

(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B2)

(11)特許番号

特許第7688126号

(P7688126)

(45)発行日 令和7年6月3日(2025.6.3)

(24)登録日 令和7年5月26日(2025.5.26)

(51)国際特許分類

F I

C 0 8 F 2/20 (2006.01)

C 0 8 F 2/20

C 0 8 F 8/00 (2006.01)

C 0 8 F 8/00

C 0 9 K 23/52 (2022.01)

C 0 9 K 23/52

C 0 8 F 218/04 (2006.01)

C 0 8 F 218/04

C 0 8 F 222/12 (2006.01)

C 0 8 F 222/12

請求項の数 7 (全20頁) 最終頁に続く

(21)出願番号 特願2023-527510(P2023-527510)

(86)(22)出願日 令和4年3月7日(2022.3.7)

(86)国際出願番号 PCT/JP2022/009813

(87)国際公開番号 WO2022/259658

(87)国際公開日 令和4年12月15日(2022.12.15)

審査請求日 令和5年9月27日(2023.9.27)

(31)優先権主張番号 特願2021-95447(P2021-95447)

(32)優先日 令和3年6月7日(2021.6.7)

(33)優先権主張国・地域又は機関

日本国(JP)

(73)特許権者 000003296

デンカ株式会社

東京都中央区日本橋室町二丁目1番1号

(74)代理人 110000523

アクシス国際弁理士法人

(72)発明者 松本 真典

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

(72)発明者 渡辺 聡

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

審査官 菅原 淳

最終頁に続く

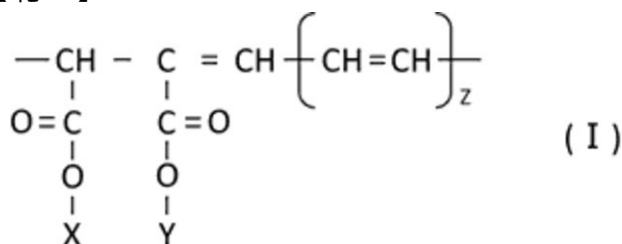
(54)【発明の名称】 変性ポリビニルアルコール系重合体を含有する樹脂組成物、当該樹脂組成物の製造方法、懸濁重合用分散安定剤、及びビニル系樹脂の製造方法

(57)【特許請求の範囲】

【請求項1】

主鎖中に一般式(Ⅰ)に示す構成単位を有する変性ポリビニルアルコール系重合体と、任意成分としてのポリビニルアルコールのホモポリマーと、を含有する樹脂組成物であって、前記変性ポリビニルアルコール系重合体及び前記ポリビニルアルコールのホモポリマーの合計100質量%中の、前記ポリビニルアルコールのホモポリマーの質量割合が0～5質量%であり、ケン化度が65～80モル%である樹脂組成物を含有する懸濁重合用分散安定剤。

【化1】



(式中、XとYは炭素数1～12の低級アルキル基、水素原子又は金属原子を表し、同一でも異なってもよい。Zは繰り返し単位数を表し、0～3の整数である。)

【請求項2】

0.2質量%水溶液の波長280nm、光路長10mmにおけるUV吸光度(Abs)が0.1以上5.0以下である請求項1に記載の懸濁重合用分散安定剤。

【請求項3】

0.2質量%水溶液の波長325nm、光路長10mmにおけるUV吸光度(Abs)が0.01以上1.0以下である請求項1又は2に記載の懸濁重合用分散安定剤。

【請求項4】

前記樹脂組成物のケン化度が70～80モル%である請求項1～3の何れか一項に記載の懸濁重合用分散安定剤。

【請求項5】

前記樹脂組成物が、ジカルボン酸単量体単位を0.1～5.0モル%含むものである請求項1～4の何れか一項に記載の懸濁重合用分散安定剤。

10

【請求項6】

請求項1～5の何れか一項に記載の懸濁重合用分散安定剤の製造方法であって、ビニルエステル系単量体と、一般式(I)に示すジカルボン酸単量体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ケン化する工程とを含み、変性ビニルエステル系重合体の最終重合率に対して、90%以上の重合率になるまでジカルボン酸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7】

請求項1～6の何れか一項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。

20

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、変性ポリビニルアルコール系重合体を含有する樹脂組成物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。

【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の末端にアルデヒド由来のカルボニル基を導入し、ケン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ことや(例えば特許文献1参照)、ビニルアルコール系重合体の分子の主鎖に特定モノマー由来の不飽和二重結合を導入する方法が提案されている(例えば特許文献2～3参照)。特許文献2には、不飽和二重結合が導入された変性PVAにおいて、未変性PVAの含有量が25質量%以下であるのが好ましいことが記載されており、実施例においては未変性PVAの含有量が10～45%の範囲であったことが記載されている。

30

【先行技術文献】

【特許文献】

【0003】

【文献】特開平8-208724号公報

【文献】国際公開第2006/095462号

【文献】国際公開第2012/114441号

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

40

50

【 0 0 0 4 】

これらの方法では、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、不均一な粒子径のビニル系樹脂粒子となってスケール付着が増加したり、分散力が強い一方で保護コロイド性に乏しく粗大化したビニル系樹脂粒子が得られ加工性が低下したり、分散力が乏しく可塑剤吸収性の低いビニル系樹脂粒子となったり、微細なビニル系樹脂粒子ではあるがかさ比重が低い等の不具合が生じることから、ユーザからの要求性能を安定して満足するビニル系樹脂粒子を安定して得るのには不十分であった。

【 0 0 0 5 】

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、微細で粒度の均一性が高く、粗大化した粒子が少なく、かさ比重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ポリビニルアルコール系重合体を含有する樹脂組成物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】

【 0 0 0 6 】

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、ポリビニルアルコールの主鎖中にジカルボン酸単量体単位と共役二重結合を有する変性ポリビニルアルコール系重合体と、ポリビニルアルコールのホモポリマーと、を含有する樹脂組成物であって、前記変性ポリビニルアルコール系重合体及び前記ポリビニルアルコールのホモポリマーの合計 1 0 0 質量 % 中の、前記ポリビニルアルコールのホモポリマーの質量割合が 5 質量 % 以下である樹脂組成物を使用することが有効であることを見出した。

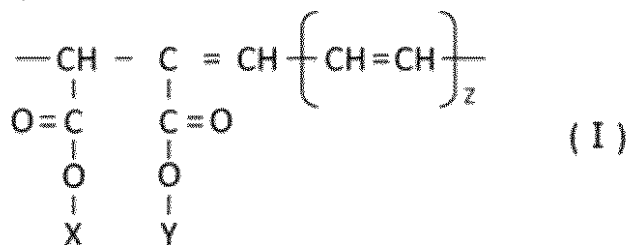
【 0 0 0 7 】

特許文献 2 には、不飽和二重結合が導入された変性 P V A において、未変性 P V A の含有量が 2 5 質量 % 以下であるのが好ましいことが記載されている。しかし、特許文献 2 では、未変性 P V A の含有量が最も低い実施例においても 1 0 質量 % である。特許文献 2 には未変性 P V A の含有量を 5 質量 % 以下とするための方法、及び、それによって得られる分散安定剤としての有利な効果について何れも記載されていない。

【 0 0 0 8 】

本発明は一側面において、主鎖中に一般式 (I) に示す構成単位を有する変性ポリビニルアルコール系重合体と、ポリビニルアルコールのホモポリマーと、を含有する樹脂組成物であって、前記変性ポリビニルアルコール系重合体及び前記ポリビニルアルコールのホモポリマーの合計 1 0 0 質量 % 中の、前記ポリビニルアルコールのホモポリマーの質量割合が 0 ~ 5 質量 % である樹脂組成物である。

【化 1】



(式中、XとYは炭素数 1 ~ 1 2 の低級アルキル基、水素原子又は金属原子を表し、同一でも異なってもよい。Zは繰り返し単位数を表し、0 ~ 3 の整数である。)

【 0 0 0 9 】

本発明に係る樹脂組成物の一実施形態においては、0 . 2 質量 % 水溶液の波長 2 8 0 n m、光路長 1 0 m m における U V 吸光度 (A b s) が 0 . 1 以上 5 . 0 以下である。

【 0 0 1 0 】

本発明に係る樹脂組成物の別の一実施形態においては、0 . 2 質量 % 水溶液の波長 3 2 5 n m、光路長 1 0 m m における U V 吸光度 (A b s) が 0 . 0 1 以上 1 . 0 以下である。

【 0 0 1 1 】

本発明に係る樹脂組成物の更に別の一実施形態においては、前記樹脂組成物のケン化度が 65 ~ 99 . 9 モル % である。

【 0 0 1 2 】

本発明に係る樹脂組成物の更に別の一実施形態においては、前記樹脂組成物が、ジカルボン酸単量体単位を 0 . 1 ~ 5 . 0 モル % 含むものである。

【 0 0 1 3 】

本発明は別の一側面において、本発明に係る樹脂組成物の製造方法であって、ビニルエステル系単量体と、一般式 (I) に示すジカルボン酸単量体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ケン化する工程とを含み、変性ビニルエステル系重合体の最終重合率に対して、90 % 以上の重合率になるまでジカルボン酸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。

10

【 0 0 1 4 】

本発明は更に別の一側面において、本発明に係る樹脂組成物を含有する懸濁重合用分散安定剤である。

【 0 0 1 5 】

本発明は更に別の一側面において、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。

20

【 発明の効果 】

【 0 0 1 6 】

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、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。粗大粒子の形成が少ないために重合時のブロック化が抑制され、粒子径の均一性が高い粒子が得られることからスケール付着が低減する。また、高いかさ比重の樹脂が得られ、樹脂加工時の生産性が向上する。このように、本発明の懸濁重合用分散安定剤は従来技術では達成することが難しかった要求性能を兼備することができる。

【 発明を実施するための形態 】

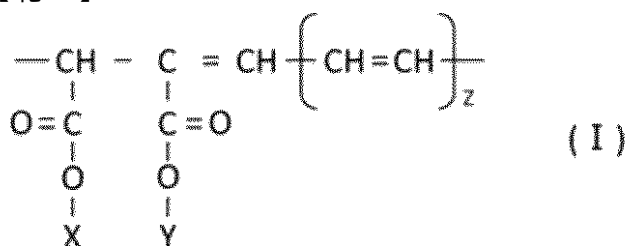
【 0 0 1 7 】

本発明の懸濁重合用分散安定剤は一実施形態において、ポリビニルアルコールの主鎖中に下記の一般式 (I) に示す構成単位、すなわちジカルボン酸単量体単位に共役二重結合をもつ炭素鎖が連結した構成単位を有する変性ポリビニルアルコール系重合体 (変性 P V A) と、ポリビニルアルコールのホモポリマー (未変性 P V A) と、を含有する樹脂組成物であって、前記変性ポリビニルアルコール系重合体及び前記ポリビニルアルコールのホモポリマーの合計 100 質量 % 中の、前記ポリビニルアルコールのホモポリマーの質量割合が 0 ~ 5 質量 % である樹脂組成物を含有する。

30

【 0 0 1 8 】

【 化 2 】



40

(式中、XとYは炭素数 1 ~ 12 の低級アルキル基、水素原子又は金属原子を表し、同一でも異なってもよい。Zは繰り返し単位数を表し、0 ~ 3 の整数である。)

【 0 0 1 9 】

50

一般式 (I) におけるジカルボン酸単量体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。

10

【 0 0 2 0 】

一般式 (I) において、Z は 0 ~ 3 が好ましく、1 ~ 3 がより好ましく、1 ~ 2 がさらに好ましい。

【 0 0 2 1 】

本発明に係る樹脂組成物において、ポリビニルアルコールの主鎖中に下記の一般式 (I) に示す構成単位を有する変性ポリビニルアルコール系重合体 (変性 P V A) の含有量は多い方が好ましい。具体的には、前記変性ポリビニルアルコール系重合体及び前記ポリビニルアルコールのホモポリマーの合計 1 0 0 質量 % 中の前記変性ポリビニルアルコール系重合体の質量割合 (「変性 P V A 含有量」ともいう。) は好ましくは 9 5 質量 % 以上であり、より好ましくは 9 6 質量 % 以上であり、更に好ましくは 9 7 質量 % 以上であり、更に

20

【 0 0 2 2 】

本発明に係る樹脂組成物において、ポリビニルアルコールのホモポリマー、すなわち一般式 (I) に示すような構成単位及び、その他共重合可能な単量体由来の構成単位の何れも含まれていない未変性ポリビニルアルコール (未変性 P V A) は不純物であり、その含有量は少ないことが望ましい。具体的には、前記変性ポリビニルアルコール系重合体及び前記ポリビニルアルコールのホモポリマーの合計 1 0 0 質量 % 中の前記ホモポリマーの質量割合 (「ホモポリマー含有量」ともいう。) は好ましくは 5 質量 % 以下であり、より好ましくは 4 質量 % 以下であり、更に好ましくは 3 質量 % 以下である。ポリビニルアルコールとは、ビニルエステル系重合体を完全にケン化した完全ケン化ポリビニルアルコールと部分的にビニルエステル単位が残存する部分ケン化ポリビニルアルコールの両方を含む。上記ホモポリマー含有量が 5 質量 % 超の場合、保護コロイド性が低い成分が多くなるため、ビニル系樹脂の粗大化した粒子が多くなることがある。なお、上記ホモポリマー含有量の下限には特に制限はなく、0 質量 % でもよいが、精製コストの観点から、典型的に 0 . 1 質量 % 以上、より典型的に 0 . 3 質量 % 以上である。本発明に係る樹脂組成物が上記ホモポリマーを含有するとき、前記樹脂組成物は、一般式 (I) に示す構成単位を有する変性ポリビニルアルコール系重合体及びポリビニルアルコールのホモポリマーの混合物である。

30

【 0 0 2 3 】

本発明に係る樹脂組成物において、前記変性ポリビニルアルコール系重合体及び前記ポリビニルアルコールのホモポリマーの合計 1 0 0 質量 % 中の前記ホモポリマーの質量割合は以下の手順で測定する。前記樹脂組成物をケン化度 9 9 . 9 5 モル % 以上に完全にケン化した後、十分にメタノール洗浄を行い、分析用の樹脂組成物を作製する。作製した分析用の樹脂組成物を純水に溶解し、H P L C (高速液体クロマトグラフ) で測定する。得られた H P L C 結果のピーク面積比を基準に前記変性ポリビニルアルコール系重合体及び前記ポリビニルアルコールのホモポリマーの合計 1 0 0 質量 % 中の前記ホモポリマー含有量を算出する。例えば、下記の条件又はこれと同等の条件で H P L C を測定した場合、変性ポリビニルアルコール系重合体は 3 . 5 ~ 7 . 0 分にピークが検出され、ホモポリマーは 7 . 5 ~ 1 0 . 0 分にピークが検出されるため、これらのピーク面積比からホモポリマーの質量割合を算出する。具体的には 3 . 5 ~ 7 . 0 分のピーク面積及び 7 . 5 ~ 1 0 . 0

40

50

分のピーク面積の合計に対する 7.5 ~ 10.0 分のピーク面積の割合 (%) を、前記変性ポリビニルアルコール系重合体及び前記ポリビニルアルコールのホモポリマーの合計 100 質量 % 中の前記ホモポリマーの質量割合 (質量 %) とする。また、3.5 ~ 7.0 分のピーク面積及び 7.5 ~ 10.0 分のピーク面積の合計に対する 3.5 ~ 7.0 分のピーク面積の割合 (%) を、前記変性ポリビニルアルコール系重合体及び前記ポリビニルアルコールのホモポリマーの合計 100 質量 % 中の前記変性ポリビニルアルコール系重合体の質量割合 (質量 %) とする。

< HPLC 測定条件 >

カラム：MCI (登録商標) GEL CK08EH (三菱ケミカル株式会社製)

溶離液：純水

移動相流速：0.6 ml/min

温度：40

注入濃度：0.01 wt %

注入量：20 µL

検出器：RI

【0024】

本発明に係る樹脂組成物は一実施形態において、前記変性ポリビニルアルコール系重合体及び前記ポリビニルアルコールのホモポリマーの合計質量割合が 90 質量 % 以上であり、典型的には 95 質量 % 以上であり、より典型的には 98 質量 % 以上である。本明細書においては、当該合計質量割合 (「樹脂組成物中の変性 PVA と未変性 PVA の合計含有量」ともいう。) は、上述した HPLC による測定の際に、0 ~ 20 分のピーク面積の合計に対する、3.5 ~ 7.0 分のピーク面積及び 7.5 ~ 10.0 分のピーク面積の合計の割合 (%) として定義する。

【0025】

本発明に係る樹脂組成物は、光路長 10 mm の石英セルを使用して測定した 0.2 質量 % 水溶液の波長 280 nm における UV 吸光度 (Abs) が 0.1 以上 5.0 以下であることが好ましい。UV 吸光度 (Abs) はより好ましくは 0.3 以上 3.0 以下であり、更に好ましくは 0.5 以上 2.0 である。この波長 280 nm の UV 吸収は共役二重結合の二連鎖 (Z = 1) に相当し、この UV 吸光度 (Abs) が 0.1 未満の場合、炭素 - 炭素二重結合が不足し、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を得にくい。また、この UV 吸光度 (Abs) が 5.0 を超える場合、着色が顕著になり、分散剤として使用した際、得られるビニル系樹脂の着色に影響を与えることがある。また、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。

【0026】

本発明に係る樹脂組成物は、光路長 10 mm の石英セルを使用して測定した 0.2 質量 % 水溶液の波長 325 nm における UV 吸光度 (Abs) が 0.01 以上 1.0 以下であることが好ましい。波長 325 nm における UV 吸光度 (Abs) はより好ましくは 0.03 以上 0.5 以下であり、更に好ましくは 0.05 以上 0.25 以下である。この波長 325 nm の UV 吸収は共役二重結合の三連鎖 (Z = 2) に相当し、この UV 吸光度 (Abs) が 0.01 未満の場合、炭素 - 炭素二重結合が不足し、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を得にくい。また、この UV 吸光度 (Abs) が 1.0 を超える場合、着色が顕著になり、分散剤として使用した際、得られるビニル系樹脂の着色に影響を与えることがある。また、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。

【0027】

本発明の樹脂組成物のケン化度は、水溶性を高くして取り扱いを容易にする観点から 65 モル % 以上が好ましく、68 モル % 以上がより好ましく、70 モル % 以上であることが更に好ましい。また、本発明の樹脂組成物のケン化度は、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、99.9 モル % 以

10

20

30

40

50

下であることが好ましく、90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。

【0028】

本発明の樹脂組成物のケン化度は、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。

【0029】

本発明の樹脂組成物のジカルボン酸単量体単位は0.1～5.0モル%であることが好ましく、0.3～3.0モル%であることがより好ましく、0.5～2.0モル%であることが更に好ましい。0.1モル%未満の場合、ジカルボン酸単量体単位に連結する共役二重結合部分（ $-\text{C}=\text{CH}-(\text{CH}=\text{CH})_z-$ ）が減少するため、結果として適度な粒子径を有するビニル系樹脂を得ることが難しい。また、かさ密度の低いビニル系樹脂となってしまう。また、5.0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の保護コロイド性が低下したり、化学的に不安定となって、不溶化したり、ゲル化したりする場合がある。

【0030】

本発明の樹脂組成物のジカルボン酸単量体単位の含有量は、実質的に、前記変性ポリビニルアルコール系重合体及び前記ポリビニルアルコールのホモポリマーを構成する単量体単位の全モル数に対するジカルボン酸単量体のモル数の割合（モル%）に等しい。ジカルボン酸単量体単位の含有量を求める方法は特に限定されず、酸価等で求めることができるが、カーボンNMR（ ^{13}C -NMR）で求めるのが簡便である。具体的には、樹脂組成物をケン化度99.95モル%以上に完全にケン化した後、十分にメタノール洗浄を行い、分析用の樹脂組成物を作製する。作製した分析用の樹脂組成物を重水に溶解し、更にNaOH重水溶液を数滴加えてpH=14にした後、80℃で測定し ^{13}C -NMRを測定する。得られたスペクトルの樹脂組成物のメチレン基（25～50ppm）のピークの積分値を基準とし、カルボキシル基の炭素原子である178～185ppmのピークから算出する。例えば、樹脂組成物のメチレン基の積分値をbとし、カルボキシル基の炭素原子の積分値をaとすると、ジカルボン酸単量体単位の含有量は $(a/2)/(a/2+b) \times 100$ （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。

【0031】

本発明の樹脂組成物の粘度平均重合度は、ビニル系樹脂を懸濁重合する際の分散安定性を高めるために400以上であることが好ましく、500以上であることがより好ましい。また、粘度平均重合度は分散力を低下させないために4000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。

【0032】

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、樹脂組成物を完全にケン化し、精製した後、30℃のジメチルスルホキシド（DMSO）中で測定した極限粘度[]から求める。

【0033】

本発明に係る樹脂組成物の製造方法は特に制限されないが、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（I）に示すジカルボン酸単量体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ケン化する工程と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パーサティック酸ビニル等が挙げられる。一般式（I）に示すジカルボン酸単量体単位を誘導する不飽和単量体は先述した通りである。

【0034】

10

20

30

40

50

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或い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或い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或いはこれらの塩、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及び一般式(Ⅰ)に示す構成単位を誘導する不飽和単量体の合計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。

10

【0035】

一般式(Ⅰ)に示すような、ジカルボン酸単量体単位及び共役二重結合を含有する構成単位を導入する方法としては、特に限定されないが、(i)カルボニル基を含有するアルデヒドやケトン等の連鎖移動剤の存在下でビニルエステル系単量体を重合して得られた変性ビニルエステル系重合体、又は、(ii)ビニルエステル系単量体とジカルボン酸単量体単位を誘導する不飽和単量体とを共重合して得られた変性ビニルエステル系重合体をケン化した後、乾燥工程で脱水反応又は脱酢酸反応を起こしてポリビニルアルコールの主鎖に共役二重結合を導入する方法が挙げられる。乾燥工程によってさらに共役二重結合を発達させるために、90℃以上で1時間以上、好ましくは100℃以上で1時間以上、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、好ましくは160℃以下、より好ましくは150℃以下に加熱しながら乾燥を実施することが望ましい。従って、共役二重結合を乾燥工程によって導入する場合の加熱条件は、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。

20

【0036】

本発明に係る樹脂組成物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、2種類以上のものを併用することもできる。

30

【0037】

本発明の樹脂組成物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、目的とする変性ポリ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。

40

【0038】

本発明の樹脂組成物を得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レート等の過酸化物、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

50

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、*n*-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以上組み合わせて使用することができる。また、重合速度を一定にする目的で重合開始剤を断続的又は連続的に添加することが好ましい。重合速度を一定にすることは、樹脂組成物中の前記ポリビニルアルコールのホモポリマーの質量割合の低下に寄与する。

【0039】

本発明の樹脂組成物を得る際に、ビニルエステル系単量体、ジカルボン酸単量体、その他の共重合可能な単量体を重合初期に全量仕込んで重合することもできるが、前記ホモポリマーの質量割合を5質量%以下にするためには、ジカルボン酸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、残りのジカルボン酸単量体を重合初期（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好ましい。さらに、前記ホモポリマーの質量割合を5%以下にするためには、ジカルボン酸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90%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93%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95%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。

【0040】

本発明の樹脂組成物を得る際の最終重合率は30質量%～97質量%であることが好ましく、より好ましくは50質量%～94質量%であり、更に好ましくは70質量%～93質量%である。最終重合率が30%未満の場合、未反応の原料を廃棄または回収精製する必要がある、経済的に効率的でない。最終重合率が97質量%を超える場合、変性ビニルエステル系重合体に分岐構造が生成しやすくなり、ビニル系樹脂の粒径が大きくなる場合がある。

【0041】

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。

【0042】

また、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1ppm以上100ppm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。

【0043】

本発明に係る本発明の樹脂組成物を製造する際のケン化方法も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20～50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。ケン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。

【0044】

本発明の懸濁重合用分散安定剤は、本発明の樹脂組成物単独であってもよく、本発明の趣旨を損なわない範囲で、主鎖中に一般式（I）に示す構成単位を有する前記変性ポリビ

10

20

30

40

50

ニルアルコール系重合体、及び前記ポリビニルアルコールのホモポリマー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前記変性ポリ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。

【0045】

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。

【0046】

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。

【0047】

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。

【0048】

本発明の懸濁重合用分散安定剤を使用することにより、樹脂粒子のかさ比重が高く、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。

【0049】

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。

【0050】

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使用することができる。

【0051】

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

10

20

30

40

50

、帯電防止剤、PH調整剤等を添加することも任意である。

【0052】

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】

【0053】

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1410g、メタノール700g、変性種(ジカルボン酸単量体)としてのマレイン酸ジメチル1.8g、及びジ-2-エチルヘキシルパーオキシジカーボネート0.1g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になったら酢酸ビニル、マレイン酸ジメチル及びジ-2-エチルヘキシルパーオキシジカーボネートの連続的な添加を開始し、重合を行った。具体的には、酢酸ビニル440gを1時間当たり38.3gの速度で11.5時間かけて連続的に添加し、マレイン酸ジメチル16.7gを1時間当たり1.45gの速度で11.5時間かけて連続的に添加し、これと同時に、ジ-2-エチルヘキシルパーオキシジカーボネート2.0gを1時間当たり0.2gの速度で10時間かけて連続的に添加することで重合を行った。液温が60になってから12時間経過後、冷却して重合を停止した。このときのジカルボン酸単量体の連続添加終了時の重合率、最終重合率、及び、最終重合率に対するジカルボン酸単量体の連続添加終了時の重合率を表1に示す。

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時間ケン化し、その後、中和処理を行い、110で2時間乾燥してPVA1を得た。

【0054】

<変性PVAの特性評価>

得られたPVA1の変性率(ジカルボン酸単量体単位の含有量)、ケン化度、変性PVA含有量、ホモポリマー含有量、樹脂組成物中の変性PVAと未変性PVAの合計含有量、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。

【0055】

光路長10mmの試料容器(石英セル)にPVA1の0.2質量%水溶液を入れ、紫外可視近赤外分光光度計((株)島津製作所製分光光度計UV1800)を用いて、波長280nm、325nmにおける、PVA1の0.2質量%水溶液のUV吸光度を測定した。結果を表1に示す。ここで、波長280nmの吸収は共役二重結合の二連鎖(一般式(I))において、Z=1)を表し、325nmの吸収は共役二重結合の三連鎖(一般式(I))において、Z=2)を表す。

【0056】

<塩化ビニルの懸濁重合>

攪拌器を備えた容量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PVA1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、-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、53で4時間重合した。なお、この懸濁重合では水に対する塩化ビニル単量体の比率を高くし、且つ、低温で重合することにより、塩化ビニル樹脂の粒子が粗大化しやすい条件とした。

【0057】

<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、250μm以上の粒子の割合、及びかさ比重について以下の方法で評価した。

【0058】

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2

10

20

30

40

50

50 μm)、80メッシュ(目開き180 μm)、100メッシュ(目開き150 μm)、150メッシュ(目開き106 μm)、200メッシュ(目開き75 μm)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 μm 以上の粒子の質量割合を求めた。

【0059】

かさ比重は、JIS K6720-2:1999に準拠して測定した。

【0060】

また、オートクレーブから重合体スラリーを取り出した後、反応器内のスケール付着の状態を目視観察し、スケール付着の度合いを以下の基準で評価した。

A: オートクレーブ内にスケールの付着はほとんどない。

B: オートクレーブ内の攪拌器や内壁に100g以上のスケールが付着しているが、水洗で容易に除去できる。

C: オートクレーブ内の攪拌器や内壁に、水洗では除去しにくい100g以上のスケールが多く付着している。

【0061】

(実施例2)

酢酸ビニル1410g、メタノール700g、変性種(ジカルボン酸単量体)としてのマレイン酸ジメチル3.1g、及びジ-2-エチルヘキシルパーオキシジカーボネート0.1g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 になったら酢酸ビニル、マレイン酸ジメチル及びジ-2-エチルヘキシルパーオキシジカーボネートの連続的な添加を開始し、重合を行った。具体的には、酢酸ビニル440gを1時間当たり38.3gの速度で11.5時間かけて連続的に添加し、マレイン酸ジメチル27.9gを1時間当たり2.43gの速度で11.5時間かけて連続的に添加し、これと同時に、ジ-2-エチルヘキシルパーオキシジカーボネート2.4gを1時間当たり0.24gの速度で10時間かけて連続的に添加することで重合を行った。液温が60 になってから12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時間ケン化し、その後、中和処理を行い、110 で2時間乾燥してPVA2を得た。得られたPVA2の変性率、ケン化度、変性PVA含有量、ホモポリマー含有量、樹脂組成物中の変性PVAと未変性PVAの合計含有量、粘度平均重合度及びUV吸光度を実施例1と同様の方法で測定した。また、PVA2を使用したこと以外は、実施例1と同条件で塩化ビニルの懸濁重合を行い、得られた塩化ビニル樹脂の物性を測定した。結果を表1に示す。

【0062】

(実施例3)

酢酸ビニル1410g、メタノール700g、変性種(ジカルボン酸単量体)としてのマレイン酸ジメチル3.1g、及びジ-2-エチルヘキシルパーオキシジカーボネート0.1g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 になったら酢酸ビニル、マレイン酸ジメチル及びジ-2-エチルヘキシルパーオキシジカーボネートの連続的な添加を開始し、重合を行った。具体的には、酢酸ビニル440gを1時間当たり40.0gの速度で11時間かけて連続的に添加し、マレイン酸ジメチル27.9gを1時間当たり2.54gの速度で11時間かけて連続的に添加し、これと同時に、ジ-2-エチルヘキシルパーオキシジカーボネート2.4gを1時間当たり0.24gの速度で10時間かけて連続的に添加することで重合を行った。液温が60 になってから12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時間ケン化し、その後、中和処理を行い、110 で2時間乾燥してPVA3を得た。得られたPVA3の変性率、ケン化度、変性PVA含有量、ホモポリマー含有量、樹脂組成物中の変性PVAと未変性PVAの合計含有量、粘度平均重合度及びUV吸光度を実施例1と同様の方法で測定した。また、PVA3を使用したこと以外は、実施例1

と同条件で塩化ビニルの懸濁重合を行い、得られた塩化ビニル樹脂の物性を測定した。結果を表 1 に示す。

【 0 0 6 3 】

(実施例 4)

酢酸ビニル 1 4 1 0 g、メタノール 7 0 0 g、変性種（ジカルボン酸単量体）としてのマレイン酸ジメチル 4 . 3 g、及びジ - 2 - エチルヘキシルパーオキシジカーボネート 0 . 1 5 g を重合缶に仕込み、3 0 分間系内を窒素置換し、昇温を開始した。液温が 6 0 になったら酢酸ビニル、マレイン酸ジメチル及びジ - 2 - エチルヘキシルパーオキシジカーボネートの連続的な添加を開始し、重合を行った。具体的には、酢酸ビニル 4 4 0 g を 1 時間当たり 3 8 . 3 g の速度で 1 1 . 5 時間かけて連続的に添加し、マレイン酸ジメチル 3 8 . 7 g を 1 時間当たり 3 . 3 7 g の速度で 1 1 . 5 時間かけて連続的に添加し、これと同時に、ジ - 2 - エチルヘキシルパーオキシジカーボネート 3 . 0 g を 1 時間当たり 0 . 3 g の速度で 1 0 時間かけて連続的に添加することで重合を行った。液温が 6 0 になってから 1 2 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、4 0 で 1 時間ケン化し、その後、中和処理を行い、1 1 0 で 2 時間乾燥して P V A 4 を得た。得られた P V A 4 の変性率、ケン化度、変性 P V A 含有量、ホモポリマー含有量、樹脂組成物中の変性 P V A と未変性 P V A の合計含有量、粘度平均重合度及び U V 吸光度を実施例 1 と同様の方法で測定した。また、P V A 4 を使用したこと以外は、実施例 1 と同条件で塩化ビニルの懸濁重合を行い得られた塩ビの物性を測定した。結果を表 1 に示す。

【 0 0 6 4 】

(実施例 5)

酢酸ビニル 1 4 1 0 g、メタノール 7 0 0 g、変性種（ジカルボン酸単量体）としてのマレイン酸ジメチル 5 . 6 g、及びジ - 2 - エチルヘキシルパーオキシジカーボネート 0 . 2 g を重合缶に仕込み、3 0 分間系内を窒素置換し、昇温を開始した。液温が 6 0 になったら酢酸ビニル、マレイン酸ジメチル及びジ - 2 - エチルヘキシルパーオキシジカーボネートの連続的な添加を開始し、重合を行った。具体的には、酢酸ビニル 4 4 0 g を 1 時間当たり 3 8 . 3 g の速度で 1 1 . 5 時間かけて連続的に添加し、マレイン酸ジメチル 5 0 . 1 g を 1 時間当たり 4 . 3 6 g の速度で 1 1 . 5 時間かけて連続的に添加し、これと同時に、ジ - 2 - エチルヘキシルパーオキシジカーボネート 3 . 6 g を 1 時間当たり 0 . 3 6 g の速度で 1 0 時間かけて連続的に添加することで重合を行った。液温が 6 0 になってから 1 2 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、4 0 で 1 時間ケン化し、その後、中和処理を行い、1 1 0 で 2 時間乾燥して P V A 5 を得た。得られた P V A 5 の変性率、ケン化度、変性 P V A 含有量、ホモポリマー含有量、樹脂組成物中の変性 P V A と未変性 P V A の合計含有量、粘度平均重合度及び U V 吸光度を実施例 1 と同様の方法で測定した。また、P V A 5 を使用したこと以外は、実施例 1 と同条件で塩化ビニルの懸濁重合を行い、得られた塩化ビニル樹脂の物性を測定した。結果を表 1 に示す。

【 0 0 6 5 】

(実施例 6)

酢酸ビニル 1 4 1 0 g、メタノール 7 0 0 g、変性種（ジカルボン酸単量体）としてのマレイン酸ジメチル 7 . 4 g、及びジ - 2 - エチルヘキシルパーオキシジカーボネート 0 . 2 5 g を重合缶に仕込み、3 0 分間系内を窒素置換し、昇温を開始した。液温が 6 0 になったら酢酸ビニル、マレイン酸ジメチル及びジ - 2 - エチルヘキシルパーオキシジカーボネートの連続的な添加を開始し、重合を行った。具体的には、酢酸ビニル 4 4 0 g を 1 時間当たり 3 8 . 3 g の速度で 1 1 . 5 時間かけて連続的に添加し、マレイン酸ジメチル 6 6 . 8 g を 1 時間当たり 5 . 8 1 g の速度で 1 1 . 5 時間かけて連続的に添加し、これと同時に、ジ - 2 - エチルヘキシルパーオキシジカーボネート 4 . 2 g を 1 時間当たり

0.42 g の速度で 10 時間かけて連続的に添加することで重合を行った。液温が 60 になってから 12 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 時間ケン化し、その後、中和処理を行い、110 で 2 時間乾燥して PVA6 を得た。得られた PVA6 の変性率、ケン化度、変性 PVA 含有量、ホモポリマー含有量、樹脂組成物中の変性 PVA と未変性 PVA の合計含有量、粘度平均重合度及び UV 吸光度を実施例 1 と同様の方法で測定した。また、PVA6 を使用したこと以外は、実施例 1 と同条件で塩化ビニルの懸濁重合を行い、得られた塩化ビニル樹脂の物性を測定した。結果を表 1 に示す。

【0066】

(実施例 7)

酢酸ビニル 1410 g、メタノール 700 g、変性種（ジカルボン酸単量体）としてのマレイン酸ジメチル 9.3 g、及びジ-2-エチルヘキシルパーオキシジカーボネート 0.3 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 になったら酢酸ビニル、マレイン酸ジメチル及びジ-2-エチルヘキシルパーオキシジカーボネートの連続的な添加を開始し、重合を行った。具体的には、酢酸ビニル 440 g を 1 時間当たり 38.3 g の速度で 11.5 時間かけて連続的に添加し、マレイン酸ジメチル 83.7 g を 1 時間当たり 7.28 g の速度で 11.5 時間かけて連続的に添加し、これと同時に、ジ-2-エチルヘキシルパーオキシジカーボネート 5.4 g を 1 時間当たり 0.54 g の速度で 10 時間かけて連続的に添加することで重合を行った。液温が 60 になってから 12 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 時間ケン化し、その後、中和処理を行い、110 で 2 時間乾燥して PVA7 を得た。得られた PVA7 の変性率、ケン化度、変性 PVA 含有量、ホモポリマー含有量、樹脂組成物中の変性 PVA と未変性 PVA の合計含有量、粘度平均重合度及び UV 吸光度を実施例 1 と同様の方法で測定した。また、PVA7 を使用したこと以外は、実施例 1 と同条件で塩化ビニルの懸濁重合を行い、得られた塩化ビニル樹脂の物性を測定した。結果を表 1 に示す。

【0067】

(実施例 8)

酢酸ビニル 1410 g、メタノール 700 g、変性種（ジカルボン酸単量体）としてのマレイン酸ジエチル 3.7 g、及びジ-2-エチルヘキシルパーオキシジカーボネート 0.1 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 になったら酢酸ビニル、マレイン酸ジエチル及びジ-2-エチルヘキシルパーオキシジカーボネートの連続的な添加を開始し、重合を行った。具体的には、酢酸ビニル 440 g を 1 時間当たり 38.3 g の速度で 11.5 時間かけて連続的に添加し、マレイン酸ジエチル 33.3 g を 1 時間当たり 2.90 g の速度で 11.5 時間かけて連続的に添加し、これと同時に、ジ-2-エチルヘキシルパーオキシジカーボネート 2.4 g を 1 時間当たり 0.24 g の速度で 10 時間かけて連続的に添加することで重合を行った。液温が 60 になってから 12 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 時間ケン化し、その後、中和処理を行い、110 で 2 時間乾燥して PVA8 を得た。得られた PVA8 の変性率、ケン化度、変性 PVA 含有量、ホモポリマー含有量、樹脂組成物中の変性 PVA と未変性 PVA の合計含有量、粘度平均重合度及び UV 吸光度を実施例 1 と同様の方法で測定した。また、PVA8 を使用したこと以外は、実施例 1 と同条件で塩化ビニルの懸濁重合を行い、得られた塩化ビニル樹脂の物性を測定した。結果を表 1 に示す。

【0068】

(比較例 1)

酢酸ビニル 1410 g、メタノール 700 g、変性種（ジカルボン酸単量体）としての

マレイン酸ジメチル 1.8 g、及びジ - 2 - エチルヘキシルパーオキシジカーボネート 0.1 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 になったら酢酸ビニル、マレイン酸ジメチル及びジ - 2 - エチルヘキシルパーオキシジカーボネートの連続的な添加を開始し、重合を行った。具体的には、酢酸ビニル 440 g を 1 時間当たり 55.0 g の速度で 8 時間かけて連続的に添加し、マレイン酸ジメチル 16.7 g を 1 時間当たり 2.09 g の速度で 8 時間かけて連続的に添加し、これと同時に、ジ - 2 - エチルヘキシルパーオキシジカーボネート 2.0 g を 1 時間当たり 0.2 g の速度で 10 時間かけて連続的に添加することで重合を行った。液温が 60 になってから 12 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 時間ケン化し、その後、中和処理を行い、110 で 2 時間乾燥して PVA9 を得た。得られた PVA9 の変性率、ケン化度、変性 PVA 含有量、ホモポリマー含有量、樹脂組成物中の変性 PVA と未変性 PVA の合計含有量、粘度平均重合度及び UV 吸光度を実施例 1 と同様の方法で測定した。また、PVA9 を使用したこと以外は、実施例 1 と同条件で塩化ビニルの懸濁重合を行い、得られた塩化ビニル樹脂の物性を測定した。結果を表 2 に示す。

【0069】

(比較例 2)

酢酸ビニル 1410 g、メタノール 700 g、変性種（ジカルボン酸単量体）としてのマレイン酸ジメチル 3.1 g、及びジ - 2 - エチルヘキシルパーオキシジカーボネート 0.1 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 になったら酢酸ビニル、マレイン酸ジメチル及びジ - 2 - エチルヘキシルパーオキシジカーボネートの連続的な添加を開始し、重合を行った。具体的には、酢酸ビニル 440 g を 1 時間当たり 55.0 g の速度で 8 時間かけて連続的に添加し、マレイン酸ジメチル 27.9 g を 1 時間当たり 3.49 g の速度で 8 時間かけて連続的に添加し、これと同時に、ジ - 2 - エチルヘキシルパーオキシジカーボネート 2.4 g を 1 時間当たり 0.24 g の速度で 10 時間かけて連続的に添加することで重合を行った。液温が 60 になってから 12 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 時間ケン化し、その後、中和処理を行い、110 で 2 時間乾燥して PVA10 を得た。得られた PVA10 の変性率、ケン化度、変性 PVA 含有量、ホモポリマー含有量、樹脂組成物中の変性 PVA と未変性 PVA の合計含有量、粘度平均重合度及び UV 吸光度を実施例 1 と同様の方法で測定した。また、PVA10 を使用したこと以外は、実施例 1 と同条件で塩化ビニルの懸濁重合を行い、得られた塩化ビニル樹脂の物性を測定した。結果を表 2 に示す。

【0070】

(比較例 3)

酢酸ビニル 1850 g、メタノール 700 g、変性種（ジカルボン酸単量体）としてのマレイン酸ジメチル 31.0 g、及びジ - 2 - エチルヘキシルパーオキシジカーボネート 0.1 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 になったらジ - 2 - エチルヘキシルパーオキシジカーボネート 2.4 g を 1 時間当たり 0.24 g の速度で 10 時間かけて連続的に添加することで重合を行った。液温が 60 になってから 12 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実施例 1 と同様の加熱条件で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 時間ケン化し、その後、中和処理を行い、110 で 2 時間乾燥して PVA11 を得た。得られた PVA11 の変性率、ケン化度、変性 PVA 含有量、ホモポリマー含有量、樹脂組成物中の変性 PVA と未変性 PVA の合計含有量、粘度平均重合度及び UV 吸光度を実施例 1 と同様の方法で測定した。また、PVA11 を使用したこと以外は、実施例 1 と同条件で塩化ビニルの懸濁重合を行い、得られた塩化ビニル樹脂の物性を測定した。結果を表 2 に示す。

【 0 0 7 1 】

(比較例 4)

酢酸ビニル 1 4 1 0 g、メタノール 7 0 0 g、変性種（ジカルボン酸単量体）としてのマレイン酸ジメチル 4 . 3 g、及びジ - 2 - エチルヘキシルパーオキシジカーボネート 0 . 2 g を重合缶に仕込み、3 0 分間系内を窒素置換し、昇温を開始した。液温が 6 0 になったら酢酸ビニル、マレイン酸ジメチル及びジ - 2 - エチルヘキシルパーオキシジカーボネートの連続的な添加を開始し、重合を行った。具体的には、酢酸ビニル 4 4 0 g を 1 時間当たり 5 5 . 0 g の速度で 8 時間かけて連続的に添加し、マレイン酸ジメチル 3 8 . 7 g を 1 時間当たり 4 . 8 4 g の速度で 8 時間かけて連続的に添加し、これと同時に、ジ - 2 - エチルヘキシルパーオキシジカーボネート 3 . 0 g を 1 時間当たり 0 . 3 g の速度で 1 0 時間かけて連続的に添加することで重合を行った。液温が 6 0 になってから 1 2 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実施例 1 と同様の加熱条件で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、4 0 で 1 時間ケン化し、その後、中和処理を行い、1 1 0 で 2 時間乾燥して P V A 1 2 を得た。得られた P V A 1 2 の変性率、ケン化度、変性 P V A 含有量、ホモポリマー含有量、樹脂組成物中の変性 P V A と未変性 P V A の合計含有量、粘度平均重合度及び U V 吸光度を実施例 1 と同様の方法で測定した。また、P V A 1 2 を使用したこと以外は、実施例 1 と同条件で塩化ビニルの懸濁重合を行い、得られた塩化ビニル樹脂の物性を測定した。結果を表 2 に示す。

【 0 0 7 2 】

(比較例 5)

酢酸ビニル 1 4 1 0 g、メタノール 7 0 0 g、変性種（ジカルボン酸単量体）としてのマレイン酸ジメチル 1 8 . 5 g、及びジ - 2 - エチルヘキシルパーオキシジカーボネート 0 . 5 g を重合缶に仕込み、3 0 分間系内を窒素置換し、昇温を開始した。液温が 6 0 になったら酢酸ビニル、マレイン酸ジメチル及びジ - 2 - エチルヘキシルパーオキシジカーボネートの連続的な添加を開始し、重合を行った。具体的には、酢酸ビニル 4 4 0 g を 1 時間当たり 5 5 . 0 g の速度で 8 時間かけて連続的に添加し、マレイン酸ジメチル 1 6 7 . 1 g を 1 時間当たり 2 0 . 8 9 g の速度で 8 時間かけて連続的に添加し、これと同時に、ジ - 2 - エチルヘキシルパーオキシジカーボネート 9 . 0 g を 1 時間当たり 0 . 9 g の速度で 1 0 時間かけて連続的に添加することで重合を行った。液温が 6 0 になってから 1 2 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、4 0 で 1 時間ケン化し、その後、中和処理を行い、1 1 0 で 2 時間乾燥して P V A 1 3 を得た。得られた P V A 1 3 の変性率、ケン化度、変性 P V A 含有量、ホモポリマー含有量、樹脂組成物中の変性 P V A と未変性 P V A の合計含有量、粘度平均重合度及び U V 吸光度を実施例 1 と同様の方法で測定した。また、P V A 1 3 を使用したこと以外は、実施例 1 と同条件で塩化ビニルの懸濁重合を行い得られた塩化ビニル樹脂の物性を測定した。結果を表 2 に示す。

【 0 0 7 3 】

(比較例 6)

酢酸ビニル 1 6 7 0 g、メタノール 1 1 6 0 g、変性種（ジカルボン酸単量体）としてのマレイン酸ジメチル 2 . 5 g、及びアゾビスイソブチロニトリル 2 . 0 g を重合缶に仕込み、3 0 分間系内を窒素置換し、昇温を開始した。液温が 6 0 になったら酢酸ビニル、メタノール及びマレイン酸ジメチルの連続的な添加を開始し、重合を行った。具体的には、酢酸ビニル 5 2 0 g を 1 時間当たり 1 0 4 g の速度で 5 時間かけて連続的に添加し、メタノール 2 7 0 g を 1 時間当たり 5 4 g の速度で 5 時間かけて連続的に添加し、マレイン酸ジメチル 2 3 g を 1 時間当たり 4 . 6 0 g の速度で 5 時間かけて連続的に添加することで重合を行った。液温が 6 0 になってから 6 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、4 0 で 1 時間ケン化し、その後、中和処理を

行い、110 で2時間乾燥してPVA14を得た。得られたPVA14の変性率、ケン化度、変性PVA含有量、ホモポリマー含有量、樹脂組成物中の変性PVAと未変性PVAの合計含有量、粘度平均重合度及びUV吸光度を実施例1と同様の方法で測定した。また、PVA14を使用したこと以外は、実施例1と同条件で塩化ビニルの懸濁重合を行い、得られた塩化ビニル樹脂の物性を測定した。結果を表2に示す。

【0074】

(比較例7)

酢酸ビニル1410g、メタノール700g、及びジ-2-エチルヘキシルパーオキシジカーボネート0.1g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 になったら酢酸ビニル及びジ-2-エチルヘキシルパーオキシジカーボネートの連続的な添加を開始し、重合を行った。具体的には、酢酸ビニル440gを1時間当たり55.0gの速度で8時間かけて連続的に添加し、これと同時に、ジ-2-エチルヘキシルパーオキシジカーボネート1.8gを1時間当たり0.18gの速度で10時間かけて連続的に添加することで重合を行った。液温が60 になってから12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メタノール溶液を添加し、40 で1時間ケン化し、その後、中和処理を行い、110 で2時間乾燥してPVA15を得た。得られたPVA15の変性率、ケン化度、変性PVA含有量、ホモポリマー含有量、樹脂組成物中の変性PVAと未変性PVAの合計含有量、粘度平均重合度及びUV吸光度を実施例1と同様の方法で測定した。また、PVA15を使用したこと以外は実施例1と同条件で塩化ビニルの懸濁重合を行い、得られた塩化ビニル樹脂の物性を測定した。結果を表2に示す。

【0075】

10

20

30

40

50

【表 1】

名称	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6	実施例7	実施例8
	PVA1	PVA2	PVA3	PVA4	PVA5	PVA6	PVA7	PVA8
シカルボン酸単量体	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	マレイン酸ジメチル	マレイン酸ジメチル
シカルボン酸単量体	88	87	83	81	80	77	75	81
連続添加終了時の重合率(%)								
最終重合率(%)	94	91	92	85	84	82	79	86
最終重合率に対するシカルボン酸単量体の連続添加終了時の重合率(%)	94	96	90	85	85	94	95	94
変性率(モル%)	0.7	1.1	1.1	1.4	1.9	2.6	3.2	1.1
ケン化度(モル%)	72	73	73	74	76	77	77	73
変性PVA含有量(質量%)	96.2	97.5	95.3	98.2	99.0	99.2	99.3	97.1
ホモポリマー含有量(質量%)	3.8	2.5	4.7	1.8	1.0	0.8	0.7	2.9
樹脂組成物中の変性PVAと未変性PVAの合計含有量(質量%)	98以上	98以上	98以上	98以上	98以上	98以上	98以上	98以上
粘度平均重合度	1020	1090	1070	1240	1480	1630	1750	1020
UV吸光度(280nm)	0.61	1.10	1.07	1.37	1.94	2.31	2.88	0.92
UV吸光度(325nm)	0.09	0.15	0.14	0.17	0.22	0.26	0.34	0.11
平均粒径(μm)	145	139	146	126	131	140	144	141
250μm以上の粒子(質量%)	4	2	4	1	1	2	2	3
かさ比重(g/mL)	0.47	0.49	0.48	0.50	0.50	0.49	0.49	0.48
スケール付着	B	A	B	A	A	A	A	B

【 0 0 7 6 】

10

20

30

40

50

【表 2】

名称	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
ジカルボン酸単量体	PVA9 マレイン酸 ジメチル	PVA10 マレイン酸 ジメチル	PVA11 マレイン酸 ジメチル	PVA12 マレイン酸 ジメチル	PVA13 マレイン酸 ジメチル	PVA14 マレイン酸 ジメチル	PVA15 なし
ジカルボン酸単量体 連続添加終了時の重合率(%)	65	60	-	62	46	56	-
最終重合率(%)	96	92	83	85	71	65	84
最終重合率に対するジカルボン酸単 量体の連続添加終了時の重合率(%)	68	65	-	73	65	86	-
変性率(モル%)	0.7	1.1	1.1	1.4	6.2	0.8	0.0
ケン化度(モル%)	72	73	73	73	73	73	73
変性PVA含有量(質量%)	80.7	85.4	67.4	86.1	88.9	92.3	-
ホモポリマー含有量(質量%)	19.3	14.6	32.6	13.9	10.1	7.7	10.0
樹脂組成物中の変性PVAと 未変性PVAの合計含有量(質量%)	98以上	98以上	98以上	98以上	98以上	98以上	98以上
粘度平均重合度	960	1050	1140	1200	1820	850	930
UV吸光度(280nm)	0.50	0.96	0.83	1.44	5.17	0.57	0.01
UV吸光度(325nm)	0.07	0.12	0.12	0.18	0.55	0.08	0.01
平均粒径(μm)	174	163	183	159	166	161	236
250μm以上の粒子(質量%)	19	12	25	10	15	11	32
かさ比重(g/mL)	0.46	0.47	0.46	0.48	0.48	0.46	0.45
スケール付着	C	C	C	C	C	C	C

【0077】

比較例1～6は樹脂組成物中のホモポリマー含有量が多いため、塩化ビニル樹脂粒子が粗大化し、粗粒が多く、スケール付着が多かった。比較例7は一般式(I)に示すような構造を含有していないため、塩化ビニル樹脂粒子が粗大化し、粗粒が多く、スケール付着が多かった。これに対して、実施例1～8に示した樹脂組成物を使用すると、塩化ビニル樹脂中に粗大粒子の形成が少なく、粒子径の均一性が高い粒子が得られ、かさ比重も高く、スケール付着も少なかった。よって、実施例1～8に係る分散安定剤(PVA1～PVA8)は工業的に極めて有利なものである。

10

20

30

40

50

フロントページの続き

(51)国際特許分類 F I
C 0 8 L 29/04 (2006.01) C 0 8 L 29/04 B

(56)参考文献 米国特許第 0 5 1 1 2 9 0 5 (U S , A)
特開 2 0 0 8 - 1 1 6 8 5 4 (J P , A)
国際公開第 2 0 1 5 / 0 1 9 6 1 3 (W O , A 1)
特開 2 0 1 9 - 1 0 5 0 0 8 (J P , A)
特公昭 5 1 - 0 3 8 7 5 3 (J P , B 1)
特開昭 5 9 - 2 0 4 9 9 9 (J P , A)
特開昭 6 2 - 1 1 9 2 0 2 (J P , A)
国際公開第 2 0 1 9 / 1 8 1 9 1 5 (W O , A 1)
特開 2 0 1 5 - 1 8 7 2 1 6 (J P , A)
特開 2 0 1 0 - 2 0 2 8 4 0 (J P , A)

(58)調査した分野 (Int.Cl. , D B 名)
C 0 8 C 1 9 / 0 0 - 1 9 / 4 4
C 0 8 F 6 / 0 0 - 3 0 1 / 0 0
C A p l u s / R E G I S T R Y (S T N)