

(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
2023年8月31日(31.08.2023)



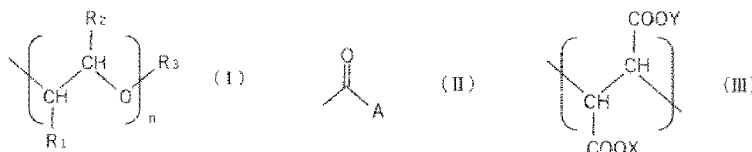
(10) 国際公開番号

WO 2023/162603 A1

- (51) 国際特許分類:
C08F 290/06 (2006.01) C08F 218/14 (2006.01)
C08F 2/20 (2006.01) C08F 222/00 (2006.01)
C08F 8/12 (2006.01) C09K 23/52 (2022.01)
C08F 216/06 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2023/003248
- (22) 国際出願日: 2023年2月1日(01.02.2023)
- (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 2022-026087 2022年2月22日(22.02.2022) JP
- (71) 出願人: デンカ株式会社 (DENKA COMPANY LIMITED) [JP/JP]; 〒1038338 東京都中央区日本橋室町二丁目1番1号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 松本 真典 (MATSUMOTO, Masanori); 〒1038338 東京都中央区日本橋室町二丁目1番1号 デンカ株式会社内 Tokyo (JP). 渡辺 聡 (WATANABE, Satoshi); 〒1038338 東京都中央区日本橋室町二丁目1番1号 デンカ株式会社内 Tokyo (JP).
- (74) 代理人: アクシス国際弁理士法人 (AXIS PATENT INTERNATIONAL); 〒1050004 東京都港区新橋二丁目6番2号 新橋アイマークビル Tokyo (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, CV, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IQ, IR, IS, IT, JM, JO, JP,

(54) Title: MODIFIED VINYL ALCOHOL-BASED POLYMER AND METHOD FOR PRODUCING SAME, DISPERSION STABILIZER FOR SUSPENSION POLYMERIZATION, AND METHOD FOR PRODUCING VINYL-BASED RESIN

(54) 発明の名称: 変性ビニルアルコール系重合体及びその製造方法、懸濁重合用分散安定剤、並びにビニル系樹脂の製造方法



(57) Abstract: Provided is a modified vinyl alcohol-based polymer which is useful as a dispersion stabilizer that is suitable for stably obtaining ultrafine resin particles having high particle size uniformity under a broad range of stirring conditions when a vinyl compound such as vinyl chloride is subjected to suspension polymerization. This modified vinyl alcohol-based polymer has a polyoxyalkylene unit represented by general formula (I) in a side chain, has a carbonyl unit represented by general formula (II) at a main chain terminal, and has a dicarboxylic acid unit represented by general formula (III) in a main chain. (In general formula (I), R_1 and R_2 are each independently a hydrogen atom, a methyl group or an ethyl group, and R_3 is a hydrogen atom or a methyl group. n denotes the number of repeating units, and is an integer within the range $1 \leq n \leq 70$. In general formula (II), A denotes a hydrogen atom or an alkyl group having 1-9 carbon atoms. In general formula (III), X and Y each independently denote an alkyl group having 1-12 carbon atoms, a hydrogen atom or a metal atom.)

(57) 要約: 塩化ビニルのようなビニル系化合物を懸濁重合するに際して、幅広い攪拌条件で安定して微細で粒度の均一性が高い樹脂粒子を得るのに適した分散安定剤として有用な変性ビニルアルコール系重合体を提供する。側鎖に一般式 (I) に示すポリオキシアルキレン単位を有し、主鎖末端に一般式 (II) に示すカルボニル単位を有し、主鎖中に一般式 (III) に示すジカルボン酸単位を有する変性ビニルアルコール系重合体。(一般式 (I) 中、 R_1 及び R_2 はそれぞれ独立に水素原子、メチル基またはエチル基、 R_3 は水素原子またはメチル基である。 n は繰り返し単位数を表し、 $1 \leq n \leq 70$ の整数である。一般式 (II) 中、 A は水素原子又は炭素数1~9のアルキル基を表す。一般式 (III) 中、 X と Y はそれぞれ独立に炭素数1~12のアルキル基、水素原子又は金属原子を表す。)

KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK,
LR, LS, LU, LY, MA, MD, 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, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ,
UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, 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, CV, GH, GM, KE, LR, LS,
MW, MZ, NA, RW, SC, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG,
ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU,
TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ,
DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS,
IT, LT, LU, LV, MC, ME, 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).

添付公開書類：

- 一 国際調査報告 (条約第21条(3))

明 細 書

発明の名称：

変性ビニルアルコール系重合体及びその製造方法、懸濁重合用分散安定剤、並びにビニル系樹脂の製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、変性ビニルアルコール系重合体及びその製造方法に関する。また、本発明は、懸濁重合用分散安定剤、とりわけビニル系化合物、特に塩化ビニルの懸濁重合に適した分散安定剤に関する。また、本発明は懸濁重合用分散安定剤を用いたビニル系樹脂の製造方法に関する。

背景技術

[0002] 塩化ビニル単量体又は塩化ビニル単量体とこれに共重合し得る単量体との混合物を懸濁重合する場合において、各種の分散安定剤を使用することは必須であり、ポリビニルアルコール、メチロールセルロース等の分散安定剤が用いられているが、中でもポリビニルアルコール（PVA）は優れた性質を有しており、一般に最も使用されている。例えば、ビニル系化合物の懸濁重合用分散安定剤として、ポリビニルアルコール系重合体に特定のカルボン酸エステル基、またはアルデヒド由来のカルボニル基を導入し、けん化時に脱水反応又は脱酢酸反応を受けることで不飽和二重結合を導入する方法、側鎖に特定のオキシアルキレン基を有する変性PVAを用いる方法等が提案されている（例えば特許文献1～4）。

先行技術文献

特許文献

- [0003] 特許文献1：国際公開第2006/095462号
特許文献2：国際公開第2018/038112号
特許文献3：国際公開第2019/156006号
特許文献4：特開2020-200460号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0004] これらの変性PVAを懸濁重合用分散安定剤として用いる方法では、近年用いられる大型重合缶等、様々なタイプの重合缶に充分対応できていない。すなわち、分散力が強い一方で保護コロイド性に乏しいため、攪拌翼によるせん断が大きい重合条件で不均一な粒子径のビニル系樹脂粒子となったり、保護コロイド性が強い一方で分散力に乏しいため、攪拌翼によるせん断が小さい重合条件で不均一な粒子径のビニル系樹脂粒子となったりするといった不具合が生じることからユーザーからの要求性能を安定的に満足するビニル系樹脂粒子を得るには不十分であった。

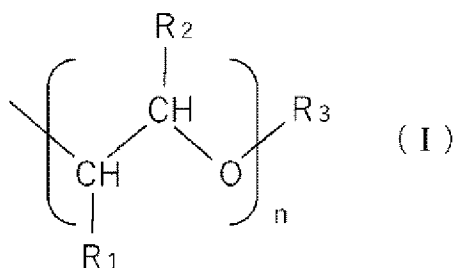
[0005] そこで、本発明は、一実施形態において、塩化ビニルのようなビニル系化合物を懸濁重合するに際して、幅広い攪拌条件で安定して微細で粒度の均一性が高い樹脂粒子を得るのに適した分散安定剤として有用な変性ビニルアルコール系重合体を提供することを課題の一つとする。

課題を解決するための手段

[0006] 本発明者等は、上記の課題を解決すべく鋭意研究を重ねた結果、側鎖に所定のポリオキシアルキレン単位を有し、主鎖末端に所定のカルボニル単位を有し、主鎖中に所定のジカルボン酸単位を有する変性ビニルアルコール系重合体を使用することが有効であることを見出した。

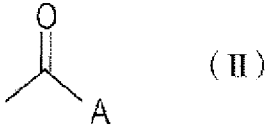
[0007] 本発明は一側面において、側鎖に一般式（I）に示すポリオキシアルキレン単位を有し、主鎖末端に一般式（II）に示すカルボニル単位を有し、主鎖中に一般式（III）に示すジカルボン酸単位を有する変性ビニルアルコール系重合体である。

[化1]



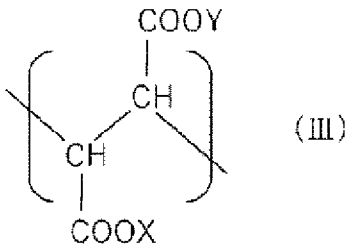
(式中、 R_1 及び R_2 はそれぞれ独立に水素原子、メチル基またはエチル基、 R_3 は水素原子またはメチル基である。 n は繰り返し単位数を表し、 $1 \leq n \leq 7$ の整数である。)

[化2]



(式中、Aは水素原子又は炭素数1～9のアルキル基を表す。)

[化3]

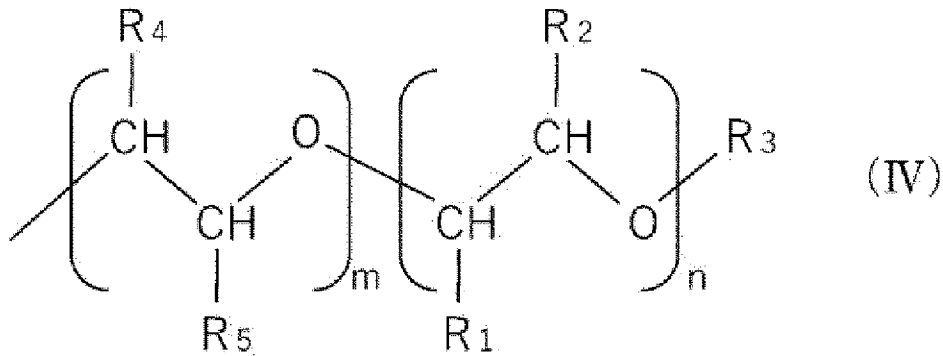


(式中、XとYはそれぞれ独立に炭素数1～12のアルキル基、水素原子又は金属原子を表す。)

[0008] 本発明に係る変性ビニルアルコール系重合体の一実施形態においては、主鎖を構成する単量体単位の全モル数に対し、一般式(Ⅰ)に示すポリオキシアルキレン単位を側鎖に有する単量体単位のモル数の割合が0.01モル%～5.0モル%であり、一般式(ⅠⅠ)に示すカルボニル単位のモル数の割合が0.01モル%～1.0モル%であり、かつ、一般式(ⅠⅠⅠ)に示すジカルボン酸単位のモル数の割合が0.01モル%～0.5モル%である。

[0009] 本発明に係る変性ビニルアルコール系重合体の別の実施形態においては、側鎖の少なくとも一部が一般式(ⅠⅤ)に示す部分を有する。

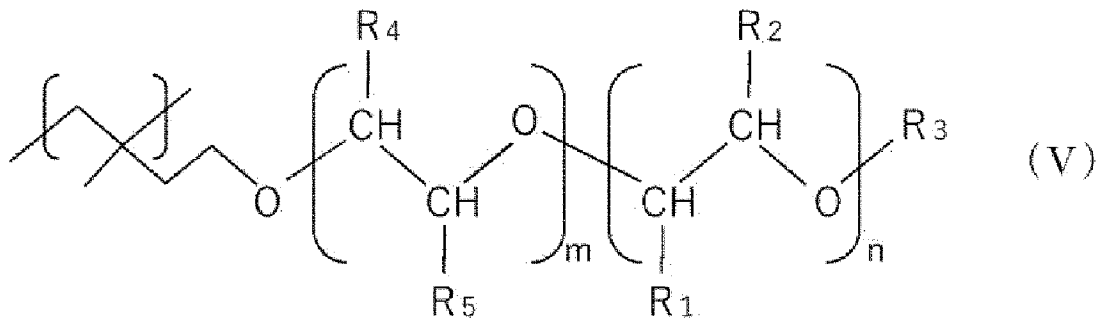
[化4]



(式中、 R_1 及び R_2 はそれぞれ独立に水素原子、メチル基またはエチル基、 R_3 は水素原子またはメチル基である。 R_4 及び R_5 は一方がメチル基またはエチル基であり、他方が水素原子である。 m 及び n は繰り返し単位数を表し、 $1 \leq m \leq 30$ 、 $1 \leq n \leq 70$ の整数である。)

[0010] 本発明に係る変性ビニルアルコール系重合体の更に別の一実施形態においては、一般式(V)に示す単量体単位を有する。

[化5]



(式中、 R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 、 R_5 、 n 及び m は一般式(IV)で定義した通りである。)

[0011] 本発明に係る変性ビニルアルコール系重合体の更に別の一実施形態においては、粘度平均重合度が100~5000であり、けん化度が65モル%~90モル%である。

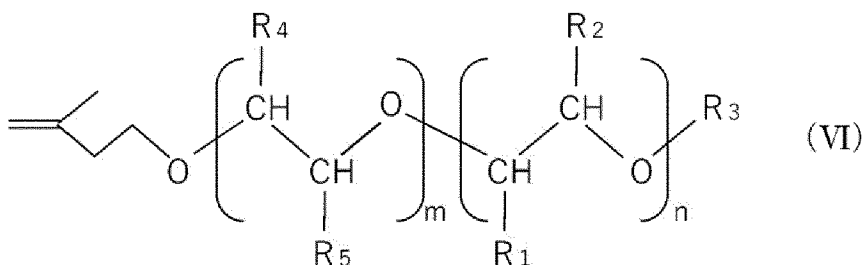
[0012] 本発明は別の一側面において、本発明に係る変性ビニルアルコール系重合体を含む懸濁重合用分散安定剤である。

[0013] 本発明は更に別の一側面において、本発明に係る懸濁重合用分散安定剤を用いて、ビニル系化合物単量体、又はビニル系化合物単量体とそれに共重合し得る単量体との混合物を水中に分散させて懸濁重合を行うことを含むビニル系樹脂の製造方法である。

[0014] 本発明は更に別の一側面において、本発明に係る変性ビニルアルコール系重合体の製造方法であって、一般式(11)のカルボニル単位を有するアルデヒドの共存下で、ビニルエステル系単量体と、一般式(1)に示すポリオキシアルキレン単位を有する不飽和単量体と、一般式(111)に示すジカルボン酸単位を誘導する不飽和単量体とを共重合して変性ビニルエステル系重合体を得る工程と、得られた変性ビニルエステル系重合体をけん化する工程とを含み、前記共重合の過程で一般式(111)に示すジカルボン酸単位を誘導する不飽和単量体を断続的又は連続的に添加することを含む製造方法である。

[0015] 本発明に係る変性ビニルアルコール系重合体の製造方法の一実施形態においては、一般式(1)に示すポリオキシアルキレン単位を有する不飽和単量体が、一般式(V1)に示すポリオキシアルキレンアルケニルエーテルを含む。

[化6]



(式中、 R_1 及び R_2 はそれぞれ独立に水素原子、メチル基またはエチル基、 R_3 は水素原子またはメチル基である。 R_4 及び R_5 は一方がメチル基またはエチル基であり、他方が水素原子である。 m 及び n は繰り返し単位数を表し、 $1 \leq m \leq 30$ 、 $1 \leq n \leq 70$ の整数である。)

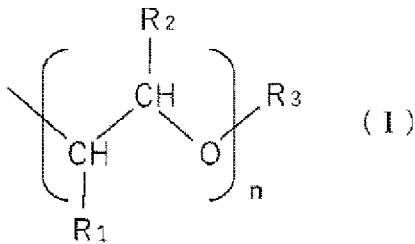
発明の効果

[0016] 本発明の懸濁重合用分散安定剤を用いてビニル系化合物の懸濁重合を行った場合には、幅広い攪拌条件で安定して粗大粒子の形成が少なく、粒子径の均一性が高い樹脂粒子が得られる。

発明を実施するための形態

[0017] 本発明の変性ビニルアルコール系重合体は一実施形態において、ポリビニルアルコール鎖を有する主鎖と、主鎖に結合する側鎖を有しており、側鎖は一般式(1)に示すポリオキシアルキレン単位を有する。

[化7]



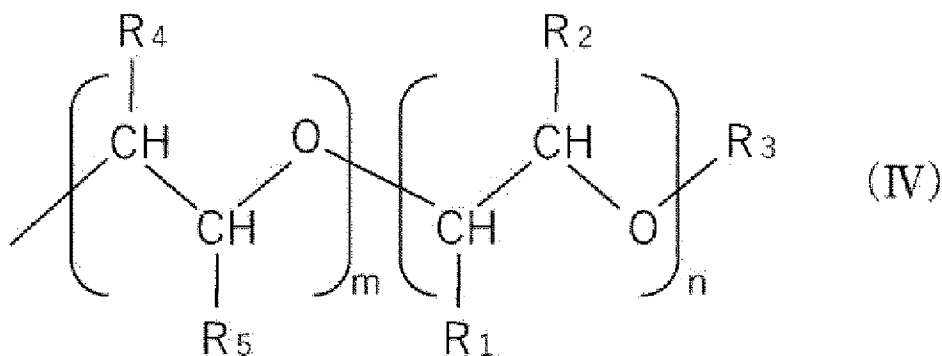
(式中、 R_1 及び R_2 はそれぞれ独立に水素原子、メチル基またはエチル基、 R_3 は水素原子またはメチル基である。 n は繰り返し単位数を表し、 $1 \leq n \leq 70$ の整数である。)

[0018] 一般式(1)において、 n の下限は10以上が好ましく、15以上がより好ましい。また、 n の上限は65以下が好ましく、60以下がより好ましい。

[0019] 側鎖の少なくとも一部は、一般式(IV)に示すように異なるオキシアルキレン部分を二種類以上持つことが好ましい。一般式(1)に示すポリオキシアルキレン単位を有する側鎖は、その全部が一般式(IV)に示すように異なるオキシアルキレン部分を二種類以上有することがより好ましい。一般式(IV)に示すように異なるオキシアルキレン部分を二種類以上有する化合物としては、具体的には、繰り返し単位数 m の部分がブチレンオキサイド(R_4 又は R_5 の一方がエチル基、他方が水素原子)であり、繰り返し単位数 n の部分がエチレンオキサイド(R_1 、 R_2 共に水素原子)であるものや、繰り返し単位数 m の部分がプロピレンオキサイド(R_4 又は R_5 の一方がメチル基、他

方が水素原子)であり、繰り返し単位数 n の部分がエチレンオキサイド (R_1 、 R_2 共に水素原子)であるもの等が挙げられる。特に、繰り返し単位数 m の部分がブチレンオキサイド (R_4 又は R_5 の一方がエチル基、他方が水素原子)であり、繰り返し単位数 n の部分がエチレンオキサイド (R_1 、 R_2 共に水素原子)であるものが好ましい。ここで、繰り返し単位数が m である部分と、繰り返し単位数が n である部分は、ランダム的及びブロック的な配置のどちらの形態になっていてもよいが、アルキレン変性基に基づく物性がより一層発現しやすい観点から、ブロック的な配置であることが好ましい。

[化8]



(式中、 R_1 及び R_2 はそれぞれ独立に水素原子、メチル基またはエチル基、 R_3 は水素原子またはメチル基である。 R_4 及び R_5 は一方がメチル基またはエチル基であり、他方が水素原子である。 m 及び n は繰り返し単位数を表し、 $1 \leq m \leq 30$ 、 $1 \leq n \leq 70$ の整数である。)

[0020] 一般式(IV)において、 m の下限は3以上が好ましく、5以上がより好ましい。また、 m の上限は25以下が好ましく、20以下がより好ましい。 n の下限は10以上が好ましく、15以上がより好ましい。また、 n の上限は65以下が好ましく、60以下がより好ましい。

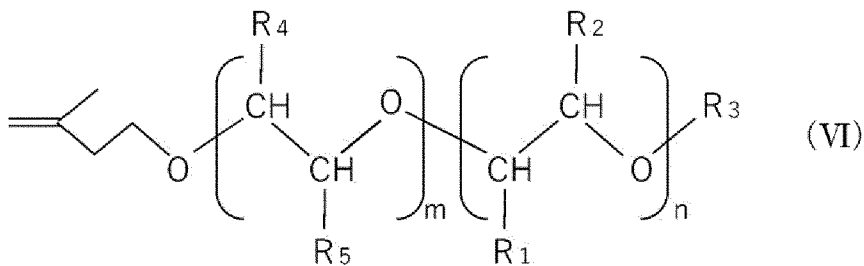
[0021] 一般式(I)において、変性ビニルアルコール系重合体での側鎖と主鎖との接続部の構造は特に制限されないが、エステルやアミドのような接続部であると、後述する変性ビニルエステル系重合体のけん化の過程で切断されるため、加水分解されやすい構造を持たないほうが好ましく、具体的にはエ

ーテル結合または炭素-炭素結合で接続されていることが好ましい。

[0022] 一般式(1)で示されるポリオキシアルキレン単位を有する側鎖(変性構造)を誘導する不飽和単量体としてはポリオキシアルキレンアルケニルエーテル、ポリオキシアルキレンモノ(メタ)アクリルアミド、ポリオキシアルキレンモノ(メタ)アリルエーテル、ポリオキシアルキレンモノビニルエーテル、ポリオキシアルキレンモノ(メタ)アクリレートが挙げられ、具体的には、ポリオキシブチレンポリオキシエチレンモノアクリルアミド、ポリオキシプロピレンポリオキシエチレンモノアクリルアミド、ポリオキシブチレンモノアクリルアミド、ポリオキシブチレンポリオキシプロピレンモノアクリルアミド、ポリオキシプロピレンモノアクリルアミド、ポリオキシプロピレンオキシエチレンモノアクリルアミド、ポリオキシブチレンポリオキシエチレンモノメタクリルアミド、ポリオキシプロピレンポリオキシエチレンモノメタクリルアミド、ポリオキシブチレンモノメタクリルアミド、ポリオキシブチレンポリオキシプロピレンモノメタクリルアミド、ポリオキシプロピレンモノメタクリルアミド、ポリオキシプロピレンオキシエチレンモノメタクリルアミド、ポリオキシブチレンポリオキシエチレンアルケニルエーテル、ポリオキシプロピレンポリオキシエチレンアルケニルエーテル、ポリオキシブチレンアルケニルエーテル、ポリオキシブチレンポリオキシプロピレンアルケニルエーテル、ポリオキシプロピレンアルケニルエーテル、ポリオキシプロピレンオキシエチレンアルケニルエーテル、ポリオキシブチレンポリオキシエチレンモノアリルエーテル、ポリオキシプロピレンポリオキシエチレンモノアリルエーテル、ポリオキシブチレンモノアリルエーテル、ポリオキシブチレンポリオキシプロピレンモノアリルエーテル、ポリオキシプロピレンモノアリルエーテル、ポリオキシプロピレンオキシエチレンモノアリルエーテル、ポリオキシブチレンポリオキシエチレンモノビニルエーテル、ポリオキシプロピレンポリオキシエチレンモノビニルエーテル、ポリオキシブチレンモノビニルエーテル、ポリオキシブチレンポリオキシプロピレンモノビニルエーテル、ポリオキシプロピレンモノビニルエーテル、ポリオキシブ

ロピレンオキシエチレンモノビニルエーテル、ポリオキシブチレンポリオキシエチレンモノアクリレート、ポリオキシプロピレンポリオキシエチレンモノアクリレート、ポリオキシブチレンモノアクリレート、ポリオキシブチレンポリオキシプロピレンモノアクリレート、ポリオキシプロピレンモノアクリレート、ポリオキシプロピレンオキシエチレンモノアクリレート、ポリオキシブチレンポリオキシエチレンモノメタクリレート、ポリオキシプロピレンポリオキシエチレンモノメタクリレート、ポリオキシブチレンモノメタクリレート、ポリオキシブチレンポリオキシプロピレンモノメタクリレート、ポリオキシプロピレンモノメタクリレート、ポリオキシプロピレンオキシエチレンモノメタクリレートなどが挙げられる。なかでも、一般式（I V）に示されるような異なる繰り返し単位を二種類以上もつ不飽和単量体が性能の面から好ましく、更に一般式（V I）に示すようなポリオキシアルキレンアルケニルエーテル、とりわけ、ポリオキシブチレンポリオキシエチレンアルケニルエーテル（ R_4 又は R_5 の一方がエチル基で他方が水素原子であり、 R_1 及び R_2 は共に水素原子）が反応性や性能の面から更に好適に用いられる。

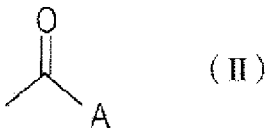
[化9]



（一般式（V I）中、 R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 、 R_5 、 m 、 n は上記一般式（I V）で定義した通りである。）

[0023] 本発明の変性ビニルアルコール系重合体は一実施形態において、主鎖末端に一般式（I I）で示されるカルボニル単位を有する。

[化10]

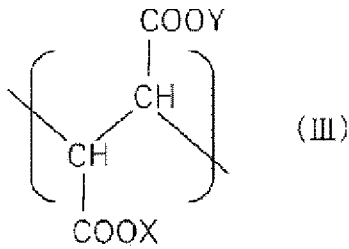


(式中、Aは水素原子又は炭素数1～9のアルキル基を表す。)

[0024] 一般式(11)において、カルボニル末端のAは、炭素数が1～9のアルキル基または水素原子である。一般式(11)のようなAが炭素数1～9のアルキル基である末端を誘導する方法は特に限定されないが、ビニルエステル系単量体をラジカル重合する際に対応するアルデヒド共存下で重合し、得られた重合体をアルコール類に溶解した上で水酸化ナトリウムやアンモニア等のアルカリ、あるいは塩酸やパラトルエンスルホン酸等の酸で処理してビニルエステル系重合体をけん化する方法が簡便で効率的である。Aの炭素数が9を越えると、カルボニル末端に起因する不飽和二重結合生成量が少なくなる為、分散性能の乏しい変性ビニルアルコール系重合体となり、要求物性が十分に発現しない。よって、Aの炭素数は9以下であることが好ましく、8以下であることがより好ましく、6以下であることが更により好ましく、5以下であることが更により好ましい。Aは直鎖状でも分岐鎖状でもよい。好ましいAの具体例としては、メチル基、エチル基、n-プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、イソブチル基、s-ブチル基、t-ブチル基、n-ペンチル基、イソペンチル基、ネオペンチル基、t-ペンチル基、ヘキシル基、イソヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基などが挙げられ、メチル基が特に好ましい。

[0025] 本発明の変性ビニルアルコール系重合体は一実施形態において、主鎖中に一般式(111)で示されるジカルボン酸単位を有する。

[化11]



(式中、XとYはそれぞれ独立に炭素数1～12のアルキル基、水素原子又は金属原子を表す。)

[0026] 製造時の回収のしやすさなどから、X及びYの炭素数は12以下であることが好ましく、8以下であることがより好ましく、4以下であることが更に好ましく、2以下であることが更に好ましい。Xは直鎖状でも分岐鎖状でもよい。好ましいX及びYの具体例としては、メチル基、エチル基、n-プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、イソブチル基、s-ブチル基、t-ブチル基、n-ペンチル基、イソペンチル基、ネオペンチル基、t-ペンチル基、ヘキシル基、イソヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ノニル基、デシル基などが挙げられ、粗大粒子の形成が少なく、粒子径の均一性が高い樹脂粒子を得るために、メチル基が特に好ましい。

[0027] 一般式(111)に示すジカルボン酸単位を誘導する不飽和単量体は、特に限定されるものではないが、マレイン酸ジメチル、マレイン酸モノメチル、マレイン酸ジエチル、マレイン酸モノエチル、マレイン酸ジプロピル、マレイン酸モノプロピル、マレイン酸ジブチル、マレイン酸モノブチル、マレイン酸ジペンチル、マレイン酸モノペンチル、マレイン酸ジヘキシル、マレイン酸モノヘキシル、マレイン酸ジオクチル、マレイン酸モノオクチル、フマル酸ジメチル、フマル酸モノメチル、フマル酸ジエチル、フマル酸モノエチル、フマル酸ジブチル、フマル酸モノブチル、フマル酸ジペンチル、フマル酸モノペンチル、フマル酸ジヘキシル、フマル酸モノヘキシル、フマル酸ジヘプチル、フマル酸モノヘプチル、フマル酸ジオクチル、フマル酸モノオクチル、マレイン酸、無水マレイン酸、フマル酸等が挙げられる。

- [0028] 本発明の変性ビニルアルコール系重合体は、変性ビニルアルコール系重合体の主鎖を構成する単量体単位の全モル数に対し、一般式（1）に示すポリオキシアルキレン単位を側鎖に有する単量体単位のモル数の割合が0.01モル%～5.0モル%であることが好ましい。
- [0029] 一般式（1）に示すポリオキシアルキレン単位を側鎖に有する単量体単位のモル数の割合が5.0モル%を超えると、変性ビニルアルコール系重合体の一分子当りに含まれる親水基・疎水基のバランスが保てず、分散力が強い一方で保護コロイド性に乏しくなることがあり、その場合は懸濁重合用分散安定剤として用いることが困難となる場合がある。よって、ポリオキシアルキレン単位を側鎖に有する単量体単位のモル数の割合の上限は5.0モル%以下であることが好ましく、3.0モル%以下であることがより好ましく、1.0モル%以下であることが更により好ましく、0.5モル%以下であることが更により好ましい。
- [0030] 一般式（1）に示すポリオキシアルキレン単位を側鎖に有する単量体単位のモル数の割合が0.01モル%未満の場合、変性ビニルアルコール系重合体中に含まれる変性基であるポリオキシアルキレン単位の数が少なく、要求物性が十分に発現しないことがある。よって、ポリオキシアルキレン単位を側鎖に有する単量体単位のモル数の割合の下限は0.01モル%以上であることが好ましく、0.03モル%以上であることがより好ましく、0.05モル%以上であることが更により好ましく、0.1モル%以上であることが更により好ましい。
- [0031] 変性ビニルアルコール系重合体の主鎖を構成する単量体単位の全モル数に対する一般式（1）に示すポリオキシアルキレン単位を側鎖に有する単量体単位のモル数の割合は、 $^1\text{H-NMR}$ で求めることができる。具体的には、変性ビニルアルコール系重合体をけん化度99.95モル%以上にけん化した後、十分にメタノール洗浄を行い、分析用の変性ビニルアルコール系重合体を作製する。作製した分析用の変性ビニルアルコール系重合体を重水に溶解し、更にNaOH重水溶液を数滴加え $\text{pH}=14$ にした後、 $^1\text{H-NMR}$ を用

いて80℃で測定する。

[0032] 一般式(Ⅰ)のオキシエチレン部分(例: $R_1=H$ 、 $R_2=H$)から算出する場合、変性ビニルアルコール系重合体の主鎖を構成するポリビニルアルコール鎖のメチレン基に帰属される1.2~1.8ppmのピークの積分値と、オキシエチレン部分に帰属される3.6~3.7ppmのピークの積分値とから常法により含有量を算出する。具体的には、変性ビニルアルコール系重合体のポリビニルアルコール鎖のメチレン基の積分値をbとし、オキシエチレン部分の積分値をa、オキシエチレン部分の繰り返し単位数をxとすると、プロトン数(メチレン基は2H、エチレン基は4H)を鑑み、モル数の割合は $\{a / (4 \times x)\} / (b / 2) \times 100$ (mol%) と計算される。例えば、 $a=1$ 、 $x=1$ 、 $b=100$ の場合は、0.5mol%と計算される。

[0033] また、一般式(Ⅳ)のオキシブチレン又はオキシプロピレン部分から算出する場合、変性ビニルアルコール系重合体のポリビニルアルコール鎖のメチレン基に帰属される1.2~1.8ppmのピークの積分値と、オキシブチレン部分($R_4=H$ 、 $R_5=CH_2CH_3$ (又は $R_4=CH_2CH_3$ 、 $R_5=H$))又はオキシプロピレン部分($R_4=H$ 、 $R_5=CH_3$ (又は $R_4=CH_3$ 、 $R_5=H$))の末端メチル基に帰属される0.80~0.95ppmのピークの積分値とから常法により含有量を算出する。具体的には、変性ビニルアルコール系重合体のポリビニルアルコール鎖のメチレン基の積分値をbとし、オキシブチレン部分又はオキシプロピレン部分の積分値をc、繰り返し単位数をyとすると、プロトン数(メチレン基は2H、メチル基は3H)を鑑み、モル数の割合は $\{c / (3 \times y)\} / (b / 2) \times 100$ (mol%) と計算される。例えば、 $c=1$ 、 $y=1$ 、 $b=100$ の場合は、0.67mol%と計算される。

[0034] なお、変性ビニルアルコール系重合体がオキシエチレン部分と、オキシプロピレン部分又はオキシブチレン部分との双方を有する場合は、オキシエチレン部分から算出されるモル数の割合よりも、オキシプロピレン部分又はオ

キシブチレン部分の末端メチル基に帰属されるピークの積分値に基づいて算出されるモル数の割合のほうが測定精度は高いため、両者の値に相違がある場合には、オキシプロピレン部分又はオキシブチレン部分の末端メチル基に帰属されるピークの積分値に基づいて算出されるモル数の割合を採用することとする。

[0035] 本発明の変性ビニルアルコール系重合体は、変性ビニルアルコール系重合体の主鎖を構成する単量体単位の全モル数に対し、一般式(11)に示すカルボニル単位のモル数の割合が0.01モル%~1.0モル%であることが好ましい。

[0036] 一般式(11)に示すカルボニル単位のモル数の割合が1.0モル%を超える場合、ポリマーの末端量が増えるため重合度が低くなって保護コロイド性が低下したり、化学的に不安定となり、水溶液の粘度が高くなったり、ゲル化したりする場合がある。よって、カルボニル単位のモル数の割合は0.8モル%以下であることが好ましく、0.5モル%以下であることがより好ましく、0.3モル%以下であることが更により好ましく、0.25モル%以下であることが更により好ましい。

[0037] 一般式(11)に示すカルボニル単位のモル数の割合が0.01モル%未満の場合、カルボニル末端に起因する不飽和二重結合起点が減少したり保護コロイド性が低下したりするため、結果として適度な粒子径を有するビニル系樹脂は得られない場合がある。よって、カルボニル単位のモル数の割合は0.02モル%以上であることが好ましく、0.05モル%以上であることがより好ましく、0.1モル%以上であることが更により好ましい。

[0038] 変性ビニルアルコール系重合体の主鎖を構成する単量体単位の全モル数に対する一般式(11)に示すカルボニル単位のモル数の割合は、 $^1\text{H-NMR}$ で求めることができる。具体的には、変性ビニルアルコール系重合体をけん化度99.95モル%以上にけん化した後、十分にメタノール洗浄を行い、分析用の変性ビニルアルコール系重合体を作製する。作製した分析用の変性ビニルアルコール系重合体を重水に溶解し、更にNaOH重水溶液を数滴加

え pH = 14 にした後、80℃で測定し¹H-NMRスペクトルを得る。但し、Aが水素原子であるホルミル末端を測定する場合はけん化不要であり、そのまま分析する。

[0039] 変性ビニルアルコール系重合体の主鎖のメチレン基（1.2～1.8 ppm）のピークの積分値を基準として、カルボニル末端を示すピークの積分値から算出する。Aがメチル基の場合は2.15～2.25 ppm、Aが炭素数2以上の際は末端メチル基である0.95～1.10 ppmのピークの積分値で算出する。また、ホルミル基は9.2～9.8 ppmのピークの積分値で算出する。具体的には、各末端測定用の¹H-NMRスペクトルにおいて、変性ビニルアルコール系重合体の主鎖のメチレン基の積分値をbとし、カルボニル末端の積分値をdとすると、プロトン数（メチレン基は2、カルボニル末端は見ているピークがメチル基なのでX=3、但しホルミル末端はX=1）を鑑み、カルボニル末端変性率は $(d/X) / (b/2) \times 100$ （mol%）と計算される。

[0040] 本発明の変性ビニルアルコール系重合体は、変性ビニルアルコール系重合体の主鎖を構成する単量体単位の全モル数に対し、一般式（I）に示すジカルボン酸単位のモル数の割合が0.01モル%～0.5モル%であることが好ましい。

[0041] 一般式（I）に示すジカルボン酸単位のモル数の割合が0.5モル%を超える場合、pHの変化により物性が大きく変わるためビニル系化合物の懸濁重合時に化学的に不安定となって、不溶化したり、ゲル化したりすることで要求物性が十分に発現しないことがある。よって、ジカルボン酸単位のモル数の割合の上限は0.5モル%以下であることが好ましく、0.4モル%以下であることがより好ましく、0.35モル%以下であることが更により好ましく、0.3モル%以下であることが更により好ましい。

[0042] 一般式（I）に示すジカルボン酸単位のモル数の割合が0.01モル%未満の場合、ジカルボン酸に起因する不飽和二重結合起点が減少したり保護コロイド性が低下したりするため、結果として適度な粒子径を有するビニ

ル系樹脂は得られない場合がある。よって、ジカルボン酸単位のモル数の割合は0.02モル%以上が好ましく、0.03モル%以上がより好ましい。

[0043] 変性ビニルアルコール系重合体の主鎖を構成する全単量体単位のモル数に対する一般式(111)に示すジカルボン酸単位のモル数の割合は、 ^{13}C -NMRで求めることができる。具体的には、変性ビニルアルコール系重合体をけん化度99.95モル%以上にけん化した後、十分にメタノール洗浄を行い、分析用の変性ビニルアルコール系重合体を作製する。作製した分析用の変性ビニルアルコール系重合体を重水に溶解し、更にNaOH重水溶液を数滴加えて $\text{pH}=14$ にした後、 80°C で測定し ^{13}C -NMRスペクトルを得る。

[0044] 次に、変性ビニルアルコール系重合体のポリビニルアルコール鎖のメチレン基に帰属される $25\sim 50\text{ ppm}$ のピークの積分値と、ジカルボン酸基に帰属される $178\sim 185\text{ ppm}$ のピークの積分値とから常法により含有量を算出する。具体的には、変性ビニルアルコール系重合体のポリビニルアルコール鎖のメチレン基の積分値を b とし、ジカルボン酸基の炭素原子の積分値を a とすると、ジカルボン酸単位の含有量は $(a/2)/(a/2+b)\times 100$ (モル%)と計算される。例えば、 $a=2$ 、 $b=99$ の場合は、1.0モル%と計算される。

[0045] 本発明の変性ビニルアルコール系重合体の粘度平均重合度の下限は、ビニル系化合物を懸濁重合する際の分散安定性を高めるために100以上であることが好ましく、200以上であることがより好ましく、300以上であることが更により好ましい。また、変性ビニルアルコール系重合体の粘度平均重合度の上限は水溶液粘度が高くなって取り扱いが困難になるのを防止するために5000以下であることが好ましく、3000以下であることがより好ましく、2000以下であることが更により好ましく、1500以下であることが更により好ましい。

[0046] 変性ビニルアルコール系重合体の粘度平均重合度は、JIS K6726:1994に準拠して測定される。すなわち、変性ビニルアルコール系重合

体を完全にけん化し、精製した後、30℃の水中で測定した極限粘度 $[\eta]$ から求める。

[0047] 本発明の変性ビニルアルコール系重合体のけん化度の下限は、水溶性を高くして取り扱いやすくするために、65モル%以上であることが好ましく、67モル%以上であることがより好ましく、70モル%以上であることが更により好ましい。また、変性ビニルアルコール系重合体のけん化度の上限は、ビニル系化合物を懸濁重合した際に得られる粒子のポロシティを高めて可塑剤吸収性を高めるために、90モル%以下であることが好ましく、85モル%以下であることがより好ましく、80モル%以下であることが更により好ましい。

[0048] 変性ビニルアルコール系重合体のけん化度は、JIS K6726:1994に準拠して測定される。すなわち、水酸化ナトリウムで試料中の残存酢酸基(モル%)を定量し、100から差し引くことで求めることができる。

[0049] 本発明に係る変性ビニルアルコール系重合体の製造方法は特に制限されないが、本発明に係る変性ビニルアルコール系重合体の製造方法の一実施形態においては、一般式(11)のカルボニル単位を有するアルデヒドの共存下で、酢酸ビニルに代表されるビニルエステル系単量体と、一般式(1)に示すポリオキシアルキレン単位を有する不飽和単量体と、一般式(111)に示すジカルボン酸単位を誘導する不飽和単量体とを共重合して変性ビニルエステル系重合体を得る工程と、得られた変性ビニルエステル系重合体をけん化する工程を含む製造方法が容易で経済的であり、好適に用いられる。ビニルエステル系単量体としては、酢酸ビニルの他、蟻酸ビニル、プロピオン酸ビニル、バレリン酸ビニル、カプリン酸ビニル、ラウリン酸ビニル、ステアリン酸ビニル、安息香酸ビニル、ピバリン酸ビニル及びバーサティック酸ビニル等が挙げられる。

[0050] 必要であればビニルエステル系単量体と共重合可能な単量体、例えばアクリル酸、メタクリル酸、クロトン酸等の不飽和モノカルボン酸又はこれら不飽和モノカルボン酸のアルキルエステル、フマル酸、イタコン酸等の不飽和

ジカルボン酸又はこれら不飽和ジカルボン酸のアルキルエステル、アクリロニトリル、メタクリロニトリル、アクリルアミド、メタクリルアミド等のニトリル又はアミド、エチレンスルホン酸、アリルスルホン酸、メタアリルスルホン酸等のオレフィンスルホン酸又はこれらの塩、ビニルエーテル、ビニルケトン、 α -オレフィン、ハロゲン化ビニル、ハロゲン化ビニリデン等を単独で又は組み合わせて共重合させることも可能である。共重合可能な単量体の混合割合はビニルエステル系単量体のモル数に対して合計10モル%以下、好ましくは合計5モル%以下が適当である。

[0051] 本発明の変性ビニルエステル系重合体を製造するのに採用される重合方法としては、回分重合、半回分重合、連続重合、半連続重合のいずれでもよい。重合方法としては、塊状重合法、溶液重合法、懸濁重合法、乳化重合法等公知の方法の中から、任意の方法を採用することができる。その中でも、重合粒子径を制御する必要のある懸濁重合法及び乳化重合法ではなく、アルコール系溶媒存在下で重合を行う溶液重合法又は溶媒を用いないで重合を行う塊状重合法が好適に採用される。溶液重合法に用いられるアルコール系溶媒としては、メタノール、エタノール、イソプロパノール等を用いることができるが、これらに限定されるものではない。またこれらの溶媒は単独で使用してもよいし、二種類以上のものを併用することもできる。

[0052] 本発明の変性ビニルエステル系重合体を得る際の重合温度は特に限定されないが、0℃以上200℃以下が好ましく、30℃以上150℃以下がより好ましい。共重合を行う温度が0℃より低い場合は、十分な重合速度が得られないため好ましくない。また、重合を行う温度が200℃より高い場合、目的とする変性ビニルアルコール系重合体を得られにくい。共重合を行う際に採用される温度を0℃以上200℃以下に制御する方法としては、水等の適当な熱媒を用いた外部ジャケットにより制御する方法等が挙げられる。

[0053] 本発明の変性ビニルエステル系重合体を重合する際に使用する重合開始剤は、特に限定するものではないが、アゾビスイソブチロニトリル、アゾビス-2,4-ジメチルバレロニトリル、アゾビス(4-メトキシ-2,4-ジ

メチルバレロニトリル)、アゾビスジメチルバレロニトリル、アゾビスメトキシバレロニトリル等のアゾ化合物、アセチルパーオキシド、ベンゾイルパーオキシド、ラウロイルパーオキシド、アセチルシクロヘキシルスルホニルパーオキシド、2, 4, 4-トリメチルペンチル-2-パーオキシフェノキシアセテート等の過酸化物、ジイソプロピルパーオキシジカーボネート、ジ-2-エチルヘキシルパーオキシジカーボネート、ジエトキシエチルパーオキシジカーボネート等のパーカーボネート化合物、t-ブチルパーオキシネオデカノエート、 α -クミルパーオキシネオデカノエート等のパーエステル化合物等を単独で又は二種類以上組み合わせて使用することができる。

[0054] 重合を高い温度で行った場合、ビニルエステル系単量体の分解に起因するポリビニルアルコールの着色等が見られることがある。その場合には着色防止の目的で重合系にクエン酸のような酸化防止剤を1 ppm以上100 ppm以下(ビニルエステル系単量体の質量に対して)程度添加することはなんら差し支えない。

[0055] 本発明の変性ビニルエステル系重合体を製造する際に、一般式(11)のカルボニル単位を有するアルデヒドの共存下で、酢酸ビニルに代表されるビニルエステル系単量体、一般式(1)に示すポリオキシアルキレン単位を有する不飽和単量体、一般式(111)に示すジカルボン酸単位を誘導する不飽和単量体、その他共重合可能な単量体を重合初期に全量仕込んで共重合することもできるが、得られる変性ビニルエステル系重合体の組成分布を狭くするためには、前記共重合の過程で一般式(111)に示すジカルボン酸単位を誘導する不飽和単量体を断続的又は連続的に添加することが好ましい。理論によって本発明が限定されることを意図するものではないが、組成分布が狭い変性ビニルエステル系重合体から変性ビニルアルコール系重合体を製造し、懸濁重合用分散安定剤として使用してビニル系化合物の懸濁重合を行うことは、樹脂粒子の微細化、粗粒低減に寄与すると考えられる。更には、一般式(111)に示すジカルボン酸単量体を誘導する不飽和単量体を、最

初に総添加量の1～30質量%、好ましくは5～20質量%を反応容器に添加しておくと共に、残りの不飽和単量体を重合初期（最終重合率に対して0～1%の重合率にある段階）から断続的又は連続的に添加することがより好ましい。そして、不飽和単量体の断続的又は連続的な添加は、最終重合率に対して60%以上の重合率になるまで継続することが好ましく、最終重合率に対して80%以上の重合率になるまで継続することがより好ましく、最終重合率に対して90%以上の重合率になるまで継続することが更により好ましい。重合率は、重合液5.0gを測り取り、150℃で30分間乾燥させて未反応モノマーや溶媒を揮発された乾固物の質量から重合液の濃度を求めて、重合液の濃度からその時点で重合しているポリマーの質量を算出し、モノマーの全仕込量に対するポリマーの割合から重合率を算出する。

[0056] 本発明に係る変性ビニルアルコール系重合体を製造する際のけん化方法は特に限定されるものではなく、前述した方法で得られた変性ビニルエステル系重合体を、常法に従い、アルコール類を溶媒兼用で用いることが好ましい。アルコールとしてはメタノール、エタノール、ブタノール等が挙げられる。アルコール中の変性ビニルエステル系重合体の濃度は20～70質量%の範囲から選ぶことができる。アルカリ触媒としては水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、ナトリウムメチラート、ナトリウムエチラート、カリウムメチラート等のアルカリ金属の水酸化物やアルコラートの如きアルカリ触媒を用いることができ、酸触媒としては、塩酸、硫酸等の無機酸水溶液、p-トルエンスルホン酸等の有機酸を用いることができる。これら触媒の使用量はビニルエステル系単量体に対して1～100ミリモル当量にすることが好ましい。けん化温度は特に制限はないが、通常10～70℃の範囲であり、好ましくは30～50℃の範囲から選ぶのが望ましい。反応は通常0.5～3時間にわたって行われる。

[0057] 本発明に係る変性ビニルアルコール系重合体を製造する際の乾燥条件は特に限定されるものではないが、カルボニル基やジカルボン酸基に起因する二重結合を導入させる観点から好ましくは90℃以上で1時間以上、より好ま

しくは100℃以上で1時間以上、更により好ましくは120℃以上で2時間以上加熱しながら乾燥を実施することが好ましい。乾燥時の加熱温度に特に上限は設定されないが、ゲル化を防止する観点から、180℃以下が好ましく、より好ましくは160℃以下、更により好ましくは150℃以下で加熱しながら乾燥を実施することが望ましい。よって、乾燥工程の加熱条件は、例えば90～180℃で1～5時間とするのが好ましく、100～160℃で1～5時間とするのがより好ましい。

[0058] 本発明の懸濁重合用分散安定剤は、本発明の変性ビニルアルコール系重合体単独であってもよく、本発明の趣旨を損なわない範囲で、本発明の変性ビニルアルコール系重合体以外のポリビニルアルコール系重合体や、その他の各種添加剤を含有してもよい。該添加剤としては、例えば、アルデヒド類、ハロゲン化炭化水素類、メルカプタン類等の重合調整剤；フェノール化合物、イオウ化合物、N-オキサイド化合物等の重合禁止剤；pH調整剤；架橋剤；防腐剤；防黴剤、ブロッキング防止剤；消泡剤等が挙げられる。本発明の効果を有意に発揮するという観点から、本発明の懸濁重合用分散安定剤は本発明の変性ビニルアルコール系重合体を10質量%以上含有することが好ましく、30質量%以上含有することがより好ましく、70質量%以上含有することが更に好ましい。

[0059] 本発明の懸濁重合用分散安定剤は、特にビニル系化合物の懸濁重合に好適に用いることができる。従って、本発明の別の一側面によれば、懸濁重合用分散安定剤を用いて、ビニル系化合物単量体、又はビニル系化合物単量体とそれに共重合し得る単量体との混合物を水中に分散させて懸濁重合を行うことを含むビニル系樹脂の製造方法が提供される。

[0060] ビニル系化合物としては、塩化ビニル等のハロゲン化ビニル；酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル等のビニルエステル；アクリル酸、メタクリル酸、これらのエステル及び塩；マレイン酸、フマル酸、これらのエステル及び無水物；スチレン、アクリロニトリル、塩化ビニリデン、ビニルエーテル等が挙げられる。これらの中でも、本発明の一実施形態に係る懸濁重合用分散安定

剤は、特に好適には塩化ビニルを単独で、又は塩化ビニルを塩化ビニルと共重合することが可能な単量体と共に懸濁重合する際に用いられる。塩化ビニルと共重合することができる単量体としては、酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル等のビニルエステル；（メタ）アクリル酸メチル、（メタ）アクリル酸エチル等の（メタ）アクリル酸エステル；エチレン、プロピレン等の α -オレフィン；無水マレイン酸、イタコン酸等の不飽和ジカルボン酸類；アクリロニトリル、スチレン、塩化ビニリデン、ビニルエーテル等が挙げられる。

[0061] 本発明の懸濁重合用分散安定剤は、単独でもまた他の安定剤、例えばセルロース系誘導体、界面活性剤等と併用することができる。

[0062] 本発明の懸濁重合用分散安定剤を使用することにより、幅広い攪拌条件下で安定して微細で粒径分布が均一で優れた物性の塩化ビニル樹脂が得られる。以下、ビニル系化合物の重合法について例を挙げ具体的に説明するが、これらに限定されるものではない。

[0063] 塩化ビニル樹脂粒子等のビニル系樹脂粒子を製造する場合には、ビニル系化合物単量体に対し、上述の懸濁重合用分散安定剤を0.01質量%~0.3質量%、好ましくは0.04質量%~0.15質量%添加する。また、ビニル系化合物と水の比は質量比でビニル系化合物：水=1：0.9~1：3とすることができ、好ましくはビニル系化合物：水=1：1~1：1.5である。

[0064] 重合開始剤は、ビニル系化合物の重合に従来使用されているものでよく、これにはジイソプロピルパーオキシジカーボネート、ジ-2-エチルヘキシルパーオキシジカーボネート、ジエトキシエチルパーオキシジカーボネート等のパーカーボネート化合物、*t*-ブチルパーオキシネオデカノエート、 α -クミルパーオキシネオデカノエート等のパーエステル化合物、アセチルシクロヘキシルスルホニルパーオキサイド、2,4,4-トリメチルペンチル-2-パーオキシフェノキシアセテート等の過酸化物、アゾビス-2,4-ジメチルバレロニトリル、アゾビス(4-メトキシ-2,4-ジメチルバレロニトリル)等のアゾ化合物、更には過硫酸カリウム、過硫酸アンモニウム

、過酸化水素等を単独又は組み合わせて使用することができる。

[0065] 更に、ビニル系化合物の重合に適宜使用される重合調整剤、連鎖移動剤、ゲル化改良剤、帯電防止剤、PH調整剤等を添加することも任意である。

[0066] ビニル系化合物の重合を実施するに当たっての各成分の仕込み割合、重合温度等はビニル系化合物の懸濁重合で従来使用されている条件に準じて定めればよく、特に限定する理由は存在しない。

実施例

[0067] 以下、本発明について実施例を挙げて更に詳しく説明する。

(実施例1)

酢酸ビニル2000g、メタノール100g、アセトアルデヒド64g、マレイン酸ジメチル0.04g、アゾビスイソブチロニトリル0.25g、一般式(V1)で示され、 $m=5\sim 9$ 、 $n=45\sim 55$ であるポリオキシアルキレンアルケニルエーテル(市販品、以下「単量体A」という。繰り返し単位数が m である部分と、繰り返し単位数が n である部分は、ブロック的な配置である。)45gを重合缶に仕込み、30分間系内を窒素置換し、昇温を開始した。単量体Aについて $m=5\sim 9$ 、 $n=45\sim 55$ であることは、NMRにより確認した。液温が60℃になったらマレイン酸ジメチル及びメタノールの連続的な添加を開始し、最終重合率に対して80%以上の重合率になるまで継続した。具体的には、マレイン酸ジメチル0.36g、メタノール50gを8時間かけて均一な添加速度で連続的に添加しながら重合を行った。液温が60℃になってから9時間経過後、冷却して重合を停止した。

次いで常法により未反応の酢酸ビニルを除去し、得られた重合体に対して常法により水酸化ナトリウムのメタノール溶液を添加し、40℃で1時間けん化し、その後、中和処理を行い、120℃で2時間乾燥して変性ビニルアルコール系重合体を得た。

[0068] <変性PVAの特性評価>

得られた変性ビニルアルコール系重合体の下記(a)～(c)の変性率、けん化度、及び粘度平均重合度を先述した分析法によって測定した。結果を

表1に示す。

(a) 変性ビニルアルコール系重合体の主鎖を構成する単量体単位の全モル数に対する、一般式(1)に示すポリオキシアルキレン単位を側鎖に有する単量体単位のモル数の割合(以下、「ポリオキシアルキレン変性率」という)

(b) 変性ビニルアルコール系重合体の主鎖を構成する単量体単位の全モル数に対する、一般式(11)に示すカルボニル単位のモル数の割合(以下、「カルボニル変性率」という。)

(c) 変性ビニルアルコール系重合体の主鎖を構成する単量体単位の全モル数に対する、一般式(111)に示すジカルボン酸単位のモル数の割合(以下、「ジカルボン酸変性率」という。)

[0069] <条件(1) : 塩化ビニルの懸濁重合、せん断が大きい攪拌>

攪拌機を備えた容量30Lのステンレス製オートクレーブ中に攪拌下30℃の水10kg、分散安定剤として上記で製造した変性ビニルアルコール系重合体を5.6g、重合開始剤としてt-ブチルパーオキシネオデカノエートを4.6g、 α -クミルパーオキシネオデカノエートを1g仕込んだ。オートクレーブを真空で脱気した後、塩化ビニル単量体を7kg加え、重合温度53℃、攪拌機の回転数800rpmの条件で4時間重合した。なお、この懸濁重合では攪拌翼の回転数を高回転にし、保護コロイド性が低い分散剤を用いた場合、塩化ビニル樹脂の粒子が粗大化しやすい条件とした。

[0070] <条件(2) : 塩化ビニルの懸濁重合、せん断が小さい攪拌>

攪拌機を備えた容量30Lのステンレス製オートクレーブ中に攪拌下30℃の水10kg、分散安定剤として上記で製造した変性ビニルアルコール系重合体を5.6g、重合開始剤としてt-ブチルパーオキシネオデカノエートを4.6g、 α -クミルパーオキシネオデカノエートを1g仕込んだ。オートクレーブを真空で脱気した後、塩化ビニル単量体を7kg加え、重合温度53℃、攪拌機の回転数500rpmの条件で4時間重合した。なお、この懸濁重合では攪拌翼の回転数を低回転にし、分散力が低い分散剤を用いた

場合、塩化ビニル樹脂の粒子が粗大化しやすい条件とした。

[0071] <塩化ビニル樹脂の評価>

得られた塩化ビニル樹脂の平均粒径、 $250\ \mu\text{m}$ 以上の粒子の割合について以下の方法で評価した。

[0072] 平均粒径の測定はJIS Z 8815 : 1994に準拠して、60メッシュ（目開き $250\ \mu\text{m}$ ）、80メッシュ（目開き $180\ \mu\text{m}$ ）、100メッシュ（目開き $150\ \mu\text{m}$ ）、150メッシュ（目開き $106\ \mu\text{m}$ ）、200メッシュ（目開き $75\ \mu\text{m}$ ）の篩を用いて、累積頻度50%（質量基準）の粒子径（D50）である平均粒径と $250\ \mu\text{m}$ 以上の粒子の質量割合を求めた。結果を表1に示す。

[0073] （実施例2）

酢酸ビニル2000g、メタノール100g、アセトアルデヒド24g、マレイン酸ジメチル0.08g、アゾビスイソブチロニトリル0.25g、単量体A73gを重合缶に仕込み、30分間系内を窒素置換し、昇温を開始した。液温が 60°C になったらマレイン酸ジメチル及びメタノールの連続的な添加を開始し、最終重合率に対して80%以上の重合率になるまで続けた。具体的には、マレイン酸ジメチル0.72g、メタノール50gを8時間かけて均一な添加速度で連続的に添加しながら重合を行った。液温が 60°C になってから9時間経過後、冷却して重合を停止した。その後、実施例1に準じて変性ビニルアルコール系重合体を作製し、粘度平均重合度、けん化度及び変性率を実施例1と同様の方法で測定した。また、得られた変性ビニルアルコール系重合体を使用した以外は実施例1と同様の条件で塩化ビニルの懸濁重合を実施し、評価を行なった。結果を表1に示す。

[0074] （実施例3）

酢酸ビニル2000g、メタノール100g、アセトアルデヒド33g、マレイン酸ジメチル0.24g、アゾビスイソブチロニトリル0.25g、単量体A123gを重合缶に仕込み、30分間系内を窒素置換し、昇温を開始した。液温が 60°C になったらマレイン酸ジメチル及びメタノールの連続

的な添加を開始し、最終重合率に対して80%以上の重合率になるまで継続した。具体的には、マレイン酸ジメチル2.16g、メタノール50gを8時間かけて均一な添加速度で連続的に添加しながら重合を行った。液温が60℃になってから9時間経過後、冷却して重合を停止した。その後、実施例1に準じて変性ビニルアルコール系重合体を作製し、粘度平均重合度、けん化度及び変性率を実施例1と同様の方法で測定した。また、得られた変性ビニルアルコール系重合体を使用した以外は実施例1と同様の条件で塩化ビニルの懸濁重合を実施し、評価を行なった。結果を表1に示す。

[0075] (実施例4)

酢酸ビニル2000g、メタノール100g、アセトアルデヒド53g、マレイン酸ジメチル0.40g、アゾビスイソブチロニトリル0.25g、一般式(V1)で示され、 $m=5\sim 9$ 、 $n=15\sim 25$ であるポリオキシアルキレンアルケニルエーテル(市販品、以下「単量体B」という。繰り返し単位数が m である部分と、繰り返し単位数が n である部分は、ブロック的な配置である。)138gを重合缶に仕込み、30分間系内を窒素置換し、昇温を開始した。単量体Bについて $m=5\sim 9$ 、 $n=15\sim 25$ であることは、NMRにより確認した。液温が60℃になったらマレイン酸ジメチル及びメタノールの連続的な添加を開始し、最終重合率に対して80%以上の重合率になるまで継続した。具体的には、マレイン酸ジメチル3.60g、メタノール50gを8時間かけて均一な添加速度で連続的に添加しながら重合を行った。液温が60℃になってから9時間経過後、冷却して重合を停止した。その後、実施例1に準じて変性ビニルアルコール系重合体を作製し、粘度平均重合度、けん化度及び変性率を実施例1と同様の方法で測定した。また、得られた変性ビニルアルコール系重合体を使用した以外は実施例1と同様の条件で塩化ビニルの懸濁重合を実施し、評価を行なった。結果を表1に示す。

[0076] (実施例5)

酢酸ビニル2000g、メタノール100g、アセトアルデヒド10g、

マレイン酸ジメチル0.72g、アゾビスイソブチロニトリル0.25g、単量体B159gを重合缶に仕込み、30分間系内を窒素置換し、昇温を開始した。液温が60℃になったらマレイン酸ジメチル及びメタノールの連続的な添加を開始し、最終重合率に対して80%以上の重合率になるまで継続した。具体的には、マレイン酸ジメチル6.48g、メタノール50gを8時間かけて均一な添加速度で連続的に添加しながら重合を行った。液温が60℃になってから9時間経過後、冷却して重合を停止した。その後、実施例1に準じて変性ビニルアルコール系重合体を作製し、粘度平均重合度、けん化度及び変性率を実施例1と同様の方法で測定した。また、得られた変性ビニルアルコール系重合体を使用した以外は実施例1と同様の条件で塩化ビニルの懸濁重合を実施し、評価を行なった。結果を表1に示す。

[0077] (実施例6)

酢酸ビニル2000g、メタノール100g、アセトアルデヒド74g、マレイン酸ジメチル0.90g、アゾビスイソブチロニトリル0.25g、単量体B240gを重合缶に仕込み、30分間系内を窒素置換し、昇温を開始した。液温が60℃になったらマレイン酸ジメチル及びメタノールの連続的な添加を開始し、最終重合率に対して80%以上の重合率になるまで継続した。具体的には、マレイン酸ジメチル8.10g、メタノール50gを8時間かけて均一な添加速度で連続的に添加しながら重合を行った。液温が60℃になってから9時間経過後、冷却して重合を停止した。その後、実施例1に準じて変性ビニルアルコール系重合体を作製し、粘度平均重合度、けん化度及び変性率を実施例1と同様の方法で測定した。また、得られた変性ビニルアルコール系重合体を使用した以外は実施例1と同様の条件で塩化ビニルの懸濁重合を実施し、評価を行なった。結果を表1に示す。

[0078] (実施例7)

酢酸ビニル2000g、メタノール100g、ホルムアルデヒド20g、マレイン酸ジメチル0.40g、アゾビスイソブチロニトリル0.25g、単量体A168gを重合缶に仕込み、30分間系内を窒素置換し、昇温を開

始した。液温が60℃になったらマレイン酸ジメチル及びメタノールの連続的な添加を開始し、最終重合率に対して80%以上の重合率になるまで継続した。具体的には、マレイン酸ジメチル3.60g、メタノール50gを8時間かけて均一な添加速度で連続的に添加しながら重合を行った。液温が60℃になってから9時間経過後、冷却して重合を停止した。その後、実施例1に準じて変性ビニルアルコール系重合体を作製し、粘度平均重合度、けん化度及び変性率を実施例1と同様の方法で測定した。また、得られた変性ビニルアルコール系重合体を使用した以外は実施例1と同様の条件で塩化ビニルの懸濁重合を実施し、評価を行なった。結果を表1に示す。

[0079] (実施例8)

酢酸ビニル2000g、メタノール100g、ノルマルブチルアルデヒド142g、マレイン酸ジメチル0.40g、アゾビスイソブチロニトリル0.25g、単量体A168gを重合缶に仕込み、30分間系内を窒素置換し、昇温を開始した。液温が60℃になったらマレイン酸ジメチル及びメタノールの連続的な添加を開始し、最終重合率に対して80%以上の重合率になるまで継続した。具体的には、マレイン酸ジメチル3.60g、メタノール50gを8時間かけて均一な添加速度で連続的に添加しながら重合を行った。液温が60℃になってから9時間経過後、冷却して重合を停止した。その後、実施例1に準じて変性ビニルアルコール系重合体を作製し、粘度平均重合度、けん化度及び変性率を実施例1と同様の方法で測定した。また、得られた変性ビニルアルコール系重合体を使用した以外は実施例1と同様の条件で塩化ビニルの懸濁重合を実施し、評価を行なった。結果を表1に示す。

[0080] (実施例9)

酢酸ビニル2000g、メタノール100g、アセトアルデヒド25g、マレイン酸ジエチル0.48g、アゾビスイソブチロニトリル0.25g、単量体A106gを重合缶に仕込み、30分間系内を窒素置換し、昇温を開始した。液温が60℃になったらマレイン酸ジエチル及びメタノールの連続的な添加を開始し、最終重合率に対して80%以上の重合率になるまで継続

した。具体的には、マレイン酸ジエチル4.32g、メタノール50gを8時間かけて均一な添加速度で連続的に添加しながら重合を行った。液温が60℃になってから9時間経過後、冷却して重合を停止した。その後、実施例1に準じて変性ビニルアルコール系重合体を作製し、粘度平均重合度、けん化度及び変性率を実施例1と同様の方法で測定した。また、得られた変性ビニルアルコール系重合体を使用した以外は実施例1と同様の条件で塩化ビニルの懸濁重合を実施し、評価を行なった。結果を表1に示す。

[0081] (実施例10)

酢酸ビニル2000g、メタノール100g、アセトアルデヒド41g、マレイン酸ジメチル0.40g、アゾビスイソブチロニトリル0.25g、一般式(Ⅰ)で示されるポリオキシアルキレン単位を有し、 $n=15\sim 25$ のポリエチレングリコールアリルエーテル(日油株式会社：ユニオックス(登録商標)PKA-5005、以下、「単量体C」という。)23gを重合缶に仕込み、30分間系内を窒素置換し、昇温を開始した。単量体Cについて $n=15\sim 25$ であることは、NMRにより確認した。液温が60℃になったらマレイン酸ジメチル及びメタノールの連続的な添加を開始し、最終重合率に対して80%以上の重合率になるまで継続した。具体的には、マレイン酸ジメチル3.60g、メタノール50gを8時間かけて均一な添加速度で連続的に添加しながら重合を行った。液温が60℃になってから9時間経過後、冷却して重合を停止した。その後、実施例1に準じて変性ビニルアルコール系重合体を作製し、粘度平均重合度、けん化度及び変性率を実施例1と同様の方法で測定した。また、得られた変性ビニルアルコール系重合体を使用した以外は実施例1と同様の条件で塩化ビニルの懸濁重合を実施し、評価を行なった。結果を表1に示す。

[0082] (実施例11)

酢酸ビニル2000g、メタノール100g、アセトアルデヒド41g、マレイン酸ジメチル0.40g、アゾビスイソブチロニトリル0.25g、一般式(Ⅳ)で示され、 $m=15\sim 25$ 、 $n=15\sim 25$ であるポリエチ

レングリコールポリプロピレングリコールアリルエーテル（日油株式会社：ユニーブ（登録商標）PKA-5013、以下「単量体D」という。繰り返し単位数がmである部分と、繰り返し単位数がnである部分は、ランダム的な配置である。）52gを重合缶に仕込み、30分間系内を窒素置換し、昇温を開始した。単量体Dについて $m=15\sim 25$ 、 $n=15\sim 25$ であることは、NMRにより確認した。液温が60℃になったらマレイン酸ジメチル及びメタノールの連続的な添加を開始し、最終重合率に対して80%以上の重合率になるまで継続した。具体的には、マレイン酸ジメチル3.60g、メタノール50gを8時間かけて均一な添加速度で連続的に添加しながら重合を行った。液温が60℃になってから9時間経過後、冷却して重合を停止した。その後、実施例1に準じて変性ビニルアルコール系重合体を作製し、粘度平均重合度、けん化度及び変性率を実施例1と同様の方法で測定した。また、得られた変性ビニルアルコール系重合体を使用した以外は実施例1と同様の条件で塩化ビニルの懸濁重合を実施し、評価を行なった。結果を表1に示す。

[0083]（比較例1）

酢酸ビニル2000g、メタノール1000g、アゾビスイソブチロニトリル0.25g、単量体A168gを重合缶に仕込み、30分間系内を窒素置換し、昇温を開始した。液温が60℃になってから9時間経過後、冷却して重合を停止した。その後、実施例1に準じて変性ビニルアルコール系重合体を作製し、粘度平均重合度、けん化度及び変性率を実施例1と同様の方法で測定した。また、得られた変性ビニルアルコール系重合体を使用した以外は実施例1と同様の条件で塩化ビニルの懸濁重合を実施し、評価を行なった。結果を表2に示す。

[0084]（比較例2）

酢酸ビニル2000g、メタノール100g、アセトアルデヒド28g、アゾビスイソブチロニトリル0.25g、単量体A168gを重合缶に仕込み、30分間系内を窒素置換し、昇温を開始した。液温が60℃になってか

ら9時間経過後、冷却して重合を停止した。その後、実施例1に準じて変性ビニルアルコール系重合体を作製し、粘度平均重合度、けん化度及び変性率を実施例1と同様の方法で測定した。また、得られた変性ビニルアルコール系重合体を使用した以外は実施例1と同様の条件で塩化ビニルの懸濁重合を実施し、評価を行なった。結果を表2に示す。

[0085] (比較例3)

酢酸ビニル2000g、メタノール1000g、マレイン酸ジメチル1.3g、アゾビスイソブチロニトリル0.25g、単量体A168gを重合缶に仕込み、30分間系内を窒素置換し、昇温を開始した。液温が60℃になったらマレイン酸ジメチル及びメタノールの連続的な添加を開始し、最終重合率に対して80%以上の重合率になるまで継続した。具体的には、マレイン酸ジメチル11.7g、メタノール50gを8時間かけて均一な添加速度で連続的に添加しながら重合を行った。液温が60℃になってから9時間経過後、冷却して重合を停止した。その後、実施例1に準じて変性ビニルアルコール系重合体を作製し、粘度平均重合度、けん化度及び変性率を実施例1と同様の方法で測定した。また、得られた変性ビニルアルコール系重合体を使用した以外は実施例1と同様の条件で塩化ビニルの懸濁重合を実施し、評価を行なった。結果を表2に示す。

[0086] (比較例4)

酢酸ビニル2000g、メタノール100g、アセトアルデヒド74g、アゾビスイソブチロニトリル0.25gを重合缶に仕込み、30分間系内を窒素置換し、昇温を開始した。液温が60℃になってから9時間経過後、冷却して重合を停止した。その後、実施例1に準じて変性ビニルアルコール系重合体を作製し、粘度平均重合度、けん化度及び変性率を実施例1と同様の方法で測定した。また、得られた変性ビニルアルコール系重合体を使用した以外は実施例1と同様の条件で塩化ビニルの懸濁重合を実施し、評価を行なった。結果を表2に示す。

[0087] (比較例5)

酢酸ビニル 2000 g、メタノール 1000 g、マレイン酸ジメチル 0.8 g、アゾビスイソブチロニトリル 0.25 g を重合缶に仕込み、30 分間系内を窒素置換し、昇温を開始した。液温が 60℃ になったらマレイン酸ジメチル及びメタノールの連続的な添加を開始し、最終重合率に対して 80% 以上の重合率になるまで継続した。具体的には、マレイン酸ジメチル 7.2 g、メタノール 50 g を 8 時間かけて均一な添加速度で連続的に添加しながら重合を行った。液温が 60℃ になってから 9 時間経過後、冷却して重合を停止した。その後、実施例 1 に準じて変性ビニルアルコール系重合体を作製し、粘度平均重合度、けん化度及び変性率を実施例 1 と同様の方法で測定した。また、得られた変性ビニルアルコール系重合体を使用した以外は実施例 1 と同様の条件で塩化ビニルの懸濁重合を実施し、評価を行なった。結果を表 2 に示す。

[0088] (比較例 6)

酢酸ビニル 2000 g、メタノール 100 g、アセトアルデヒド 24 g、マレイン酸ジメチル 1.2 g、アゾビスイソブチロニトリル 0.25 g を重合缶に仕込み、30 分間系内を窒素置換し、昇温を開始した。液温が 60℃ になったらマレイン酸ジメチル及びメタノールの連続的な添加を開始し、最終重合率に対して 80% 以上の重合率になるまで継続した。具体的には、マレイン酸ジメチル 10.8 g、メタノール 50 g を 8 時間かけて均一な添加速度で連続的に添加しながら重合を行った。液温が 60℃ になってから 9 時間経過後、冷却して重合を停止した。その後、実施例 1 に準じて変性ビニルアルコール系重合体を作製し、粘度平均重合度、けん化度及び変性率を実施例 1 と同様の方法で測定した。また、得られた変性ビニルアルコール系重合体を使用した以外は実施例 1 と同様の条件で塩化ビニルの懸濁重合を実施し、評価を行なった。結果を表 2 に示す。

[0089] (比較例 7)

酢酸ビニル 2000 g、メタノール 100 g、アセトアルデヒド 36 g、マレイン酸ジメチル 0.9 g、アゾビスイソブチロニトリル 0.25 g、ポ

リプロピレングリコールモノメタクリレート（日油株式会社：ブレンマー（登録商標） PP800、以下「単量体E」という。）48gを重合缶に仕込み、30分間系内を窒素置換し、昇温を開始した。液温が60℃になったらマレイン酸ジメチル及びメタノールの連続的な添加を開始し、最終重合率に対して80%以上の重合率になるまで継続した。具体的には、マレイン酸ジメチル8.1g、メタノール50gを8時間かけて均一な添加速度で連続的に添加しながら重合を行った。液温が60℃になってから9時間経過後、冷却して重合を停止した。その後、実施例1に準じて変性ビニルアルコール系重合体を作製し、粘度平均重合度、けん化度及び変性率を実施例1と同様の方法で測定した。得られた変性ビニルアルコール系重合体の¹H-NMRを測定したが、ポリ酢酸ビニルで観測された変性種由来のピークはポリビニルアルコールでは観測されなかった。ポリオキシアルキレン単位がエステル結合を介して側鎖に結合していたことで、けん化反応でポリオキシアルキレン単位が脱離したからである。また、得られた変性ビニルアルコール系重合体を使用した以外は実施例1と同様の条件で塩化ビニルの懸濁重合を実施し、評価を行なった。結果を表2に示す。

[0090]

[表1-1]

	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例7
ポリオキシアルキレン単量体種	ポリオキシアルキレン アルケニルエーテル	ポリオキシアルキレン アルケニルエーテル	ポリオキシアルキレン アルケニルエーテル	ポリオキシアルキレン アルケニルエーテル	ポリオキシアルキレン アルケニルエーテル	ポリオキシアルキレン アルケニルエーテル
n	0.08	0.13	0.22	0.48	0.53	0.80
m	40~55	40~55	40~55	15~25	15~25	45~55
mのユニット	オキシエチレン (R ₁ =H, R ₂ =H, R ₃ =H)	オキシエチレン (R ₁ =H, R ₂ =H, R ₃ =H)	オキシエチレン (R ₁ =H, R ₂ =H, R ₃ =H)	オキシエチレン (R ₁ =H, R ₂ =H, R ₃ =H)	オキシエチレン (R ₁ =H, R ₂ =H, R ₃ =H)	オキシエチレン (R ₁ =H, R ₂ =H, R ₃ =H)
mのユニット	5~9	5~9	5~9	5~9	5~9	5~9
mのユニット	オキシプロピレン (R ₄ =H, R ₅ =CH ₃)	オキシプロピレン (R ₄ =H, R ₅ =CH ₃)	オキシプロピレン (R ₄ =H, R ₅ =CH ₃)	オキシプロピレン (R ₄ =H, R ₅ =CH ₃)	オキシプロピレン (R ₄ =H, R ₅ =CH ₃)	オキシプロピレン (R ₄ =H, R ₅ =CH ₃)
カルボニル末端基種	アセトアルデヒド	アセトアルデヒド	アセトアルデヒド	アセトアルデヒド	アセトアルデヒド	ホルムアルデヒド
カルボニル変性率(モル%)	0.25	0.14	0.20	0.22	0.09	0.23
ジカルボン酸単量体種	マレイン酸 ジメチル	マレイン酸 ジメチル	マレイン酸 ジメチル	マレイン酸 ジメチル	マレイン酸 ジメチル	マレイン酸 ジメチル
ジカルボン酸変性率(モル%)	0.02	0.04	0.12	0.20	0.33	0.26
粘度平均重合度	360	630	460	400	940	330
付人化率(モル%)	75	72	73	72	72	73
平均粒径(μm)	140	133	129	126	138	139
塩化ビニル樹脂 (250μm以上の粒子(質量%))	9	7	6	4	3	6
平均粒径(μm)	138	132	135	139	145	140
塩化ビニル樹脂 (250μm以上の粒子(質量%))	3	2	4	5	8	7

[0091]

[表1-2]

(表1の続き)

	実施例8	実施例9	実施例10	実施例11
ポリオキシアルキレン単量体種	ポリオキシアルキレン アルケニルエーテル	ポリオキシアルキレン アルケニルエーテル	ポリ エチレングリコール アリルエーテル	ポリエチレングリコール ポリプロピレングリコール アリルエーテル
ポリオキシアルキレン変性率(モル%)	0.30	0.19	0.13	0.13
n	45~55	45~55	15~25	15~25
mのユニット	オキシエチレン (R ₁ =H, R ₂ =H, R ₃ =H)	オキシエチレン (R ₁ =H, R ₂ =H, R ₃ =H)	オキシエチレン (R ₁ =H, R ₂ =H, R ₃ =H)	オキシエチレン (R ₁ =H, R ₂ =H, R ₃ =H)
m	5~9	5~9	-	15~25
mのユニット	オキシプロピレン (R ₄ =H, R ₅ =C ₂ H ₅)	オキシプロピレン (R ₄ =H, R ₅ =C ₂ H ₅)	-	オキシプロピレン (R ₄ =H, R ₅ =CH ₃)
カルボニル末端誘導体種	ブチルアルデヒド	アセトアルデヒド	アセトアルデヒド	アセトアルデヒド
カルボニル変性率(モル%)	0.21	0.12	0.23	0.22
ジカルボン酸単量体種	マレイン酸 ジメチル	マレイン酸 ジエチル	マレイン酸 ジメチル	マレイン酸 ジメチル
ジカルボン酸変性率(モル%)	0.20	0.20	0.20	0.20
粘度平均重合度	410	690	390	400
けん化度(モル%)	73	72	72	72
平均粒径(μm)	141	144	140	138
250μm以上の粒子(質量%)	8	9	7	6
平均粒径(μm)	144	142	152	156
250μm以上の粒子(質量%)	7	8	6	6

[0092] [表2]

	比較例1	比較例2	比較例3	比較例4	比較例5	比較例6	比較例7
ポリオキシシアルキレン単量体種	ポリオキシシアルキレン アルクニルエーテル	ポリオキシシアルキレン アルクニルエーテル	ポリオキシシアルキレン アルクニルエーテル	なし	なし	なし	ポリプロピレングリコール モノメタクリレート
ポリオキシシアルキレン変性率(モル%)	0.80	0.80	0.80	-	-	-	0.00
n	48~55	45~55	48~55	-	-	-	11~15
mのユニット	オキシエチレン (R ₁ =H, R ₂ =H, R ₃ =H)	オキシエチレン (R ₁ =H, R ₂ =H, R ₃ =H)	オキシエチレン (R ₁ =H, R ₂ =H, R ₃ =H)	-	-	-	オキシプロピレン (R ₁ =H, R ₂ =OH, R ₃ =H)
m	5~9	5~9	5~9	-	-	-	-
mのユニット	オキシプロピレン (R ₄ =H, R ₅ =C ₂ H ₅)	オキシプロピレン (R ₄ =H, R ₅ =C ₂ H ₅)	オキシプロピレン (R ₄ =H, R ₅ =C ₂ H ₅)	-	-	-	-
カルボニル末端誘導体種	なし	アセトアルデヒド	なし	アセトアルデヒド	なし	アセトアルデヒド	アセトアルデヒド
カルボニル変性率(モル%)	-	0.17	-	0.26	-	0.19	0.20
ジカルボン酸単量体種	なし	なし	マレイン酸 ジメチル	なし	マレイン酸 ジメチル	マレイン酸 ジメチル	マレイン酸 ジメチル
ジカルボン酸変性率(モル%)	-	-	0.68	-	0.40	0.80	0.46
粘度平均重合度	710	530	870	340	870	480	460
けん化度(モル%)	72	73	72	72	72	72	72
平均径(μm)	228	182	140	186	152	137	146
250μm以上の粒子(質量%)	32	17	4	20	8	4	5
平均粒径(μm)	130	133	206	138	180	181	184
250μm以上の粒子(質量%)	1	3	27	12	21	26	17

変性シアル
アルコール系
重合体

条件①

塩化ニル樹脂

条件②

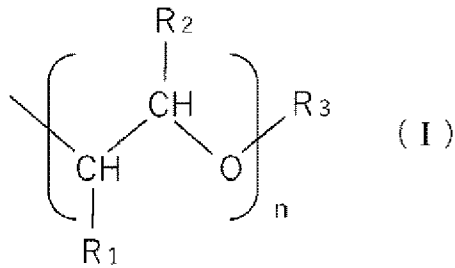
塩化ニル樹脂

[0093] 比較例 1～7 に示した変性ビニルアルコール系重合体を分散安定剤に使用した場合、塩化ビニルの攪拌速度によって、塩化ビニル樹脂粒子が肥大化し、粗粒量が多くなる場合があり、分散安定剤としての適用範囲が狭かった。これに対して、実施例 1～11 に示した変性ビニルアルコール系重合体を分散安定剤に使用した場合、塩化ビニルの重合時の攪拌速度を変えても、塩化ビニル樹脂の粒子径の均一性が高く、粗大粒子の形成が少なかった。よって実施例 1～11 に係る変性ビニルアルコール系重合体は汎用性が高く、工業的に極めて有利なものである。

請求の範囲

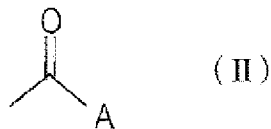
[請求項1] 側鎖に一般式 (I) に示すポリオキシアルキレン単位を有し、主鎖末端に一般式 (II) に示すカルボニル単位を有し、主鎖中に一般式 (III) に示すジカルボン酸単位を有する変性ビニルアルコール系重合体。

[化1]



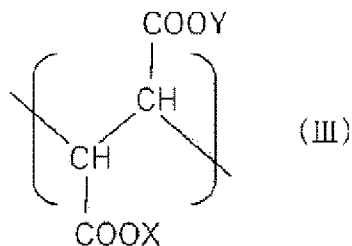
(式中、 R_1 及び R_2 はそれぞれ独立に水素原子、メチル基またはエチル基、 R_3 は水素原子またはメチル基である。 n は繰り返し単位数を表し、 $1 \leq n \leq 70$ の整数である。)

[化2]



(式中、 A は水素原子又は炭素数1～9のアルキル基を表す。)

[化3]



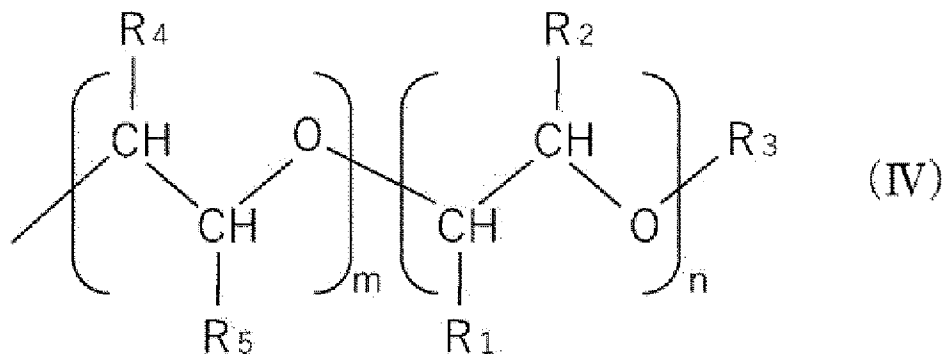
(式中、 X と Y はそれぞれ独立に炭素数1～12のアルキル基、水素原子又は金属原子を表す。)

[請求項2] 主鎖を構成する単量体単位の全モル数に対し、一般式 (I) に示す

ポリオキシアルキレン単位を側鎖に有する単量体単位の本数の割合が0.01モル%~5.0モル%であり、一般式(11)に示すカルボニル単位の本数の割合が0.01モル%~1.0モル%であり、かつ、一般式(111)に示すジカルボン酸単位の本数の割合が0.01モル%~0.5モル%である請求項1に記載の変性ビニルアルコール系重合体。

[請求項3] 側鎖の少なくとも一部が一般式(IV)に示す部分を有する請求項1又は2に記載の変性ビニルアルコール系重合体。

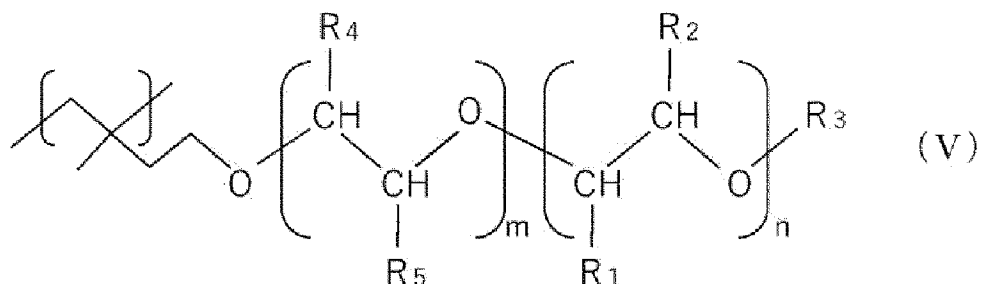
[化4]



(式中、 R_1 及び R_2 はそれぞれ独立に水素原子、メチル基またはエチル基、 R_3 は水素原子またはメチル基である。 R_4 及び R_5 は一方がメチル基またはエチル基であり、他方が水素原子である。 m 及び n は繰り返し単位数を表し、 $1 \leq m \leq 30$ 、 $1 \leq n \leq 70$ の整数である。)

[請求項4] 一般式(V)に示す単量体単位を有する請求項3に記載の変性ビニルアルコール系重合体。

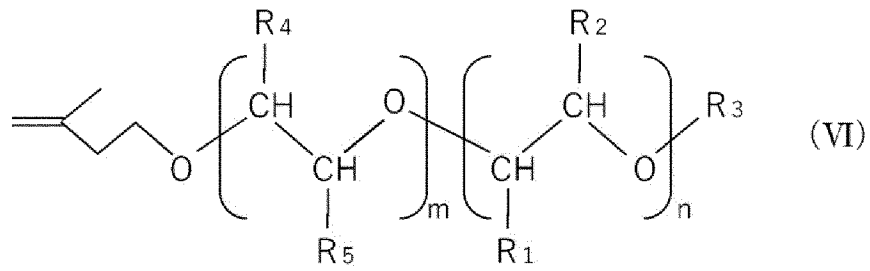
[化5]



(式中、 R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 、 R_5 、 n 及び m は一般式(IV)で定義した通りである。)

- [請求項5] 粘度平均重合度が100～5000であり、けん化度が65モル%～90モル%である請求項1～4の何れか一項に記載の変性ビニルアルコール系重合体。
- [請求項6] 請求項1～5の何れか一項に記載の変性ビニルアルコール系重合体を含有する懸濁重合用分散安定剤。
- [請求項7] 請求項6に記載された懸濁重合用分散安定剤を用いて、ビニル系化合物単量体、又はビニル系化合物単量体とそれに共重合し得る単量体との混合物を水中に分散させて懸濁重合を行うことを含むビニル系樹脂の製造方法。
- [請求項8] 請求項1～5の何れか一項に記載の変性ビニルアルコール系重合体の製造方法であって、一般式(II)のカルボニル単位を有するアルデヒドの共存下で、ビニルエステル系単量体と、一般式(I)に示すポリオキシアルキレン単位を有する不飽和単量体と、一般式(III)に示すジカルボン酸単位を誘導する不飽和単量体とを共重合して変性ビニルエステル系重合体を得る工程と、得られた変性ビニルエステル系重合体をけん化する工程とを含み、前記共重合の過程で一般式(III)に示すジカルボン酸単位を誘導する不飽和単量体を断続的又は連続的に添加することを含む製造方法。
- [請求項9] 一般式(I)に示すポリオキシアルキレン単位を有する不飽和単量体が、一般式(VI)に示すポリオキシアルキレンアルケニルエーテルを含む請求項8に記載の製造方法。

[化6]



(式中、 R_1 及び R_2 はそれぞれ独立に水素原子、メチル基またはエチル基、 R_3 は水素原子またはメチル基である。 R_4 及び R_5 は一方がメチル基またはエチル基であり、他方が水素原子である。 m 及び n は繰り返し単位数を表し、 $1 \leq m \leq 30$ 、 $1 \leq n \leq 70$ の整数である。)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2023/003248

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER		
<i>C08F 290/06</i> (2006.01)i; <i>C08F 2/20</i> (2006.01)i; <i>C08F 8/12</i> (2006.01)i; <i>C08F 216/06</i> (2006.01)i; <i>C08F 218/14</i> (2006.01)i; <i>C08F 222/00</i> (2006.01)i; <i>C09K 23/52</i> (2022.01)i FI: C08F290/06; C08F218/14; C08F8/12; C08F2/20; C09K23/52; C08F222/00; C08F216/06		
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) C08F290/06; C08F2/20; C08F8/12; C08F216/06; C08F218/14; C08F222/00; C09K23/52		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Published examined utility model applications of Japan 1922-1996 Published unexamined utility model applications of Japan 1971-2023 Registered utility model specifications of Japan 1996-2023 Published registered utility model applications of Japan 1994-2023		
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 2001-40019 A (THE NIPPON SYNTHETIC CHEMICAL INDUSTRY CO., LTD.) 13 February 2001 (2001-02-13) claims, paragraphs [0014]-[0016], examples	1-9
X	JP 11-217413 A (THE NIPPON SYNTHETIC CHEMICAL INDUSTRY CO., LTD.) 10 August 1999 (1999-08-10) claims, paragraphs [0009], [0011]-[0013], [0020], [0024], [0025], examples, comparative examples	1-9
X	JP 2001-40036 A (THE NIPPON SYNTHETIC CHEMICAL INDUSTRY CO., LTD.) 13 February 2001 (2001-02-13) claims, paragraphs [0001], [0014], [0016], [0017], [0031], examples	1-9
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> 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 10 April 2023		Date of mailing of the international search report 25 April 2023
Name and mailing address of the ISA/JP Japan Patent Office (ISA/JP) 3-4-3 Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915 Japan		Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/JP2023/003248

Patent document cited in search report	Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
JP 2001-40019	A 13 February 2001	(Family: none)	
JP 11-217413	A 10 August 1999	(Family: none)	
JP 2001-40036	A 13 February 2001	(Family: none)	

<p>A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））</p> <p>C08F 290/06(2006.01)i; C08F 2/20(2006.01)i; C08F 8/12(2006.01)i; C08F 216/06(2006.01)i; C08F 218/14(2006.01)i; C08F 222/00(2006.01)i; C09K 23/52(2022.01)i FI: C08F290/06; C08F218/14; C08F8/12; C08F2/20; C09K23/52; C08F222/00; C08F216/06</p>														
<p>B. 調査を行った分野</p> <p>調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC））</p> <p>C08F290/06; C08F2/20; C08F8/12; C08F216/06; C08F218/14; C08F222/00; C09K23/52</p> <p>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</p> <table border="0"> <tr> <td>日本国実用新案公報</td> <td>1922 - 1996年</td> </tr> <tr> <td>日本国公開実用新案公報</td> <td>1971 - 2023年</td> </tr> <tr> <td>日本国実用新案登録公報</td> <td>1996 - 2023年</td> </tr> <tr> <td>日本国登録実用新案公報</td> <td>1994 - 2023年</td> </tr> </table> <p>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）</p>			日本国実用新案公報	1922 - 1996年	日本国公開実用新案公報	1971 - 2023年	日本国実用新案登録公報	1996 - 2023年	日本国登録実用新案公報	1994 - 2023年				
日本国実用新案公報	1922 - 1996年													
日本国公開実用新案公報	1971 - 2023年													
日本国実用新案登録公報	1996 - 2023年													
日本国登録実用新案公報	1994 - 2023年													
<p>C. 関連すると認められる文献</p> <table border="1"> <thead> <tr> <th>引用文献の カテゴリー*</th> <th>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</th> <th>関連する 請求項の番号</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>X</td> <td>JP 2001-40019 A（日本合成化学工業株式会社）13.02.2001（2001 - 02 - 13） 特許請求の範囲、0014-0016、実施例</td> <td>1-9</td> </tr> <tr> <td>X</td> <td>JP 11-217413 A（日本合成化学工業株式会社）10.08.1999（1999 - 08 - 10） 特許請求の範囲、0009、0011-0013、0020、0024-0025、実施例・比較例</td> <td>1-9</td> </tr> <tr> <td>X</td> <td>JP 2001-40036 A（日本合成化学工業株式会社）13.02.2001（2001 - 02 - 13） 特許請求の範囲、0001、0014、0016-0017、0031、実施例</td> <td>1-9</td> </tr> </tbody> </table>			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 2001-40019 A（日本合成化学工業株式会社）13.02.2001（2001 - 02 - 13） 特許請求の範囲、0014-0016、実施例	1-9	X	JP 11-217413 A（日本合成化学工業株式会社）10.08.1999（1999 - 08 - 10） 特許請求の範囲、0009、0011-0013、0020、0024-0025、実施例・比較例	1-9	X	JP 2001-40036 A（日本合成化学工業株式会社）13.02.2001（2001 - 02 - 13） 特許請求の範囲、0001、0014、0016-0017、0031、実施例	1-9
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 2001-40019 A（日本合成化学工業株式会社）13.02.2001（2001 - 02 - 13） 特許請求の範囲、0014-0016、実施例	1-9												
X	JP 11-217413 A（日本合成化学工業株式会社）10.08.1999（1999 - 08 - 10） 特許請求の範囲、0009、0011-0013、0020、0024-0025、実施例・比較例	1-9												
X	JP 2001-40036 A（日本合成化学工業株式会社）13.02.2001（2001 - 02 - 13） 特許請求の範囲、0001、0014、0016-0017、0031、実施例	1-9												
<p><input type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input checked="" type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。</p>														
<p>* 引用文献のカテゴリー</p> <p>“A” 特に関連のある文献ではなく、一般的な技術水準を示すもの</p> <p>“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</p> <p>“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）</p> <p>“O” 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献</p> <p>“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</p> <p>“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抵触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの</p> <p>“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</p> <p>“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</p> <p>“&” 同一パテントファミリー文献</p>														
<p>国際調査を完了した日</p> <p>10.04.2023</p>	<p>国際調査報告の発送日</p> <p>25.04.2023</p>													
<p>名称及びあて先</p> <p>日本国特許庁(ISA/JP) 〒100-8915 日本国 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号</p>	<p>権限のある職員（特許庁審査官）</p> <p>久保田 葵 4J 5283</p> <p>電話番号 03-3581-1101 内線 3457</p>													

国際調査報告
特許ファミリーに関する情報

国際出願番号

PCT/JP2023/003248

引用文献	公表日	特許ファミリー文献	公表日
JP 2001-40019 A	13.02.2001	(ファミリーなし)	
JP 11-217413 A	10.08.1999	(ファミリーなし)	
JP 2001-40036 A	13.02.2001	(ファミリーなし)	