

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2017年8月17日(17.08.2017)



(10) 国際公開番号
WO 2017/138581 A1

- (51) 国際特許分類:
C08F 261/04 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2017/004643
- (22) 国際出願日: 2017年2月8日(08.02.2017)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2016-024128 2016年2月10日(10.02.2016) JP
- (71) 出願人: 株式会社クラレ(KURARAY CO., LTD.)
[JP/JP]; 〒7100801 岡山県倉敷市酒津1621番地 Okayama (JP).
- (72) 発明者: 天野 雄介(AMANO, Yusuke); 〒7100801 岡山県倉敷市酒津2045番地の1 株式会社クラレ内 Okayama (JP). 石田 栄一(ISHIDA, Ei-ichi); 〒7100801 岡山県倉敷市酒津2045番地の1 株式会社クラレ内 Okayama (JP). 前川 一彦(MAEKAWA, Kazuhiko); 〒7100801 岡山県倉敷市酒津2045番地の1 株式会社クラレ内 Okayama (JP).
- (74) 代理人: 特許業務法人せとうち国際特許事務所 (SETOUCHI INTERNATIONAL PATENT FIRM); 〒7000975 岡山県岡山市北区今4丁目9番1号 グロース第2ビル Okayama (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーロアジア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ユーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

(54) Title: POWDER COMPRISING GRAFT COPOLYMER, AND METHOD FOR PRODUCING SAID POWDER

(54) 発明の名称: グラフト共重合体からなる粉末及びその製造方法

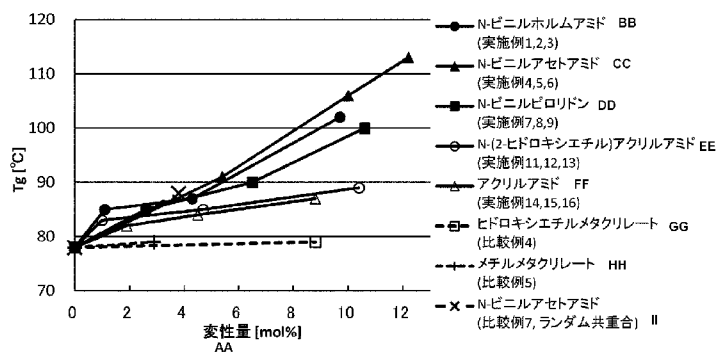


FIG. 1:
AA Denaturation level
BB N-vinylformamide (embodiments 1, 2, 3)
CC N-vinylacetamide (embodiments 4, 5, 6)
DD N-vinylpyrrolidone (embodiments 7, 8, 9)
EE N-(2-hydroxyethyl)acrylamide (embodiments 11, 12, 13)
FF Acrylamide (embodiments 14, 15, 16)
GG Hydroxyethyl methacrylate (Comparative example 4)
HH Methyl methacrylate (Comparative example 5)
II N-vinylacetamide (Comparative example 7, random copolymer)

(57) Abstract: Provided is a powder comprising a graft copolymer, wherein the graft copolymer has a main chain comprising polyvinyl alcohol and a side chain comprising a polymer configured from pre-described repeating units that have an amide group, the repeating unit content relative to the total monomer units in the graft copolymer is 0.2-20 mol%, the average particle size is 20-1,000 μm , and the powder can dissolve completely in an amount of 2 g or more per 100 g of water. Thereby provided is a powder comprising a graft copolymer that has high crystallinity and excellent water solubility together with a higher softening temperature than is found in conventional vinyl alcohol resins.

(57) 要約: グラフト共重合体からなる粉末であって、前記グラフト共重合体が、ポリビニルアルコールからなる主鎖と、アミド基を有する所定の繰り返し単位から構成される重合体からなる側鎖とを有し、前記グラフト共重合体中の全単量体単位に対する前記繰り返し単位の含有量が0.2~20 mol%であり、平均粒子径が20~1,000 μm であり、かつ水100gに対して2g以上完全に溶解することができる粉末とする。これにより、高い結晶性及び良好な水溶性を有するとともに、従来のビニルアルコール系樹脂に比べて高い軟化温度を有するグラフト共重合体からなる粉末が提供される。

な水溶性を有するとともに、従来のビニルアルコール系樹脂に比べて高い軟化温度を有するグラフト共重合体からなる粉末が提供される。

添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

明 細 書

発明の名称：グラフト共重合体からなる粉末及びその製造方法 技術分野

[0001] 本発明は、高い結晶性及び良好な水溶性を有するとともに、従来のビニルアルコール系樹脂に比べて高い軟化温度を有するグラフト共重合体からなる粉末及びその製造方法に関する。

背景技術

[0002] ポリビニルアルコール樹脂は、数少ない結晶性の水溶性高分子であり、従来から、その優れた皮膜特性（強度、耐油性、造膜性、酸素ガスバリア性等）や水溶性を利用して、乳化剤、懸濁剤、界面活性剤、繊維加工剤、各種バインダー、紙加工剤、接着剤、フィルム等に広く利用されている。上記物性は、ポリビニルアルコール樹脂の高い結晶性に起因して発現する。一方、通常ポリビニルアルコール樹脂はガラス転移温度（約70℃）を超えると軟化する。用途によっては、ポリビニルアルコール樹脂の温度がガラス転移温度近くに上昇することによって、機械的物性やバリア性の急激な低下を招くという問題を抱えていた。

[0003] こうした課題に対して、ポリビニルアルコール樹脂の結晶ラメラサイズを制御することによってガラス転移温度を向上させる方法が提案されている。例えば、非特許文献1には、結晶サイズが制御されたポリビニルアルコール樹脂は、通常のポリビニルアルコール樹脂よりも高いガラス転移温度を有していることが記載されている。しかしながら、このような制御によって結晶性は大きく低下した。このように、ポリビニルアルコール樹脂の結晶性を維持しつつ、ガラス転移温度を上昇させることは困難であった。

[0004] 通常、ポリビニルアルコール樹脂の機能化には、ポリビニルアルコールに他の成分を化学的に導入する方法が用いられる。例えば共重合によって他の成分を導入する方法や、ポリビニルアルコール樹脂を溶媒に溶解させた後、溶液中で変性させる方法等が一般的に知られている。しかしながら、これら

の方法では、導入された他の成分によってポリビニルアルコール部分の結晶化が阻害されるため、他成分の含有量に比例して結晶化温度が低下すること、すなわち結晶性が低下することが知られている。

[0005] 一方、ポリビニルアルコール樹脂を機能化させる方法として、ポリビニルアルコールの主鎖に対して、他成分をグラフト重合させる方法も知られている。例えば、非特許文献2には、ポリビニルアルコール主鎖にN-イソプロピルアクリルアミドをグラフト重合させてなるグラフト共重合体ゲルが記載されている。しかしながら、非特許文献2に記載されたグラフト共重合体ゲルは、膨潤性とメチレンブルーの放出量の関係を議論しているのみであり、グラフト共重合体の熱物性については一切記述されていない。また、当該グラフト共重合体ゲルは、水溶性が不良であった。

先行技術文献

非特許文献

[0006] 非特許文献1：「機能性マテリアルズの進展」（月刊コンバーテック、2009年12月、60-65頁）

非特許文献2：「Radiation preparation of PVAg-NIPAAm in a homogenous system and its application in controlled release」（Radiation Physics and Chemistry, Vol. 57, (2000) 481-484頁）

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0007] 本発明は上記課題を解決するためになされたものであり、高い結晶性及び良好な水溶性を有するとともに、従来のビニルアルコール系樹脂に比べて高い軟化温度を有するグラフト共重合体からなる粉末及びその製造方法を提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

[0008] 本発明者らは、上記課題を解決するため鋭意検討した結果、ポリビニルアルコールの主鎖にアミド基を有するグラフト鎖を所定量導入することによって、高い結晶性と良好な水溶性とを維持しつつ、ガラス転移温度を上昇させることが可能であることを見出し、本発明を完成させた。

[0009] 本発明によれば、上記課題は、

[1] グラフト共重合体からなる粉末であって、

前記グラフト共重合体が、ポリビニルアルコールからなる主鎖と、下記式（I）又は式（II）で表される繰り返し単位から構成される重合体からなる側鎖とを有し、

前記グラフト共重合体中の全単量体単位に対する下記式（I）又は式（II）で表される繰り返し単位の含有量が0.2～20mol%であり、

平均粒子径が20～1,000 μ mであり、かつ
水100gに対して2g以上完全に溶解することができる粉末；

[化1]



[式中、R1は、水素原子又はメチル基を表し、R2及びR3は、それぞれ独立して水素原子、又は炭素数1～10の水酸基又はアシル基を有してもよいアルキル基を表す。R2及びR3は相互に連結して環を形成していてもよい。]

[化2]



[式中、R1は、上記式（I）と同じである。R4及びR5は、それぞれ独立

して水素原子、又は炭素数 1 ～ 10 の水酸基又はアシル基を有してもよいアルキル基を表す。R 4 及び R 5 は相互に連結して環を形成していてもよい。]

[2] 前記グラフト共重合体が前記式 (I) で表される繰り返し単位から構成される重合体からなる側鎖を有する [1] に記載の粉末；

[3] 前記グラフト共重合体がポリ N - ビニルホルムアミド、ポリ N - ビニルアセトアミド及びポリ N - ビニルピロリドンからなる群から選択される少なくとも一種からなる側鎖を有する [2] に記載の粉末；

[4] 前記グラフト共重合体の数平均分子量が 5, 000 ～ 250, 000 である [1] ～ [3] のいずれかに記載の粉末；

[5] アルカリ金属及びアルカリ土類金属の合計含有量が 0. 5 質量%以下である [1] ～ [4] のいずれかに記載の粉末；

[6] 平均粒子径が 20 ～ 1, 000 μ m であるポリビニルアルコール粉末に電離放射線を照射する工程と、

電離放射線が照射されたポリビニルアルコール粉末を、下記式 (III) 又は式 (IV) で表される単量体を含む溶液中に分散させてグラフト重合を行う工程を備える [1] ～ [5] のいずれかに記載の粉末の製造方法；

[化3]



[式中、R 1、R 2 及び R 3 は、上記式 (I) と同じである。]

[化4]



[式中、R 1、R 4 及び R 5 は、上記式 (II) と同じである。]

〔 7 〕 水分率 1 5 質量％以下のポリビニルアルコール粉末に電離放射線を照射する〔 6 〕に記載の粉末の製造方法；
を提供することにより解決される。

発明の効果

[0010] 本発明のグラフト共重合体からなる粉末（以下、本発明の粉末と略称することがある）に含まれるグラフト共重合体は、高い結晶性及び良好な水溶性を有するうえに、従来のビニルアルコール系樹脂に比べて高い軟化温度を有する。したがって、このような特性を生かして、本発明の粉末は様々な用途に好適に用いられる。また、本発明の製造方法によれば、本発明の粉末を、効率よく製造することができる。

図面の簡単な説明

[0011] [図1]実施例 1 ～ 9、 1 1 ～ 1 6、比較例 4、 5、 7 の共重合体における、変性量に対して、ガラス転移温度をプロットした図である。

[図2]実施例 1 ～ 9、 1 1 ～ 1 6、比較例 4、 5、 7 の共重合体における、変性量に対して、結晶融解温度をプロットした図である。

[図3]実施例 1 9 及び実施例 2 0 において、混錬時間に対して、トルクをプロットした図である。

発明を実施するための形態

[0012] （グラフト共重合体）

本発明は、グラフト共重合体からなる粉末であって、前記グラフト共重合体が、ポリビニルアルコールからなる主鎖と、下記式（I）又は式（II）で表される繰り返し単位から構成される重合体からなる側鎖とを有し、前記グラフト共重合体中の全単量体単位に対する下記式（I）又は式（II）で表される繰り返し単位の含有量が 0. 2 ～ 2 0 m o l % であり、平均粒子径が 2 0 ～ 1, 0 0 0 μ m であり、かつ水 1 0 0 g に対して 2 g 以上完全に溶解することができる粉末である。

[0013]

[化5]



[0014] [式中、R 1 は、水素原子又はメチル基を表し、R 2 及びR 3 は、それぞれ独立して水素原子、又は炭素数 1 ～ 1 0 の水酸基又はアシル基を有してもよいアルキル基を表す。R 2 及びR 3 は相互に連結して環を形成していてもよい。]

[0015] [化6]



[0016] [式中、R 1 は、上記式 (I) と同じである。R 4 及びR 5 は、それぞれ独立して水素原子、又は炭素数 1 ～ 1 0 の水酸基又はアシル基を有してもよいアルキル基を表す。R 4 及びR 5 は相互に連結して環を形成していてもよい。]

[0017] 前記グラフト共重合体において、側鎖の重合体は上記式 (I) で表される繰り返し単位と上記式 (II) で表される繰り返し単位の少なくとも一方から構成されるものであればよい。

[0018] 上記式 (I) 中、R 1 は、水素原子又はメチル基を表す。水溶性がさらに向上する観点から、R 1 は水素原子であることが好ましい。

[0019] 上記式 (I) 中、R 2 及びR 3 は、それぞれ独立して水素原子、又は炭素数 1 ～ 1 0 の水酸基又はアシル基を有してもよいアルキル基を表す。ここで、前記アルキル基の炭素数は置換基 (アシル基) 中の炭素原子も含めたものを意味する。前記アルキル基の炭素数は、5 以下が好ましい。前記アルキル基に含有されるアシル基としては、アセチル基、プロパノイル基、ブタノイル基等が挙げられる。

[0020] 上記式 (I) 中、R² 及び R³ は相互に連結して環を形成していてもよい。この場合、R² 及び R³ に含有される炭素原子の合計数が 1 ~ 10 である必要がある。

[0021] 上記式 (I) で表される繰り返し単位としては、N-ビニルホルムアミド、N-ビニルアセトアミド、N-メチルビニルアセトアミド、N-ビニルピロリドン、N-ビニルカプロラクタムが好ましい。中でも、N-ビニルホルムアミド、N-ビニルアセトアミド及びN-ビニルピロリドンがより好ましく、ガラス転移温度が特に向上する観点から、N-ビニルホルムアミド及びN-ビニルアセトアミドが特に好ましく、N-ビニルアセトアミドが最も好ましい。上記式 (I) で表される繰り返し単位は単独で用いてもよいし、2種類以上を併用してもよいが、前者が好ましい。

[0022] 上記式 (II) 中、R¹ は、上記式 (I) と同じである。上記式 (II) 中、R⁴ 及び R⁵ は、それぞれ独立して水素原子、又は炭素数 1 ~ 10 の水酸基又はアシル基を有してもよいアルキル基を表す。ここで、前記アルキル基の炭素数は置換基 (アシル基) 中の炭素原子も含めたものを意味する。前記アルキル基の炭素数は、5 以下が好ましい。前記アルキル基に含有されるアシル基としては、アセチル基、プロピオニル基、ブチリル基等が挙げられる。

[0023] 上記式 (II) 中、R⁴ 及び R⁵ は相互に連結して環を形成していてもよい。この場合、R⁴ 及び R⁵ に含有される炭素原子の合計数が 1 ~ 10 である必要がある。

[0024] 上記式 (II) で表される繰り返し単位としては、(メタ) アクリルアミド、N, N'-ジメチル (メタ) アクリルアミド、N, N'-ジエチル (メタ) アクリルアミド、N-(2-ヒドロキシエチル) (メタ) アクリルアミド、N-(2, 2, 2-トリヒドロキシエチル) アクリルアミド、N-(2-ヒドロキシー-1-メチルエチル) (メタ) アクリルアミド、N-(2, 2-ジヒドロキシエチル) (メタ) アクリルアミド、N-(2-ヒドロキシー-1, 1-ジメチルエチル) (メタ) アクリルアミド、N-(2-ヒドロキシプロピル) (メタ) アクリルアミド、N-(3-ヒドロキシプロピル) (メタ)

）アクリルアミド、N－（2，3－ジヒドロキシプロピル）（メタ）アクリルアミド、N－（3－ヒドロキシ－1－メチルプロピル）（メタ）アクリルアミド、N－〔2，3－ジヒドロキシ－1－（ヒドロキシメチル）プロピル〕メタクリルアミド、N－（2－ヒドロキシ－2－メチルプロピル）（メタ）アクリルアミド、N－〔1－（ヒドロキシメチル）プロピル〕（メタ）アクリルアミド、N－（3－ヒドロキシ－1，1－ジメチルプロピル）（メタ）アクリルアミド、N－〔1－エチル－1－（ヒドロキシメチル）プロピル〕（メタ）アクリルアミド、N－（3－ヒドロキシ－2，2－ジメチルプロピル）（メタ）アクリルアミド、N－（2－ヒドロキシ－1，1－ジメチルプロピル）（メタ）アクリルアミド、N－（2，3－ジヒドロキシ－1，1－ジメチルプロピル）（メタ）アクリルアミド、N－〔3－ヒドロキシ－2，2－ビス（ヒドロキシメチル）プロピル〕（メタ）アクリルアミド、N－〔3－ヒドロキシ－1，1－ビス（2－ヒドロキシエチル）プロピル〕（メタ）アクリルアミド、N－（3－ヒドロキシブチル）（メタ）アクリルアミド、N－（4－ヒドロキシブチル）（メタ）アクリルアミド、N－（4，4－ジヒドロキシブチル）（メタ）アクリルアミド、N－（3－ヒドロキシ－3－メチルブチル）（メタ）アクリルアミド、N－（1－（ヒドロキシメチル）－3－メチルブチル）（メタ）アクリルアミド、N－（5－ヒドロキシペンチル）（メタ）アクリルアミド、N－（4－ヒドロキシ－2－メチルペンチル）（メタ）アクリルアミド、N－（2，3，4，5－テトラヒドロキシ－1－ヒドロキシメチルペンチル）（メタ）アクリルアミド、N－（6－ヒドロキシヘキシル）（メタ）アクリルアミド、N－（6－ヒドロキシ－5－（ヒドロキシメチル）ヘキシル）（メタ）アクリルアミド、N－（2，3，4，5，6－ペンタヒドロキシヘキシル）アクリルアミド、N－〔1－（ヒドロキシメチル）－1－メチルヘプチル〕（メタ）アクリルアミド、N－（2－ヒドロキシ－1－メチルオクチル）（メタ）アクリルアミドが好ましく、中でも、N－（2－ヒドロキシエチル）アクリルアミド、アクリルアミド、N，N’－ジメチルアクリルアミド、N，N’－ジエチルアクリルアミド、

ド、N－（２－ヒドロキシエチル）メタクリルアミド、メタクリルアミド、N，N’－ジメチルメタクリルアミド、N，N’－ジエチルメタクリルアミドがより好ましい。上記式（II）で表される繰り返し単位は単独で用いてもよいし、２種類以上を併用してもよいが、前者が好ましい。

[0025] 本発明のグラフト共重合体において、側鎖中のアミド基とポリビニルアルコール主鎖の水酸基との間に水素結合による相互作用が生じることにより、非晶部の分子運動が抑制されるため、ガラス転移温度が上昇する。共重合成分がポリビニルアルコールの主鎖中にランダムに配置された従来の共重合体とは異なり、本発明では、グラフト重合を行うことにより、ポリビニルアルコール主鎖に対して、上記式（I）又は式（II）で表される繰り返し単位から構成される重合体が側鎖として導入されている。このように側鎖として導入された重合体は、ビニルアルコール部分の結晶性を阻害しにくいため、下記の実施例で示されているように上記式（I）又は式（II）で表される繰り返し単位の含有量に対する結晶化温度の低下が小さい。従って、高いガラス転移温度と高い結晶性を両立することが可能となる。

[0026] 前記グラフト共重合体が上記式（I）で表される繰り返し単位から構成される重合体からなる側鎖を有することが好ましい。このような重合体からなる側鎖を有するグラフト共重合体は、特に高いガラス転移温度を有する。前記式（I）で表される構造によってガラス転移温度が向上する理由については不明な点が多いが、繰り返し単位中のアミド基の窒素原子がグラフト共重合体側鎖を構成する重合体の主鎖側に配置されることによって、アミド基と水酸基との水素結合による分子間の拘束力が強まり、結果としてガラス転移温度が向上するものと考えられる。

[0027] 前記グラフト共重合体中の上記式（I）で表される繰り返し単位から構成される重合体が、ポリN－ビニルホルムアミド、ポリN－ビニルアセトアミド及びポリN－ビニルピロリドンからなる群から選択される少なくとも一種であることがより好ましく、ポリN－ビニルホルムアミド及びポリN－ビニルアセトアミドの少なくとも一種であることがさらに好ましく、ポリN－ビ

ニルアセトアミドであることが特に好ましい。

[0028] 前記グラフト共重合体中の全単量体単位に対する上記式 (I) 又は式 (II) で表される繰り返し単位の含有量は 0.2 ~ 20 mol % である。前記繰り返し単位の含有量が 0.2 mol % 未満の場合、ガラス転移温度の上昇が不十分である。当該含有量は、好ましくは 0.3 mol % 以上であり、より好ましくは 0.5 mol % 以上である。一方、前記繰り返し単位の含有量が 20 mol % を超える場合、結晶性が低下し、成形品とした場合の機械的強度やバリア性等の物性が低下するだけでなく、本発明の一つの特徴である水溶性も悪化する場合がある。当該含有量は、好ましくは 15 mol % 以下であり、より好ましくは 13 mol % 以下である。特に高い結晶性が必要な場合には、当該含有量は好ましくは 10 mol % 以下であり、より好ましくは 7 mol % 以下である。

[0029] アミド基の水素結合による分子間の拘束力がより強まる観点から、側鎖を構成する重合体における、上記式 (I) 又は式 (II) で表される単位の繰り返し数は 2 以上であることが好ましい。

[0030] 前記グラフト共重合体の分子量としては、数平均分子量が 5,000 ~ 250,000 であることが好ましい。グラフト共重合体の数平均分子量が 5,000 未満の場合、成形品とした場合の機械的強度が低下するおそれがある。数平均分子量が 10,000 以上であることがより好ましく、15,000 以上であることがさらに好ましい。一方、グラフト共重合体の数平均分子量が 250,000 を超える場合、溶液粘度の安定性が低下したり、熱成形時の熔融粘度が増大したりする等、取り扱い性が不十分になるおそれがある。数平均分子量が 200,000 以下であることがより好ましく、150,000 以下であることがさらに好ましい。本発明におけるグラフト共重合体の数平均分子量は、標準物質としてポリエチレンオキシド及びポリエチレングリコールを用い、カラムとして水系カラムを用いたゲルパーミエーションクロマトグラフィー (GPC) 法により測定した値を意味する。

[0031] 前記グラフト共重合体のガラス転移温度は 80 °C 以上であることが好まし

い。このようなガラス転移温度であることにより、前記グラフト共重合体の軟化温度が上昇し、成形品とした場合により高温での使用が可能となる等の利点を有する。一方、前記グラフト共重合体のガラス転移温度は120℃以下であることが好ましい。ガラス転移温度が120℃を超えると、前記グラフト共重合体の結晶性が不十分になるおそれがある。

[0032] 前記グラフト共重合体の結晶融解温度は200℃以上であることが好ましい。このような結晶融解温度を有することにより、優れた機械強度や高いバリア性が発現される。一方、前記グラフト共重合体の結晶融解温度は、250℃以下であることが好ましい。

[0033] 本発明の粉末は、本発明の効果を阻害しない範囲であれば、前記グラフト共重合体以外の他の成分を含有していても構わない。他の成分として、光安定剤、酸化防止剤等が挙げられる。前記粉末中の他の成分の含有量は、好ましくは5質量%以下であり、より好ましくは1質量%以下である。

[0034] 本発明の粉末中のアルカリ金属及びアルカリ土類金属の合計含有量は0.5質量%以下であることが好ましい。アルカリ金属及びアルカリ土類金属の合計含有量が上記範囲であると、前記グラフト共重合体の側鎖中のアミド基の熱的安定性が向上してグラフト共重合体の耐熱性がさらに向上する。したがって、本発明の粉末を熱成形等に用いる場合に、得られる成形品の着色を防止できるとともに、グラフト共重合体の熱分解が抑制されて機械的強度がさらに向上する。このような効果は、ルイス酸として働く金属成分が低減することでアミド基の分解が抑えられ、併発する分子鎖分解反応が抑制されることによるものと考えられる。アルカリ金属及びアルカリ土類金属の合計含有量は、より好ましくは0.3質量%以下、さらに好ましくは0.1質量%以下である。

[0035] 本発明の粉末の熱分解温度は300℃以上であることが好ましい。熱分解温度が上記範囲であると、前記粉末の熱劣化を抑制することができる。熱分解温度は310℃以上であることがより好ましく、320℃以上であること

がさらに好ましい。前記粉末の熱分解温度は熱重量測定装置を用いて測定される。具体的な測定条件は下記の実施例に記載のとおりである。

[0036] 本発明の粉末は水 100 g に対して 2 g 以上完全に溶解することができる必要がある。ここで、完全に溶解することができるかどうかの判断は、100℃の水 100 g に対して前記粉末 2 g が完全に溶解できるかどうかを指標とする。具体的には、以下の方法で判断する。室温（25℃）でイオン交換水 100 g に対して粉末 2 g を添加する。得られた混合物を攪拌（150 rpm）しながら 10℃/min にて 100℃まで昇温させた後、当該温度で攪拌を続ける。このとき、100℃に昇温後 60 分以内に粉末が完全に溶解できるかどうかを指標とする。100℃に昇温後 30 分以内に粉末が完全に溶解できることが好ましい。また、100℃の水 100 g に対して粉末 2 g を完全に溶解させた後、得られたグラフト共重合体水溶液を 25℃に自然冷却した場合に、当該水溶液中のグラフト共重合体が完全溶解した状態を維持できることが好ましく、グラフト共重合体水溶液を 25℃に冷却してから 1 日経過後もグラフト共重合体が完全に溶解した状態を維持していることがより好ましい。

[0037] 本発明の粉末の平均粒子径は 20～1,000 μm である。平均粒子径が上記範囲であると、前記グラフト共重合体の取扱性や加工性が向上する。平均粒子径が 20 μm 未満の場合、粉末が飛散し易い等の問題があり、取り扱いが難しく実用的ではない。平均粒子径は 50 μm 以上が好ましく、80 μm 以上がより好ましい。一方、平均粒子径が 1,000 μm を超えると、グラフト共重合体を水に溶解させるのに要する時間が長くなり過ぎるうえに、側鎖が均一に導入されたグラフト共重合体を得られない場合がある。平均粒子径は 500 μm 以下が好ましく、300 μm 以下がより好ましく、200 μm 以下がさらに好ましい。本発明における粉末の平均粒子径は、レーザー光による光散乱法を用い、メタノール中にグラフト共重合体粒子を分散させて測定される体積平均径を意味する。

[0038] （グラフト共重合体からなる粉末の製造方法）

本発明のグラフト共重合体からなる粉末は、平均粒子径が20～1,000 μm であるポリビニルアルコール粉末に電離放射線を照射する工程と、電離放射線が照射されたポリビニルアルコール粉末を、下記式(III)又は式(IV)で表される単量体を含む溶液中に分散させてグラフト重合を行う工程を備える方法により製造することが好ましい。

[0039] [化7]



[0040] [式中、R1、R2及びR3は、上記式(I)と同じである。]

[0041] [化8]



[0042] [式中、R1、R4及びR5は、上記式(II)と同じである。]

[0043] また、本発明のグラフト共重合体からなる粉末は、平均粒子径が20～1,000 μm であるポリビニルアルコール粉末に電離放射線を照射した後、電離放射線が照射されたポリビニルアルコール粉末を、上記式(III)又は式(IV)で表される単量体を含む溶液中に分散させてグラフト重合を行うことによって得られたものであることが好ましい。

[0044] 本発明の製造方法に用いられる原料のポリビニルアルコールは、従来公知の方法にしたがい、ビニルエステルモノマーを重合し、得られた重合体を常法によりけん化することによって得ることができる。ビニルエステルモノマーを重合する方法としては、溶液重合法、塊状重合法、懸濁重合法、乳化重合法等、従来公知の方法を適用することができる。重合触媒としては、重合方法に応じて、アゾ系触媒、過酸化物系触媒、レドックス系触媒等が適宜選

ばれる。けん化反応は、従来公知のアルカリ触媒又は酸触媒を用いる加アルコール分解、加水分解等を適用することができ、この中でもメタノールを溶剤とし、苛性ソーダ（NaOH）触媒を用いるけん化反応が簡便であり最も好ましい。

[0045] 前記ポリビニルアルコールの製造に用いられるビニルエステルモノマーとしては、例えばギ酸ビニル、酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、酪酸ビニル、イソ酪酸ビニル、ピバリン酸ビニル、バーサチック酸ビニル、カプロン酸ビニル、カプリル酸ビニル、ラウリン酸ビニル、パルミチン酸ビニル、ステアリン酸ビニル、オレイン酸ビニル、安息香酸ビニル等が挙げられる。中でも酢酸ビニルが最も好ましい。

[0046] 前記ポリビニルアルコールは、本発明の効果が阻害されない範囲であれば、ビニルアルコール単位及びビニルエステル単位以外の他の単量体単位を有することができる。他の単量体単位は、例えばエチレン、プロピレン、*n*-ブテン、イソブチレン、1-ヘキセン等の α -オレフィン類；アクリル酸、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸*N*-プロピル、アクリル酸*i*-プロピル、アクリル酸*N*-ブチル、アクリル酸*i*-ブチル、アクリル酸*t*-ブチル、アクリル酸2-エチルヘキシル、アクリル酸ドデシル、アクリル酸オクタデシル等のアクリル酸エステル基を有する不飽和単量体；メタクリル酸、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸*N*-プロピル、メタクリル酸*i*-プロピル、メタクリル酸*N*-ブチル、メタクリル酸*i*-ブチル、メタクリル酸*t*-ブチル、メタクリル酸2-エチルヘキシル、メタクリル酸ドデシル、メタクリル酸オクタデシル等のメタクリル酸エステル基を有する不飽和単量体；アクリルアミド、*N*-メチルアクリルアミド、*N*-エチルアクリルアミド、*N*, *N*-ジメチルアクリルアミド、ジアセトンアクリルアミド、アクリルアミドプロパンスルホン酸、アクリルアミドプロピルジメチルアミン；メタクリルアミド、*N*-メチルメタクリルアミド、*N*-エチルメタクリルアミド、メタクリルアミドプロパンスルホン酸、メタクリルアミドプロピルジメチルアミン；メチルビニルエーテル、エチルビニ

ルエーテル、*n*-プロピルビニルエーテル、*i*-プロピルビニルエーテル、*n*-ブチルビニルエーテル、*i*-ブチルビニルエーテル、*t*-ブチルビニルエーテル、ドデシルビニルエーテル、ステアリルビニルエーテル、2,3-ジアセトキシ-1-ビニルオキシプロパン等のビニルエーテル類；アクリロニトリル、メタクリロニトリル等のシアン化ビニル類；塩化ビニル、フッ化ビニル等のハロゲン化ビニル類；塩化ビニリデン、フッ化ビニリデン等のハロゲン化ビニリデン類；酢酸アリル、2,3-ジアセトキシ-1-アリルオキシプロパン、塩化アリル等のアリル化合物；マレイン酸、イタコン酸、フマル酸等の不飽和ジカルボン酸及びその塩又はエステル；ビニルトリメトキシシラン等のビニルシリル化合物、酢酸イソプロペニルが挙げられる。他の単量体単位の含有量は、ポリビニルアルコール中の全単量体単位に対して10mol%未満が好ましい。

[0047] 前記ポリビニルアルコールの粘度平均重合度（JIS K6726に準拠して測定）は、目的とするグラフト共重合体の数平均分子量に合わせて適宜調整すればよく、好ましくは100～10,000である。粘度平均重合度が上記範囲から外れた場合には、成形品とした場合の機械的強度が低下するおそれがある。前記粘度平均重合度は、より好ましくは200以上であり、さらに好ましくは300以上である。一方、前記粘度平均重合度は、より好ましくは7,000以下であり、さらに好ましくは5,000以下である。

[0048] 前記ポリビニルアルコールのけん化度（JIS K6726に準拠して測定）としては、好ましくは50mol%以上であり、より好ましくは80mol%以上であり、さらに好ましくは95mol%以上である。けん化度が50mol%未満であると水溶性が低下するおそれがある。一方、前記ポリビニルアルコールのけん化度は、好ましくは99.99mol%以下である。

[0049] 前記ポリビニルアルコールは、単独で用いてもよいし又は2種以上組み合わせて用いても構わない。

[0050] 本発明の製造方法において、平均粒子径が20～1,000 μ mであるポリビニルアルコール粉末が用いられる。ポリビニルアルコール粉末の粒子径

は、粉碎等により適宜調整すればよい。ポリビニルアルコール粉末の均粒子径が $20\text{ }\mu\text{m}$ 未満の場合、粉末が飛散し易い等の問題があり、取り扱いが難しい。当該均粒子径は、 $50\text{ }\mu\text{m}$ 以上が好ましく、 $75\text{ }\mu\text{m}$ 以上がより好ましい。一方、ポリビニルアルコール粉末の平均粒子径が $1000\text{ }\mu\text{m}$ を超える場合、側鎖が均一に導入されたグラフト共重合体を得られないうえに、得られるグラフト共重合体を水に溶解させるのに要する時間が長くなり過ぎるおそれがある。当該均粒子径は、平均粒子径は $500\text{ }\mu\text{m}$ 以下が好ましく、 $300\text{ }\mu\text{m}$ 以下がより好ましく、 $200\text{ }\mu\text{m}$ 以下がさらに好ましい。ポリビニルアルコール粉末の平均粒子径は、グラフト共重合体からなる粉末と同様の方法により測定される。

[0051] 前記ポリビニルアルコール粉末が多孔質のポリビニルアルコール粒子からなるものであることがさらに効率的にグラフト鎖を導入できるため好ましい。多孔質のポリビニルアルコール粒子を得る方法としては、発泡剤等の気孔形成材とポリビニルアルコール樹脂とを溶融混合する方法、ポリビニルアルコール樹脂と非水溶性の成分を複合させた後、得られた複合体から非水溶性の成分を抽出する方法、数 μm のポリビニルアルコール粒子を凝集させる方法等が挙げられる。

[0052] グラフト重合方法としては、ポリビニルアルコール樹脂と不飽和単量体の共存下、電離放射線を照射する同時照射法が知られている。しかしながら、当該方法は、副反応が起こり易いうえに、分子間架橋によるゲル化によって、得られるグラフト共重合体の水溶性が著しく悪化する等の問題があった。それに対して、本発明の製造方法においては、予め前記ポリビニルアルコール粉末に電離放射線を照射した後、当該ポリビニルアルコール粉末と上記式(III)又は式(IV)で表される単量体とを用いてグラフト重合を行う。通常、樹脂に電離放射線を照射して発生したラジカルは空気中の水等と反応して短時間で失活する。一方、前記ポリビニルアルコール粉末に電離放射線を照射した場合、長期間経過後も当該粉末中のポリビニルアルコールは単量体に対する高い反応性を有する。また、当該方法により得られるグラフト共重合

体は良好な水溶性を有する。このメカニズムは明らかではないが、ポリビニルアルコールは高いバリア性を有するため、粉末内部のポリビニルアルコールに発生したラジカルが水等と反応して消失することなく、長期間存在するものと考えられる。また、粉末中ではポリビニルアルコールの分子運動が抑制されているため、ポリビニルアルコール分子間の架橋反応が抑制されながらグラフト反応が選択的に進行するため、水溶性の良好なグラフト共重合体からなる粉末が得られるものと考えられる。

[0053] 本発明の製造方法において、水分率 15 質量%以下のポリビニルアルコール粉末に電離放射線を照射することが好ましい。前記ポリビニルアルコール粉末の水分率が 15 質量%を超える場合、電離放射線を照射することによりポリビニルアルコールに発生したラジカルが消失しやすくなり、ポリビニルアルコールの単量体に対する反応性が不十分になるおそれがある。

[0054] ポリビニルアルコール粉末に照射する電離放射線としては、 α 線、 β 線、 γ 線、電子線及び紫外線等が挙げられるが、実用的には電子線及び γ 線が好ましく、処理速度が早く、かつ設備も簡便にできる電子線がより好ましい。

[0055] ポリビニルアルコール粉末に電離放射線を照射する線量としては、例えば 5～200 kGy が好ましく、10～150 kGy がより好ましく、20～100 kGy がさらに好ましく、30～90 kGy が最も好ましい。照射する線量が 5 kGy 未満の場合、得られるグラフト共重合体中の上記式 (I) 又は式 (II) で表される繰り返し単位の含有量が目的の量に到達できないことがある。一方、照射する線量が 200 kGy を超える場合、コスト高になったり、電離放射線の照射によってポリビニルアルコール粉末が劣化したりするおそれがある。

[0056] 電離放射線が照射された前記ポリビニルアルコール粉末を、上記式 (III) 又は式 (IV) で表される単量体を含む溶液中に分散させてグラフト重合を行う。このとき用いられる液体媒体は、上記式 (III) 又は式 (IV) で表される単量体を溶解させるが、前記ポリビニルアルコール粉末を溶解させないものである必要がある。前記ポリビニルアルコール粉末が溶解した場合、グラフ

ト重合の進行とポリビニルアルコールに発生したラジカルの失活が同時に進行するため、付加する単量体の量を制御することが困難である。前記グラフト重合に用いられる液体媒体としては、例えばメタノール、エタノール、イソプロパノール等の低級アルコール；テトラヒドロフラン、ジオキサン、ジエチルエーテル等のエーテル；アセトン、メチルエチルケトン等のケトン；ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド等のアミド；トルエン、ヘキサン等が挙げられる。

[0057] グラフト重合を行う工程において、前記ポリビニルアルコール粒子が膨潤することで上記式（III）又は式（IV）で表される単量体が粒子内部まで浸透し、上記式（I）又は式（II）で表される繰り返し単位を均一且つ多量にグラフト共重合体の側鎖に導入することが可能になる。したがって、使用する液体媒体は前記ポリビニルアルコールとの親和性を考慮して選択することが好ましい。上述の液体媒体の中でも、メタノール、エタノール、イソプロパノール等の低級アルコールは前記ポリビニルアルコールとの親和性が高いため、本発明の製造方法において好適に用いられる。また、前記ポリビニルアルコール粉末が溶解しない範囲で、上記液体媒体に水を共存させることも、上記と同様の理由で効果的である。液体媒体中の水の含有量としては、例えば1～50質量%が好ましく、2～30質量%がより好ましく、5～20質量%がさらに好ましい。水の含有量が1質量%未満の場合、ポリビニルアルコール粒子を膨潤させる効果が十分得られないおそれがある。一方、水の含有量が50質量%を超える場合、ポリビニルアルコール粒子が一部溶解したり、ポリビニルアルコール粒子が膨潤し過ぎたりすることで重合後のグラフト共重合体からなる粉末の取り出しが困難になることがある。

[0058] グラフト重合に用いる上記式（III）又は式（IV）で表される単量体の量は、単量体の反応性に合わせて適宜調整される。反応性は前述の通り、前記ポリビニルアルコール粒子への単量体の浸透し易さ等に依存して変化する。したがって、単量体の適切な添加量は、液体媒体の種類や量、またポリビニルアルコールの重合度やけん化度に依存して変化するが、前記ポリビニルアルコール

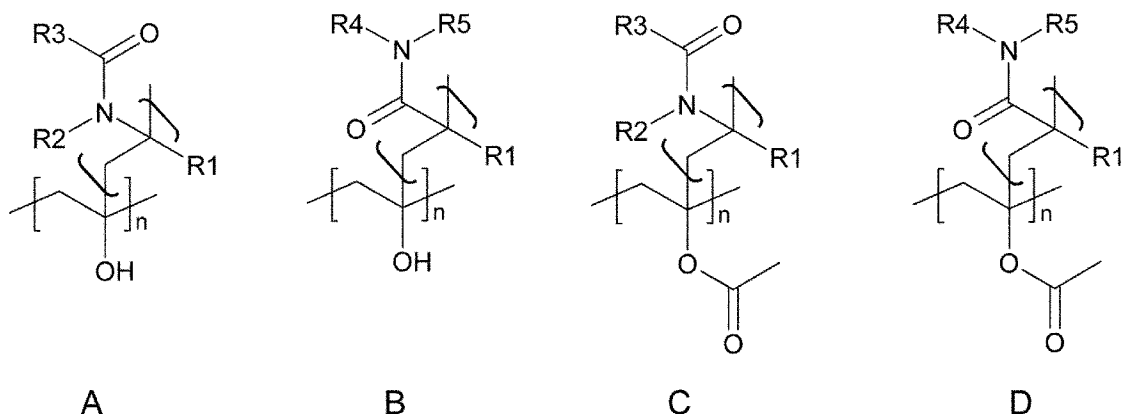
コール粒子100質量部に対して、0.4～200質量部が好ましい。上記式(III)又は式(IV)で表される単量体の量が上記範囲から外れる場合には、上記式(I)又は式(II)で表される繰り返し単位の含有量が上記範囲であるグラフト共重合体を得られないおそれがある。上記式(III)又は式(IV)で表される単量体の使用量は、1～100質量部がより好ましく、2～50質量部がさらに好ましい。

[0059] グラフト重合に用いる上記液体媒体の量は、前記ポリビニルアルコール粒子100質量部に対して、100～4000質量部が好ましく、200～2000質量部がより好ましく、300～1500質量部がさらに好ましい。

[0060] 前記ポリビニルアルコールに電離放射線を照射するとビニルアルコール単位中のメチン基の炭素原子にラジカルが発生することが確認されている。したがって、上記式(III)又は式(IV)で表される単量体が、ポリビニルアルコールの主鎖を構成するビニルアルコール単位中のメチン基の炭素原子に結合することにより、上記式(I)又は式(II)で表される繰り返し単位が形成されることが考えられる。この場合の前記ポリビニルアルコールからなる主鎖と側鎖の重合体との連結部の構造を下記式A及びBにそれぞれ示す。また、前記ポリビニルアルコールに電離放射線を照射するとビニルエステル単位中のメチン基の炭素原子にもラジカルが発生すると考えられ、その場合、上記式(III)又は式(IV)で表される単量体は、当該炭素原子に結合することにより、上記式(I)又は式(II)で表される繰り返し単位が形成されることが考えられる。この場合の前記ポリビニルアルコールからなる主鎖と側鎖の重合体との連結部の構造の一例を下記式C及びDにそれぞれ示す。

[0061]

[化9]



[0062] 本発明の製造方法において、グラフト重合を行う場合の反応温度としては、好ましくは20℃～150℃、より好ましくは30℃～120℃、さらに好ましくは40℃～100℃である。反応温度が20℃を下回る場合、グラフト重合反応がほとんど進行しないおそれがある。反応温度が150℃を超える場合、アミド基の分解等が生じるおそれがある。

[0063] 本発明の粉末は、成形体（例えばフィルム、シート、ボード、繊維等）、塗料、接着剤、コート剤、バリア剤等の広範な用途に使用できる。

実施例

[0064] 以下、実施例により本発明をより詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例により何ら限定されるものではない。なお、実施例、比較例中の「%」及び「部」は特に断りのない限り、それぞれ「質量%」及び「質量部」を表す。

[0065] [変性量の算出]

日本電子株式会社製核磁気共鳴装置「LAMBDA 500」を用い、室温でグラフト共重合体の¹H-NMRを測定し、変性量（グラフト共重合体中の全単量体単位に対する上記式（I）又は式（II）で表される繰り返し単位の含有量）を算出した。

[0066] [アルカリ金属及びアルカリ土類金属の合計含有量の算出]

株式会社リガク製走査型蛍光X線分析装置「ZSX Primus μ」を用い、グラフト共重合体からなる粉末に含まれるアルカリ金属及びアルカ

リ土類金属の合計量を測定した。

[0067] [数平均分子量の算出]

昭和電工株式会社製サイズ排除高速液体クロマトグラフィー装置「GPC-101」を用い、カラム：東ソー株式会社製水系カラム「TSK gel GMPW_{XL}」、標準試料：ポリエチレンオキシド及びポリエチレングリコール、溶媒及び移動相：0.05 mol/Lリン酸緩衝液、流量：1.0 mL/min、温度：40℃、検出器：RI、の条件で数平均分子量を測定した。

[0068] [平均粒子径の算出]

株式会社堀場製作所製レーザー回折装置「LA-950V2」を用い、ポリビニルアルコール又はグラフト共重合体の粉末をメタノールに分散させた状態で体積平均粒子径を測定した。

[0069] [水溶性の評価]

室温（25℃）でイオン交換水100gに対してグラフト共重合体からなる粉末2gを添加した後、得られた混合物を攪拌（150 rpm）しながら10℃/minにて100℃まで昇温させた。グラフト共重合体が完全に溶解するまで100℃で攪拌を続けた。グラフト共重合体が完全に溶解した後、加熱を停止し、室温（25℃）まで自然冷却した。このときのグラフト共重合体からなる粉末を以下の基準で評価した。

A：100℃に昇温後30分以内に完全に溶解し、冷却してから1日経過後も溶解した状態が維持された。

B：100℃に昇温後30分を超えてから60分までの間に完全に溶解し、冷却してから1日経過後も溶解した状態が維持された。

C：100℃に昇温後60分経過しても完全には溶解しなかった。

[0070] [熱物性評価]

TA instruments株式会社製示差走査熱量測定装置「Q1000」を用い、昇温・降温速度：10℃/min、温度範囲：0℃～240

℃の条件で熱物性を測定した。なお、ガラス転移温度 (T_g) 及び結晶融解温度 (T_m) はいずれも 2nd ヒーティングの値を採用した。

[0071] [熱分解温度評価]

株式会社リガク製熱重量測定装置「Thermo Plus TG8120」を用い、昇温速度：5℃/min、温度範囲：20℃～500℃の条件で質量変化を測定し、昇温開始時からの質量の減少率が50%に達した際の温度を熱分解温度とした。

[0072] <製造例1>

[PVOH-1の製造]

攪拌機、還流冷却管、アルゴン導入管及び開始剤の添加口を備えた反応器に、酢酸ビニル640質量部、メタノール273質量部を仕込み、アルゴンバブリングをしながら30分間系内をアルゴン置換した。反応器の昇温を開始し、内温が60℃となったところで、2, 2'-アゾビスイソブチロニトリル0.096質量部を添加し重合を開始した。60℃で210分間重合した後、冷却して重合を停止した。続いて、30℃、減圧下でメタノールを時々添加しながら未反応のモノマーの除去を行い、ポリ酢酸ビニルのメタノール溶液を得た。次に、当該ポリ酢酸ビニルのメタノール溶液にメタノールを追加して濃度を20質量%に調製したポリ酢酸ビニルのメタノール溶液195質量部に、4.7質量部の水酸化ナトリウムメタノール溶液（濃度12.8質量%）を添加して、40℃でけん化を行った。水酸化ナトリウムメタノール溶液を添加後数分でゲル化物が生成したので、これを粉砕機にて粉砕し、40℃のまま60分間放置してけん化を進行させた。これに酢酸メチルを加えて残存するアルカリを中和した後、メタノールでソックスレー洗浄を8時間行った。さらに、40℃で終夜真空乾燥することにより、ポリビニルアルコール樹脂（粗粒）を得た。得られたポリビニルアルコール樹脂のけん化度は98.6mol%、粘度平均重合度は1700であった。さらに、得られたポリビニルアルコール樹脂を液体窒素で凍結した後、遠心粉砕機を用いて粉砕し、粉体を目開き75μm～150μmの篩で分級し、100℃の熱

風乾燥機で3時間乾燥することで、ポリビニルアルコール粉末（PVOH-1）を得た。PVOH-1の水分率をハロゲン水分率計（150℃）で測定した結果、水分率は0.6質量%であった。また、平均粒子径は96μmであった。

[0073] <製造例2>

[PVOH-2の製造]

製造例1と同様にして得られたポリ酢酸ビニルのメタノール溶液にメタノールを追加して濃度を20質量%に調製したポリ酢酸ビニルのメタノール溶液195質量部に、10.5質量部の水酸化ナトリウムメタノール溶液（濃度12.8質量%）を添加して、40℃でけん化を行った。水酸化ナトリウムメタノール溶液を添加後数分でゲル化物が生成したので、これを粉砕機にて粉砕し、40℃のまま60分間放置してけん化を進行させた。これに酢酸メチルを加えて残存するアルカリを中和した後、メタノールでよく洗浄し、ろ別してポリビニルアルコール樹脂（粗粒）を得た。さらに、ポリビニルアルコール樹脂をメタノールと水の混合液（混合比：メタノール／水＝90／10、重量比）に添加し、1時間攪拌洗浄を行った。ポリビニルアルコール樹脂をろ別し、40℃で終夜真空乾燥することにより、ポリビニルアルコール樹脂（粗粒）を得た。得られたポリビニルアルコール樹脂のけん化度は99.9mol%、粘度平均重合度は1700であった。さらに、得られたポリビニルアルコール樹脂を液体窒素で凍結した後、遠心粉砕機を用いて粉砕し、粉体を目開き75μm～150μmの篩で分級し、100℃の熱風乾燥機で3時間乾燥することで、ポリビニルアルコール粉末（PVOH-2）を得た。PVOH-2の水分率をハロゲン水分率計（150℃）で測定した結果、水分率は1.2質量%であった。また、平均粒子径は102μmであった。

[0074] <製造例3>

[PVOH-3の製造]

反応器に仕込むメタノールの量を575質量部にし、重合時間を250分

間に変更したこと以外は製造例1と同様にして、ポリ酢酸ビニルのメタノール溶液を得た。次に、当該ポリ酢酸ビニルのメタノール溶液にメタノールを追加して濃度を30質量%に調製したポリ酢酸ビニルのメタノール溶液124質量部に、3.7質量部の水酸化ナトリウムメタノール溶液（濃度12.8質量%）を添加したこと以外は製造例1と同様にして、ポリビニルアルコール樹脂（粗粒）を得た。得られたポリビニルアルコール樹脂のけん化度は98.5mol%、粘度平均重合度は1000であった。さらに、得られたポリビニルアルコール樹脂を液体窒素で凍結した後、遠心粉砕機を用いて粉砕し、粉体を目開き300 μ m～500 μ mの篩で分級し、100℃の熱風乾燥機で3時間乾燥することで、ポリビニルアルコール粉末（PVOH-3）を得た。PVOH-3の水分率をハロゲン水分率計（150℃）で測定した結果、水分率は1.1質量%であった。また、平均粒子径は432 μ mであった。

[0075] <製造例4>

[PVOH-4の製造]

反応器に仕込むメタノールの量を5.3質量部にし、重合時間を180分間に変更したこと以外は製造例1と同様にして、ポリ酢酸ビニルのメタノール溶液を得た。次に、当該ポリ酢酸ビニルのメタノール溶液にメタノールを追加して濃度を10質量%に調製したポリ酢酸ビニルのメタノール溶液394質量部に、5.5質量部の水酸化ナトリウムメタノール溶液（濃度12.8質量%）を添加したこと以外は製造例1と同様にして、ポリビニルアルコール樹脂（粗粒）を得た。得られたポリビニルアルコール樹脂のけん化度は99.6mol%、粘度平均重合度は4500であった。さらに、得られたポリビニルアルコール樹脂を液体窒素で凍結した後、遠心粉砕機を用いて粉砕し、粉体を目開き300 μ m～500 μ mの篩で分級し、100℃の熱風乾燥機で3時間乾燥することで、ポリビニルアルコール粉末（PVOH-4）を得た。PVOH-4の水分率をハロゲン水分率計（150℃）で測定した結果、水分率は2.4質量%であった。また、平均粒子径は410 μ mで

あった。

[0076] <製造例 5>

[PVOH-5の製造]

製造例 1 と同様にして得られたポリビニルアルコール樹脂（粗粒）を液体窒素で凍結した後、遠心粉砕機を用いて粉砕し、粉体を目開き $425\mu\text{m}$ ～ $1200\mu\text{m}$ の篩で分級し、 100°C の熱風乾燥機で 3 時間乾燥することで、ポリビニルアルコール粉末（PVOH-5）を得た。PVOH-5 の水分率をハロゲン水分率計（ 150°C ）で測定した結果、水分率は 1.3 質量% であった。また、平均粒子径は $771\mu\text{m}$ であった。

[0077] <製造例 6>

[PVOH-6の製造]

反応器に仕込むメタノールの量を 1257 質量部にし、重合時間を 240 分間に変更したこと以外は製造例 1 と同様にして、ポリ酢酸ビニルのメタノール溶液を得た。次に、当該ポリ酢酸ビニルのメタノール溶液にメタノールを追加して濃度を 40 質量% に調製したポリ酢酸ビニルのメタノール溶液 240 質量部に、10.0 質量部の水酸化ナトリウムメタノール溶液（濃度 14.0 質量%）を添加したこと以外は製造例 1 と同様にして、ポリビニルアルコール樹脂（粗粒）を得た。得られたポリビニルアルコール樹脂のけん化度は 98.5 mol %、粘度平均重合度は 500 であった。さらに、得られたポリビニルアルコール樹脂を液体窒素で凍結した後、遠心粉砕機を用いて粉砕し、粉体を目開き $75\mu\text{m}$ ～ $150\mu\text{m}$ の篩で分級し、 100°C の熱風乾燥機で 3 時間乾燥することで、ポリビニルアルコール粉末（PVOH-6）を得た。PVOH-6 の水分率をハロゲン水分率計（ 150°C ）で測定した結果、水分率は 0.6 質量% であった。また、平均粒子径は $99\mu\text{m}$ であった。

[0078] <製造例 7>

[PVOH-7の製造]

けん化後に、メタノールでソックスレー洗浄を行わなかったこと以外は、

製造例6と同様にして、ポリビニルアルコール樹脂（粗粒）を得た。ポリビニルアルコール樹脂のけん化度は98.5mol%、粘度平均重合度は500であった。さらに、ポリビニルアルコール樹脂を液体窒素で凍結した後、遠心粉碎機を用いて粉碎し、粉体を目開き75 μ m~150 μ mの篩で分級し、100℃の熱風乾燥機で3時間乾燥することで、ポリビニルアルコール粉末（PVOH-7）を得た。PVOH-6の水分率をハロゲン水分率計（150℃）で測定した結果、水分率は0.7質量%であった。また、平均粒子径は101 μ mであった。

[0079] [実施例1]

PVOH-1に電子線（30kGy）を照射した。次に、攪拌機、還流冷却管、アルゴン導入管及び開始剤の添加口を備えた反応器に、N-ビニルホルムアミド6.0質量部、メタノール94.4質量部を仕込み、アルゴンバブリングをしながら30分間系内をアルゴン置換した。ここに電子線を照射したPVOH-1を100質量部添加し、攪拌して粒子が溶液中に分散した状態で300分間加熱還流してグラフト重合を行った。その後、ろ別して粒子を回収し、40℃で終夜真空乾燥することにより、目的のグラフト共重合体からなる粉末を得た。得られたグラフト共重合体を¹H-NMR（500MHz, d-DMSO, 20℃）で解析したところ、全単量体単位の数に対してN-ビニルホルムアミド単位が1.1mol%導入されたグラフト共重合体であることが分かった。¹H-NMRの分析結果を以下に示す。ポリN-ビニルホルムアミドの良溶媒であるメタノールを用いて、得られたグラフト共重合体からなる粉末中のポリN-ビニルホルムアミドを抽出したが、抽出物中にポリN-ビニルホルムアミドは確認されなかった。また、アルカリ金属及びアルカリ土類金属の合計含有量、数平均分子量、平均粒子径の分析結果及び物性評価結果を表1に示す。図1に、グラフト共重合体の変性量に対してガラス転移温度をプロットした図を示す。図2に、グラフト共重合体の変性量に対して、結晶融解温度をプロットした図を示す。

[0080] ¹H-NMR（500MHz, d-DMSO（TMS含有）, 25℃） δ

(ppm) : 1.1–1.6 (–CH₂CH(OH)–, –CH₂CH(OCOCH₃)–, –CH₂CH(NHCOH)–)、1.9–2.1 (–CH₂CH(OCOCH₃)–)、3.4–4.0 (–CH₂CH(OH)–, –CH₂CH(NHCOH)–)、4.1–4.7 (–CH₂CH(OH)–)、7.6–8.1 (–CH₂CH(NHCOH)–)

[0081] [実施例2]

N–ビニルホルムアミドの量を15質量部に、メタノールの量を985質量部に変更したこと以外は実施例1と同様にしてグラフト共重合体からなる粉末を得た。得られたグラフト共重合体を¹H–NMR (500MHz, d–DMSO, 20℃)で解析したところ、全構成単位の数に対してN–ビニルホルムアミドの構成単位が4.3mol%導入されたグラフト共重合体であることが分かった。アルカリ金属及びアルカリ土類金属含有量、数平均分子量、平均粒子径の分析結果及び物性評価結果を表1、図1及び図2に示す。

[0082] [実施例3]

N–ビニルホルムアミドの量を30質量部に、メタノールの量を970質量部に変更したこと以外は実施例1と同様にしてグラフト共重合体からなる粉末を得た。得られたグラフト共重合体を¹H–NMR (500MHz, d–DMSO, 20℃)で解析したところ、全構成単位の数に対してN–ビニルホルムアミドの構成単位が9.7mol%導入されたグラフト共重合体であることが分かった。アルカリ金属及びアルカリ土類金属含有量、数平均分子量、平均粒子径の分析結果及び物性評価結果を表1、図1及び図2に示す。

[0083] [実施例4]

N–ビニルホルムアミドの代わりにN–ビニルアセトアミド35質量部を用いたこと、反応器に仕込むメタノールの量を965質量部に変更したこと以外は実施例1と同様にしてグラフト共重合体を得た。得られたグラフト共重合体を¹H–NMR (500MHz, d–DMSO, 20℃)で解析したと

ころ、全構成単位のリール数に対してN-ビニルアセトアミドの構成単位が5.4mol%導入されたグラフト共重合体であることが分かった。¹H-NMRの分析結果を以下に示す。ポリN-ビニルアセトアミドの良溶媒であるメタノールを用いて得られたグラフト共重合体からなる粉末中のポリN-ビニルアセトアミドを抽出したが、抽出中にポリN-ビニルアセトアミドは確認されなかった。また、アルカリ金属及びアルカリ土類金属含有量、数平均分子量、平均粒子径の分析結果及び物性評価結果を表1、図1及び図2に示す。

[0084] ¹H-NMR (500MHz, d-DMSO (TMS含有), 25℃) δ (ppm): 1.1-1.6 (-CH₂CH(OH)-, -CH₂CH(OCOCH₃)-, -CH₂CH(NHCOCH₃)-), 1.75 (-CH₂CH(NHCOCH₃)-), 1.9-2.1 (-CH₂CH(OCOCH₃)-), 3.4-4.0 (-CH₂CH(OH)-, -CH₂CH(NHCOCH₃)-), 4.1-4.7 (-CH₂CH(OH)-), 7.0-8.0 (-CH₂CH(NHCOCH₃)-)

[0085] [実施例5]

N-ビニルアセトアミドの量を70質量部に、メタノールの量を930質量部に変更したこと以外は実施例4と同様にしてグラフト共重合体からなる粉末を得た。得られたグラフト共重合体を¹H-NMR (500MHz, d-DMSO, 20℃)で解析したところ、全構成単位のリール数に対してN-ビニルアセトアミドの構成単位が10.0mol%導入されたグラフト共重合体であることが分かった。アルカリ金属及びアルカリ土類金属含有量、数平均分子量、平均粒子径の分析結果及び物性評価結果を表1、図1及び図2に示す。

[0086] [実施例6]

N-ビニルアセトアミドの量を100質量部に、メタノールの量を900質量部に変更したこと以外は実施例4と同様にしてグラフト共重合体からなる粉末を得た。得られたグラフト共重合体を¹H-NMR (500MHz, d

－DMSO，20℃）で解析したところ、全構成単位の数に対してN－ビニルアセトアミドの構成単位が12.2mol%導入されたグラフト共重合体であることが分かった。アルカリ金属及びアルカリ土類金属含有量、数平均分子量、平均粒子径の分析結果及び物性評価結果を表1、図1及び図2に示す。

[0087] [実施例7]

N－ビニルホルムアミドの代わりにN－ビニルピロリドン30質量部を用いたこと、メタノールの量を970質量部に変更したこと以外は実施例1と同様にしてグラフト共重合体からなる粉末を得た。得られたグラフト共重合体を¹H－NMR（500MHz，d－DMSO，20℃）で解析したところ、全構成単位の数に対してN－ビニルピロリドンの構成単位が2.6mol%導入されたグラフト共重合体であることが分かった。¹H－NMRの分析結果を以下に示す。ポリN－ビニルピロリドンの良溶媒であるメタノールを用いて得られたグラフト共重合体からなる粉末中のポリN－ビニルピロリドンを抽出したが、抽出中にポリN－ビニルピロリドンは確認されなかった。また、アルカリ金属及びアルカリ土類金属含有量、数平均分子量、平均粒子径の分析結果及び物性評価結果を表1、図1及び図2に示す。

[0088] ¹H－NMR（500MHz，d－DMSO（TMS含有），25℃） δ（ppm）：1.1－1.6（－CH₂CH（OH）－、－CH₂CH（OCOCH₃）－、－CH₂CH（NCOCH₂CH₂CH₂）－）、1.8－2.4（－CH₂CH（NCOCH₂CH₂CH₂）－）、1.9－2.1（－CH₂CH（OCOCH₃）－）、3.0－3.2（－CH₂CH（NCOCH₂CH₂CH₂）－）、3.4－4.0（－CH₂CH（OH）－、－CH₂CH（NCOCH₂CH₂CH₂）－）、4.1－4.7（－CH₂CH（OH）－）

[0089] [実施例8]

N－ビニルピロリドンの量を70質量部に、メタノールの量を930質量部に変更したこと以外は実施例7と同様にしてグラフト共重合体からなる粉末を得た。得られたグラフト共重合体を¹H－NMR（500MHz，d－D

MSO, 20℃)で解析したところ、全構成単位のマール数に対してN-ビニルピロリドンの構成単位が6.5mol%導入されたグラフト共重合体であることが分かった。アルカリ金属及びアルカリ土類金属含有量、数平均分子量、平均粒子径の分析結果及び物性評価結果を表1、図1及び図2に示す。

[0090] [実施例9]

N-ビニルピロリドンの量を190質量部に、メタノールの量を900質量部に変更したこと以外は実施例7と同様にしてグラフト共重合体からなる粉末を得た。得られたグラフト共重合体を¹H-NMR (500MHz, d-DMSO, 20℃)で解析したところ、全構成単位のマール数に対してN-ビニルピロリドンの構成単位が10.6mol%導入されたグラフト共重合体であることが分かった。アルカリ金属及びアルカリ土類金属含有量、数平均分子量、平均粒子径の分析結果及び物性評価結果を表1、図1及び図2に示す。

[0091] [実施例10]

ポリビニルアルコール粉末としてPVOH-2を用いたこと、N-ビニルホルムアミドの代わりにN-ビニルアセトアミド23質量部を用いたこと、メタノールの量を477質量部に変更したこと以外は実施例1と同様にしてグラフト共重合体からなる粉末を得た。得られたグラフト共重合体を¹H-NMR (500MHz, d-DMSO, 20℃)で解析したところ、全構成単位のマール数に対してN-ビニルアセトアミドの構成単位が5.5mol%導入されたグラフト共重合体であることが分かった。アルカリ金属及びアルカリ土類金属含有量、数平均分子量、平均粒子径の分析結果及び物性評価結果を表1に示す。

[0092] [実施例11]

ポリビニルアルコール粉末としてPVOH-3を用いたこと、電子線の照射量を60kGyに変更したこと、N-ビニルホルムアミドの代わりにN-(2-ヒドロキシエチル)アクリルアミド5質量部を用いたこと、メタノールの量を995質量部に変更したこと以外は実施例1と同様にしてグラフト

共重合体からなる粉末を得た。得られたグラフト共重合体を $^1\text{H-NMR}$ （500MHz，d-DMSO，20℃）で解析したところ、全構成単位の数に対してN-（2-ヒドロキシエチル）アクリルアミドの構成単位が1.0mol%導入されたグラフト共重合体であることが分かった。 $^1\text{H-NMR}$ の分析結果を以下に示す。ポリN-（2-ヒドロキシエチル）アクリルアミドの良溶媒であるメタノールを用いて得られたグラフト共重合体中のポリN-（2-ヒドロキシエチル）アクリルアミドを抽出したが、抽出中にポリN-（2-ヒドロキシエチル）アクリルアミドは確認されなかった。また、アルカリ金属及びアルカリ土類金属含有量、数平均分子量、平均粒子径の分析結果及び物性評価結果を表1、図1及び図2に示す。

[0093] $^1\text{H-NMR}$ （500MHz，d-DMSO（TMS含有），25℃） δ （ppm）：1.1-1.6（ $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})-$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{OCOCH}_3)-$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{CONHCH}_2\text{CH}_2\text{OH})-$ ）、1.9-2.1（ $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{OCOCH}_3)-$ ）、3.4-4.7（ $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})-$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{CONHCH}_2\text{CH}_2\text{OH})-$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{CONHCH}_2\text{CH}_2\text{OH})-$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{CONHCH}_2\text{CH}_2\text{OH})-$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})-$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{CONHCH}_2\text{CH}_2\text{OH})-$ ）、7.4（ $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{CONHCH}_2\text{CH}_2\text{OH})-$ ）

[0094] [実施例12]

N-ビニルホルムアミドの代わりにN-（2-ヒドロキシエチル）アクリルアミド30質量部を用いたこと、メタノールの量を970質量部に変更したこと以外は実施例1と同様にしてグラフト共重合体からなる粉末を得た。得られたグラフト共重合体を $^1\text{H-NMR}$ （500MHz，d-DMSO，20℃）で解析したところ、全構成単位の数に対してN-（2-ヒドロキシエチル）アクリルアミドの構成単位が4.7mol%導入されたグラフト共重合体であることが分かった。アルカリ金属及びアルカリ土類金属含有量、数平均分子量、平均粒子径の分析結果及び物性評価結果を表1、図1及び図2に示す。

[0095] [実施例 1 3]

N-(2-ヒドロキシエチル)アクリルアミドの量を80質量部に、メタノールの量を920質量部に変更したこと以外は実施例12と同様にしてグラフト共重合体からなる粉末を得た。得られたグラフト共重合体を $^1\text{H-NMR}$ (500MHz, $d\text{-DMSO}$, 20°C)で解析したところ、全構成単位の数に対してN-(2-ヒドロキシエチル)アクリルアミドの構成単位が10.4mol%導入されたグラフト共重合体であることが分かった。アルカリ金属及びアルカリ土類金属含有量、数平均分子量、平均粒子径の分析結果及び物性評価結果を表1、図1及び図2に示す。

[0096] [実施例 1 4]

N-ビニルホルムアミドの代わりにアクリルアミド80質量部を用いたこと、メタノールの量を920質量部に変更したこと以外は実施例1と同様にしてグラフト共重合体からなる粉末を得た。得られたグラフト共重合体を $^1\text{H-NMR}$ (500MHz, $d\text{-DMSO}$, 20°C)で解析したところ、全構成単位の数に対してアクリルアミドの構成単位が1.9mol%導入されたグラフト共重合体であることが分かった。 $^1\text{H-NMR}$ の分析結果を以下に示す。ポリアクリルアミドの良溶媒であるメタノールを用いて得られたグラフト共重合体中のポリアクリルアミドを抽出したが、抽出中にポリアクリルアミドは確認されなかった。また、アルカリ金属及びアルカリ土類金属含有量、数平均分子量、平均粒子径の分析結果及び物性評価結果を表1、図1及び図2に示す。

[0097] $^1\text{H-NMR}$ (500MHz, $d\text{-DMSO}$ (TMS含有), 25°C) δ (ppm): 1.1-1.6 ($-\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})-$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{OCOCH}_3)-$ 、 $-\text{CH}_2\text{CHCONH}_2-$)、1.9-2.1 ($-\text{CH}_2\text{CH}(\text{OCOCH}_3)-$)、3.4-4.7 ($-\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})-$ 、 $-\text{CH}_2\text{CHCONH}_2-$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})-$ 、)、7.4 ($-\text{CH}_2\text{CHCONH}_2-$)

[0098] [実施例 1 5]

電子線の照射量を60kGyに変更したこと、アクリルアミドの量を150質量部に、メタノールの量を850質量部に変更したこと以外は実施例14と同様にしてグラフト共重合体からなる粉末を得た。得られたグラフト共重合体を $^1\text{H-NMR}$ (500MHz, d-DMSO, 20°C) で解析したところ、全構成単位のマール数に対してアクリルアミドの構成単位が4.5mol%導入されたグラフト共重合体であることが分かった。また、アルカリ金属及びアルカリ土類金属含有量、数平均分子量、平均粒子径の分析結果及び物性評価結果を表1、図1及び図2に示す。

[0099] [実施例16]

電子線の照射量を90kGyに変更したこと、アクリルアミドの量を100質量部に、メタノールの量を400質量部に変更したこと以外は実施例14と同様にしてグラフト共重合体からなる粉末を得た。得られたグラフト共重合体を $^1\text{H-NMR}$ (500MHz, d-DMSO, 20°C) で解析したところ、全構成単位のマール数に対してアクリルアミドの構成単位が8.8mol%導入されたグラフト共重合体であることが分かった。また、アルカリ金属及びアルカリ土類金属含有量、数平均分子量、平均粒子径の分析結果及び物性評価結果を表1、図1及び図2に示す。

[0100] [実施例17]

ポリビニルアルコール粉末としてPVOH-4を用いたこと、電子線の照射量を90kGyに変更したこと、N-ビニルアセトアミドの量を20質量部に、メタノールの量を494質量部にそれぞれ変更したこと以外は実施例14と同様にしてグラフト共重合体からなる粉末を得た。得られたグラフト共重合体を $^1\text{H-NMR}$ (500MHz, d-DMSO, 20°C) で解析したところ、全構成単位のマール数に対してN-ビニルアセトアミドの構成単位が1.2mol%導入されたグラフト共重合体であることが分かった。アルカリ金属及びアルカリ土類金属含有量、数平均分子量、平均粒子径の分析結果及び物性評価結果を表1に示す。

[0101] [実施例18]

ポリビニルアルコール粉末としてPVOH-5を用いたこと、電子線の照射量を60kGyに変更したこと以外は実施例7と同様にしてグラフト共重合体からなる粉末を得た。得られたグラフト共重合体を¹H-NMR (500 MHz, d-DMSO, 20℃)で解析したところ、全構成単位のモル数に対してN-ビニルピロリドンの構成単位が1.3mol%導入されたグラフト共重合体であることが分かった。アルカリ金属及びアルカリ土類金属含有量、数平均分子量、平均粒子径の分析結果及び物性評価結果を表1に示す。

[0102] [実施例19]

ポリビニルアルコール粉末としてPVOH-6を用いたこと、電子線の照射量を60kGyに変更したこと以外は実施例4と同様にしてグラフト共重合体からなる粉末を得た。得られたグラフト共重合体を¹H-NMR (500 MHz, d-DMSO, 20℃)で解析したところ、全構成単位のモル数に対してN-ビニルアセトアミドの構成単位が6.5mol%導入されたグラフト共重合体であることが分かった。アルカリ金属及びアルカリ土類金属含有量、数平均分子量、平均粒子径の分析結果及び物性評価結果を表1に示す。

[0103] また、得られたグラフト共重合体50質量部をラボプラストミルにて、240℃の温度で3分間、スクリー回転速度100rpmで溶融混練し、1分ごとの混練時トルクを測定した。混練時間に対して、トルクをプロットした結果を図3に示す。

[0104] [実施例20]

ポリビニルアルコール粉末としてPVOH-7を用いたこと、電子線の照射量を150kGyに変更したこと、アクリルアミドの量を100質量部に、メタノールの量を400質量部にそれぞれ変更したこと以外は実施例14と同様にしてグラフト共重合体からなる粉末を得た。得られたグラフト共重合体を¹H-NMR (500 MHz, d-DMSO, 20℃)で解析したところ、全構成単位のモル数に対してアクリルアミドの構成単位が4.9mol%導入されたグラフト共重合体であることが分かった。アルカリ金属及びア

ルカリ土類金属含有量、数平均分子量、平均粒子径の分析結果及び物性評価結果を表1に示す。

[0105] また、得られたグラフト共重合体50質量部をラボプラストミルにて、240℃の温度で3分間、スクリー回転速度100rpmで熔融混練し、1分ごとの混練時トルクを測定した。混練時間に対して、トルクをプロットした結果を図3に示す。

[0106] [比較例1]

PVOH-1（未変性ポリビニルアルコール）を評価した。アルカリ金属及びアルカリ土類金属含有量、数平均分子量、平均粒子径の分析結果及び物性評価結果を表1に示す。

[0107] [比較例2]

N-ビニルアセトアミドの量を0.5質量部に、メタノールの量を995.5質量部に変更したこと以外は実施例1と同様にしてグラフト共重合体からなる粉末を得た。得られたグラフト共重合体を¹H-NMR（500MHz，d-DMSO，20℃）で解析したところ、全構成単位のモル数に対してN-ビニルアセトアミドの構成単位が0.1mol%導入されたグラフト共重合体であることが分かった。アルカリ金属及びアルカリ土類金属含有量、数平均分子量、平均粒子径の分析結果及び物性評価結果を表1に示す。

[0108] [比較例3]

N-ビニルホルムアミドの量を60質量部に、メタノールの量を940質量部に変更したこと以外は実施例1と同様にしてグラフト共重合体からなる粉末を得た。得られたグラフト共重合体を¹H-NMR（500MHz，d-DMSO，20℃）で解析したところ、全構成単位のモル数に対してN-ビニルホルムアミドの構成単位が26.1mol%導入されたグラフト共重合体であることが分かった。アルカリ金属及びアルカリ土類金属含有量、数平均分子量、平均粒子径の分析結果及び物性評価結果を表1に示す。

[0109] [比較例4]

N-ビニルホルムアミドの代わりにヒドロキシエチルメタクリレート10

0質量部を用いたこと、メタノールの量を900質量部に変更したこと以外は実施例1と同様にしてグラフト共重合体からなる粉末を得た。得られたグラフト共重合体を $^1\text{H-NMR}$ (500MHz, d-DMSO, 20°C) で解析したところ、全構成単位の数に対してヒドロキシエチルメタクリレートの構成単位が8.8mol%導入されたグラフト共重合体であることが分かった。 $^1\text{H-NMR}$ の分析結果を以下に示す。また、アルカリ金属及びアルカリ土類金属含有量、数平均分子量、平均粒子径の分析結果及び物性評価結果を表1、図1及び図2に示す。

[0110] $^1\text{H-NMR}$ (500MHz, d-DMSO (TMS含有), 25°C) δ (ppm) : 0.6–1.1 (–CH₂C(CH₃)(COOCH₂CH₂OH)–)、1.1–1.6 (–CH₂CH(OH)–、–CH₂CH(OCOCH₃)–)、1.7–1.9 (–CH₂C(CH₃)(COOCH₂CH₂OH)–)、1.9–2.1 (–CH₂CH(OCOCH₃)–)、3.4–4.0 (–CH₂CH(OH)–、–CH₂C(CH₃)(COOCH₂CH₂OH)–、–CH₂C(CH₃)(COOCH₂CH₂OH)–)、4.1–4.7 (–CH₂CH(OH)–)、4.8 (–CH₂C(CH₃)(COOCH₂CH₂OH)–)

[0111] [比較例5]

N-ビニルホルムアミドの代わりにメチルメタクリレート10質量部を用いたこと、メタノールの量を990質量部に変更したこと以外は実施例1と同様にしてグラフト共重合体からなる粉末を得た。得られたグラフト共重合体を $^1\text{H-NMR}$ (500MHz, d-DMSO, 20°C) で解析したところ、全構成単位の数に対してメチルメタクリレートの構成単位が2.9mol%導入されたグラフト共重合体であることが分かった。 $^1\text{H-NMR}$ の分析結果を以下に示す。また、アルカリ金属及びアルカリ土類金属含有量、数平均分子量、平均粒子径の分析結果及び物性評価結果を表1、図1及び図2に示す。

[0112] $^1\text{H-NMR}$ (500MHz, d-DMSO (TMS含有), 25°C) δ

(ppm) : 0.6–1.1 ($-\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)(\text{COOCH}_3)-$)、1.1–1.6 ($-\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})-$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{OCOCH}_3)-$ 、 $-\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)(\text{COOCH}_3)-$)、1.9–2.1 ($-\text{CH}_2\text{CH}(\text{OCOCH}_3)-$)、3.4–3.7 ($-\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)(\text{COOCH}_3)-$)、3.4–4.0 ($-\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})-$)、4.1–4.7 ($-\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})-$)

[比較例6]

PVOH-1を水に溶解し、濃度5質量%のポリビニルアルコール水溶液を調製した。ここにN-ビニルアセトアミドを、100質量部のPVOH-1に対して0.5質量部になるように溶解させた後、当該水溶液に電子線(30kGy)を照射したところ、水溶液がゲル化し、粒子状で取り出すことが出来なかった。得られたゲルの一部を乾燥し、水への溶解性を評価したが、当該ゲルは100℃に昇温後、200分経過しても完全には溶解しなかった。

[0113] [比較例7]

攪拌機、還流冷却管、アルゴン導入管、開始剤の添加口を備えた反応器に、酢酸ビニル640質量部、メタノール243質量部、N-ビニルアセトアミド9.1質量部を仕込み、アルゴンバブリングをしながら30分間系内をアルゴン置換した。これとは別に、モノマーの逐次添加溶液(以降ディレー溶液と表記する)としてN-ビニルアセトアミドのメタノール溶液(濃度5質量%)を調製し、30分間アルゴンをバブリングした。反応器の昇温を開始し、内温が60℃となったところで、2,2'-アゾビスイソブチロニトリル0.15質量部を添加し重合を開始した。重合反応の進行中は、調製したディレー溶液を系内に滴下することで、重合溶液におけるモノマー組成(酢酸ビニルとN-ビニルアセトアミドのモル比率)が一定となるようにした。60℃で180分重合した後、冷却して重合を停止した。続いて、30℃、減圧下でメタノールを時々添加しながら未反応のモノマーの除去を行い、N-ビニルアセトアミドで変性されたポリ酢酸ビニルのメタノール溶液を

得た。次に、当該ポリ酢酸ビニルのメタノール溶液にメタノールを追加して濃度を20質量％に調製したポリ酢酸ビニルのメタノール溶液489質量部に、10.0質量部の水酸化ナトリウムメタノール溶液（濃度14.0質量％）を添加して、40℃でけん化を行った。水酸化ナトリウムメタノール溶液を添加後数分でゲル化物が生成したので、これを粉砕機にて粉砕し、40℃のまま60分間放置してけん化を進行させた。これに酢酸メチルを加えて残存するアルカリを中和した後、メタノールでソックスレー洗浄を8時間行った。さらに、40℃で終夜真空乾燥することにより、N-ビニルアセトアミドで変性されたポリビニルアルコール樹脂（粗粒）を得た。当該ポリビニルアルコール樹脂のけん化度は98.7mol％であった。さらに、得られたポリビニルアルコール樹脂を液体窒素で凍結した後、遠心粉砕機を用いて粉砕し、粉体を目開き75μm～150μmの篩で分級し、N-ビニルアセトアミドで変性されたポリビニルアルコール樹脂（ランダム共重合体）の粒子（PVOH-8）を得た。得られたランダム共重合体を¹H-NMR（500MHz，d-DMSO，20℃）で解析したところ、全構成単位の数に対してN-ビニルアセトアミドの構成単位が3.8mol％導入されたランダム共重合体であることが分かった。¹H-NMRの分析結果を以下に示す。また、アルカリ金属及びアルカリ土類金属含有量、数平均分子量、平均粒子径の分析結果及び物性評価結果を表1、図1及び図2に示す。

[0114] ¹H-NMR（500MHz，d-DMSO（TMS含有），25℃） δ（ppm）：1.1-1.6（-CH₂CH(OH)-、-CH₂CH(OCOCH₃)-、-CH₂CH(NHCOCH₃)-）、1.75（-CH₂CH(NHCOCH₃)-）、1.9-2.1（-CH₂CH(OCOCH₃)-）、3.4-4.0（-CH₂CH(OH)-、-CH₂CH(NHCOCH₃)-）、4.1-4.7（-CH₂CH(OH)-）、7.0-8.0（-CH₂CH(NHCOCH₃)-）

[0115]

[表1]

	ポリビニルアルコール	グラフト共重合体					物性評価結果			
		式(I)又は式(II)で表される繰り返し単位	変性量	a)	数平均分子量	平均粒子径	水溶性	Tg	Tm	熱分解温度
			[mol%]	[質量%]	[Mn]	[μ m]		[°C]	[°C]	[°C]
実施例1	PVOH-1	N-ビニルホルムアミド	1.1	0.1	24200	102	A	85	213	341
実施例2	PVOH-1	N-ビニルホルムアミド	4.3	0.1	24600	115	A	87	217	344
実施例3	PVOH-1	N-ビニルホルムアミド	9.7	N.D.	24400	120	A	102	210	339
実施例4	PVOH-1	N-ビニルアセトアミド	5.4	0.1	23900	111	A	91	218	349
実施例5	PVOH-1	N-ビニルアセトアミド	10.0	N.D.	24000	108	A	106	217	362
実施例6	PVOH-1	N-ビニルアセトアミド	12.2	N.D.	24900	98	A	113	215	371
実施例7	PVOH-1	N-ビニルピロリドン	2.6	0.1	25400	112	A	85	217	339
実施例8	PVOH-1	N-ビニルピロリドン	6.5	N.D.	24400	106	A	90	216	362
実施例9	PVOH-1	N-ビニルピロリドン	10.6	N.D.	25000	111	A	100	214	354
実施例10	PVOH-2	N-ビニルアセトアミド	5.5	N.D.	25400	110	A	94	228	365
実施例11	PVOH-3	N-(2-ヒドロキシエチル)アクリルアミド	1.0	0.3	14500	445	A	83	217	305
実施例12	PVOH-1	N-(2-ヒドロキシエチル)アクリルアミド	4.7	N.D.	24500	111	A	85	215	365
実施例13	PVOH-1	N-(2-ヒドロキシエチル)アクリルアミド	10.4	N.D.	24400	120	A	89	210	355
実施例14	PVOH-1	アクリルアミド	1.9	0.1	25000	112	A	82	217	345
実施例15	PVOH-1	アクリルアミド	4.5	N.D.	24500	115	A	84	214	366
実施例16	PVOH-1	アクリルアミド	8.8	N.D.	25600	109	A	87	210	352
実施例17	PVOH-4	N-ビニルアセトアミド	1.2	0.2	201100	420	B	85	223	313
実施例18	PVOH-5	N-ビニルピロリドン	1.3	0.1	25600	785	B	87	217	354
実施例19	PVOH-6	N-ビニルアセトアミド	6.5	N.D.	9800	102	A	94	216	361
実施例20	PVOH-7	アクリルアミド	4.9	0.6	10200	113	A	84	213	284
比較例1	PVOH-1	-	-	0.1	22000	108	A	78	223	372
比較例2	PVOH-1	N-ビニルアセトアミド	0.1	0.1	24400	104	A	79	221	345
比較例3	PVOH-1	N-ビニルホルムアミド	26.1	N.D.	27800	112	A	111	191	329
比較例4	PVOH-1	ヒドロキシエチルメタクリレート	8.8	N.D.	27800	104	A	79	216	365
比較例5	PVOH-1	メチルメタクリレート	2.9	N.D.	27800	116	C	79	214	361
比較例6	PVOH-1	N-ビニルアセトアミド	-	-	-	-	-	-	-	-
比較例7	PVOH-8	N-ビニルアセトアミド ^{b)}	3.8	0.2	27800	112	A	88	187	304

a) アルカリ金属及びアルカリ土類金属の合計含有量、b) ランダム共重合

[0116] 実施例1～20から明らかなように、本発明のグラフト共重合体は、高い結晶性を維持しながらガラス転移温度が上昇していることがわかる。従って、従来のポリビニルアルコール樹脂よりも高温域で優れた機械的強度を発現することが期待される。また、ポリビニルアルコール樹脂の重要な特性の一つである良好な水溶性を失っておらず、熱分解温度も高いことから、本発明

のグラフト共重合体は、ポリビニルアルコール樹脂の幅広い用途に利用することができる。

[0117] 実施例 19 のように、グラフト共重合体に含まれるアルカリ金属及びアルカリ土類金属の量が特に少ない場合には、アミド基が分解しにくく、耐熱性が特に優れていた。図 3 に示されるように、実施例 19 のグラフト共重合体は、溶融成形時に熱分解によるゲル化、トルク上昇が起こりにくく、溶融成形性に特に優れていた。

[0118] 比較例 1 のように、未変性のポリビニルアルコール樹脂は、乾燥状態で 80℃を超える高温領域では樹脂が軟化してしまい、当該温度域での機械的物性は期待できない。比較例 2 のように、グラフト鎖の含有量（変性量）が極めて少ない場合にはガラス転移温度の上昇が不十分であった。一方、比較例 3 のようにグラフト鎖の含有量が多すぎる場合には結晶性が低下した。比較例 4 のように、ポリビニルアルコールにヒドロキシエチルメタクリレートグラフト重合した場合、ガラス転移温度はほとんど変化せず、グラフト鎖にアミド基が導入されていることがガラス転移温度の上昇に重要であることがわかる。また、比較例 5 のようにポリビニルアルコールに疎水的なメチルメタクリレートをグラフト重合すると水溶性が失われた。比較例 6 は、ポリビニルアルコールが溶解した状態でグラフト重合を行った例である。この場合、ポリビニルアルコールが架橋され、水溶性が失われた。比較例 7 には、N-ビニルアセトアミドをランダム共重合によってポリビニルアルコール樹脂に導入した例を示している。この場合、アミド基の効果によってガラス転移温度は上昇したが、グラフト共重合体に比べ結晶性の低下が著しかった。

請求の範囲

[請求項1]

グラフト共重合体からなる粉末であって、

前記グラフト共重合体が、ポリビニルアルコールからなる主鎖と、
下記式（I）又は式（II）で表される繰り返し単位から構成される重
合体からなる側鎖とを有し、

前記グラフト共重合体中の全単量体単位に対する下記式（I）又は
式（II）で表される繰り返し単位の含有量が0.2～20mol％で
あり、

平均粒子径が20～1,000 μ mであり、かつ
水100gに対して2g以上完全に溶解することができる粉末。

[化1]



[式中、R1は、水素原子又はメチル基を表し、R2及びR3は、そ
れぞれ独立して水素原子、又は炭素数1～10の水酸基又はアシル基
を有してもよいアルキル基を表す。R2及びR3は相互に連結して環
を形成していてもよい。]

[化2]



[式中、R1は、上記式（I）と同じである。R4及びR5は、そ
れぞれ独立して水素原子、又は炭素数1～10の水酸基又はアシル基を
有してもよいアルキル基を表す。R4及びR5は相互に連結して環を
形成していてもよい。]

[請求項2]

前記グラフト共重合体が前記式（I）で表される繰り返し単位から

構成される重合体からなる側鎖を有する請求項 1 に記載の粉末。

[請求項3] 前記グラフト共重合体がポリ N-ビニルホルムアミド、ポリ N-ビニルアセトアミド及びポリ N-ビニルピロリドンからなる群から選択される少なくとも一種からなる側鎖を有する請求項 2 に記載の粉末。

[請求項4] 前記グラフト共重合体の数平均分子量が 5,000～250,000 である請求項 1～3 のいずれかに記載の粉末。

[請求項5] アルカリ金属及びアルカリ土類金属の合計含有量が 0.5 質量%以下である請求項 1～4 のいずれかに記載の粉末。

[請求項6] 平均粒子径が 20～1,000 μm であるポリビニルアルコール粉末に電離放射線を照射する工程と、

電離放射線が照射されたポリビニルアルコール粉末を、下記式 (III) 又は式 (IV) で表される単量体を含む溶液中に分散させてグラフト重合を行う工程を備える請求項 1～5 のいずれかに記載の粉末の製造方法。

[化3]



[式中、R1、R2 及び R3 は、上記式 (I) と同じである。]

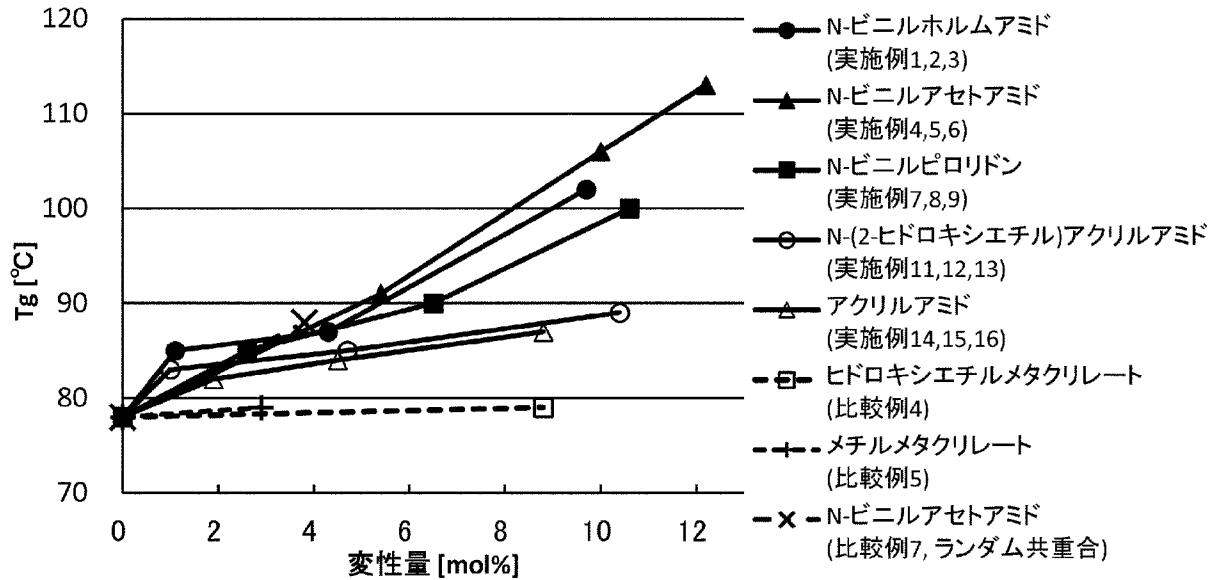
[化4]



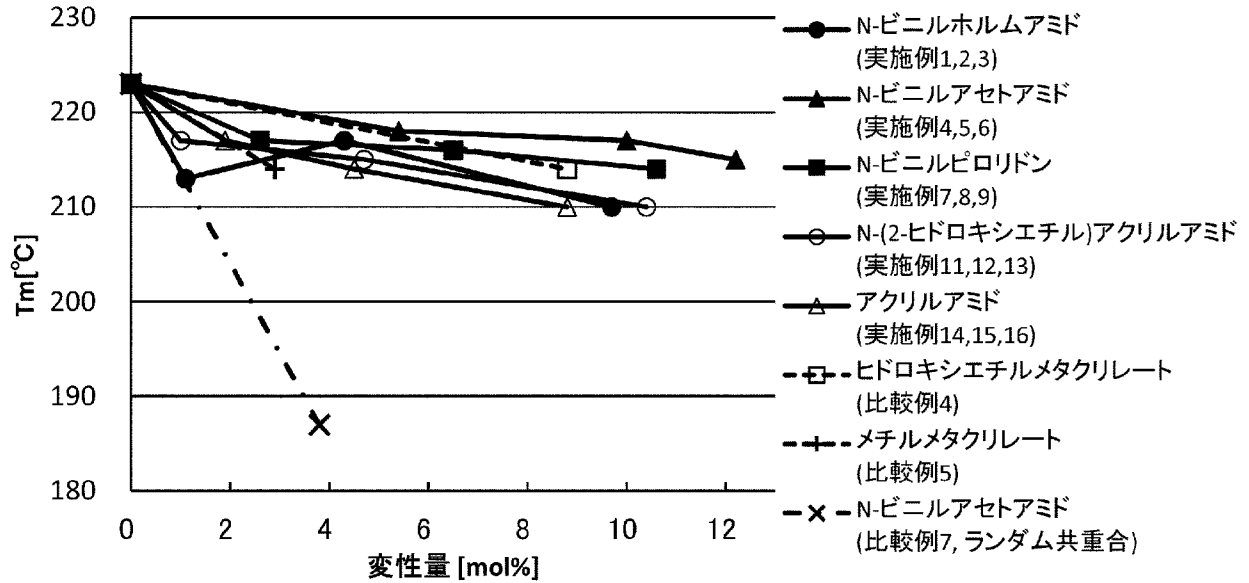
[式中、R1、R4 及び R5 は、上記式 (II) と同じである。]

[請求項7] 水分率 15 質量%以下のポリビニルアルコール粉末に電離放射線を照射する請求項 6 に記載の粉末の製造方法。

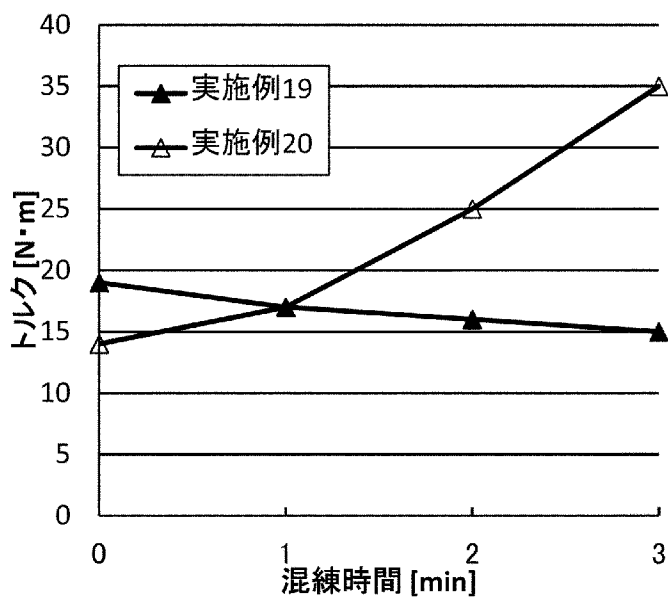
[図1]



[図2]



[図3]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2017/004643

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08F261/04(2006.01) i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C08F261/04

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2017
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2017	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2017

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2007-70169 A (Dai-Ichi Kogyo Seiyaku Co., Ltd.), 22 March 2007 (22.03.2007), claims; paragraphs [0011] to [0014], [0035], [0036]; examples (Family: none)	1-5
X	JP 2007-70493 A (Dai-Ichi Kogyo Seiyaku Co., Ltd.), 22 March 2007 (22.03.2007), claims; paragraphs [0013] to [0016], [0049], [0050]; examples (Family: none)	1-5

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
 "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date
 "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
 "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
 "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
 "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
 "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
 "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
21 April 2017 (21.04.17)

Date of mailing of the international search report
09 May 2017 (09.05.17)

Name and mailing address of the ISA/
Japan Patent Office
3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku,
Tokyo 100-8915, Japan

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2017/004643

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2006-213840 A (Dai-Ichi Kogyo Seiyaku Co., Ltd.), 17 August 2006 (17.08.2006), claims; paragraphs [0015], [0032], [0039]; examples (Family: none)	1-5
A	WO 2011/118598 A1 (Japan Vam & Poval Co., Ltd.), 29 September 2011 (29.09.2011), paragraphs [0006], [0013], [0022], [0043], [0060] to [0062] & CN 102695727 A	5
X	JP 2001-348449 A (Mitsubishi Chemical Corp.), 18 December 2001 (18.12.2001), claims; paragraphs [0010] to [0016]; examples (Family: none)	1-7
X	JP 4-309536 A (Mitsubishi Paper Mills Ltd.), 02 November 1992 (02.11.1992), claims; paragraphs [0009] to [0011]; examples (Family: none)	1-7
A	JP 2014-88497 A (Kuraray Co., Ltd.), 15 May 2014 (15.05.2014), entire text (Family: none)	1-7
A	JP 2008-540761 A (Protista Biotechnology AB), 20 November 2008 (20.11.2008), entire text & US 2009/0170973 A1 whole document & WO 2006/121395 A1 & EP 1879926 A1	1-7
A	JP 7-70229 A (Air Products and Chemicals Inc.), 14 March 1995 (14.03.1995), entire text & US 5340874 A whole document & EP 633275 A1	1-7

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. C08F261/04(2006.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. C08F261/04

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 1 7 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 7 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 7 年

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X	JP 2007-70169 A（第一工業製薬株式会社）2007.03.22, 特許請求の範囲、【0011】－【0014】、【0035】、【0036】、実施例（ファミリーなし）	1-5
X	JP 2007-70493 A（第一工業製薬株式会社）2007.03.22, 特許請求の範囲、【0013】－【0016】、【0049】、【0050】、実施例（ファミリーなし）	1-5

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

2 1 . 0 4 . 2 0 1 7

国際調査報告の発送日

0 9 . 0 5 . 2 0 1 7

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（I S A / J P）

郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官（権限のある職員）

大久保 智之

4 J

3 4 4 6

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 4 5 7

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X	JP 2006-213840 A (第一工業製薬株式会社) 2006.08.17, 特許請求の範囲、【0015】、【0032】、【0039】、実施例 (ファミリーなし)	1-5
A	WO 2011/118598 A1 (日本酢ビ・ポバール株式会社) 2011.09.29, 【0006】、【0013】、【0022】、【0043】、【0060】 - 【0062】 & CN 102695727 A	5
X	JP 2001-348449 A (三菱化学株式会社) 2001.12.18, 特許請求の範囲、【0010】 - 【0016】、実施例 (ファミリーなし)	1-7
X	JP 4-309536 A (三菱製紙株式会社) 1992.11.02, 特許請求の範囲、【0009】 - 【0011】、実施例 (ファミリーなし)	1-7
A	JP 2014-88497 A (株式会社クラレ) 2014.05.15, 全文 (ファミリーなし)	1-7
A	JP 2008-540761 A (プロテスタ バイオテクノロジー アーベー) 2008.11.20, 全文 & US 2009/0170973 A1, whole document & WO 2006/121395 A1 & EP 1879926 A1	1-7
A	JP 7-70229 A (エアー. プロダクツ. アンド. ケミカルス. インコーポレーテッド) 1995.03.14, 全文 & US 5340874 A, whole document & EP 633275 A1	1-7