



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 117203247 A

(43) 申请公布日 2023. 12. 08

(21) 申请号 202280031233.0

(22) 申请日 2022.04.25

(30) 优先权数据

2021-075378 2021.04.27 JP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2023.10.26

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/JP2022/018783 2022.04.25

(87) PCT国际申请的公布数据

W02022/230828 JA 2022.11.03

(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 藤森美铃 田冈悠太

(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 梅黎

(51) Int.Cl.

C08F 8/12 (2006.01)

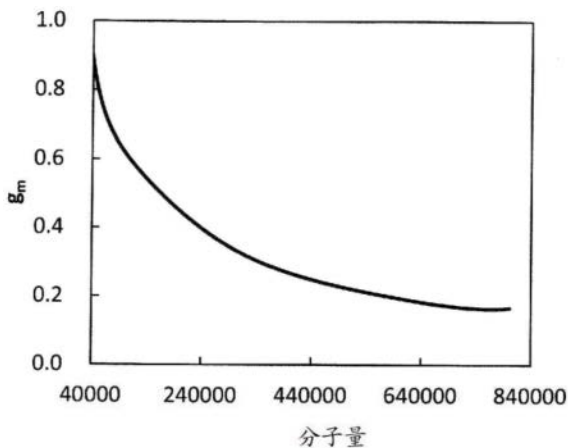
权利要求书1页 说明书15页 附图1页

(54) 发明名称

乙烯醇系聚合物、包含其的粉末、它们的制造方法、纸加工剂和乳液聚合用分散剂

(57) 摘要

乙烯醇系聚合物,其包含源于选自具有羧基的单体及其衍生物中的至少一种物质的结构单元,所述乙烯醇系聚合物在绝对分子量为20万以上且80万以下的范围内的最小支化度为0.93以下,粘均聚合度为750以下,皂化度为65摩尔%以上。



1. 乙烯醇系聚合物,其包含源于选自具有羧基的单体及其衍生物中的至少一种物质的结构单元,所述乙烯醇系聚合物在绝对分子量为20万以上且80万以下的范围内的最小支化度为0.93以下,粘均聚合度为750以下,皂化度为65摩尔%以上。

2. 根据权利要求1所述的乙烯醇系聚合物,其中,所述选自具有羧基的单体及其衍生物中的至少一种为选自烯属不饱和二羧酸、以及其单酯、二酯和酐中的至少一种。

3. 根据权利要求1所述的乙烯醇系聚合物,其中,所述选自具有羧基的单体及其衍生物中的至少一种为选自马来酸、马来酸单烷基酯、马来酸二烷基酯、马来酸酐、富马酸、富马酸单烷基酯和富马酸二烷基酯中的至少一种。

4. 根据权利要求1~3中任一项所述的乙烯醇系聚合物,其满足下述式(I),
 $S \times P > 250 \cdots (I)$

式(I)中,S为所述源于选自具有羧基的单体及其衍生物中的至少一种物质的结构单元相对于全部结构单元的含有率(摩尔%);P为粘均聚合度。

5. 根据权利要求1~4中任一项所述的乙烯醇系聚合物,其满足下述式(II),
 $1.0 < g_A / g_B < 9.0 \cdots (II)$

式(II)中, g_A 是绝对分子量为20万时的支化度; g_B 是绝对分子量为80万时的支化度。

6. 根据权利要求1~5中任一项所述的乙烯醇系聚合物,其中,将所述乙烯醇系聚合物4质量份添加至水96质量份中,在60℃下搅拌1小时时的不溶解成分为0.1ppm以上且小于2000ppm。

7. 粉末,其含有权利要求1~6中任一项所述的乙烯醇系聚合物。

8. 根据权利要求7所述的粉末,其中,通过网眼180 μ m的筛的粉末的含有率为12质量%以下。

9. 根据权利要求7或8所述的粉末,其中,通过网眼1.00mm的筛的粉末的含有率为97质量%以上,通过网眼500 μ m的筛的粉末的含有率为40质量%以上。

10. 权利要求1~6中任一项所述的乙烯醇系聚合物的制造方法,其具备:得到选自具有羧基的单体及其衍生物中的至少一种与乙烯基酯的共聚物的工序(1);得到所述共聚物的皂化物的工序(2);以及对所述皂化物进行热处理的工序(3),所述工序(3)中的热处理温度为110℃以上,热处理时间为1小时以上。

11. 粉末的制造方法,其为制造权利要求7~9中任一项所述的粉末的方法,其具备:得到选自具有羧基的单体及其衍生物中的至少一种与乙烯基酯的共聚物的工序(1);得到所述共聚物的皂化物的工序(2);以及对所述皂化物进行热处理的工序(3),所述工序(3)结束时的所述皂化物中的通过网眼180 μ m的筛的粉末的含有率为12质量%以下。

12. 纸加工剂,其含有权利要求1~6中任一项所述的乙烯醇系聚合物。

13. 乳液聚合用分散剂,其含有权利要求1~6中任一项所述的乙烯醇系聚合物。

乙烯醇系聚合物、包含其的粉末、它们的制造方法、纸加工剂和乳液聚合用分散剂

技术领域

[0001] 本发明涉及乙烯醇系聚合物、包含其的粉末、它们的制造方法、纸加工剂和乳液聚合用分散剂。

背景技术

[0002] 乙烯醇系聚合物(以下有时称为“PVA”)作为水溶性的合成高分子而已知的,其在纸加工、纤维加工、粘接剂、乳液聚合和悬浮聚合用的稳定剂、无机物的粘结剂、膜等用途中被用于广泛范围。

[0003] 作为改性PVA的一种,包含源于羧酸或其衍生物的结构单元的PVA是已知的(参照专利文献1)。这种PVA利用羧酸的反应性等而被用于含有硫酸铝的酸性纸的施胶剂、与交联剂加以组合的耐水性涂膜、粘接剂等。另外,由于水溶性良好,因此,作为农药、洗涤用洗剂、工业用化学药品等的水溶性包装用膜也是有用的,其被广泛利用。

[0004] 现有技术文献

[0005] 专利文献

[0006] 专利文献1:国际公开2018/061272号

发明内容

[0007] 发明所要解决的课题

[0008] 在PVA膜的工业制造中,考虑到环境方面、经济性等,通常使用将水用作溶剂的PVA水溶液来作为制膜溶液。另外,在使用PVA作为涂布剂、粘接剂的成分的情况下,也大多将水作为溶剂。在将PVA水溶液用作制膜溶液、涂布剂、粘接剂、纸加工剂等的情况下,从缩短干燥时间、削减干燥所需的能量等观点出发,优选将PVA制成高浓度来使用。另外,在将PVA用作乳液聚合用分散剂的情况下,有时也将PVA制成高浓度来使用。但是,以往的PVA水溶液在制成高浓度时,具有粘度显著上升、涂布性等降低的不良情况。

[0009] 本发明是为了解决上述课题而进行的,其目的在于,提供在制成高浓度的水溶液时的粘度上升受到抑制的PVA、包含这种PVA的粉末、它们的制造方法、以及包含这种PVA的纸加工剂和乳液聚合用分散剂。

[0010] 用于解决课题的手段

[0011] 上述目的通过提高下述方案中的任一项来达成。

[0012] [1]PVA,其包含源于选自具有羧基的单体及其衍生物中的至少一种物质的结构单元,所述PVA在绝对分子量为20万以上且80万以下的范围内的最小支化度为0.93以下,粘均聚合度为750以下,皂化度为65摩尔%以上;

[0013] [2]根据[1]的PVA,其中,上述选自具有羧基的单体及其衍生物中的至少一种为选自烯属不饱和二羧酸、及其单酯、二酯和酐中的至少一种;

[0014] [3]根据[1]的PVA,其中,上述选自具有羧基的单体及其衍生物中的至少一种为选

自马来酸、马来酸单烷基酯、马来酸二烷基酯、马来酸酐、富马酸、富马酸单烷基酯和富马酸二烷基酯中的至少一种；

[0015] [4]根据[1]~[3]中任一项的PVA,其满足下述式(I)；

[0016] $S \times P > 250 \cdots (I)$

[0017] 式(I)中,S为上述源于选自具有羧基的单体及其衍生物中的至少一种物质的结构单元相对于全部结构单元的含有率(摩尔%)。P为粘均聚合度。

[0018] [5]根据[1]~[4]中任一项的PVA,其满足下述式(II)；

[0019] $1.0 < g_A / g_B < 9.0 \cdots (II)$

[0020] 式(II)中, g_A 是绝对分子量为20万时的支化度。 g_B 是绝对分子量为80万时的支化度。

[0021] [6]根据[1]~[5]中任一项的PVA,其中,将上述PVA 4质量份添加至水96质量份中,在60℃下搅拌1小时时的不溶解成分为0.1ppm以上且小于2000ppm；

[0022] [7]粉末,其含有[1]~[6]中任一项的PVA；

[0023] [8]根据[7]的粉末,其中,通过网眼180 μ m的筛的粉末的含有率为12质量%以下；

[0024] [9]根据[7]或[8]的粉末,其中,通过网眼1.00mm的筛的粉末的含有率为97质量%以上,通过网眼500 μ m的筛的粉末的含有率为40质量%以上；

[0025] [10]根据[1]~[6]中任一项的PVA的制造方法,其具备:得到选自具有羧基的单体及其衍生物中的至少一种与乙烯基酯的共聚物的工序(1)；得到上述共聚物的皂化物的工序(2)；以及对上述皂化物进行热处理的工序(3),上述工序(3)中的热处理温度为110℃以上,热处理时间为1小时以上；

[0026] [11]粉末的制造方法,其为制造[7]~[9]中任一项的粉末的方法,其具备:得到选自具有羧基的单体及其衍生物中的至少一种与乙烯基酯的共聚物的工序(1)；得到上述共聚物的皂化物的工序(2)；以及对上述皂化物进行热处理的工序(3),上述工序(3)结束时的上述皂化物中的通过网眼180 μ m的筛的粉末的含有率为12质量%以下；

[0027] [12]纸加工剂,其含有[1]~[6]中任一项的PVA；

[0028] [13]乳液聚合用分散剂,其含有[1]~[6]中任一项的PVA。

[0029] 发明效果

[0030] 根据本发明,可提供制成高浓度的水溶液时的粘度上升受到抑制的PVA、包含这种PVA的粉末、它们的制造方法、以及包含这种PVA的纸加工剂和乳液聚合用分散剂。

附图说明

[0031] 图1是表示实施例中的PVA-1和PVA-1'的绝对分子量与特性粘度($[\eta]_{\text{branch}}$ 和 $[\eta]_{\text{linear}}$)的关系的图。

[0032] 图2是表示实施例中的PVA-1的绝对分子量与支化度(g_m)的关系的图。

具体实施方式

[0033] 以下,针对用于实施本发明的实施方式进行说明。需要说明的是,在本说明书中,数值范围(各成分的含量、根据各成分而算出的值和物性等)的上限值与下限值可以适当组合。

[0034] <PVA>

[0035] 本发明的PVA(乙烯醇系聚合物)包含源于选自具有羧基的单体及其衍生物中的至少一种物质的结构单元,所述PVA在绝对分子量为20万以上且80万以下的范围内的最小支化度为0.93以下,粘均聚合度为750以下,皂化度为65摩尔%以上。以下,有时将“选自具有羧基的单体及其衍生物中的至少一种”称为“单体(a)”。

[0036] 本发明的PVA包含乙烯醇单元和源于单体(a)的结构单元。该PVA通常通过将包含源于单体(a)的结构单元的乙烯基酯系聚合物(单体(a)与乙烯基酯的共聚物)皂化来获得。作为具有羧基的单体的衍生物,可列举出具有羧基的单体的酯、酐等。羧基(-COOH)可以以盐(-COONa等)的状态来存在。源于单体(a)的结构单元可以形成交联结构而与其它结构单元键合。作为单体(a),可列举出烯属不饱和单羧酸、烯属不饱和二羧酸和它们的衍生物。

[0037] 作为烯属不饱和单羧酸及其衍生物,可列举出丙烯酸、甲基丙烯酸、丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯、甲基丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸乙酯等。

[0038] 作为烯属不饱和二羧酸及其衍生物,可列举出烯属不饱和二羧酸、其单酯、其二酯、其酐等。作为烯属不饱和二羧酸,可列举出马来酸、富马酸、柠康酸、中康酸、衣康酸等。作为烯属不饱和二羧酸的单酯,可列举出马来酸单甲酯、马来酸单乙酯、富马酸单甲酯、富马酸单乙酯、柠康酸单甲酯、柠康酸单乙酯、中康酸单甲酯、中康酸单乙酯、衣康酸单甲酯、衣康酸单乙酯等不饱和二羧酸单烷基酯。作为烯属不饱和二羧酸的二酯,可列举出马来酸二甲酯、马来酸二乙酯、富马酸二甲酯、富马酸二乙酯、柠康酸二甲酯、柠康酸二乙酯、中康酸二甲酯、中康酸二乙酯、衣康酸二甲酯、衣康酸二乙酯等不饱和二羧酸二烷基酯。作为烯属不饱和二羧酸的酐,可列举出马来酸酐、柠康酸酐等。

[0039] 作为单体(a),从工业获取的观点、与乙烯基酯的反应性等出发,优选为烯属不饱和二羧酸、以及其单酯、二酯和酐,更优选为马来酸、马来酸单烷基酯、马来酸二烷基酯、马来酸酐、富马酸、富马酸单烷基酯和富马酸二烷基酯,特别优选为马来酸单甲酯、马来酸二甲酯、马来酸酐、富马酸单甲酯和富马酸二甲酯。单体(a)可以使用1种或2种以上。

[0040] 作为本发明的PVA中的源于单体(a)的结构单元相对于全部结构单元的含有率(S)的下限,优选为0.1摩尔%,更优选为0.5摩尔%,进一步优选为1.0摩尔%,特别优选为1.5摩尔%。另一方面,作为上述含有率(S)的上限,有时也优选为15摩尔%,更优选为10摩尔%,进一步优选为5摩尔%,更进一步优选为3摩尔%。通过将上述含有率(S)设为上述范围,从而充分发挥出羧酸改性的效果、即、导入源于单体(a)的结构单元的效果,另外,能够充分抑制制成高浓度的水溶液时的粘度上升。另外,通过将上述含有率(S)设为上述上限以下,从而抑制过度形成交联。发生了过度交联的部分在水中的溶解性降低,成为不溶解成分。这种不溶解成分在用作水溶液时会引发涂布不均,另外,难以制备高浓度的水溶液。因此,通过将上述含水率(S)设为上述上限以下,从而存在不溶解成分变少的倾向,制成水溶液时的涂布性提高。上述含有率(S)可通过将本发明的PVA皂化前的乙烯基酯系聚合物的¹H-NMR分析来求出。

[0041] 本发明的PVA中,在绝对分子量为20万以上且80万以下的范围内的最小支化度为0.93以下。支化度是指表示高分子的分枝结构的程度的指标,将直链状、即不具有分枝结构的高分子的支化度设为1,越接近0则表示分枝结构越多。关于作为测定对象的PVA,在绝对分子量为20万以上且80万以下的范围内,求出每个绝对分子量的支化度。并且,将上述范围

内的最小支化度设为最小支化度。需要说明的是,关于PVA,在绝对分子量未以遍及20万以上且80万以下的全部范围的方式发生分布的情况下,例如,在仅包含绝对分子量为60万以下的PVA的情况下等,在绝对分子量为20万以上且60万以下的范围内的最小支化度成为最小支化度。即,由多种分子形成的本发明的PVA包含绝对分子量在20万以上且80万以下的范围内的分子,但绝对分子量未以遍及20万以上且80万以下的全部范围的方式发生分布亦可。

[0042] 本发明的PVA的各绝对分子量时的支化度 g_m 根据下述式(1)和(2)来求出。

$$[0043] \quad g_m' = [\eta]_{\text{branch}} / [\eta]_{\text{linear}} \cdots (1)$$

$$[0044] \quad g_m = g_m'^{(1/\varepsilon)} \cdots (2)$$

[0045] 式(1)中, $[\eta]_{\text{branch}}$ 为具有分枝结构的本发明的PVA(支化PVA)的绝对分子量 x (x 为20万以上且80万以下)时的特性粘度,其是由差示折射率检测器、光散射检测器和粘度检测器算出的值。 $[\eta]_{\text{linear}}$ 是直链PVA的上述绝对分子量 x 时的特性粘度,同样是由差示折射率检测器、光散射检测器和粘度检测器算出的值。需要说明的是,作为直链PVA,使用4质量%水溶液粘度在成为测定对象的本发明的PVA的 $\pm 20\%$ 以内且皂化度在 ± 3 摩尔%以内的无改性PVA(乙酸乙烯酯的均聚物的皂化物)。具体而言,本发明的PVA和直链PVA的各绝对分子量时的特性粘度可利用实施例中记载的方法进行测定。上述式(1)所示的特性粘度比 g_m' 与支化度 g_m 存在上述式(2)的关系。式(2)中, ε 为结构因子,设为 $\varepsilon=0.7$ 。

[0046] 本发明的PVA中,最小支化度为0.93以下,形成了充分的分枝结构(交联)。因此,根据本发明的PVA,制成高浓度的水溶液时的粘度上升受到抑制。为了进一步提高这种效果,上述最小支化度的上限有时也优选为0.8,更优选为0.6,进一步优选为0.4、0.25或0.18。

[0047] 另一方面,上述最小支化度的下限例如可以为0.01或0.05,有时优选为0.11,有时更优选为0.20。通过将最小支化度设为上述下限以上,从而能够减少因过度形成交联等而产生的不溶解成分,能够提高制成水溶液时的涂布性等。

[0048] 可推测该PVA中的支化是通过热处理使PVA所具有的羧基与羟基进行酯键合等而形成的。因此,上述最小支化度可通过热处理温度、热处理时间等热处理条件、源于单体(a)的结构单元的含有率、皂化度等来调整。

[0049] 本发明的PVA包含绝对分子量在20万以上且80万以下的范围内的PVA。另外,本发明的PVA优选包含绝对分子量为20万的PVA和绝对分子量为80万的PVA,更优选绝对分子量至少遍及20万以上且80万以下的全部范围地发生分布。

[0050] 本发明的PVA的粘均聚合度(P)的上限为750,优选为700,更优选为600,进一步优选为500。在粘均聚合度(P)大至超过750那样的情况下,不会产生制成高浓度的水溶液时的粘度上升受到抑制这一效果,反之,存在与无改性的PVA相比粘度变高的倾向。上述粘均聚合度(P)的下限例如可以为100,也可以为150或200。粘均聚合度(P)是按照JIS K6726:1994而测得的值。具体而言,可通过实施例中记载的方法来求出。

[0051] 作为本发明的PVA中的乙烯醇单元相对于全部结构单元的含有率的下限,有时也优选为65摩尔%,更优选为70摩尔%,进一步优选为80摩尔%或85摩尔%。另一方面,上述乙烯醇单元的含有率的上限优选为99.9摩尔%,更优选为99摩尔%。

[0052] 本发明的PVA的皂化度的下限为65摩尔%,优选为80摩尔%,更优选为85摩尔%。通过将皂化度设为上述下限以上,从而水溶性提高且不溶解成分变少,容易制备高浓度且

均匀的PVA水溶液。另一方面,上述皂化度的上限可以为100摩尔%,有时也优选为99.9摩尔%,更优选为99摩尔%,进一步优选为92摩尔%。通过将皂化度设为上述上限以下,从而存在通过热处理而容易形成充分的分枝结构的倾向。皂化度是通过JIS K6726:1994中记载的方法而测得的值。

[0053] 本发明的PVA优选满足下述式(I)。

[0054] $S \times P > 250 \cdots (I)$

[0055] 式(I)中,S为源于单体(a)的结构单元相对于全部结构单元的含有率(摩尔%)。P为粘均聚合度。

[0056] 在满足式(I)的情况下,由羧酸改性实现的效果(分枝结构的形成等)的程度与由聚合度实现的效果的程度呈现平衡,涂布性等进一步提高。具体而言,例如在满足式(I)的情况下,存在进一步抑制涂布时的涂布不均、所得覆膜的强度提高的倾向。 $S \times P$ 的下限有时也更优选为300,进一步优选为400、500、600或700。另一方面, $S \times P$ 的上限优选为4,000,更优选为3,000,进一步优选为2,000。

[0057] 关于上述支化度,本发明的PVA优选满足下述式(II)。

[0058] $1.0 < g_A / g_B < 9.0 \cdots (II)$

[0059] 式(II)中, g_A 是绝对分子量为20万时的支化度(本发明的PVA之中的绝对分子量为20万的PVA的支化度)。 g_B 是绝对分子量为80万时的支化度(本发明的PVA之中的绝对分子量为80万的PVA的支化度)。

[0060] 如上所述那样,通过充分的热处理而进行交联,得到最小支化度小的PVA。但是,若因分子量的差异而导致交联程度存在不均,则过度发生了交联的PVA(通常是分子量大的成分)容易不溶于水,对PVA的水溶性、PVA的水溶液的涂布性等造成影响。并且,若因分子量的差异而导致交联的不均大,则式(II)中的比 g_A / g_B 变大。从这种观点出发,上述比 g_A / g_B 有时也更优选小于7.0,进一步优选小于6.0,更进一步优选小于5.0、小于4.0、小于3.5或小于3.0。

[0061] 将本发明的PVA4质量份添加至水96质量份中,在60℃下搅拌1小时时的不溶解成分优选为0.1ppm以上且小于2000ppm。上述不溶解成分有时更优选小于1,500ppm,有时进一步优选小于1,000ppm。像这样,通过使上述不溶解成分少,从而能够提高PVA的水溶液的涂布性等。另一方面,上述不溶解成分可以为1ppm以上,也可以为10ppm以上或100ppm以上。需要说明的是,“ppm”为质量基准,上述不溶解成分(ppm)表示PVA中的不溶解成分的含有比例。具体而言,不溶解成分可利用实施例记载的方法来求出。

[0062] 上述比 g_A / g_B 的值和上述不溶解成分的含量存在随着过度加热、发生过度交联的PVA的比例的增加而提高的倾向。因此,如后所述那样,在对乙烯基酯系聚合物(共聚物)的皂化物进行热处理时,通过预先去除容易被过度加热的微粉、边去除微粉边进行热处理、在热处理后去除微粉等,从而能够降低上述比 g_A / g_B 和上述不溶解成分的含有比例。

[0063] 本发明的PVA可以包含除乙烯醇单元、乙烯基酯单元和源于单体(a)的结构单元之外的其它结构单元。作为提供上述其它结构单元的单体,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、2-丙烯酰胺-2-甲基丙磺酸等丙烯酰胺衍生物;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

醇乙氧基醚、1,3-丙二醇乙氧基醚、1,4-丁二醇乙氧基醚等含羟基的乙氧基醚;乙酸烯丙酯;3,4-二乙酰氧基-1-丁烯;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;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 α -烯烃;乙氧基三甲氧基硅烷、乙氧基甲基二甲氧基硅烷、乙氧基二甲氧基硅烷、乙氧基三乙氧基硅烷、乙氧基甲基二乙氧基硅烷、乙氧基二甲氧基硅烷、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。

[0064] 本发明的PVA中的上述其它结构单元相对于全部结构单元的含有率有时优选为20摩尔%以下,有时更优选为10摩尔%以下,有时也进一步优选为3摩尔%以下、1摩尔%以下或0.1摩尔%以下。另一方面,上述其它结构单元的含有率例如可以为0.1摩尔%以上,也可以为1摩尔%以上。

[0065] 本发明的PVA可以不在末端具有碳原子数12的脂肪族烷基,也可以不在末端具有碳原子数6以上且18以下的脂肪族烷基。这种末端的脂肪族烷基可通过例如具有碳原子数为6以上且18以下的脂肪族烷基的链转移剂来导入。作为上述链转移剂,可列举出正十二烷硫醇等碳原子数为6以上且18以下的烷基硫醇。

[0066] <粉末>

[0067] 本发明的粉末是含有本发明的PVA的粉末。该粉末中含有本发明的PVA,因此,在使PVA以成为高浓度的方式溶解于水的情况下,也能够抑制水溶液的粘度上升。

[0068] 本发明的粉末中,本发明的PVA通常成为主成分。主成分是指以质量基准计含量最多的成分。作为相对于本发明的粉末的不挥发成分而言的本发明的PVA的含量下限,有时也优选为50质量%,更优选为70质量%,进一步优选为90质量%,更进一步优选为99质量%。相对于本发明的粉末的不挥发成分而言的本发明的PVA的含量上限可以为100质量%。作为本发明的粉末中任选包含的除本发明的PVA之外的不挥发成分,可列举出除本发明的PVA之外的PVA、除PVA之外的树脂、表面活性剂、增塑剂等添加剂、在制造时使用的各化合物等。另外,本发明的粉末中的挥发成分的含量通常为20质量%以下,优选为15质量%以下,更优选为10质量%以下。作为本发明的粉末中可包含的挥发成分,可列举出醇、水等。本发明的粉末可以为本发明的PVA的粉末。

[0069] 本发明的粉末中,通过网眼180 μm 的筛的粉末(微粉)的含有率的上限有时优选为12质量%,更优选为10质量%、8质量%或5质量%。如上所述那样,微粉容易因热处理而被过度加热,容易因过度进行交联而形成不溶解成分。因此,通过将通过网眼180 μm 的筛的粉末的含有率设为上述上限以下,从而不溶解成分变少,用作水溶液时的涂布性等提高。需要说明的是,作为通过网眼180 μm 的筛的粉末的含有率的下限,可以为0.1质量%,也可以为1质量%。筛的网眼基于JIS Z8801-1-2006的标称网眼W(以下相同)。

[0070] 本发明的粉末中,优选的是:通过网眼1.00mm的筛的粉末的含有率为97质量%以上,通过网眼500 μm 的筛的粉末的含有率为40质量%以上。通过网眼1.00mm的筛的粉末的含有率的下限更优选为98质量%,进一步优选为99质量%。另一方面,作为通过网眼1.00mm的筛的粉末的含有率的上限,可以为100质量%,也可以为99.9质量%。作为通过网眼500 μm 的筛的粉末的含有率的上限,可以为70质量%,也可以为60质量%。在本发明的粉末为这种尺寸的情况下,由于粗大的粉末少、粒径的均匀性高等,因而,水溶性和制成水溶液时的涂布

性等提高。

[0071] 本发明的粉末的粒度分布可通过制造过程或制造后的筛分等来调整。

[0072] 将本发明的粉末4质量份添加至水96质量份中,在60℃下搅拌1小时时的不溶解成分优选为0.1ppm以上且小于2000ppm。上述不溶解成分有时更优选小于1,500ppm,有时进一步优选小于1,000ppm。像这样,通过使上述不溶解成分少,从而能够提高由本发明的粉末得到的水溶液的涂布性等。另一方面,上述不溶解成分可以为1ppm以上,也可以为10ppm以上或100ppm以上。粉末的不溶解成分的测定可以与PVA的不溶解成分的测定同样地进行。

[0073] <PVA和粉末的用途>

[0074] 本发明的PVA和粉末可用于与以往的PVA及其粉末相同的各种用途。以下列举出其例子,但不限于此。

[0075] (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;

[0076] (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;

[0077] (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;

[0078] (4) 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;

[0079] (5) 医疗/化妆品用途:造粒粘结剂、涂布剂、乳化剂、贴剂、结合剂、膜制剂基材、覆膜形成剂;

[0080] (6) 粘度调节剂用途:增粘剂;

[0081] (7) 聚集剂用途:水中悬浮物和溶解物的聚集剂、金属聚集剂;

[0082] (8) 膜用途:水溶性膜、偏光膜、阻隔膜、纤维制品包装用膜、种子养护片、植被片、种子胶带、吸湿性膜;

[0083] (9) 成形物用途:纤维、管子(pipe)、管(tube)、防漏膜、烂花花边用水溶性纤维、海绵;

[0084] (10) 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;

[0085] (11) 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;

[0086] (12) 乳液聚合用分散剂:乙酸乙烯酯乳液的乳液聚合用分散剂、乙烯-乙酸乙烯酯的乳液聚合用分散剂;

[0087] (13) 纸加工剂:一般西洋纸的表面施胶剂、剥离纸的填充剂、热敏纸的顶涂剂、喷墨用纸的二氧化硅粘结剂。

[0088] 本发明的PVA和粉末在制成高浓度的水溶液时的粘度上升受到抑制。因此,特别适合于以水溶液的形态使用的用途。作为这种用途,可列举出粘接剂、膜(制膜溶液)、纸加工剂、乳液聚合用分散剂等。即,包含本发明的PVA的水溶液、包含本发明的PVA的粘接剂、包含本发明的PVA的膜、含有本发明的PVA的纸加工剂、含有本发明的PVA的乳液聚合用分散剂等也是本发明的适合方式。作为上述水溶液、粘接剂、制膜溶液等中的本发明的PVA的含量,例

如为1质量%以上且30质量%以下,可以为5质量%以上且20质量%以下,也可以为10质量%以上。在上述水溶液、粘接剂、制膜溶液等中,可以进一步含有除本发明的PVA和水之外的其它成分。作为这种其它成分,可列举出现有公知的粘接剂、制膜溶液等中含有的各成分。

[0089] <纸加工剂>

[0090] 本发明的纸加工剂中含有本发明的PVA。本发明的纸加工剂可以为粉末的形态,也可以为水溶液等液体的形态。本发明的纸涂布剂可以为纸用涂布剂。该纸加工剂除使用本发明的PVA之外,可以设为与现有公知的纸加工剂相同。该纸加工剂可以进一步包含除本发明的PVA之外的其它成分。作为其它成分,可列举出例如颜料、分散剂、增塑剂、pH调节剂、消泡剂、表面活性剂、除本发明的PVA之外的树脂等。

[0091] <乳液聚合用分散剂>

[0092] 本发明的乳液聚合用分散剂中含有本发明的PVA。本发明的乳液聚合用分散剂可以为粉末的形态,也可以为水溶液等液体的形态。该乳液聚合用分散剂除使用本发明的PVA之外,可以设为与现有公知的乳液聚合用分散剂相同。该乳液聚合用分散剂可以进一步包含除本发明的PVA之外的其它成分。作为其它成分,可列举出例如表面活性剂、缓冲剂、聚合度调节剂、除本发明的PVA之外的PVA等。该乳液聚合用分散剂可特别适合地用作烯属不饱和单体的乳液聚合用分散剂。

[0093] <PVA和粉末的制造方法>

[0094] 本发明的PVA或粉末的制造方法没有特别限定,优选为以下的方法。即,本发明的PVA或粉末的制造方法具备:

[0095] 得到单体(a)与乙烯基酯的共聚物的工序(1);

[0096] 得到上述共聚物的皂化物的工序(2);以及

[0097] 对上述皂化物进行热处理的工序(3)。

[0098] (工序(1))

[0099] 在工序(1)中,得到单体(a)与乙烯基酯的共聚物。单体(a)的具体例和适合例如上所述。作为乙烯基酯,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。

[0100] 作为聚合方法,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以及使用醇等溶剂来进行的溶液聚合法,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。在通过本体聚合法、溶液聚合法来进行聚合反应时,反应方式也可以采用间歇式和连续式中的任意方式。

[0101] 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。关于进行聚合反应时的聚合温度,没有特别限定,适合为5℃以上且200℃以下的范围。

[0102] 在使单体(a)与乙烯基酯进行共聚时,可以在不损害本发明主旨的范围内进一步

共聚有可共聚的单体。这种其它单体的具体例作为提供其它结构单元的单体而如上所述。

[0103] 在共聚时,出于调节所得PVA的聚合度等目的,可以共存有链转移剂。作为链转移剂,可列举出乙醛、丙醛、丁醛、苯甲醛等醛;丙酮、甲乙酮、己酮、环己酮等酮;2-羟基乙硫醇、3-巯基丙酸等硫醇;硫代乙酸等硫代羧酸;三氯乙烯、全氯乙烯等卤代烃等,其中,适合使用醛和酮。链转移剂的添加量根据所添加的链转移剂的链转移常数和作为目标的PVA的聚合度来确定,通常相对于所使用的乙烯基酯优选为0.1~10质量%。

[0104] (工序(2))

[0105] 在工序(2)中,在溶液中使用碱催化剂或酸催化剂将上述工序(1)中得到的共聚物(乙烯基酯系聚合物)皂化,得到皂化物。皂化反应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或对甲苯磺酸等酸性催化剂进行的醇解或水解反应。作为皂化反应中使用的溶剂,可列举出甲醇、乙醇等醇;乙酸甲酯、乙酸乙酯等酯;丙酮、甲乙酮等酮;苯、甲苯等芳香族烃等。它们可以单独使用或者组合使用2种以上。这些之中,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是简便的,故而优选。

[0106] 皂化反应可通过带型反应器、捏合机型反应器、塔型反应器等来进行。作为进行皂化的温度,没有特别限定,优选为20℃以上且60℃以下。在凝胶状产物随着皂化的进行而逐渐析出的情况下,可以将产物粉碎,进一步进行皂化。其后,通过将所得溶液中和,从而使皂化结束并清洗,能够得到皂化物。作为皂化方法,不限于上述方法,可以采用公知的方法。

[0107] (工序(3))

[0108] 在工序(3)中,对历经工序(2)而得到的皂化物进行热处理。热处理优选在空气气氛下或氮气气氛下进行。热处理优选对固体状、更优选对粉末状(颗粒状)的皂化物来进行。可以对皂化物进行预干燥,并对将挥发成分去除某种程度而得到的皂化物实施热处理。热处理可以边搅拌皂化物边进行。热处理可使用例如圆筒搅拌干燥机等来进行。

[0109] 本发明的PVA或粉末的制造方法的一个方式中,将热处理温度设为110℃以上,将热处理时间设为1小时以上,进行热处理。通过利用这种条件来进行热处理,从而发生充分的交联反应,有效地获得最小支化度为0.93以下的PVA。热处理温度的下限可以为115℃,也可以为120℃。另外,热处理温度的上限可以为150℃,也可以为140℃、130℃或125℃。热处理时间的下限优选为2小时,更优选为3小时,进一步优选为4小时,更进一步优选为5小时。另外,热处理时间的上限可以为24小时,也可以为12小时,还可以为8小时。通过将热处理温度和热处理时间设为上述上限以下,从而抑制过度交联的形成,能够减少所得PVA或粉末的不溶解成分。

[0110] 本发明的粉末的制造方法的一个方式中,将工序(3)结束时的皂化物中的通过网眼180μm的筛的粉末的含有率设为12质量%以下。该通过网眼180μm的筛的粉末的含有率的上限有时优选为10质量%、8质量%或5质量%。像这样,通过减少容易被过度加热的微粉的量,从而能够有效地获得过度交联的形成受到抑制且不溶解成分少的PVA的粉末。

[0111] 作为将工序(3)结束时的皂化物中的通过网眼180μm的筛的粉末的含有率设为12质量%以下的方法,可列举出:在将皂化物筛分后再进行热处理的方法、边将产生的微粉去除边进行热处理的方法等。例如,可以分多次进行热处理,并在各热处理之间进行筛分来去除微粉。另外,可以在热处理后去除微粉。

[0112] 可以在工序(2)与工序(3)之间设置将皂化物粉碎而制成颗粒状的工序、对颗粒状的皂化物进行筛分的工序等。

[0113] 实施例

[0114] 通过以下的实施例具体说明本发明,但本发明完全不限于这些实施例。需要说明的是,以下的实施例和比较例中,“份”和“%”只要没有特别记载,就将质量作为基准。以下示出在以下的实施例和比较例中采用的各测定方法。

[0115] [粘均聚合度]

[0116] PVA的粘均聚合度按照JIS K6726:1994进行测定。具体而言,将PVA皂化至皂化度达到99.5摩尔%以上为止,并进行精制后,针对包含源于单体(a)的结构单元的PVA,在30℃的氯化钠水溶液(0.5摩尔/L)中测定特性粘度 $[\eta]$ (单位:升/g),针对不含源于单体(a)的结构单元的PVA,在30℃的水溶液中测定特性粘度 $[\eta]$ (单位:升/g)。根据该特性粘度 $[\eta]$,利用下式来求出PVA的粘均聚合度(P)。

$$[0117] \quad P = ([\eta] \times 10^4 / 8.29)^{(1/0.62)}$$

[0118] [皂化度]

[0119] PVA的皂化度利用JIS K6726:1994中记载的方法来求出。

[0120] [改性率]

[0121] PVA的改性率(PVA中的源于单体(a)的结构单元的含有率)通过使用PVA的前体即乙烯基酯系聚合物并应用 $^1\text{H-NMR}$ 的方法来求出。

[0122] 例如,在使用马来酸单甲酯作为单体(a)的情况下,上述改性率通过以下的步骤来求出。即,溶剂使用正己烷/丙酮,在充分进行3次以上的PVA的前体即乙烯基酯系聚合物的再沉淀精制后,将所得精制物在70℃下进行1天的干燥,制作分析用样品。使该样品溶解于 CDCl_3 ,使用 $^1\text{H-NMR}$ 在室温下进行测定。可根据乙烯基酯系聚合物中的乙烯基酯单元的次甲基结构来源的峰 α (4.7~5.2ppm)和源于单体(a)的结构单元的甲酯部分的甲基来源的峰 β (3.6~3.8ppm),使用下述式来计算改性率(源于单体(a)的结构单元的含有率S)。

$$[0123] \quad S(\text{摩尔}\%) = \{(\beta\text{的质子数}/3) / (\alpha\text{的质子数} + (\beta\text{的质子数}/3))\} \times 100$$

[0124] [支化度]

[0125] 首先,将六氟异丙醇作为流动相,使用差示折射率检测器、光散射检测器和粘度检测器来进行凝胶渗透色谱(GPC)测定,求出作为测定对象的PVA(支化PVA)和对应的成为基准的直链PVA的20万以上且80万以下的绝对分子量各自的特性粘度。需要说明的是,直链PVA使用4质量%水溶液粘度在作为测定对象的PVA的 $\pm 20\%$ 以内且皂化度在 ± 3 摩尔%以内的无改性PVA。

[0126] 以下示出GPC的具体测定条件。

[0127] 溶剂:六氟异丙醇(以20mmol/L的浓度含有三氟乙酸钠)

[0128] 柱:Shodex公司的HFIP-806M为2根、HFIP-LG为1根

[0129] 柱温度:40℃

[0130] 流速:1.0mL/min

[0131] 试样浓度:0.1mass/vol%

[0132] 注入量:100 μL

[0133] 标品:相对分子量用聚甲基丙烯酸甲酯

[0134] 绝对分子量用聚甲基丙烯酸甲酯

[0135] 使用所测得的每种绝对分子量的作为测定对象的PVA的特性粘度 $[\eta]_{\text{branch}}$ 和直链PVA的特性粘度 $[\eta]_{\text{linear}}$,利用上述式(1)和(2)来求出每种绝对分子量的支化度 g_m 。将绝对分子量为20万以上且80万以下的范围内的最小支化度 g_m 作为最小支化度。另外,求出绝对分子量为20万时的支化度 g_A 与绝对分子量为80万时的支化度 g_B 之比 g_A/g_B 。

[0136] 作为测定结果的一例,将PVA-1的结果示于图1、2。图1是作为测定对象的PVA-1和对应的作为直链PVA的PVA-1'的绝对分子量和特性粘度($[\eta]_{\text{branch}}$ 或 $[\eta]_{\text{linear}}$)的标绘图(Mark-Houwink标绘)。PVA-1'是4%水溶液粘度为 $9.2\text{mPa}\cdot\text{s}$ 、皂化度为88摩尔%的无改性PVA。图2是根据上述图1所示的结果对通过上述式(1)和(2)而求出的PVA-1的每种绝对分子量的支化度 g_m 进行标绘而得到的图。

[0137] [粒度分布]

[0138] 利用JIS Z8815:1994中记载的干式筛法,测定PVA的粉末的粒度分布。使用网眼为 1.00mm 、 $500\mu\text{m}$ 和 $180\mu\text{m}$ 的各筛,分别求出相对于过筛前的PVA的粉末质量而言的通过网眼 1.00mm 的筛的粉末质量的比例(含有率:质量%)、通过网眼 $500\mu\text{m}$ 的筛的粉末质量的比例(含有率:质量%)和通过网眼 $180\mu\text{m}$ 的筛的粉末质量的比例(含有率:质量%)。需要说明的是,上述网眼基于JIS Z8801-1-2006的标称网眼W。

[0139] [不溶解成分]

[0140] 准备在设定至 60°C 的水浴中安装有搅拌机的 500mL 烧瓶,向该烧瓶中投入 288g 蒸馏水,以 300rpm 开始搅拌。称量PVA的粉末 12g ,向烧瓶中缓缓投入上述PVA的粉末。投入全部量(12g)的PVA的粉末,持续搅拌60分钟,得到PVA溶液。其后,使用所得PVA溶液,利用网眼为 $63\mu\text{m}$ 的金属制过滤器来过滤未溶解而残留的颗粒(不溶解颗粒)。接着,将过滤器用 30°C 的温水充分清洗,将附着于过滤器的溶液去除,仅使不溶解颗粒残留在过滤器上,然后,将过滤器在 120°C 的加热干燥机中干燥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。将相对于所使用的PVA的粉末(12g)而言的不溶解颗粒的质量设为不溶解成分的含有比例(ppm)。

[0141] [水溶液粘度]

[0142] 制作PVA水溶液,并使用B型粘度计(转子转速为 12rpm 、温度为 20°C)来测定粘度($\text{mPa}\cdot\text{s}$)。PVA水溶液的制作方法如下所示。相对于PVA 10质量份,添加水90质量份,边搅拌边升温至 90°C ,在1小时后进行冷却。另外,选择与求出支化度时的GPC测定中使用的无改性PVA相同的物质来作为成为基准的无改性PVA。针对无改性PVA,也同样地进行粘度测定。计算它们的粘度比(成为基准的无改性PVA的粘度/实施例或比较例的PVA)。在粘度比大于1.0的情况下,判断为粘度的上升受到抑制,在粘度比大于1.2的情况下,判断为粘度的上升特别充分地受到抑制。

[0143] [实施例1](PVA-1的制造)

[0144] 向具备搅拌机、回流冷凝管、氮气导入管、共聚单体滴加口和聚合引发剂的添加口的反应器中投入乙酸乙烯酯700质量份和甲醇1050质量份,边进行氮气鼓泡边对体系内进行30分钟的氮气置换。另外,使用马来酸单甲酯作为单体(a),利用氮气鼓泡对马来酸单甲酯的甲醇溶液(浓度为10%)进行氮气置换。开始反应器的升温,在内部温度达到 60°C 的时刻,添加 $2,2'$ -偶氮双异丁腈(AIBN)0.84质量份,开始聚合。向上述反应器中滴加上述马来

酸单甲酯的甲醇溶液,边将聚合溶液中的单体组成比保持恒定,边在60℃下聚合5小时后,进行冷却来停止聚合。至聚合停止为止添加的单体(a)的总量为12.1质量份,聚合停止时的固体成分浓度为23.6%,聚合率为60%。接着,边在30℃、减压下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36.7%)。接着,在向该甲醇溶液中进一步添加甲醇而制备的乙烯基酯系聚合物的甲醇溶液为569.2质量份(溶液中的上述聚合物150.0质量份)中,添加氢氧化钠的10%甲醇溶液26.0质量份,并以体系中的含水率成为1%的方式添加水,在40℃下进行皂化(皂化溶液的上述聚合物浓度为25%,氢氧化钠相对于上述聚合物中的乙酸乙烯酯单元的摩尔比为0.009,含水率为1%)。在添加氢氧化钠的甲醇溶液后约10分钟时生成了凝胶状物,因此,将其用粉碎器粉碎,进一步在40℃下放置1小时来进行皂化后,添加乙酸甲酯600质量份,将残留的碱中和。在使用酚酞指示剂确认中和已经结束,进行滤取而得到白色固体。向该白色固体中添加甲醇600质量份,在40℃下放置清洗30分钟。将该清洗操作反复2次后,进行离心脱液,将所得白色固体的预干燥进行一晚。其后,边将微粉去除边利用干燥机在120℃下热处理6小时,得到PVA(PVA-1)的粉末。将PVA-1的物性和评价结果示于表2。

[0145] [实施例2~7和比较例1~5](PVA-2~PVA-12的制造)

[0146] 如表1所示那样地变更乙酸乙烯酯和甲醇的用量、单体(a)的种类、用量等聚合条件;皂化中的乙烯基酯系聚合物的浓度、氢氧化钠相对于乙酸乙烯酯单元的摩尔比等皂化条件;以及热处理条件,除此之外,利用与实施例1相同的方法,得到实施例2~7和比较例1~5的各PVA(PVA-2~PVA-12)的粉末。将这些PVA的物性和评价结果示于表2。

[0147] [比较例6](PVA-13的制造)

[0148] 向具备搅拌机、回流冷凝管、氮气导入管、聚合引发剂的添加口的反应器中投入乙酸乙烯酯700质量份和甲醇1050质量份,边进行氮气鼓泡边对体系内进行30分钟的氮气置换。开始反应器的升温,在内部温度达到60℃的时刻,添加2,2'-偶氮双异丁腈(AIBN)0.84质量份,开始聚合。在60℃下聚合3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24.0%,聚合率为60%。接着,边在30℃、减压下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36.7%)。接着,在向该甲醇溶液中进一步添加甲醇而制备的乙烯基酯系聚合物的甲醇溶液569.2质量份(溶液中的上述聚合物为150.0质量份)中,添加氢氧化钠的10%甲醇溶液26.0质量份,并以体系中的含水率成为1%的方式添加水,在40℃下进行皂化(皂化溶液的上述聚合物浓度为25%,氢氧化钠相对于上述聚合物中的乙酸乙烯酯单元的摩尔比为0.009,含水率为1%)。在添加氢氧化钠的甲醇溶液后约10分钟时生成了凝胶状物,因此,将其用粉碎器粉碎,进一步在40℃下放置1小时来进行皂化后,添加乙酸甲酯600质量份,将残留的碱中和。在使用酚酞指示剂确认中和已经结束,进行滤取而得到白色固体。向该白色固体中添加甲醇600质量份,在40℃下放置清洗30分钟。将该清洗操作反复2次后,进行离心脱液,将所得白色固体的预干燥进行一晚。其后,边将微粉去除边利用干燥机在120℃下热处理6小时,得到PVA(PVA-13)的粉末。将PVA-13的物性和评价结果示于表2。

[0149] 另外,按照上述比较例6的制造方法来制造与所制造的各PVA(PVA-1~13)对应的用于测定支化度和评价水溶液粘度的成为基准的无改性PVA(直链PVA)。其中,无改性PVA未实施预干燥后的热处理。

[0150] [表1]

		用量				聚合率 (%)	皂化条件			热处理条件		
		醋酸乙烯酯 (质量份)	甲醇 (质量份)	单体(a)			乙烯基酯系 聚合物浓度 (%)	NaOH 摩尔比	含水率 (%)	温度 (°C)	时间 (hr)	
				种类	使用量 (质量份)							AIBN (质量份)
实施例1	PVA-1	700	1050	马来酸单甲酯	12.1	0.84	60	25	0.009	1	120	6
实施例2	PVA-2	300	1400	马来酸单甲酯	12.6	0.50	50	30	0.010	1	120	4.5
实施例3	PVA-3	700	1050	马来酸单甲酯	12.1	0.84	60	25	0.006	1	120	6
实施例4	PVA-4	700	1050	马来酸单甲酯	12.1	0.84	60	25	0.020	1	120	6
实施例5	PVA-5	700	1050	马来酸单甲酯	20.7	1.20	60	25	0.009	1	120	6
实施例6	PVA-6	700	1050	马来酸二甲酯	12.1	0.84	60	25	0.009	1	120	6
实施例7	PVA-7	700	1050	富马酸单甲酯	12.1	0.84	60	25	0.009	1	120	6
比较例1	PVA-8	920	80	马来酸单甲酯	0.6	0.25	25	20	0.010	1	120	4.5
比较例2	PVA-9	900	300	马来酸单甲酯	6.8	0.05	25	20	0.010	1	120	6
比较例3	PVA-10	880	720	马来酸单甲酯	11.1	0.90	65	25	0.008	1	120	6
比较例4	PVA-11	700	1050	马来酸单甲酯	12.1	0.84	60	25	0.006	1	120	6
比较例5	PVA-12	700	1050	马来酸单甲酯	12.1	0.84	60	25	0.009	1	105	6
比较例6	PVA-13	700	1050	-	0.0	0.84	60	25	0.009	1	120	6

[0152] [表2]

[0153]

		粘均聚合度:P	改性率:S(摩尔%)	S×P	皂化度(摩尔%)	最小支化度	g _A /g _B	粒度分布			不溶解成分(ppm)	10%水溶液粘度比
								通过网眼180μm的筛(质量%)	通过网眼1.00mm的筛(质量%)	通过网眼500μm的筛(质量%)		
实施例1	PVA-1	420	1.9	798	88	0.22	2.59	3.4	99.6	45.0	700	1.3
实施例2	PVA-2	200	5.0	1000	88	0.10	4.20	3.5	99.4	43.1	1800	3.9
实施例3	PVA-3	420	2.0	840	80	0.11	3.31	6.9	99.7	50.1	950	2.9
实施例4	PVA-4	420	2.0	840	95	0.75	1.15	5.7	99.2	52.5	1000	1.1
实施例5	PVA-5	420	4.0	1680	88	0.10	5.10	10.3	99.3	47.3	1750	3.3
实施例6	PVA-6	420	1.9	798	88	0.15	3.60	3.4	99.6	44.9	1200	2.5
实施例7	PVA-7	420	1.9	798	88	0.36	2.71	3.4	99.1	45.5	530	1.3
比较例1	PVA-8	3500	0.2	700	88	0.65	1.12	11.6	99.2	40.3	1100	0.6
比较例2	PVA-9	2000	0.5	1000	88	0.72	1.33	7.8	99.2	56.2	870	0.8
比较例3	PVA-10	800	1.0	800	83	0.60	1.23	6.6	99.7	40.7	1600	0.9
比较例4	PVA-11	420	2.0	840	60	※1	※1	10.9	99.4	44.1	10200	※1
比较例5	PVA-12	420	2.0	840	88	0.98	1.01	10.2	99.1	47.8	300	1.0
比较例6	PVA-13	420	0	0	88	※2	※2	4.4	99.7	45.5	120	1.0

※1: 在比较例4的PVA-11中, 得不到均匀的水溶液, 因此, 未进行支化度和水溶液粘度的测定。

※2: 在比较例6的无改性PVA-13中, 实质上未形成分枝结构, 因此, 未进行支化度的测定。

[0154] 如表2所示那样, 可知: 实施例1~7的各PVA在制成高浓度的水溶液时的粘度上升受到抑制。尤其是, 实施例1和7的各PVA在充分的抗增粘效果的基础上, 在不溶解成分也少的方面也是优异的。可认为这是因为: 最小支化度为适度的范围且支化度之比g_A/g_B小等产

生了影响。

[0155] 另一方面,比较例1~3的各PVA的聚合度大,因导入分枝结构而呈现反而使粘度进一步提高的结果。比较例4的PVA的皂化度低,因热而容易进行交联,因此,热交联部位变多,得不到均匀的水溶液。比较例4的PVA得不到10质量%的高浓度的水溶液,因此,判断其无法解决抑制制成高浓度的水溶液时的粘度上升这一课题。比较例5的PVA的支化少,因此,表现不出抗增粘的效果。比较例6的PVA中不含源于单体(a)的结构单元,即便进行热处理也不形成分枝,因此,表现不出抗增粘的效果。

[0156] 产业利用性

[0157] 本发明的PVA可用于涂布剂、粘接剂、膜原料、纸加工剂、乳液聚合用分散剂等各种用途。

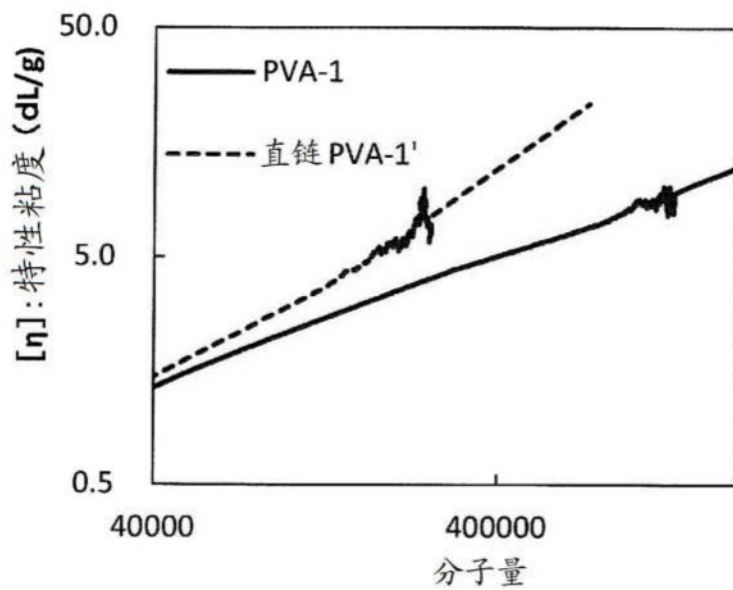


图1

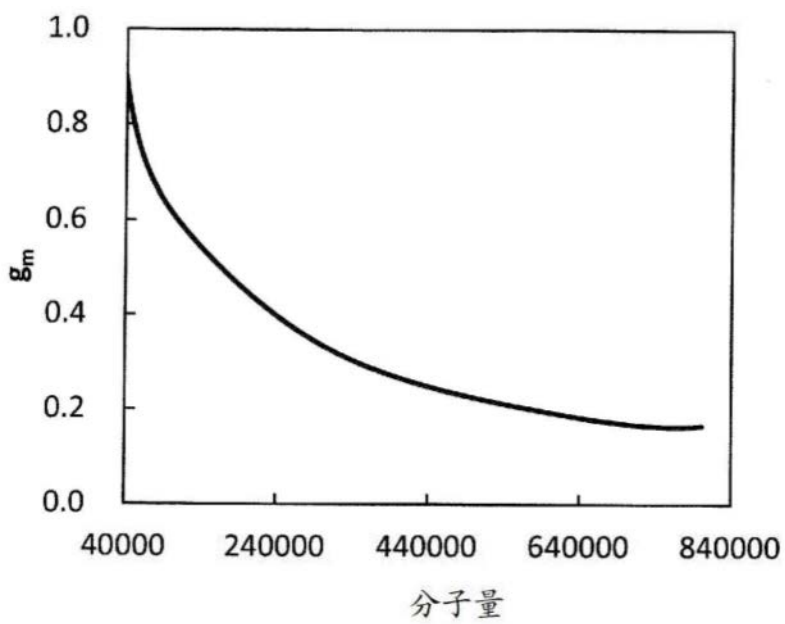


图2