			
	粘度(20℃) (mPa·s)	相对粘度	透明性	溶液稳定性
实施例1	1820	1.82	透明	B
实施例2	1900	1.90	透明	A
实施例3	2680	2.68	透明	A
实施例4	2730	2.73	透明	A
实施例5	2030	2.03	透明	B
实施例6	1730	1.73	透明	A
实施例7	2300	2.30	透明	B
实施例8	1950	1.95	透明	A
实施例9	2650	2.65	透明	B
实施例10	2520	2.52	透明	B
实施例11	1790	1.79	透明	A
实施例12	2390	2.39	透明	B
实施例13	2620	2.62	透明	A
比较例1	950	0.95	透明	B
比较例2	2780	2.78	不透明	C
比较例3	960	0.96	透明	C
比较例4	3200	3.20	不透明	C
比较例5	2920	2.92	不透明	C
比较例6	1060	1.06	透明	A
比较例7	1270	1.27	透明	A
比较例8	1580	1.58	透明	A
比较例9	760	0.76	透明	A
参考例1	1000	-	透明	A

[0198] 本发明所述的组合物(实施例1~13)显示出高增稠效果,且透明性也优异。