

(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B2)

(11)特許番号

特許第7694395号

(P7694395)

(45)発行日 令和7年6月18日(2025.6.18)

(24)登録日 令和7年6月10日(2025.6.10)

(51)国際特許分類		F I	
C 0 8 F	16/06 (2006.01)	C 0 8 F	16/06
C 0 8 F	2/20 (2006.01)	C 0 8 F	2/20
C 0 8 F	8/12 (2006.01)	C 0 8 F	8/12
C 0 9 K	23/52 (2022.01)	C 0 9 K	23/52

請求項の数 6 (全14頁)

(21)出願番号	特願2021-571236(P2021-571236)	(73)特許権者	000006035 三菱ケミカル株式会社 東京都千代田区丸の内一丁目1番1号
(86)(22)出願日	令和3年1月14日(2021.1.14)	(74)代理人	110002000 弁理士法人栄光事務所
(86)国際出願番号	PCT/JP2021/001120	(72)発明者	藤田 智也 東京都千代田区丸の内一丁目1番1号 三菱ケミカル株式会社内
(87)国際公開番号	WO2021/145393	(72)発明者	村松 雄介 東京都千代田区丸の内一丁目1番1号 三菱ケミカル株式会社内
(87)国際公開日	令和3年7月22日(2021.7.22)	審査官	小森 勇
審査請求日	令和5年11月22日(2023.11.22)		
(31)優先権主張番号	特願2020-5372(P2020-5372)		
(32)優先日	令和2年1月16日(2020.1.16)		
(33)優先権主張国・地域又は機関	日本国(JP)		

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 ポリビニルアルコール系樹脂、ポリビニルアルコール系樹脂の製造方法、分散剤及び懸濁重合用分散剤

(57)【特許請求の範囲】

【請求項1】

ポリビニルアルコール系樹脂であって、ブロックキャラクター(A)が0.4未満であり、前記ポリビニルアルコール系樹脂を0.1重量%水溶液としたときの紫外線吸収スペクトルにおける320nmの吸光度(B)が0.25以上1.5以下であるポリビニルアルコール系樹脂。

【請求項2】

前記ブロックキャラクター(A)に対する、前記ポリビニルアルコール系樹脂を0.1重量%水溶液としたときの紫外線吸収スペクトルにおける320nmの吸光度(B)の比(B/A)が0.6以上3以下である請求項1に記載のポリビニルアルコール系樹脂。

10

【請求項3】

請求項1又は2に記載のポリビニルアルコール系樹脂からなる分散剤。

【請求項4】

請求項1又は2に記載のポリビニルアルコール系樹脂からなる懸濁重合用分散剤。

【請求項5】

請求項1又は2に記載のポリビニルアルコール系樹脂の製造方法であって、酸素を含む気体を導入しながら、ビニルエステル系単量体を含む単量体組成物を溶液重合してビニルエステル系重合体を得る工程を含む、ポリビニルアルコール系樹脂の製造方法。

【請求項6】

酸素濃度が1質量%～9質量%の気体をモノマー量に対しての1分あたりの酸素の供給

20

量が 0.1 mL 以上 2.5 mL 以下となるように導入しながら、ビニルエステル系単量体を
含む単量体組成物を溶液重合してビニルエステル系重合体を得る工程を含む

請求項 5 に記載のポリビニルアルコール系樹脂の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、ポリビニルアルコール系樹脂に関し、更に詳しくは、ポリ塩化ビニル製造時
にビニル系化合物を懸濁重合する際に用いる分散剤として好適なポリビニルアルコール系
樹脂、ポリビニルアルコール系樹脂の製造方法、分散剤及び懸濁重合用分散剤に関する。

【背景技術】

【0002】

ポリビニルアルコール系樹脂（以下、「ポリビニルアルコール」を「PVA」と略記す
る場合がある。）は、酢酸ビニル等のビニルエステル系モノマーを重合した重合体をケン
化することにより得られるものであり、ケン化度相当のビニルアルコール構造単位とケン
化されずに残ったビニルエステル構造単位を有する。さらに、PVA系樹脂は、熱処理す
ることにより、脱水および脱酢酸し、主鎖中に二重結合を有する構造をもつこととなり、
かかる構造を有するPVA系樹脂は、ポリ塩化ビニル製造時の懸濁用分散安定剤、保水材
等の用途に用いられている。また、PVA系樹脂を用いてなるフィルムや繊維を熱処理す
ることにより強度を向上させることができることも知られている。

【0003】

一方、ポリ塩化ビニルを製造する際の懸濁重合用分散剤としては、種々の熱処理PVA
系樹脂が検討されている。例えば、分子内にカルボニル基を有し、かつ2～3価の金属の
塩又は水酸化物を含有するポリビニルアルコール系樹脂が提案されている（例えば、特許
文献1参照。）。また、濃度0.1重量%水溶液の紫外吸収スペクトルによる280nm
の吸光度（a）が0.1より大であり、同水溶液の紫外吸収スペクトルによる320nm
の吸光度（b）が0.03以上であり、吸光度（b）/吸光度（a）が0.3未満であり
、かつ残存酢酸基のブロックキャラクターが0.4以上であるPVA系重合体が提案され
ている（例えば、特許文献2参照。）。

【0004】

PVA系樹脂中の二重結合は、塩化ビニルモノマーの懸濁重合時に、塩化ビニルモノ
マーへの吸着や、それに続くグラフト反応の起点として作用するため、かかる二重結合が多
いほど、重合安定性が優れることが一般的に知られている。

【0005】

しかしながら、二重結合を有するPVA系樹脂を得るためには、特許文献1及び2に記
載のように、約150で5～6時間熱処理を行なうことが必要であり、製造コストが高
くなるという問題があった。

【0006】

上記の課題を解決するために、2軸押出機を用いて熱処理を施すことが提案されている
（例えば、特許文献3）。特許文献3に記載のPVA系樹脂は、分子内にカルボニル基を
有し、残存脂肪酸エステル基のブロックキャラクターが0.5以上であるポリビニルアル
コール系樹脂であって、ポリビニルアルコール樹脂の0.1重量%水溶液の紫外線吸収ス
ペクトルによる215nm、280nm、320nmのそれぞれの吸光度が0.1以上で
あり、320nmの吸光度/280nmの吸光度の比が0.3以上である。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0007】

【文献】日本国特開平08-269112号公報

【文献】日本国特開平08-283313号公報

【文献】日本国特開2004-250695号公報

【発明の概要】

10

20

30

40

50

【発明が解決しようとする課題】**【0008】**

しかしながら、上記のPVA系樹脂は、重合安定性を向上するために、強く熱処理をほどこして得られるものである。強く熱処理したPVA系樹脂では得られるPVA系樹脂のブロックキャラクターが高くなってしまいうため分散性が低下して、上記のPVA系樹脂を懸濁重合用分散剤として用いた場合に、多孔質性の塩化ビニル樹脂を得がたいという問題があった。

【0009】

そこで、本発明は、懸濁重合物（例えば、ポリ塩化ビニル）の重合時の重合安定性を高めるために、樹脂中の二重結合の含有量が多く、分散性に優れたPVA系樹脂を提供すること、並びに該PVA系樹脂を用いた分散剤及びポリ塩化ビニル製造時に用いる懸濁重合用分散剤を提供することを課題とする。

10

【課題を解決するための手段】**【0010】**

本発明者らは上記課題を解決するために鋭意検討を重ねた結果、樹脂中の二重結合の含有量が多く、ブロックキャラクターの値が小さいPVA系樹脂を得られることを見出し、本発明を完成するに至った。

【0011】

即ち、本発明は、以下の[1]～[5]に関する。

[1] ポリビニルアルコール系樹脂であって、ブロックキャラクター(A)が0.4未満であり、前記ポリビニルアルコール系樹脂を0.1重量%水溶液としたときの紫外線吸収スペクトルにおける320nmの吸光度(B)が0.2以上であるポリビニルアルコール系樹脂。

20

[2] 前記ブロックキャラクター(A)に対する、前記ポリビニルアルコール系樹脂を0.1重量%水溶液としたときの紫外線吸収スペクトルにおける320nmの吸光度(B)の比(B/A)が0.6以上である前記[1]に記載のポリビニルアルコール系樹脂。

[3] 前記[1]又は[2]に記載のポリビニルアルコール系樹脂からなる分散剤。

[4] 前記[1]又は[2]に記載のポリビニルアルコール系樹脂からなる懸濁重合用分散剤。

[5] 酸素を含む気体を導入しながら、ビニルエステル系単量体を含む単量体組成物を重合してビニルエステル系重合体を得る工程を含む前記[1]又は[2]に記載のポリビニルアルコール系樹脂の製造方法。

30

【発明の効果】**【0012】**

本発明によれば、樹脂中の二重結合の含有量が多く、ブロックキャラクターの値が小さいPVA系樹脂が得られる。よって、かかるPVA系樹脂を懸濁重合用分散剤として用いた場合に、懸濁重合物（例えば、ポリ塩化ビニル）の重合安定性を向上させることができ、分散安定性も向上させることができると推測される。

【発明を実施するための形態】**【0013】**

以下、本発明のポリビニルアルコール系樹脂について詳細に説明するが、これらは望ましい実施態様の一例を示すものであり、これらの内容に特定されるものではない。本明細書において、重量基準の割合（百分率、部など）は、質量基準の割合（百分率、部など）と同じである。

40

【0014】**[ポリビニルアルコール系樹脂]**

本発明のポリビニルアルコール系樹脂（以下、PVA系樹脂という。）は、ブロックキャラクター(A)が0.4未満であって、前記ポリビニルアルコール系樹脂を0.1重量%水溶液としたときの紫外線吸収スペクトルにおける320nmの吸光度(B)が0.2以上である。

50

【0015】

本発明のPVA系樹脂は、ブロックキャラクター(A)が0.4未満であって、好ましくは0.25以上0.4未満、より好ましくは0.3以上0.4未満、さらに好ましくは0.35以上0.4未満である。ブロックキャラクター(A)が0.4未満であることで、PVA系樹脂の分散安定性が向上する。前記ブロックキャラクター(A)の値が大きすぎると、PVA系樹脂を懸濁重合用分散剤として用いた場合に、懸濁重合で得られたビニル系樹脂の可塑剤吸収性が低下したり、粒度分布が広くなったりする傾向があり、(A)の値が小さすぎると重合安定性が悪くなる傾向がある。

【0016】

かかるブロックキャラクター(A)は、内部標準物質として3-(トリメチルシリル)-2,2,3,3-d₄-プロピオン酸ナトリウム塩(3-(trimethylsilyl)propionic-2,2,3,3-d₄acid sodium salt)を使用する¹³C-NMR測定において38~49ppmの範囲に見られるメチレン炭素部分に基づく吸収[(OH,OH)dyadの吸収=43.5~46ppm、(OH,OR)dyadの吸収=41.0~43.5ppm、(OR,OR)dyadの吸収=38~40.5ppm、ただし、Rはアセチル基(CH₃CO-)を表わす。]の吸収強度比から求められるもので、下記式より算出される値である。

【0017】

ブロックキャラクター(A) = (OH,OR) / 2(OH)(OR)
(ただし、(OH,OR)、(OH)、(OR)は、いずれもモル分率で計算するものとする。また、(OH)は¹³C-NMRの積分比により算出されるケン化度(モル分率)であり、たとえば脂肪酸ビニルとして酢酸ビニルが使用された場合は、(OR)はその時のアセトキシ基のモル分率を示す。)

ブロックキャラクターは、ポリビニルアルコール系樹脂中の脂肪酸エステル単位の平均連鎖長の程度を示すものであり、値が大きいほど、残存する脂肪酸エステルブロックの平均連鎖長が短いこと(脂肪酸エステル単位のランダム性が高いこと)を示す。ブロックキャラクターおよびその測定方法に関しては、ポパール(発行所:高分子刊行会、1984)およびMacromolecules, 10, 532(1977)に詳述されている。

【0018】

本発明のPVA系樹脂を0.1重量%水溶液としたときの紫外線吸収スペクトルにおける320nmの吸光度(B)は0.2以上であり、好ましくは0.25以上であり、さらに好ましくは0.30以上である。かかる吸光度(B)の値が上記の下限値以上であることで、PVA系樹脂の二重結合量が十分なものとなりやすく、PVA系樹脂を懸濁重合用分散剤として用いる場合の重合安定性が向上する。上限は特に限定されないが、製造可能性の観点から1.5程度である。前記吸光度(B)の値が小さすぎると、PVA系樹脂内における二重結合の生成が少ないため、PVA系樹脂を各種分散剤として用いた際に、界面活性が低下する傾向がある。また、前記吸光度(B)の値が大きすぎると、PVA系樹脂を懸濁重合用分散剤として用いた場合に、得られるポリ塩化ビニル等の平均粒径が小さくなりすぎて、取り扱い性が悪くなる傾向がある。

【0019】

また、本発明において、前記ブロックキャラクター(A)に対する、本発明のPVA系樹脂を0.1重量%水溶液としたときの紫外線吸収スペクトルにおける320nmの吸光度(B)の比(B/A)が0.5以上であることが好ましく、より好ましくは0.6以上である。(B/A)が上記下限値以上であることで、懸濁重合用分散剤として用いる場合に重合安定性が向上するため好ましい。前記の比(B/A)が小さすぎると、塩化ビニル等の懸濁重合用分散剤として用いた場合に、界面活性が低くなり懸濁重合安定性が低下する傾向がある。また上限は特に限定されないが、生産性の観点から、3程度である。

【0020】

かかる吸光度は、紫外可視近赤外分光光度計(例えば、日本分光株式会社製「V-560」(商品名))を用いて、PVA系樹脂の0.1重量%水溶液の吸光度を測定すること

10

20

30

40

50

で得られる値である。なお、吸光度は光路長 1 c m の試料容器（セル）を用いて、測定する。

【 0 0 2 1 】

一般的に、P V A 系樹脂は、ビニルエステル系単量体の単独重合体、またはビニルエステル系単量体と他の単量体との共重合体（以降、これらを「ビニルエステル系重合体」と称することがある。）を、アルカリ触媒等を用いてケン化して得られる樹脂である。

【 0 0 2 2 】

本発明の P V A 系樹脂のケン化度は、6 0 モル%以上であることが好ましく、より好ましくは 6 5 ~ 9 8 モル%、より好ましくは 6 7 ~ 9 0 モル%、さらに好ましくは 6 9 ~ 8 8 モル%、特に好ましくは 7 0 ~ 8 2 モル%である。本発明の P V A 系樹脂は、分子中に水酸基（親水性）の他に酢酸基（疎水基）が存在するため、界面活性を有し、分散媒に対して均一に分散できる。ケン化度が低すぎると水分散性が低下する傾向があるため、ケン化度は 6 0 モル%以上であることが好ましい。なおケン化度は、J I S K 6 7 2 6 : 1 9 9 4 に準拠して測定される値である。

10

【 0 0 2 3 】

本発明の P V A 系樹脂の平均重合度は、1 0 0 ~ 4 0 0 0 であることが好ましく、より好ましくは 2 0 0 ~ 3 0 0 0、特に好ましくは 2 0 0 ~ 2 0 0 0 である。平均重合度が低すぎると、界面活性が低くなる傾向があり、塩化ビニル懸濁重合用分散剤として用いる場合、懸濁重合時に凝集を起こしやすくなる。逆に平均重合度が高すぎると、P V A 系樹脂水溶液の粘度が上昇し、ハンドリング性が低下しやすい。なお、平均重合度は J I S K 6 7 2 6 : 1 9 9 4 に準拠して測定することができる。

20

【 0 0 2 4 】

製造時に、例えば樹脂中の二重結合量を十分なものとするために熱処理された P V A 系樹脂は黄変が起こりやすく、かかる P V A 系樹脂を懸濁重合用分散剤として用いた場合に得られる塩化ビニル等の樹脂の色相が悪くなる場合がある。一方で、本発明の P V A 系樹脂を得る場合、熱処理を経なくとも二重結合の含有量を比較的大きくできるため、本発明の P V A 系樹脂は Y I 値が比較的小さくなりやすく、黄変抑制に優れやすい。

【 0 0 2 5 】

[ポリビニルアルコール系樹脂の製造方法]

本発明の P V A 系樹脂は、上記したように、ブロックキャラクター（A）が 0 . 4 未満であって、前記 P V A 系樹脂を 0 . 1 重量%水溶液としたときの紫外線吸収スペクトルにおける 3 2 0 n m の吸光度（B）が 0 . 2 以上である。

30

【 0 0 2 6 】

まず、ブロックキャラクター（A）が 0 . 4 未満であり、0 . 1 重量%水溶液としたときの紫外線吸収スペクトルにおける 3 2 0 n m の吸光度（B）が 0 . 2 以上の P V A 系樹脂を得る方法について説明する。かかる方法としては、例えば、以下の方法（i）~（iv）が挙げられる。

（i）酸素を含む条件下でビニルエステル系単量体を含む単量体組成物をラジカル重合し、得られるビニルエステル系重合体をけん化反応する方法。

（ii）酸素及びアルデヒドの共存下でビニルエステル系単量体を含む単量体組成物をラジカル重合し、得られるビニルエステル系重合体をけん化反応する方法。

40

（iii）二重結合を有するビニルアルコール系樹脂を再酢酸化し、得られるビニルエステル系重合体をけん化反応する方法。

（iv）ホルムアルデヒドの共存下でビニルエステル系単量体を含む単量体組成物をラジカル重合し、得られるビニルエステル系重合体をけん化反応する方法。

中でも、生産性の観点から上記（i）または（ii）の方法が好ましい。

【 0 0 2 7 】

以下、上記（i）の方法を例にとり、本発明の P V A 系樹脂の製造方法を説明する。

【 0 0 2 8 】

出発原料である単量体組成物はビニルエステル系単量体を含む。ビニルエステル系単量

50

体としては、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、カプリン酸ビニル、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およびその他の直鎖または分岐状の飽和脂肪酸ビニルエステル等が挙げられる。実用的観点から、ビニルエステル系単量体としては酢酸ビニルを使用することが好ましく、例えば、酢酸ビニルを単独で、または酢酸ビニルと酢酸ビニル以外の脂肪酸ビニルエステル化合物と組み合わせ使用することが好ましい。

【0029】

ビニルエステル系単量体を含む単量体組成物を重合するに当たっては特に制限はなく公知の重合方法が任意に用いられる。例えば、メタノール、エタノールあるいはイソプロピルアルコール等の炭素数1~3のアルコールを溶媒とする溶液重合が実施される。勿論、バルク重合、乳化重合、懸濁重合も可能である。かかる溶液重合においてビニルエステル系単量体の仕込み方法は、分割仕込み、一括仕込み等任意の手段を用いてよい。重合反応は、アゾビスイソブチロニトリル、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公知のラジカル重合触媒を用いて行われる。また、重合反応温度は40~沸点程度の範囲から選択される。

10

【0030】

かかるビニルエステル系単量体を含む単量体組成物を重合してビニルエステル系重合体を得る工程は、酸素を含む条件下で行うことが好ましい。具体的には、酸素を含む気体を導入しながら、または、重合前に導入しておいて、ビニルエステル系単量体を含む単量体組成物を重合してビニルエステル系重合体を得ることが好ましく、酸素を含む気体を導入しながらビニルエステル系単量体を含む単量体組成物を重合してビニルエステル系重合体を得ることがより好ましい。酸素を含む気体の導入方法は特に限定されないが、例えば吹き込み(バブリング)による導入が好ましい。酸素を含む気体を導入しながら、または、重合前に導入しておいて、重合を行うことで、熱処理を経なくても二重結合の含有量が比較的大きいPVA系樹脂を得やすい。この理由は、PVA系樹脂の重合成長末端と酸素が反応することにより、アルデヒド基を形成し、次いで脱酢酸反応による二重結合導入が起こるためと考えられる。

20

【0031】

すなわち、かかる方法で重合を行うことで、吸光度(B)を比較的大きくしつつ、かつブロックキャラクター(A)の値を比較的小さく抑えたPVA系樹脂が得られる。さらには、熱処理を経なくても二重結合の含有量を比較的大きくできるため、得られるPVA系樹脂、並びに該PVA系樹脂を懸濁重合用の分散剤として用いた場合に得られる樹脂の黄変も起こりにくくなる。したがって本発明のPVA系樹脂の製造方法によれば、懸濁重合用分散剤として用いた場合に重合安定性、分散安定性に優れ、黄変抑制にも優れるPVA系樹脂が得られる。

30

【0032】

酸素を含む気体の導入方法は任意に選択できるが、酸素濃度が1質量%~9質量%になるように窒素、アルゴン、又はヘリウムのような不活性ガスで薄めた気体を導入するのが好ましい。酸素濃度が1質量%未満であると反応場に十分量の酸素が導入されず、目的のホルミル末端をもつPVAを得るのが困難となりやすい。また9質量%超となると酢酸ビニルの爆発限界酸素濃度(9~10質量%)に達する、又はそれを超えるため、安全上の懸念が生じやすい。

40

【0033】

酸素を含む気体の反応系への導入方法は任意に選択できるが、重合液に直接バブリングした重合液を用いて重合を行う、または、重合液に直接バブリングしながら重合を行なう方法が反応系内と酸素の接触面積を大きく出来るため、導入効率が良い。

【0034】

導入する酸素の量は任意に選択できるが、モノマー量に対しての1分あたりの酸素の供給量は25mL以下が好ましい。25mLを超えると生産性の点で好ましくない。また、

50

0.1 mL以下となると反応効率が悪くなりやすいため、酸素の供給量は0.1 mL以上が好ましい。酸素を含む気体を重合前に導入しておく場合は、製造設備の大きさや気体の流量にもよるが、酸素を含む気体の導入時間は0時間～3時間が好ましく、15分～1時間がより好ましい。

【0035】

単量体組成物の重合において、連鎖移動剤を用いることが好ましい。連鎖移動剤として、アルコール類としては、例えば、エタノール、メタノール、1-プロパノール等が挙げられ、アルデヒド類には、例えば、ホルムアルデヒド、アセトアルデヒド、プロピオンアルデヒド、ブチルアルデヒド、ベンズアルデヒド等が挙げられ、ケトン類としては、例えば、アセトン、メチルエチルケトン、ヘキサノン、シクロヘキサノン等が挙げられる。これらは1種を単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせ用いてもよい。中でも重合後の構造が最終生成物と類似する点で、アルコール類及び/またはアルデヒド類を用いることが好ましく、特にメタノール、アセトアルデヒドが好ましい。

10

【0036】

連鎖移動剤の添加量は、添加する連鎖移動剤の連鎖移動定数や目的とするPVA系樹脂の重合度等により多少異なるが、任意の量添加することができる。連鎖移動剤の添加量は、通常、ビニルエステル系単量体に対して0.1～200重量%であることが好ましく、より好ましくは0.5～150重量%であり、さらに好ましくは1.0～130重量%であり、特に好ましくは1.3～100重量%である。また、連鎖移動剤の仕込み方法は、初期の一括仕込みでもよく、また重合反応時に仕込んでよい。連鎖移動剤を任意の方法で仕込むことにより、PVA系樹脂の分子量分布のコントロールを行うことができる。

20

【0037】

単量体組成物としては、ビニルエステル系単量体を単独で用いてもよいが、必要であればビニルエステル系単量体と、ビニルエステル系単量体と重合可能な単量体と組み合わせてもよい。すなわち、本発明のPVA系樹脂はビニルエステル系単量体と、ビニルエステル系単量体と重合可能な単量体とを共重合させたビニルエステル系重合体を用いて得られる変性PVA系樹脂であってもよい。ビニルエステル系単量体と重合可能な単量体としては、例えば、グリシジル(メタ)アクリレート、グリシジル(メタ)アリルエーテル、3,4-エポキシシクロヘキシル(メタ)アクリレート、アリルグリシジルエーテル等のビニル基とエポキシ基を有する単量体；トリアリルオキシエチレン、ジアリルマレアート、トリアリルシアヌレート、トリアリルイソシアヌレート、テトラアリルオキシエタン、ジアリルフタレート、等のアリル基を2個以上有する単量体；酢酸アリル、アセト酢酸ビニルエステル、アセト酢酸アリルエステル、ジアセト酢酸アリルエステル等のアリルエステル系単量体；アセトアセトキシエチル(メタ)アクリレート、アセトアセトキシプロピル(メタ)アクリレート等のアセトアセトキシアルキル(メタ)アクリレート；アセトアセトキシエチルクロトナート、アセトアセトキシプロピルクロトナート等のアセトアセトキシアルキルクロトナート；2-シアノアセトアセトキシエチル(メタ)アクリレート；ジビニルベンゼン；エチレングリコールジ(メタ)アクリレート、1,2-プロピレングリコールジ(メタ)アクリレート、1,3-プロピレングリコールジ(メタ)アクリレート、1,4-ブタンジオールジ(メタ)アクリレート、1,6-ヘキサジオールジ(メタ)アクリレート、ネオペンチルグリコールジ(メタ)アクリレート等のアルキレングリコール(メタ)アクリレート；トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート；アリル(メタ)アクリレート；2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、4-ヒドロキシブチル(メタ)アクリレート等のヒドロキシアルキル(メタ)アクリレート(アルキル部分がC1～C10アルキル基であり、好ましくはC1～C6アルキル基である。)；(メタ)アクリロニトリル等のニトリル系単量体；スチレン、-メチルスチレン等のスチレン系単量体；エチレン、プロピレン、1-ブテン、イソブテン等のオレフィン；塩化ビニル、塩化ビニリデン、フッ化ビニル、フッ化ビニリデン等のハロゲン化オレフィン；エチレンスルホン酸等のオレフィン系単量体；ブタジエン-1,3、2-メチルブタジエン、1,3又は2,3-ジメチルブタジエン-1,

30

40

50

3、2-クロロブタジエン-1,3等のジエン系単量体；3-ブテン-1-オール、4-ペンテン-1-オール、5-ヘキセン-1,2-ジオール、グリセリンモノアリルエーテル等のヒドロキシ基含有-オレフィン類、およびそのアシル化物等の誘導体；1,3-ジアセトキシ-2-メチレンプロパン、1,3-ジプロピオニルオキシ-2-メチレンプロパン、1,3-ジブチロニルオキシ-2-メチレンプロパン等のヒドロキシメチルビニリデンジアセテート類；イタコン酸、マレイン酸、アクリル酸等の不飽和酸類、その塩又はモノ若しくはジアルキルエステル；アクリロニトリル等のニトリル類、メタクリルアミド、ジアセトンアクリルアミド等のアミド類、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、AMP S (2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸)等のオレフィンスルホン酸あるいはその塩等の化合物、ビニルトリエトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリプロポキシシラン、ビニルトリブトキシシラン、ビニルメチルジメトキシシラン、ビニルメチルジエトキシシラン等のビニルアルキルジアルコキシシラン；-(メタ)アクリロキシプロピルトリメトキシシラン、-(メタ)アクリロキシプロピルトリエトキシシラン等の-(メタ)アクリロキシプロピルトリアルコキシシラン；-(メタ)アクリロキシプロピルメチルジメトキシシラン、-(メタ)アクリロキシプロピルメチルジエトキシシラン等の-(メタ)アクリロキシプロピルアルキルジアルコキシシラン；ビニルトリス(-メトキシエトキシ)シラン、ヒドロキシメチルビニリデンジアセテートが挙げられる。

10

ヒドロキシメチルビニリデンジアセテートの具体的な例としては、1,3-ジアセトキシ-2-メチレンプロパン、1,3-ジプロピオニルオキシ-2-メチレンプロパン、1,3-ジブチロニルオキシ-2-メチレンプロパン等が挙げられる。また、3,4-ジヒドロキシ-1-ブテン、3,4-ジアシロキシ-1-ブテン、3-アシロキシ-4-ヒドロキシ-1-ブテン、4-アシロキシ-3-ヒドロキシ-1-ブテン、3,4-ジアシロキシ-2-メチル-1-ブテン、4,5-ジヒドロキシ-1-ペンテン、4,5-ジアシロキシ-1-ペンテン、4,5-ジヒドロキシ-3-メチル-1-ペンテン、4,5-ジアシロキシ-3-メチル-1-ペンテン、5,6-ジヒドロキシ-1-ヘキセン、5,6-ジアシロキシ-1-ヘキセン、グリセリンモノアリルエーテル、2,3-ジアセトキシ-1-アリルオキシプロパン、2-アセトキシ-1-アリルオキシ-3-ヒドロキシプロパン、3-アセトキシ-1-アリルオキシ-2-ヒドロキシプロパン、グリセリンモノビニルエーテル、グリセリンモノイソプロペニルエーテル、ビニルエチレンカーボネート、2,2-ジメチル-4-ピニル-1,3-ジオキソラン等のジオールを有する化合物等が挙げられる。これらの単量体は、単独で用いてもよく、又は2種以上を併用してもよい。

20

30

【0038】

なお、「(メタ)アクリレート」とは「アクリレート及び/又はメタクリレート」を意味し、「(メタ)アリル」、「(メタ)アクリロ」についても同様である。

【0039】

ビニルエステル系単量体と重合可能な単量体の含有量は、単量体組成物中、20モル%以下であることが好ましく、10モル%以下であることがより好ましい。

【0040】

ケン化は公知の方法で行うことができ、通常、ビニルエステル系重合体をアルコールおよびエステルに溶解させ、アルカリ触媒又は酸触媒の存在下で行われる。アルコールとしては、例えば、メタノール、エタノール、ブタノール等の炭素数1~6のアルコールが挙げられる。エステルとしては、例えば、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸ブチル等の炭素数3~8のエステルが挙げられる。ケン化時に使用するアルコールとエステルは、任意の組み合わせで使用することができるが、生産性の観点からメタノール及び酢酸メチルを用いることが好ましい。

40

【0041】

アルコール及びエステル中のビニルエステル系重合体の濃度は、溶解率の観点から、1~70重量%の範囲から選ばれることが好ましい。

【0042】

50

アルカリ触媒としては、例えば、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る。酸触媒としては、例えば、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。かかる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く、より好ましくは1~40ミリモル当量、更に好ましくは1~30ミリモル当量である。触媒の使用量が少なすぎると、目的とするケン化度までケン化を進めることが困難となる傾向にあり、また触媒の使用量が多すぎてもケン化の反応性の向上は見られにくい。ため好ましくない。

【0043】

ケン化を行う際の反応温度は、特に制限はないが、例えば、10~70 が好ましく、より好ましくは20~50 の範囲から選ばれる。

【0044】

本発明のPVA系樹脂は、得られたPVA系樹脂を後変性させることにより得られる変性PVA系樹脂であってもよい。後変性により変性PVA系樹脂を製造する方法としては、例えば、PVA系樹脂をアセト酢酸エステル化、アセタール化、ウレタン化、エーテル化、グラフト化、リン酸エステル化、オキシアルキレン化する方法等が挙げられる。

【0045】

上記のように、ケン化で得られたPVA系樹脂は次いで乾燥されるが、かかるケン化により得られたPVA系樹脂には、2~3価の金属の塩及び水酸化物のうちの少なくとも1つを含有してもよい。

【0046】

2~3価の金属としては、例えば、マグネシウム、カルシウム、亜鉛、アルミニウム等が挙げられる。これら金属の塩又は水酸化物の具体例としては、例えば、酢酸マグネシウム4水和物、酢酸カルシウム、プロピオン酸カルシウム、酪酸マグネシウム、炭酸マグネシウム、水酸化マグネシウム、酢酸亜鉛、水酸化アルミニウム等が挙げられ、1種を単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせて用いてもよい。中でも、水及び/又はメタノール等に溶解して工業的に取り扱い易いという点で酢酸マグネシウム4水和物や酢酸カルシウムが好ましい。

【0047】

2~3価の金属の塩及び/又は水酸化物を含有させる方法は限定されず、例えば、上記の化合物をケン化前のペーストやケン化後のスラリー等に直接添加してもよい。好ましくはメタノール、エタノール、プロパノール等のアルコール、又は水に溶解させて3~15重量%程度の濃度の溶液状で、ケン化後のPVA系樹脂のスラリーに添加し、PVA系樹脂に分配させる方法が挙げられる。

【0048】

上記のようにして得られたPVA系樹脂は、ケン化後に乾燥され、粉末状のPVA系樹脂となる。乾燥方法としては、例えば、減圧乾燥、常圧乾燥、熱風乾燥などが挙げられる。かかる乾燥時間は、通常、10分~20時間、好ましくは1時間~15時間であり、乾燥温度は、通常、40~140、さらに好ましくは40~120、特に好ましくは50以上100未満である。

【0049】

[用途]

上記のようにして得られた本発明のPVA系樹脂は、着色(黄変)が抑えられているので色相に優れ、様々な用途に好適に使用することができる。本発明のPVA系樹脂の用途としては、例えば、以下が挙げられる。

(1)成形物関係：繊維、フィルム、シート、パイプ、チューブ、防漏膜、暫定皮膜、ケミカルレース用、水溶性繊維等。

(2)接着剤関係：木材、紙、アルミ箔、プラスチック等の接着剤、粘着剤、再湿剤、不織布用バインダー、石膏ボードや繊維板等の各種建材用バインダー、各種粉体造粒用バイ

10

20

30

40

50

ンダー、セメントやモルタル用添加剤、ホットメルト型接着剤、感圧接着剤、アニオン性塗料の固着剤等。

(3) 被覆剤関係：紙のクリアーコーティング剤、紙の顔料コーティング剤、紙の内添サイズ剤、繊維製品用サイズ剤、経糸糊剤、繊維加工剤、皮革仕上げ剤、塗料、防曇剤、金属腐食防止剤、亜鉛メッキ用光沢剤、帯電防止剤、導電剤、暫定塗料等。

(4) 疎水性樹脂用ブレンド剤関係：疎水性樹脂の帯電防止剤、および親水性付与剤、複合繊維、フィルムその他成形物用添加剤等。

(5) 分散剤関係：感熱発色層用塗工液の顔料分散剤、塗料、墨汁、水性カラー、接着剤等の顔料分散安定剤、塩化ビニル、塩化ビニリデン、スチレン、(メタ)アクリレート、酢酸ビニル等の各種ビニル化合物の懸濁重合用分散安定剤等。

(6) 乳化分散安定剤関係：各種アクリルモノマー、エチレン性不飽和化合物、ブタジエン性化合物の乳化重合用乳化剤、ポリオレフィン、ポリエステル樹脂等疎水性樹脂、エポキシ樹脂、パラフィン、ピチューメン等の後乳化剤等。

(7) 増粘剤関係：各種水溶液やエマルジョンや石油掘削流体の増粘剤等。

(8) 凝集剤関係：水中懸濁物及び溶存物の凝集剤、パルプ、スラリーの濾水剤等。

(9) 交換樹脂等関係：イオン交換樹脂、キレート交換樹脂、イオン交換膜等。

(10) その他：土壌改良剤、感光剤、感光性レジスト樹脂等。

上記の中でも特に、本発明のPVA系樹脂は、酢酸ビニルや塩化ビニル等の各種ビニル化合物の懸濁重合用分散安定剤に有用であり、特に塩化ビニル系化合物の懸濁重合用分散安定剤として有用である。

【0050】

[分散剤]

本発明のPVA系樹脂を分散剤として使用する場合、被分散体としては、例えば、重合性モノマー、粉体などが挙げられる。本発明のPVA系樹脂は、特に重合性モノマーを被分散体とした、懸濁重合用の分散剤として用いることが好ましい。懸濁重合の対象となる重合性モノマーとしては、例えば、塩化ビニル、ハロゲン化ビニリデン、ビニルエーテル、酢酸ビニル、安息香酸ビニル、アクリル酸、メタクリル酸、マレイン酸又はその無水物、エチレン、プロピレン、スチレン等が挙げられる。中でも、本発明のPVA系樹脂は、塩化ビニルの単独重合、又は塩化ビニルと塩化ビニルと共重合可能なモノマーとの共重合に好適に用いられる。

【0051】

[懸濁重合用分散剤]

本発明のPVA系樹脂を懸濁重合用分散剤として使用する場合について以下に詳述する。本発明のPVA系樹脂の使用量は懸濁重合させる単量体に応じて適宜調整すればよいが、例えば、塩化ビニル系単量体の懸濁重合に使用する場合は、例えば、塩化ビニル系単量体100重量部に対して5重量部以下で用いることが好ましく、0.01~1重量部がより好ましく、さらに好ましくは0.02~0.2重量部である。かかる使用量が多すぎると分散剤として作用しないPVA系樹脂が増加する傾向がある。

【0052】

懸濁重合する際には、例えば、水又は加熱水媒体に本発明のPVA系樹脂を分散剤として添加し、塩化ビニル系単量体を分散させて油性触媒の存在下で重合を行うことが好ましい。

【0053】

PVA系樹脂の添加方法としては、粉末のまま、水、若しくはアルコール、ケトン、エステル等の有機溶媒、若しくはこれらの有機溶媒と水との混合溶媒にPVA系樹脂を溶かした溶液の状態に添加する方法、又は上記の溶媒にPVA系樹脂を分散させた分散液の状態に添加する方法が挙げられる。添加のタイミングとしては、重合の初期に一括添加しても、又重合の途中で分割して添加してもよい。

【0054】

その他添加剤としては、公知の安定剤、例えば高分子物質を併用することも可能である

。高分子物質としては、本発明のPVA系樹脂以外のPVA系樹脂が挙げられる。かかるPVA系樹脂としては、未変性のPVAや、上述の変性PVA系樹脂等を使用できる。

【0055】

重合助剤としては、各種界面活性剤あるいは無機分散剤等が挙げられ、本発明のPVA系樹脂を重合助剤として使用することも可能である。

【0056】

重合触媒は油溶性の触媒であればいずれでもよく、例えば、ベンゾイルパーオキシド、ラウロイルパーオキシド、ジイソプロピルパーオキシジカーボネート、 α -アゾビスイソブチロニトリル、 α -アゾビス-2,4-ジメチル-バレロニトリル、アセチルシクロヘキシルスルホニルパーオキシドあるいはこれらの混合物が使用される。

10

【実施例】

【0057】

以下、本発明を実施例により更に詳細に説明するが、本発明はその要旨を超えない限り以下の実施例に限定されるものではない。なお、「部」、「%」等は重量基準である。

【0058】

(実施例1)

[本発明のPVA系樹脂(PVA-1)の製造]

酢酸ビニル100重量部、メタノール100重量部を重合缶に仕込み、酸素/窒素(5:95、体積比)混合ガスを120mL/分で液相に供給しながら加熱して、沸点下で、酢酸ビニルに対して0.4重量%のアゾビスイソブチロニトリル(AIBN)を重合缶に仕込み重合を開始した。反応時間約7時間後に重合率73.2重量%に達した時点で重合を停止した。ついで、未重合の酢酸ビニルを除去し、常法によりケン化してPVA系樹脂(重合度590、ケン化度71.8モル%)を得た。

20

【0059】

<ブロックキャラクターの測定>

上述の方法により、PVA系樹脂(PVA-1)のブロックキャラクター(A_1)の値を測定した。結果を表1に示す。

【0060】

<紫外線吸収スペクトルの測定>

PVA系樹脂(PVA-1)の0.1%水溶液を作製した。紫外可視近赤外分光光度計(日本分光株式会社製「V-560」(商品名))を用いて、320nmにおける、PVA系樹脂の0.1%水溶液の吸光度(B_1)を測定した。なお、厚さ1cmの試料容器(セル)を用いた。結果を表1に示す。さらにブロックキャラクター(A_1)に対する、PVA系樹脂(PVA-1)を0.1重量%水溶液としたときの紫外線吸収スペクトルにおける320nmの吸光度(B_1)の比(B_1/A_1)を算出した。結果を表1に示す。

30

【0061】

<イエローインデックス(YI値)の測定>

PVA系樹脂(PVA-1)の0.1%水溶液を作製した。かかる水溶液のYI値をコニカミノルタ株式会社製測色計「CM-3600A」(商品名)を用いて測定した。結果を表1に示す。

40

【0062】

(実施例2)

[本発明のPVA系樹脂(PVA-2)の製造]

酢酸ビニル100重量部、アセトアルデヒド2.0重量部、メタノール4.9重量部を重合缶に仕込み、酸素/窒素(5:95、体積比)混合ガスを120mL/分で液相に供給しながら加熱して、沸点下で、酢酸ビニルに対して0.01重量%のアゾビスイソブチロニトリル(AIBN)を重合缶に仕込み重合を開始し、反応時間約11.5時間後に重合率61.9重量%に達した時点で重合を停止した。ついで、未重合の酢酸ビニルを除去し、常法によりケン化してPVA系樹脂(重合度760、ケン化度75.8モル%)を得た。得られたPVA系樹脂(PVA-2)について、実施例1と同様に、ブロックキャラ

50

クター (A₂)、320 nmにおける紫外線吸収スペクトル (B₂)、YI値を測定した。結果を表1に示す。

【0063】

(比較例1)

[PVA系樹脂 (PVA-3)の製造]

酢酸ビニル100部、アセトアルデヒド1.6部、メタノール4.7部及び酢酸ビニルに対して0.0092%のアセチルパーオキサイド (APO)を重合缶に仕込み、窒素で置換した。その後、加熱して沸点下で重合を開始させ、反応時間約7時間後に重合率80.0%に達した時点で重合を停止した。次いで未重合の酢酸ビニルを除去し、得られた重合体を水酸化ナトリウムで常法によりケン化した。樹脂分12%のPVA系樹脂 (重合度630、ケン化度71.7モル%)のケン化スラリーに振り切り後の酢酸ナトリウム量がPVA系樹脂に対して1重量%となるように酢酸ナトリウムを加え、振り切りを行った。次に上記で調製したPVA系樹脂に金属化合物として酢酸マグネシウム4水和物の20%メタノール溶液をPVA系樹脂に対して酢酸マグネシウムが2重量%となるように添加し、その後、乾燥して酢酸マグネシウム2重量%、酢酸ナトリウム1重量%を含有したPVA系樹脂を得た。さらに、得られた樹脂に対して140℃で熱処理を行い、PVA系樹脂 (PVA-3)を得た。得られたPVA系樹脂 (PVA-3)について、実施例1と同様に、ブロックキャラクター (A₃)、320 nmにおける紫外線吸収スペクトル (B₃)、YI値を測定した。結果を表1に示す。

10

【0064】

(比較例2)

[PVA系樹脂 (PVA-4)の製造]

熱処理を110℃で行った以外は比較例1と同様にしてPVA系樹脂 (PVA-4)を得た。得られたPVA系樹脂 (PVA-4)について、実施例1と同様に、ブロックキャラクター (A₄)、320 nmにおける紫外線吸収スペクトル (B₄)、YI値を測定した。結果を表1に示す。

20

【0065】

(比較例3)

[PVA系樹脂 (PVA-5)の製造]

酢酸ビニル100部、アセトアルデヒド1.6部、メタノール4.7部及び酢酸ビニルに対して0.0092%のアセチルパーオキサイド (APO)を重合缶に仕込み、窒素で置換した。その後、加熱して沸点下で重合を開始させ、反応時間約7時間後に重合率80.0%に達した時点で重合を停止した。次いで未重合の酢酸ビニルを除去し、得られた重合体を水酸化ナトリウムで常法によりケン化した。樹脂分12%のPVA系樹脂 (重合度630、ケン化度71.7モル%)のケン化スラリーに振り切り後の酢酸ナトリウム量がPVA系樹脂に対して1重量%となるように酢酸ナトリウムを加え、振り切りを行った。次に上記で調製したPVA系樹脂に金属化合物として酢酸マグネシウム4水和物の20%メタノール溶液をPVA系樹脂に対して酢酸マグネシウムが2重量%となるように添加し、その後、乾燥して酢酸マグネシウム2重量%、酢酸ナトリウム1重量%を含有したPVA系樹脂 (PVA-5)を得た。得られたPVA系樹脂 (PVA-5)について、実施例1と同様に、ブロックキャラクター (A₅)、320 nmにおける紫外線吸収スペクトル (B₅)、YI値を測定した。結果を表1に示す。

30

40

【0066】

50

【表 1】

	PVA系樹脂	ケン化度 (mol%)	ブロックキャラクター (A)	320nmの紫外線吸 収スペクトル (B)	(B/A)	YI値
実施例 1	PVA-1	71.8	0.37	0.31	0.84	1.81
実施例 2	PVA-2	71.8	0.37	0.45	1.21	1.89
比較例 1	PVA-3	72.4	0.53	0.40	0.75	4.24
比較例 2	PVA-4	72.4	0.41	0.11	0.27	1.54
比較例 3	PVA-5	72.4	0.39	0.08	0.21	1.52

【0067】

表 1 の結果より、実施例 1、2 の PVA 系樹脂は、比較例 1 ~ 3 の PVA 系樹脂に比べて、高い二重結合量と、小さいブロックキャラクターの値とを両立できている。加えて、実施例 1、2 の PVA 系樹脂は、二重結合量が比較的近い比較例 1 の PVA 系樹脂に比べ YI 値も低い。このように、実施例 1、2 では、重合時の重合安定性、分散性および黄変抑制に優れた PVA 系樹脂が得られた。

10

【0068】

本発明を詳細にまた特定の実施形態を参照して説明したが、本発明の精神と範囲を逸脱することなく様々な変更や修正を加えることができることは当業者にとって明らかである。本出願は、2020年1月16日出願の日本特許出願（特願2020-005372）に基づくものであり、その内容はここに参照として取り込まれる。

【産業上の利用可能性】

20

【0069】

本発明の PVA 系樹脂は、二重結合量が多いため、懸濁重合用分散剤として用いた場合に、懸濁重合安定性に優れ、さらには、各種分散剤として用いた場合に、重合時の重合安定性に優れる。また、ブロックキャラクターの値が小さいことから、本発明の PVA 系樹脂は、各種分散剤として用いた場合に、界面活性能が高く、分散性に優れるものである。本発明の PVA 系樹脂は、特に、塩化ビニル系モノマーの懸濁重合用分散剤として有用である。

30

40

50

フロントページの続き

- (56)参考文献 特開平08 - 283313 (JP, A)
特開平08 - 208724 (JP, A)
国際公開第2018 / 117246 (WO, A1)
国際公開第2018 / 096937 (WO, A1)
国際公開第2015 / 182567 (WO, A1)
特表2018 - 507311 (JP, A)
- (58)調査した分野 (Int.Cl., DB名)
C08F 16 / 00 - 16 / 38
C08F 2 / 20
C08F 8 / 12
C09K 23 / 52