



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公告本

(11)證書號數：TW I815920 B

(45)公告日：中華民國 112 (2023) 年 09 月 21 日

(21)申請案號：108123736

(22)申請日：中華民國 108 (2019) 年 07 月 05 日

(51)Int. Cl. : C08F8/12 (2006.01)

C08F2/20 (2006.01)

C08F16/06 (2006.01)

(30)優先權：2018/07/05 日本

2018-128601

(71)申請人：日商可樂麗股份有限公司 (日本) KURARAY CO., LTD. (JP)

日本

(72)發明人：福原忠仁 FUKUHARA, TADAHITO (JP)；中野陽子 NAKANO, YOKO (JP)；仲前昌人 NAKAMAE, MASATO (JP)

(74)代理人：王彥評；賴碧宏

(56)參考文獻：

TW I772351B

TW I778251B

TW 200801054A

TW 201512228A

TW 201831535A

TW 201920305A

TW 201943743A

TW 202005988A

審查人員：黃詩淳

申請專利範圍項數：7 項 圖式數：0 共 32 頁

(54)名稱

改質乙烯醇系聚合物及其製造方法、以及懸浮聚合用分散穩定劑及乙烯系聚合物之製造方法

(57)摘要

本發明提供一種側鏈具有乙烯性雙鍵，水不溶分降低之水溶液的保存穩定性優異之改質乙烯醇系聚合物及其製造方法，以及提供一種乙烯化合物在懸浮聚合時聚合穩定性優異、粗大粒子之形成少、容積比重高、塑化劑吸收性優異，可減低銀點(fish eye)之含有該改質乙烯醇系聚合物之懸浮聚合用分散穩定劑及乙烯系聚合物之製造方法。本發明係有關一種改質乙烯醇系聚合物(A)，其係皂化度為 68 莫耳%以上小於 99.9 莫耳%，黏度平均聚合度為 200 以上小於 3000，側鏈具有 0.01 莫耳%以上小於 0.50 莫耳%的源自酯化劑之雙鍵，上述酯化劑係選自包含(i)伊康酸及/或其衍生物，以及(ii)甲基丙烯酸及/或其衍生物之群組中的 1 種以上，在經 HPLC 測定之峰中，距離基線 5%高度位置的峰寬 $W_{0.05h}$ 為 2.85 分鐘以上小於 3.70 分鐘者。

I815920

【發明摘要】**【中文發明名稱】**

改質乙烯醇系聚合物及其製造方法、以及懸浮聚合用分散穩定劑及乙烯系聚合物之製造方法

【中文】

本發明提供一種側鏈具有乙烯性雙鍵，水不溶分降低之水溶液的保存穩定性優異之改質乙烯醇系聚合物及其製造方法，以及提供一種乙烯化合物在懸浮聚合時聚合穩定性優異、粗大粒子之形成少、容積比重高、塑化劑吸收性優異，可減低銀點(fish eye)之含有該改質乙烯醇系聚合物之懸浮聚合用分散穩定劑及乙烯系聚合物之製造方法。本發明係有關一種改質乙烯醇系聚合物(A)，其係皂化度為 68 莫耳%以上小於 99.9 莫耳%，黏度平均聚合度為 200 以上小於 3000，側鏈具有 0.01 莫耳%以上小於 0.50 莫耳%的源自酯化劑之雙鍵，上述酯化劑係選自包含(i)伊康酸及/或其衍生物，以及(ii)甲基丙烯酸及/或其衍生物之群組中的 1 種以上，在經 HPLC 測定之峰中，距離基線 5%高度位置的峰寬 $W_{0.05h}$ 為 2.85 分鐘以上小於 3.70 分鐘者。

【指定代表圖】

無。

【代表圖之符號簡單說明】

無。

【特徵化學式】

無。

【發明說明書】

【中文發明名稱】

改質乙烯醇系聚合物及其製造方法、以及懸浮聚合用分散穩定劑及乙烯系聚合物之製造方法

【技術領域】

【0001】本發明係關於改質乙烯醇系聚合物及其製造方法，該改質乙烯醇系聚合物係皂化度及黏度平均聚合度在特定範圍，更在側鏈具有特定的改質基，用高效液相層析測定時具有特定的峰值者。而且，本發明係有關使用該改質乙烯醇系聚合物之乙烯化合物的懸浮聚合用分散穩定劑，及乙烯系聚合物之製造方法。

【先前技術】

【0002】聚乙烯醇(以下亦有簡稱為「PVA」之情形)一般係使用在乙烯化合物的懸浮聚合用分散穩定劑、塗布劑、接著劑、偏光薄膜、水溶型薄膜、醫藥品、化妝品等各式各樣的製品及用途上。而且，已知由於在 PVA 中存在乙烯性雙鍵等反應性基而改善各種性能，或者表現出特殊效果。

【0003】由於乙烯性雙鍵之反應性高，在具有乙烯性雙鍵之 PVA 的製造時或在長期保存中會有乙烯性雙鍵反應而凝膠化之虞。因此，在作為 PVA 水溶液使用時，存在凝膠阻塞配管等而生產性惡化之情形。而且，由於凝膠等之水不溶分在薄膜等的用途中引起缺陷，因此要求減少水不溶分。

【0004】作為要求 PVA 之保存穩定性及水不溶分的減低之用途，可列舉如：乙烯化合物之懸浮聚合用分散穩定劑。如將具有乙烯性雙鍵之 PVA 使用在乙烯化合物之懸浮聚合用分散穩定劑中時，則會使乙烯化合物之聚合反應穩定(專利文獻 1 及 2)。

【0005】專利文獻 1 中記載一種懸浮聚合用分散穩定劑，其係藉由具有烯烴系不飽和雙鍵之單醛將聚乙烯醇系聚合物進行縮醛化而得的側鏈具有雙鍵之聚乙烯醇系聚合物者。

【0006】專利文獻 2 中揭示一種分散穩定劑，其係包含經由具有不飽和雙鍵之羧酸或其鹽將聚乙烯醇系聚合物進行酯化而得的側鏈具有雙鍵之聚乙烯醇系聚合物。

【0007】然而，在使用該等分散穩定劑進行乙烯化合物之懸浮聚合時，在聚合穩定性之觀點上無法得到理應滿足的效果。而且，難調分散穩定劑之保存穩定性充分，且存在許多水不溶分。此外，本說明書中的聚合穩定性係指，在懸浮聚合時包含乙烯化合物之液滴的分散性良好，結果可得到抑制粗粒化且直徑均一的乙烯系聚合物粒子。

[先前技術文獻]

[專利文獻]

【0008】

專利文獻 1：國際公開第 2015/182567 號

專利文獻 2：國際公開第 2007/119735 號

【發明內容】

[發明欲解決之課題]

【0009】本發明之目的係提供一種在剛製造後及長期保存後之水不溶分亦少的改質乙烯醇系聚合物。而且，本發明之目的係提供一種改質乙烯醇系聚合物，其在作為乙烯化合物之懸浮聚合用分散穩定劑使用時，聚合穩定性優異，所得乙烯系聚合物之粗大粒子的形成少，容積比重高、塑化劑吸收性優異，更可減低由該乙烯系聚合物所構成之成形品的銀點。

[用以解決課題之手段]

【0010】本發明者等為了解決上述課題而專心致志反覆檢討之結果，發現皂化度及黏度平均聚合度在特定範圍，在側鏈具有特定的官能基，用高效液相層析測定時之峰寬在特定範圍之改質乙烯醇系聚合物，可解決上述課題，遂而完成本發明。

【0011】亦即，本發明係有關以下發明。

[1]一種改質乙烯醇系聚合物(A)，其係皂化度為 68 莫耳%以上小於 99.9 莫耳%，黏度平均聚合度為 200 以上小於 3000，側鏈具有 0.01 莫耳%以上小於 0.50 莫耳%的源自酯化劑之雙鍵，上述酯化劑係選自包含(i)伊康酸及/或其衍生物，以及(ii)甲基丙烯酸及/或其衍生物之群組中的 1 種以上，在經高效液相層析測定之峰中，距離基線 5%高度位置的峰寬 $W_{0.05h}$ 為 2.85 分鐘以上小於 3.70 分鐘。

[2]如[1]之改質乙烯醇系聚合物(A)之製造方法，其包含熱處理改質步驟，係在溶媒及酯化劑之存在下，將皂化度為 68 莫耳%以上小於 99.9 莫耳%、黏度平均聚合度為 200 以上小於 3000 之乙烯醇系聚合物(B)進行熱處理使其改質，

其中上述溶媒係選自包含丙酮、甲醇及乙酸甲酯之群組中的 1 種以上，上述酯化劑係選自包含(i)伊康酸及/或其衍生物，以及(ii)甲基丙烯酸及/或其衍生物之群組中的 1 種以上。

[3]如[2]之改質乙烯醇系聚合物(A)之製造方法，其中上述溶媒係選自包含甲醇及乙酸甲酯之群組中的 1 種以上。

[4]如[2]之改質乙烯醇系聚合物(A)之製造方法，其中上述溶媒係甲醇及乙酸甲酯。

[5]如[2]至[4]中任一者之改質乙烯醇系聚合物(A)之製造

方法，其中相對於 100 質量份的乙烯醇系聚合物(B)，上述溶媒的使用量係在 1 質量份以上小於 100 質量份。

[6]一種乙烯化合物之懸浮聚合用分散穩定劑，其含有如[1]之改質乙烯醇系聚合物(A)。

[7]一種乙烯系聚合物之製造方法，其包含在如[6]之懸浮聚合用分散穩定劑的存在下，進行乙烯化合物之懸浮聚合的步驟。

[發明之效果]

【0012】本發明之改質乙烯醇系聚合物(A)在剛製造後及長期保存後之水不溶分亦少。而且本發明之改質乙烯醇系聚合物(A)在作為乙烯化合物之懸浮聚合用分散穩定劑使用時，聚合穩定性優異，所得乙烯系聚合物之粗大粒子的形成少，容積比重高、塑化劑吸收性優異，更可減低由該乙烯系聚合物所構成之成形品的銀點。

【圖式簡單說明】

無。

【實施方式】

[用以實施發明的形態]

【0013】

[改質乙烯醇系聚合物(A)]

本發明之改質乙烯醇系聚合物(A)(以下亦有簡稱為「改質PVA(A)」之情形)，其特徵係：皂化度為 68 莫耳%以上小於 99.9 莫耳%，黏度平均聚合度為 200 以上小於 3000，側鏈具有 0.01 莫耳%以上小於 0.50 莫耳%的源自酯化劑之雙鍵，上述酯化劑係選自包含(i)伊康酸及/或其衍生物，以及(ii)甲基丙烯酸及/或其衍生物之群組中的 1 種以上，在用高效液相層析(以下亦有簡稱

為「HPLC」之情形)測定之峰中，距離基線 5%高度位置的峰寬 $W_{0.05h}$ 為 2.85 分鐘以上小於 3.70 分鐘。

【0014】重要的是改質 PVA(A)之黏度平均聚合度為 200 以上小於 3000 者，以 300 以上小於 2500 為較佳。黏度平均聚合度小於 200 時，生產性低、改質 PVA(A)之水不溶分增多。而且，在作為乙烯化合物之懸浮聚合用分散穩定劑使用時，聚合穩定性降低，所得乙烯系聚合物中的粗大粒子增加。另一方面，黏度平均聚合度在 3000 以上時，改質 PVA(A)之水不溶分增加、或在作為乙烯化合物之懸浮聚合用分散穩定劑使用時由所得乙烯系聚合物所構成的成形品之銀點增加。

【0015】改質 PVA(A)之黏度平均聚合度係根據 JIS K 6726:1994 所測定而得之值。具體而言，在皂化度小於 99.5 莫耳%時，關於直至皂化度成為 99.5 莫耳%以上為止之皂化的改質 PVA(A)，係使用在水中於 30℃測定之極限黏度 $[\eta]$ (L/g)依下述式求得黏度平均聚合度(P)。

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

【0016】重要的是改質 PVA(A)之皂化度為 68 莫耳%以上小於 99.9 莫耳%，以超過 70 莫耳%小於 99.7 莫耳%為較佳。皂化度小於 68 莫耳%時，改質 PVA(A)之水溶性降低，水不溶分增加，或作為乙烯化合物之懸浮聚合用分散穩定劑使用時的聚合穩定性降低，所得乙烯系聚合物中的粗大粒子增加。另一方面，皂化度為 99.9 莫耳%以上時，改質 PVA(A)之水不溶分增加，或在作為乙烯化合物之懸浮聚合用分散穩定劑使用時的聚合穩定性降低，所得乙烯系聚合物中的粗大粒子增加，或由所得乙烯系聚合物所構成的成形品之銀點增加。皂化度係根據 JIS K

6726：1994 所測定而得之值。

【0017】改質 PVA(A)係在側鏈具有預定之源自酯化劑的乙烯性雙鍵(以下亦稱為「側鏈之改質基」)，因此由其反應性在各種用途上發揮特殊的性能。例如：在接著劑或薄膜等中利用該乙烯性雙鍵之交聯反應、或對疏水性化合物產生高度吸附力之分散劑用途上為有用的。尤其是，由於對乙烯化合物之吸附力高，故在作為乙烯化合物之懸浮聚合用分散穩定劑使用時聚合穩定性優異，所得乙烯系聚合物之粗大粒子的形成少，容積比重高、塑化劑吸收性優異，更可減低由所得乙烯系聚合物所構成之成形品的銀點。重要的是，相對於總單體單元，側鏈之改質基的含有率為 0.01 莫耳%以上小於 0.50 莫耳%，以 0.03 莫耳%以上 0.45 莫耳%以下為較佳，以 0.08 莫耳%以上 0.40 莫耳%以下為更佳。側鏈之改質基的含有率小於 0.01 莫耳%時，源自該改質基的效果小，尤其是在作為乙烯化合物之懸浮聚合用分散穩定劑使用時的聚合穩定性降低，所得乙烯系聚合物中的粗大粒子增加。另一方面，側鏈之改質基的含有率在 0.50 莫耳%以上時，改質 PVA(A)之水不溶分增加，或在作為乙烯化合物之懸浮聚合用分散穩定劑使用時的聚合穩定性不足，或所得乙烯系聚合物所構成的成形品之銀點增加。

【0018】本發明係只要表現出本發明之效果，改質 PVA(A)可在其側鏈中含有其它改質基，惟相對於總單體單元，其它改質基之含有率以小於 5 莫耳%為較佳，以小於 1 莫耳%更佳，以小於 0.1 莫耳%又更佳，以小於 0.01 莫耳%為特佳。

【0019】重要的是在 HPLC 測定之改質 PVA(A)的峰中，表示距離基線 5%高度位置的峰寬之 $W_{0.05h}$ 為 2.85 分鐘以上小

於 3.70 分鐘，以 2.90 分鐘以上小於 3.60 分鐘為較佳，以 2.95 分鐘以上小於 3.50 分鐘為更佳，以 2.99 分鐘以上小於 3.40 分鐘為特佳。該峰寬 $W_{0.05h}$ 表示改質 PVA(A) 中側鏈之改質基的改質不均，寬幅愈寬表示改質不均愈大。而且，本說明書中之改質不均係指導入各個改質 PVA(A) 鏈之側鏈的改質基量的偏差，側鏈之改質基均勻地導入各個改質 PVA(A) 鏈時，表示改質不均較小。換言之，在各個改質 PVA(A) 鏈中，側鏈之改質基的含有率為同等時，表示改質不均較小。峰寬 $W_{0.05h}$ 在上述範圍內時，改質 PVA(A) 在剛製造後及長期保存後之水不溶分較少，尤其是對乙烯化合物之吸附性提高，因與側鏈之乙烯性雙鍵的加乘效果，在作為乙烯化合物之懸浮聚合用分散穩定劑使用時的聚合穩定性進一步提高。而且，峰寬 $W_{0.05h}$ 在上述範圍內時，所得乙烯系聚合物之容積比重高、塑化劑吸收性優異。峰寬 $W_{0.05h}$ 小於 2.85 分鐘時，意味著改質不均極小。例如，如後所述，在原料之乙烯醇系聚合物(B)(以下有簡稱為「PVA(B)」之情形)作為酯化劑而將特定的不飽和羧酸及/或其衍生物(伊康酸及/或其衍生物、甲基丙烯酸及/或其衍生物)酯化而製造改質 PVA(A) 時，為了使改質不均最小化，在製造時使 PVA(B) 以溶液的狀態反應，亦即，必須在均勻系中反應，並且使 PVA(B) 在 DMSO 等可溶解的溶媒中溶解而酯化。然而，在此情況下，其後在將溶媒去除回收的步驟中，由於溶媒為高沸點，因此存在工業規模的生產性、經濟性極差的問題，並且生產困難。而且，改質不均過少時，具有相同構造、改質率的 PVA 鏈之比例增加，從而容易產生 PVA 鏈之間的締合體，結果會在改質 PVA(A) 中會增加水不溶分。 $W_{0.05h}$ 為 3.70 分鐘以上時顯示很多改質不均，意味係進行局部性酯化，

因此改質 PVA(A)的水不溶分增加且作為乙烯化合物之懸浮聚合用分散穩定劑使用時，乙烯化合物之聚合穩定性降低，且所得乙烯系聚合物的粗大粒子增加，容積比重低，塑化劑吸收性降低，更且由所得乙烯系聚合物所成之成形品的銀點亦增加。

【0020】 $W_{0.05h}$ 係以在 JIS K 0124：2011 中計算對稱因子時所使用的值來定義。 $W_{0.05h}$ 表示在 HPLC 中測定峰之基線的峰高之 1/20 高度處的峰寬。

【0021】本發明中之改質 PVA(A)之 $W_{0.05h}$ 的具體測定條件係如下述。

試料濃度：5 mg/mL

試料溶媒：水

注入量：30 μ L

檢測器：蒸發光散射檢測器 ELSD-LTII(島津製作所股份有限公司)

管柱溫度：45 $^{\circ}$ C

移動相：A；離子交換水，B；乙醇(99.5%)

移動相流量：0.4 mL/分鐘

管柱：Shimpack G-ODS(4)，內徑 4 mm $\times$ 長度 1 cm，粒徑 5 μ m，島津製作所股份有限公司製作

梯度條件：使用離子交換水作為移動相 A，以及乙醇作為移動相 B，在試料溶液注入前之時間點中，HPLC 系統之管柱內部處於以移動相 A/移動相 B 的體積比為 95/5 的混合溶劑充滿之狀態。在此狀態下注入試料溶液。然後，在試料溶液注入之後起 5 分鐘流入流動相 A/流動相 B 的體積比為 95/5 之液體，然後歷時 20 分鐘使流動相中流動相 B 的比例以恆定速度增加，從試料

溶液注入起 25 分鐘後，流動相 B 的比例設為 100%。

【0022】

[改質 PVA(A)之製造方法]

本發明之改質 PVA(A)，例如可藉由以下之製造方法製造，該製造方法係包含將上述具有預定皂化度及黏度平均聚合度之市售的 PVA(B)在溶媒及酯化劑的存在下熱處理使其改質之熱處理改質步驟，上述溶媒係選自包含丙酮、甲醇及乙酸甲酯之群組中的 1 種以上，上述酯化劑係選自包含(i)伊康酸及/或其衍生物，以及(ii)甲基丙烯酸及/或其衍生物之群組中的 1 種以上。而且，作為原料使用之 PVA(B)可由例如下述製造方法製造，該製造方法係包含將乙烯酯系單體進行聚合而得到乙烯酯系聚合物之聚合步驟、以及將所得之乙烯酯系聚合物進行皂化而得到 PVA 之皂化步驟。

【0023】 聚合方法方面，可列舉如：塊狀聚合法、溶液聚合法、懸浮聚合法、乳化聚合法、分散聚合法等習知方法，從工業觀點來看，以溶液聚合法、乳化聚合法及分散聚合法為較佳。當操作聚合時，可採用分批法，半分批法及連續法中之任一種方式。

【0024】 乙烯酯系單體方面，可列舉例如：乙酸乙烯酯、甲酸乙烯酯、丙酸乙烯酯、辛酸乙烯酯、維沙迪克酸乙烯酯(vinyl versatate)等，其中，從工業觀點來看，以乙酸乙烯酯為較佳。

【0025】 聚合步驟中，在無損本發明之主旨之範圍內，可與乙烯酯系單體以外之其它單體共聚合。藉由將其它單體與乙烯酯系單體共聚合，在所得聚合物之主鏈中可具有其它單體單元之構造。在該其它單體方面，可列舉例如：乙烯、丙烯等 α -烯烴類；(甲基)丙烯酸及其鹽；(甲基)丙烯酸甲酯、(甲基)丙烯酸乙酯、

(甲基)丙烯酸正丙酯、(甲基)丙烯酸異丙酯、(甲基)丙烯酸正丁酯、(甲基)丙烯酸異丁酯、(甲基)丙烯酸三級丁酯、(甲基)丙烯酸 2-乙基己酯、(甲基)丙烯酸十二烷酯、(甲基)丙烯酸十八烷酯等(甲基)丙烯酸酯類；(甲基)丙烯酸醯胺；N-甲基(甲基)丙烯酸醯胺、N-乙基(甲基)丙烯酸醯胺、N,N-二甲基(甲基)丙烯酸醯胺、二丙酮(甲基)丙烯酸醯胺、(甲基)丙烯酸醯胺丙磺酸及其鹽、(甲基)丙烯酸醯胺丙基二甲基胺及其鹽或其 4 級鹽、N-羥甲基(甲基)丙烯酸醯胺及其衍生物等(甲基)丙烯酸醯胺衍生物；甲基乙烯基醚、乙基乙烯基醚、正丙基乙烯基醚、異丙基乙烯基醚、正丁基乙烯基醚、異丁基乙烯基醚、三級丁基乙烯基醚、十二烷基乙烯基醚、硬脂基乙烯基醚等乙烯基醚類；丙烯腈、甲基丙烯腈等腈類；氯乙烯、氟乙烯等鹵乙烯類；二氯亞乙烯、二氟亞乙烯等二鹵亞乙烯類；乙酸烯丙酯、氯丙烯等烯丙基化合物；馬來酸、伊康酸、富馬酸等不飽和二羧酸及其鹽或其酯；乙烯基三甲氧基矽烷等乙烯基矽基化合物；乙酸異丙烯酯等。當與此種其它單體共聚合時，其含有率一般為 5 莫耳%以下。而且，本說明書中，甲基丙烯酸與丙烯酸統稱為「(甲基)丙烯酸」。

【0026】聚合步驟中使用之溶媒方面，以醇系溶媒為較佳。醇系溶媒方面，可列舉例如：甲醇、乙醇、丙醇等，其中以甲醇為較佳。該等係可單獨使用 1 種，或併用 2 種以上。

【0027】聚合步驟中使用之聚合起始劑並無特別限定，可因應聚合方法從習知的聚合起始劑中選擇。聚合起始劑方面，可列舉例如：偶氮系聚合起始劑、過氧化物系聚合起始劑、氧化還原系聚合起始劑等。偶氮系聚合起始劑方面，可列舉例如：2,2'-偶氮雙(2,4-二甲基戊腈)、2,2'-偶氮雙(異丁腈)、2,2'-偶氮雙(4-

甲氧基-2,4-二甲基戊腈)等。過氧化物系聚合起始劑方面，可列舉例如：過氧二碳酸二異丙酯、過氧二碳酸二(2-乙基己基)酯、過氧二碳酸二乙氧基乙酯等過氧二碳酸酯化合物；過氧新癸酸三級丁酯、過氧新癸酸異丙苯酯等過氧酸酯(perester)化合物；乙醯基(環己基磺醯基)過氧化物；2,4,4-三甲基戊基-2-過氧苯氧基乙酸酯等。氧化還原系聚合起始劑方面，可使用將氧化劑與還原劑組合而成者。氧化劑方面係以過氧化物為較佳。還原劑方面，係可列舉如：金屬離子、還原性化合物等。氧化劑與還原劑之組合方面，係可列舉如：過氧化物與金屬離子之組合；過氧化物與還原性化合物之組合；過氧化物、與金屬離子以及還原性化合物之組合等。過氧化物方面，係可列舉如：過氧化氫、異丙苯氫過氧化物、三級丁基氫過氧化物等氫過氧化物；過硫酸鹽(鉀、鈉或銨鹽)、過乙酸三級丁酯、過酸酯(過苯甲酸三級丁酯)等。金屬離子方面，係可列舉如： Fe^{2+} 、 Cr^{2+} 、 V^{2+} 、 Co^{2+} 、 Ti^{3+} 、 Cu^{+} 等可進行單電子轉移之金屬離子。還原性化合物方面，係可列舉如：亞硫酸氫鈉、碳酸氫鈉、酒石酸、果糖、葡萄糖、山梨糖、肌醇、雕白粉、抗壞血酸。該等之中，較佳者係選自包含過氧化氫、過硫酸鉀、過硫酸鈉以及過硫酸銨之群組中的 1 種以上的過氧化物與選自包含亞硫酸氫鈉、碳酸氫鈉、酒石酸、雕白粉及抗壞血酸之群組中的 1 種以上的還原劑之組合。更佳者係過氧化氫與選自包含亞硫酸氫鈉、碳酸氫鈉、酒石酸、雕白粉及抗壞血酸之群組中的 1 種以上的還原劑之組合。而且，亦可將過硫酸鉀、過硫酸銨、過氧化氫、異丙苯氫過氧化物等水溶性聚合起始劑與上述聚合起始劑組合作為聚合起始劑。該等聚合起始劑係可單獨使用 1 種，或併用 2 種以上。

【0028】聚合步驟中，可因應所需而使用聚合度調整劑。聚合度調整劑係以醛類為較佳，可列舉例如：乙醛、丙醛、丁醛、異丁醛、戊醛、己醛、庚醛、辛醛等。其中，從所得改質 PVA(A) 之水溶性、及改質 PVA(A) 作為乙烯化合物之懸浮聚合用分散穩定劑使用時之聚合穩定性的觀點而言，以碳數 2~4 之醛為較佳，以乙醛、丙醛或丁醛為更佳，從取得性方面而言，以乙醛為又更佳。相對於乙烯酯系單體，聚合度調整劑之使用量係以 0.5 質量%以上 10 質量%以下為較佳，以 1 質量%以上 5 質量%以下為更佳。

【0029】聚合步驟中之乙烯酯系單體之聚合率並無特別限定，惟以 20%以上小於 90%為較佳，以 25%以上小於 80%為更佳，以 30%以上小於 60%為又更佳。聚合率小於 20%時，生產性變差，在 90%以上時，所得改質 PVA(A)之色相變差，或改質 PVA(A)作為乙烯化合物之懸浮聚合用分散穩定劑使用時之性能有降低之傾向。

【0030】將聚合步驟中所得之乙烯酯系聚合物進行皂化之方法並無特別限定，可採用習知的皂化方法。可列舉例如：使用氫氧化鈉、氫氧化鉀、甲氧化鈉等鹼性觸媒或對甲苯磺酸等酸性觸媒之醇解反應或水解反應。可在該反應中使用之溶媒方面，可列舉例如：甲醇、乙醇等醇類；乙酸甲酯、乙酸乙酯等酯類；丙酮、甲基乙基酮等酮類；苯、甲苯等芳香族烴等。該等溶媒係可單獨使用 1 種，或併用 2 種以上。其中，將甲醇或甲醇/乙酸甲酯混合溶液作為溶媒，將氫氧化鈉作為觸媒進行皂化之方法簡便而為較佳。

【0031】藉由經過將經皂化步驟所得之 PVA(B)於特定溶

媒及特定酯化劑的存在下進行熱處理而使其改質之熱處理改質步驟，可得到側鏈導入源自酯化劑之雙鍵且在 HPLC 測定之峰中距離基線 5% 高度位置的峰寬 $W_{0.05h}$ 為特定範圍內之值的改質 PVA(A)。酯化劑方面，可列舉如：伊康酸及/或其衍生物、甲基丙烯酸及/或其衍生物，具體而言，可列舉如：伊康酸或其鹽、伊康酸酐、伊康酸單烷酯、伊康酸二烷酯、甲基丙烯酸或其鹽、甲基丙烯酸酐、甲基丙烯酸單烷酯等。酯化劑係可單獨使用 1 種，或併用 2 種以上。其中，從與 PVA(B) 之反應性的觀點而言，以伊康酸、伊康酸酐、甲基丙烯酸、甲基丙烯酸酐為較佳。相對於 PVA(B) 100 質量份，酯化劑之使用量係以 0.2 質量份以上 10 質量份以下為較佳，以 0.5 質量份以上 6 質量份以下為更佳。

【0032】從促進 PVA(B) 與酯化劑的反應之觀點而言，熱處理溫度一般為 $50^{\circ}\text{C} \sim 200^{\circ}\text{C}$ ，以 $70^{\circ}\text{C} \sim 180^{\circ}\text{C}$ 為較佳，以 $80^{\circ}\text{C} \sim 160^{\circ}\text{C}$ 為更佳。反應時間一般為 10 分鐘～24 小時。

【0033】而且，PVA(B) 由於為粉末狀而容易將 $W_{0.05h}$ 之值調整至上述範圍，因而為較佳。由於在特定溶媒的存在下進行熱處理改質步驟而容易將 $W_{0.05h}$ 之值調整至上述範圍，因而為較佳。溶媒方面，可列舉如：丙酮、甲醇及乙酸甲酯。該等係可單獨使用 1 種，或併用 2 種以上。溶媒方面，即使在剛製造後及長期保存後之水不溶分更少，將改質 PVA(A) 作為乙烯化合物之懸浮聚合用分散穩定劑使用時，所得乙烯系聚合物的粗大粒子之形成更少、容積比重更高、塑化劑吸收性亦為優異，從可進一步減低由乙烯系聚合物所構成之成形品的銀點之觀點而言，以選自包含甲醇及乙酸甲酯之群組中的 1 種以上為較佳，從剛製造後及長期保存後之水不溶分顯著地減少之觀點而言，以甲醇及乙酸甲

酯之混合溶媒為更佳。PVA(B)經甲醇及乙酸甲酯適當地塑化者，特別有助於 $W_{0.05h}$ 之值的調整。

【0034】熱處理改質步驟中之溶媒的使用量並無特別限制，相對於 PVA(B)100 質量份，以 1 質量份以上小於 100 質量份為較佳，以 3 質量份以上小於 70 質量份為更佳，以 5 質量份以上小於 50 質量份為又更佳，以 5 質量份以上小於 30 質量份為特佳。相對於 PVA(B)100 質量份，溶媒之使用量小於 1 質量份時，則發生局部反應而導致改質不均，會有 $W_{0.05h}$ 之值變大、或水不溶分增加之情形，在 100 質量份以上時，PVA(B)彼此在熱處理時融接使傳熱方式變得不均，導致改質不均，會有 $W_{0.05h}$ 之值變大，或水不溶分增加之情形。

【0035】雖然改質 PVA(A)在側鏈具有源自特定酯化劑之乙烯性雙鍵，然由 $W_{0.05h}$ 表示之改質不均在特定範圍內，故在作成水溶液時之水不溶分少。具體而言，改質 PVA(A)之水不溶分(ppm)以 2000ppm 以下為較佳，以 1000ppm 以下為更佳，以 500ppm 以下為又更佳。改質 PVA(A)之水不溶分(ppm)越少越好，可為 0ppm 以上，亦可為超過 0ppm 者。水不溶分之測定方法係如後述實施例所記載者。

【0036】

[用途]

本發明之改質 PVA(A)可使用在各種用途中。其例列舉如下，然並不限於此。

(1) 分散劑用途：塗料及接著劑等中所含的顏料之分散穩定劑、氯乙烯、二氯亞乙烯、苯乙烯、(甲基)丙烯酸酯、乙酸乙烯酯等各種乙烯化合物之懸浮聚合用分散穩定劑及分散助劑

(2) 塗敷劑用途：紙的塗布劑、上漿劑、纖維加工劑、皮革加工劑、塗料、防霧劑、金屬腐蝕抑制劑、鍍鋅亮光劑、抗靜電劑、醫藥塗敷劑

(3) 接著劑用途：接著劑、黏著劑、再濕接著劑、各種黏合劑、水泥及灰泥用添加劑

(4) 乳化劑用途：乳化聚合用乳化劑、瀝青等後乳化劑

(5) 凝聚劑用途：水中懸浮物及溶存物之凝聚劑、金屬凝聚劑

(6) 紙加工用途：紙張強度強化劑、耐油性/耐溶劑性賦予劑、平滑性改善劑、表面光澤改善助劑、密封劑、阻隔劑，耐光性賦予劑、防水劑、染料/顯影劑分散劑、接著力改善劑，黏合劑

(7) 農業用途：農藥用黏合劑、農藥用展布劑、農業用塗敷劑、土壤改善劑、沖蝕抑制劑、農藥用分散劑

(8) 醫療/化妝品用途：造粒黏合劑、塗布劑、乳化劑、貼劑、結合劑、製膜基材、成膜劑

(9) 黏度調整劑用途：增黏劑、流變調整劑

(10) 薄膜用途：水溶性薄膜、偏光薄膜、阻隔薄膜、紡織品包裝用薄膜、種子硬化片、植被片、種子帶、吸濕性薄膜

(11) 成形品用途：纖維、管道(pipe)、管子(tube)、防漏膜、化學花邊用水溶性纖維、海綿

(12) 凝膠用途：醫藥用凝膠、工業用凝膠

(13) 後反應用途：與低分子有機化合物、高分子有機化合物、無機化合物之後反應用途

其中，本發明之改質 PVA(A)係如後述，可適當使用在分散劑用途。

【0037】**[乙烯化合物之懸浮聚合用分散穩定劑]**

本發明之改質 PVA(A)的較佳用途為乙烯化合物之懸浮聚合用分散穩定劑。本發明之改質 PVA(A)在側鏈具有源自伊康酸或甲基丙烯酸之乙烯性雙鍵，然在剛製造後及長期保存後之水不溶分少且改質不均於特定範圍內。因此，在作為乙烯化合物之懸浮聚合用分散穩定劑使用時，聚合反應穩定，可抑制所得乙烯系聚合物之粗大粒子的形成，容積比重更高、塑化劑吸收性優異，進而可更減低由乙烯系聚合物所構成的成形品之銀點。本發明之乙烯化合物之懸浮聚合用分散穩定劑含有改質 PVA(A)，惟以由改質 PVA(A)所構成者為較佳。

【0038】 在無損本發明之主旨的範圍內，上述懸浮聚合用分散穩定劑可含有各種添加劑。上述添加劑方面，可列舉例如：醛類、鹵化烴類、硫醇類等聚合度調整劑；酚化合物、硫化合物、N-氧化物化合物等阻聚劑；pH 調整劑；交聯劑；防腐劑；防霉劑；防結塊劑；消泡劑；相容劑等。懸浮聚合用分散穩定劑中之各種添加劑的含量，相對於懸浮聚合用分散穩定劑全體，係以 10 質量%以下為較佳，以 5 質量%以下為更佳。

【0039】**[乙烯系聚合物之製造方法]**

本發明之其它較佳型態方面，可列舉如：在含有本發明之改質 PVA(A)的懸浮聚合用分散穩定劑之存在下，將乙烯化合物懸浮聚合之乙烯系聚合物之製造方法。在該製造方法，可得到粒狀之乙烯系聚合物。

【0040】 將含有改質 PVA(A)的本發明之懸浮聚合用分散

穩定劑饋入聚合槽之方法方面，可列舉例如：(i)作成水溶液並將其饋入聚合槽中的方法、(ii)以粉末狀態饋入之方法等。從在聚合槽內的均一性之觀點而言，以(i)之方法為較佳。

【0041】 乙烯化合物方面，可列舉如：氯乙烯等鹵乙烯；乙酸乙烯酯、丙酸乙烯酯等乙烯酯；丙烯酸、甲基丙烯酸、該等之酯及鹽；馬來酸、富馬酸、該等之酯及酐；苯乙烯、丙烯腈、二氯亞乙烯、乙烯基醚等。其中，可單獨使用氯乙烯，或可將氯乙烯及可與氯乙烯共聚合的單體一起使用。可與氯乙烯共聚合的單體方面，可列舉如：乙酸乙烯酯、丙酸乙烯酯等乙烯酯；(甲基)丙烯酸甲酯、(甲基)丙烯酸乙酯等(甲基)丙烯酸酯；乙烯、丙烯等 α -烯烴；馬來酸酐、伊康酸酐等不飽和二羧酸；丙烯腈、苯乙烯、二氯亞乙烯、乙烯基醚等。

【0042】 乙烯化合物之懸浮聚合係可使用歷來氯乙烯聚合中使用的油溶性或水溶性之聚合起始劑。油溶性聚合起始劑方面，可列舉例如：過氧二碳酸二異丙酯、過氧二碳酸二(2-乙基己基)酯、過氧二碳酸二乙氧基乙酯等過氧二碳酸酯化合物；過氧新癸酸三級丁酯、過氧三甲基乙酸三級丁酯、過氧三甲基乙酸三級己酯、過氧新癸酸異丙苯酯等過氧酯化合物；乙醯基(環己基磺醯基)過氧化物、2,4,4-三甲基戊基-2-過氧苯氧基乙酸酯、3,5,5-三甲基己醯基過氧化物、月桂醯基過氧化物等過氧化物；2,2'-偶氮雙(2,4-二甲基戊腈)、2,2'-偶氮雙(異丁腈)、2,2'-偶氮雙(4-甲氧基-2,4-二甲基戊腈)等偶氮系聚合起始劑等。水溶性聚合起始劑方面，可列舉例如：過硫酸鉀、過硫酸銨、過氧化氫、異丙苯氫過氧化物等。該等聚合起始劑可單獨使用 1 種，亦可併用 2 種以上。

【0043】 乙烯化合物在懸浮聚合時，聚合溫度並無特別限制，可為 20℃ 左右之低溫，亦可為超過 90℃ 之高溫，其中以 20℃ ~ 60℃ 左右為較佳。而且，為了提高聚合反應系之除熱效率，可使用附有回流冷凝器之聚合器。

【0044】 所得乙烯系聚合物可適當地摻合塑化劑(酞酸二辛酯等酞酸酯、磷酸酯、己二酸酯、苯偏三酸酯、檸檬酸酯等)等而使用在各種成形品用途中。

【0045】 乙烯化合物之懸浮聚合中，相對於乙烯化合物，本發明之懸浮聚合用分散穩定劑之使用量可為 1000ppm 以下，可為 800ppm 以下，可為 600ppm 以下，可為 400ppm 以下。上述 ppm 係指質量 ppm。

【0046】 乙烯化合物在懸浮聚合時，除了改質 PVA(A)以外，可併用乙烯基化合物在水性介質中懸浮聚合時一般所使用之甲基纖維素、羥基乙基纖維素、羥基丙基纖維素、羥基丙基甲基纖維素等水溶性纖維素醚；明膠等水溶性聚合物；山梨醇酐單月桂酸酯、山梨醇酐三油酸酯、甘油三硬脂酸酯、環氧乙烷環氧丙烷嵌段共聚物等油溶性乳化劑；聚氧乙烯山梨醇酐單月桂酸酯、聚氧乙烯甘油油酸酯、月桂酸鈉等水溶性乳化劑等。該添加量並無特別限制，乙烯化合物每 100 質量份係以 0.01 質量份以上 1.0 質量份以下為較佳。

[實施例]

【0047】 以下，藉由實施例來更詳細地說明本發明。以下之實施例及比較例中，如無特別說明，「份」及「%」分別表示質量份及質量%，ppm 表示質量 ppm。

【0048】

[改質 PVA(A)及 PVA(B)之黏度平均聚合度]

改質 PVA(A)及 PVA(B)之黏度平均聚合度係根據 JIS K 6726：1994 測定。具體而言，PVA 之皂化度小於 99.5 莫耳%時，關於直至皂化度成為 99.5 莫耳%以上為止之皂化 PVA，係使用水中在 30℃下測定的極限黏度 $[\eta]$ (L/g)，由下述式求出黏度平均聚合度(P)。

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

【0049】

[改質 PVA(A)及 PVA(B)之皂化度]

改質 PVA(A)及 PVA(B)之皂化度係根據 JIS K 6726：1994 測定。

【0050】

[改質 PVA(A)之側鏈的改性基之含有率]

改質 PVA(A)之側鏈的改質基之含有率的測定及計算係依以下方法進行。首先，調製改質 PVA(A)的 10 質量%水溶液。接著，藉由將該水溶液 5g 滴入 500g 之乙酸甲酯/水=95/5 之溶液中使改質 PVA(A)析出、回收並乾燥、分離的 PVA(A)溶於 DMSO-d₆，並使用 400MHz 之 ¹H-NMR 測定，源自乙烯基醇單元的次甲基之峰有幾個是歸屬在 3.2~4.0ppm(積分值[P])、源自側鏈之改質基的質子之峰有幾個是歸屬在 5.0~6.5ppm 附近，可使用任意者(積分值[Q])，從各峰由下述式來求出側鏈的改質基之含有率。

$$\text{側鏈之改質基的含有率(莫耳\%)}=[Q]/[P] \times 100$$

【0051】

[改質 PVA(A)之水溶液中之水不溶分(a)]

在製造改質 PVA(A)之後，於空氣中 60℃下放置 1 小時後，製作 100g 之改質 PVA(A)的 4 質量%水溶液，以 200 網孔(在 JIS 標準篩的網孔換算中，孔徑為 75 μ m；上述篩之孔徑係符合 JIS Z 8801-1-2006 的標稱孔徑 W)之金屬網過濾全部量(過濾前之金屬網的質量設為 a(g))，將各金屬網在 105℃下乾燥 3 小時(絕對乾燥後之金屬網與殘留在金屬網上的物質之總質量設為 b(g))。使用下述式求得水不溶分(ppm)。

$$\text{水不溶分(ppm)} = 1000000 \times (b - a) / 4$$

【0052】

[改質 PVA(A)之水溶液中之水不溶分(b)]

在製造改質 PVA(A)之後，於空氣中 60℃下放置 6 個月之後，製作 100g 之改質 PVA(A)的 4 質量%水溶液，以 200 網孔(在 JIS 標準篩的網孔換算中，孔徑為 75 μ m；上述篩之孔徑係符合 JIS Z 8801-1-2006 的標稱孔徑 W)之金屬網過濾全部量(過濾前之金屬網的質量設為 a(g))，將各金屬網在 105℃下乾燥 3 小時(絕對乾燥後之金屬網與殘留在金屬網上的物質之總質量設為 b(g))。使用下述式求得水不溶分(ppm)。

$$\text{水不溶分(ppm)} = 1000000 \times (b - a) / 4$$

【0053】

[改質 PVA(A)在 HPLC 測定之 $W_{0.05h}$]

本發明中之改質 PVA(A)的 $W_{0.05h}$ 測定如下。

試料溶液調製：

在耐壓試管(ϕ 18mm，長度 18cm)中，將水 5mL 精確地加入試料 25mg 中，蓋上蓋子，並以鋁塊式磁力攪拌器攪拌。此時，改質 PVA(A)之皂化度小於 80 莫耳%時，在 20℃下攪拌 1 小時

使其溶解。改質 PVA(A)之皂化度在 80 莫耳%以上時，在 90℃ 下攪拌 2 小時使其溶解。

HPLC 測定條件：

試料濃度：5mg/mL

試料溶媒：水

注入量：30 μ L

檢測器：蒸發光散射檢測器 ELSD-LTII(島津製作所股份有限公司製造)

管柱溫度：45℃

移動相：A；離子交換水、B；乙醇(99.5%)

移動相流量：0.4mL/分鐘

管柱：Shimpack G-ODS(4)、內徑 4mm×長度 1cm、粒徑 5 μ m；島津製作所股份有限公司製造

梯度條件：使用離子交換水作為移動相 A，以及乙醇作為移動相 B，在試料溶液注射之前，HPLC 系統之管柱內部處於以移動相 A/移動相 B 的體積比為 95/5 之混合溶媒充滿的狀態。以此狀態注入試料溶液。然後，在試料溶液注入之後起 5 分鐘內流入流動相 A/流動相 B 的體積比為 95/5 之液體，然後歷時 20 分鐘使流動相中流動相 B 的比率以恆定速度增加，從注入試料溶液起 25 分鐘後，流動相 B 之比率設為 100%。

【0054】

[實施例 1]

PVA(A1)之製造

在 1L 之茄形燒瓶中，於黏度平均聚合度 800、皂化度 72 莫耳%之粉末 PVA(B)100 份中加入甲醇 5 份、乙酸甲酯 15 份、

作為酯化劑之伊康酸 4 份後，充分振盪後，在 110℃下進行 4 小時之熱處理。其結果，得到作為改質 PVA(A)之黏度平均聚合度為 800、皂化度為 72 莫耳%，具有源自伊康酸之雙鍵為 0.10 莫耳%、 $W_{0.05h}$ 之值為 3.20 分鐘之 PVA(A1)。而且，PVA(A1)之水不溶分(a)為 200ppm，水不溶分(b)為 450ppm。

【0055】

[實施例 2～8 及比較例 1～4]

PVA(A2)～PVA(A12)之製造

除了將使用的 PVA(B)之黏度平均聚合度及皂化度、所使用之溶媒的種類及使用量、酯化劑之種類及使用量，以及熱處理溫度變更為表 1 所記載者以外，與實施例 1 之相同操作，製造 PVA(A2)～PVA(A12)。將製造條件呈示於表 1，水不溶分之測定結果呈示於表 2。

【0056】

[比較例 5]

PVA(A13)之製造

除了熱處理時不使用溶媒以外，與實施例 1 之相同操作，製造 PVA(A13)。將製造條件呈示於表 1，水不溶分之測定結果呈示於表 2。

【0057】

[比較例 6]

PVA(A14)之製造

在伊康酸 1 份溶解於甲醇 200 份之溶液中，加入黏度平均聚合度 700、皂化度 70 莫耳%之 PVA(B)100 份並使其膨潤後，在減壓下 40℃之溫度下進行乾燥 24 小時。接著，在氮氣環境下

於 120℃ 進行加熱處理 4 小時之後，使用四氫呋喃洗滌索氏萃取器，得到 PVA(A14)。將製造條件呈示於表 1，水不溶分之測定結果呈示於表 2。

【0058】比較例 1 中由於皂化度過低，水不溶分(a)、(b)均超過 100000ppm，故水溶性極差。比較例 2 中由於黏度平均聚合度過高，水不溶分(a)、(b)均超過 100000ppm，故水溶性極差。比較例 3 中，當在熱處理時使用己烷作為溶媒時， $W_{0.05h}$ 之值過大，水不溶分(a)、(b)均高之結果，水溶性差，尤其是水不溶分(b)高，水溶液的保存穩定性差。比較例 4 中，當在熱處理時使用丁醇及乙酸丁酯作為溶媒時， $W_{0.05h}$ 之值過大，水不溶分(a)、(b)均高之結果，水溶性差，尤其是水不溶分(b)高，水溶液的保存穩定性差。比較例 5 中，由於在熱處理時未使用溶媒， $W_{0.05h}$ 之值過大，水不溶分(a)、(b)均高之結果，水溶性差，尤其是水不溶分(b)高，水溶液的保存穩定性差。比較例 6 中，由於大量使用甲醇作為溶媒而在熱處理改質時發生改質不均而導致 $W_{0.05h}$ 之值過大，水不溶分(a)、(b)均高之結果，水溶性差。

【0059】[表 1]

改質 PVA(A)之合成														
		PVA(B)		溶媒		酯化劑		熱處理條件		改質 PVA(A)之評價結果				
		黏度平均聚合度	皂化度(莫耳%)	種類	使用量(份) ¹⁾	種類	使用量(份) ¹⁾	溫度(°C)	時間(hr)	黏度平均聚合度	皂化度(莫耳%)	導入改質基	導入改質基量(莫耳%)	W _{0.05h} (min)
實施例 1	PVA(A1)	800	72	甲醇/乙酸甲酯	5/15	伊康酸	4	110	4	800	72	伊康醯基	0.10	3.20
實施例 2	PVA(A2)	1700	88	甲醇/乙酸甲酯	10/10	伊康酸	4	110	4	1700	88	伊康醯基	0.11	3.22
實施例 3	PVA(A3)	2400	96	甲醇/乙酸甲酯	15/5	伊康酸	4	110	4	2400	96	伊康醯基	0.11	3.24
實施例 4	PVA(A4)	800	72	甲醇/乙酸甲酯	1/15	甲基丙烯酸酐	5	100	4	800	72	甲基丙烯酸醯基	0.34	3.30
實施例 5	PVA(A5)	500	88	甲醇/乙酸甲酯	2/10	甲基丙烯酸酐	3	110	4	500	88	甲基丙烯酸醯基	0.12	3.14
實施例 6	PVA(A6)	2400	96	乙酸甲酯	10	伊康酸	4	110	4	2400	96	伊康醯基	0.11	3.42
實施例 7	PVA(A7)	2400	96	甲醇	10	伊康酸	4	110	4	2400	96	伊康醯基	0.11	3.50
實施例 8	PVA(A8)	1700	88	丙酮	20	伊康酸	4	110	4	1700	88	伊康醯基	0.11	3.55
比較例 1	PVA(A9)	2000	65	甲醇/乙酸甲酯	5/15	伊康酸	4	110	4	2000	65	伊康醯基	0.10	3.25
比較例 2	PVA(A10)	3500	99	甲醇/乙酸甲酯	5/15	伊康酸	4	110	4	3500	99	伊康醯基	0.10	3.32
比較例 3	PVA(A11)	800	72	己烷	20	甲基丙烯酸酐	5	100	4	800	72	甲基丙烯酸醯基	0.39	3.80
比較例 4	PVA(A12)	1700	88	丁醇/乙酸丁酯	10/10	伊康酸	4	110	4	1700	88	伊康醯基	0.11	3.83
比較例 5	PVA(A13)	800	72	-	-	伊康酸	4	110	4	800	72	伊康醯基	0.10	4.05
比較例 6	PVA(A14)	700	70	甲醇	200	伊康酸	1	120	4	700	70	伊康醯基	0.20	3.95

1)相對於 PVA(B)100 份之使用量(份)

【0060】[表 2]

		水不溶分(a) (ppm/改質 PVA(A))	水不溶分(b) (ppm/改質 PVA(A))
實施例 1	PVA(A1)	200	450
實施例 2	PVA(A2)	180	400
實施例 3	PVA(A3)	150	500
實施例 4	PVA(A4)	320	800
實施例 5	PVA(A5)	20	70
實施例 6	PVA(A6)	1800	7000
實施例 7	PVA(A7)	1020	5080
實施例 8	PVA(A8)	1700	6500
比較例 1	PVA(A9)	>100000	>100000
比較例 2	PVA(A10)	>100000	>100000
比較例 3	PVA(A11)	9000	86000
比較例 4	PVA(A12)	10000	90000
比較例 5	PVA(A13)	19000	>100000
比較例 6	PVA(A14)	30000	>100000

水不溶分(a)…製造後在60℃下放置1小時後所製作的水溶液之水不溶分
水不溶分(b)…製造後在60℃下放置6個月後所製作的水溶液之水不溶分

【0061】

[實施例 9]

使作為改質 PVA(A)之 PVA(A4)溶解於作為懸浮聚合用分散穩定劑之去離子水中，並在高壓釜中饋入 PVA(A4)之水溶液 100 份。相對於氯乙烯之饋入量，所饋入之 PVA(A4)之量為 450ppm。接著，加入去離子水使去離子水的總量成為 1200 份。接著，添加異丙苯基過氧新癸酸酯之 70% 甲苯溶液 0.65 份以及過氧新癸酸第三丁酯之 70% 甲苯溶液 1.05 份，並將氮氣導入高壓釜內使壓力成為 0.2MPa。然後，進行氮氣吹掃的操作總共進行五次，且以氮氣充分取代高壓釜內部以除去氧氣之後，加入氯乙烯 940 份。將高壓釜內之內容物升溫至 57℃並在攪拌下開始氯乙烯的懸浮聚合。聚合開始時的高壓釜內之壓力為 0.80MPa。

從聚合開始經過約 3.5 小時之後，在高壓釜內的壓力達到 0.70MPa 的時間點停止聚合，去除未反應之氯乙烯，取出聚合反應物，在 65℃中進行乾燥 16 小時，得到氯乙烯聚合物粒子。而且，評價用以下所示方法而得的氯乙烯聚合物粒子。將 PVA(A4) 作為懸浮聚合用分散穩定劑使用時，所得氯乙烯聚合物之粒徑不會變得粗大，表現出良好的聚合穩定性，並且由氯乙烯聚合物而得之成形品的銀點數較少。

【0062】

(氯乙烯聚合物粒子之評價)

對於所得氯乙烯聚合物粒子，依照以下的方法評價(1)平均粒徑、(2)粒度分布、(3)銀點、(4)容積比重及(5)塑化劑吸收性。評價結果呈示於表 3。

【0063】

(1)平均粒徑

使用 Tyler 網孔標準的篩，通過 JIS Z 8815：1994 中記載之乾式篩法測定粒度分布。將結果繪製在 Rosin-Rammler 分布式上以計算平均粒徑(d_{p50})。

【0064】

(2)粒度分布

根據以下評價基準評價未通過孔徑 355 μm 的篩(在 JIS 標準篩的網孔換算中，為 42 網孔)的氯乙烯聚合物粒子含量(質量%)。上述含量係指篩上的累積(%)。而且，上述篩之孔徑係符合 JIS Z 8801-1-2006 的標稱孔徑 W。

A：小於 0.5%

B：0.5%以上小於 1.0%

C：1.0%以上

【0065】根據下述評價基準來評價通過孔徑 $355\mu\text{m}$ 的篩，卻未通過孔徑 $250\mu\text{m}$ 的篩(在 JIS 標準的網孔換算中，為 60 網孔)的氯乙烯聚合物粒子含量(質量%)。上述含量係指篩上的累積(%)。而且，上述篩之孔徑係符合 JIS Z 8801-1-2006 的標稱孔徑 W。

A：小於 5%

B：5%以上小於 10%

C：10%以上

【0066】而且，未通過孔徑 $355\mu\text{m}$ 的篩的氯乙烯聚合物粒子含量及未通過孔徑 $250\mu\text{m}$ 的篩的氯乙烯聚合物粒子含量之值越小，顯示粗大粒子越少，粒度分布越尖窄，聚合穩定性優異。

【0067】

(3)銀點

將所得氯乙烯聚合物粒子 100 份、酞酸二辛酯 50 份、三元硫酸鉛 5 份及硬脂酸鋅 1 份在 150°C 下輥壓捏合 7 分鐘製作 0.1mm 厚度的片材，以肉眼測定每 1000cm^2 之銀點數量。銀點數量越少表示片材上的缺陷較少。

【0068】

(4)容積比重

根據 JIS K 6720-2：1999 測定氯乙烯聚合物的容積比重。評價結果呈示於表 3。

【0069】

(5)塑化劑吸收性

稱量塞有脫脂棉 0.02g 之容量 5mL 的注射器之質量(設為

A(g))，然後加入氯乙烯聚合物粒子 0.5g 並稱量該質量(設為 B(g))，進而加入作為塑化劑之酞酸二辛酯 1g 並靜置 15 分鐘後，以 3000rpm 離心 40 分鐘並測量質量(設為 C(g))。然後，由下述計算式求出塑化劑吸收性(%)。

塑化劑吸收性(%)=100×[{(C-A)/((B-A))} - 1]

【0070】

[比較例 7～8]

除了分別以 PVA(A11)或(A13)取代 PVA(A4)以外，與實施例 9 之相同操作，進行氯乙烯之懸浮聚合。所得氯乙烯粒子之評價結果呈示於表 3。由於 PVA(A11)或(A13)之 W_{0.05h} 值過大，因此所得氯乙烯聚合物粒子之平均粒徑大，粗大粒子之比率亦多，聚合穩定性不足，結果銀點也多。

【0071】 [表 3]

		相對於氯乙烯單體 之使用量 (ppm/VCM)	氯乙烯聚合物粒子之評價結果					
			平均 粒徑	粒度分布		銀點 (個)	容積比重 (g/cc)	塑化劑 吸收性 (%)
				42 網孔	60 網孔			
			(μm)	上	上			
實施例 9	PVA(A4)	450	151.3	A	A	3	0.480	29.0
比較例 7	PVA(A11)	450	189.9	C	C	1400	0.431	24.6
比較例 8	PVA(A13)	450	203.4	C	C	2000	0.420	22.1

表中之VCM表示氯乙烯單體。

【0072】 如實施例所示，本發明之特定的改質 PVA(A)具有 乙烯性雙鍵，同時水不溶分少，水溶液之保存穩定性優異。而且，將本發明之改質 PVA(A)用於 乙烯化合物之懸浮聚合用分散穩定劑時，聚合穩定性優異，所得 乙烯系聚合物之平均粒徑小，粗大粒子之生成亦少，容積比重高，塑化劑吸收性優異，此外，由於可減少由 乙烯系聚合物所構成之成形品的銀點，故加工性優

異。因此，本發明之工業實用性極高。

【符號說明】

無。

【發明申請專利範圍】

【第 1 項】一種改質乙烯醇系聚合物(A)，其係皂化度為 68 莫耳%以上小於 99.9 莫耳%，黏度平均聚合度為 200 以上小於 3000，側鏈具有 0.01 莫耳%以上小於 0.50 莫耳%的源自酯化劑之雙鍵，該酯化劑係選自由(i)伊康酸及/或其衍生物，以及(ii)甲基丙烯酸及/或其衍生物組成之群組中的 1 種以上，在經高效液相層析儀測定之峰中，距離基線 5%高度位置的峰寬 $W_{0.05h}$ 為 2.85 分鐘以上小於 3.70 分鐘。

【第 2 項】一種如請求項 1 之改質乙烯醇系聚合物(A)之製造方法，其包含熱處理改質步驟，係在溶媒及酯化劑之存在下，將皂化度為 68 莫耳%以上小於 99.9 莫耳%、黏度平均聚合度為 200 以上小於 3000 之乙烯醇系聚合物(B)進行熱處理使其改質，

其中該溶媒係選自由丙酮、甲醇及乙酸甲酯組成之群組中的 1 種以上，該酯化劑係選自由(i)伊康酸及/或其衍生物，以及(ii)甲基丙烯酸及/或其衍生物組成之群組中的 1 種以上。

【第 3 項】如請求項 2 之改質乙烯醇系聚合物(A)之製造方法，其中該溶媒係選自由甲醇及乙酸甲酯組成之群組中的 1 種以上。

【第 4 項】如請求項 2 之改質乙烯醇系聚合物(A)之製造方法，其中該溶媒係甲醇及乙酸甲酯。

【第 5 項】如請求項 2 至 4 中任一項之改質乙烯醇系聚合物(A)之製造方法，其中相對於 100 質量份的乙烯醇系聚合物(B)，該溶媒的使用量係在 1 質量份以上小於 100 質量份。

【第 6 項】一種乙烯化合物之懸浮聚合用分散穩定劑，其含有如請求項 1 之改質乙烯醇系聚合物(A)。

【第 7 項】一種乙烯系聚合物之製造方法，其包含在如請求項 6

之懸浮聚合用分散穩定劑的存在下，進行乙烯化合物之懸浮聚合的步驟。