(19)日本国特許庁(JP)　(12)特　許　公　報(B2)　(11)特許番号
特許第3715733号
(P3715733)
(45)発行日　平成17年11月16日(2005.11.16)　(24)登録日　平成17年9月2日(2005.9.2)

(51)Int.Cl.[7]　F I
C08F 8/14　C08F 8/14

請求項の数 5　(全 8 頁)

(21)出願番号　特願平8-327652
(22)出願日　平成8年11月22日(1996.11.22)
(65)公開番号　特開平10-152524
(43)公開日　平成10年6月9日(1998.6.9)
審査請求日　平成14年12月24日(2002.12.24)

(73)特許権者　000153591
株式会社巴川製紙所
東京都中央区京橋１丁目５番１５号
(74)代理人　100074136
弁理士　竹内　守
(72)発明者　田上　敏雄
静岡県静岡市用宗巴町３番１号　株式会社巴川製紙所技術研究所内

審査官　小林　均

最終頁に続く

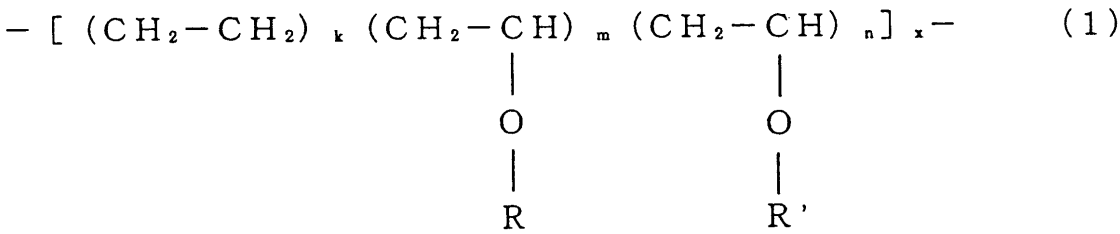
(54)【発明の名称】新規グラフト樹脂およびその製造方法

(57)【特許請求の範囲】

【請求項１】

下記式（１）で示される構造を有し、数平均分子量が２，０００～５０，０００であることを特徴とする新規グラフト樹脂。

【化１】

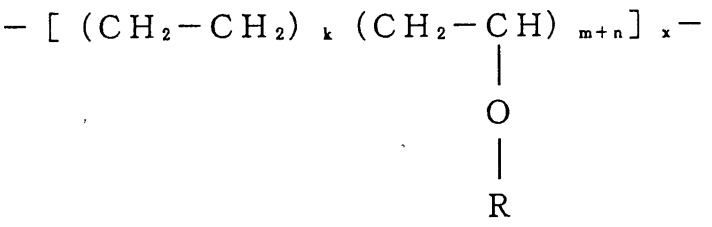


（式中、Ｒは水素、安息香酸残基または炭素数４以下の脂肪酸残基を示し、Ｒ’は炭素数１２以上の脂肪酸残基を示す。ｋは０～０．６０（ただし、０は除く）であり、ｍおよびｎは共に０より大きく、ｎ／（ｍ＋ｎ）の値は０．２０～０．８５の範囲で、ｋ＋ｍ＋ｎ＝１．０である。また、ｘは平均重合度を示す。）

【請求項２】

示差走査熱量分析計における吸熱ピーク温度と高化式フローテスターにおける溶融開始

温度との温度差が５０℃以下であることを特徴とする請求項１記載の新規グラフト樹脂。
【請求項３】
下記式（２）で示される重合体と下記式（３）で示される脂肪酸とで縮合反応を行うことを特徴とする請求項１記載の新規グラフト樹脂の製造方法。
【化２】

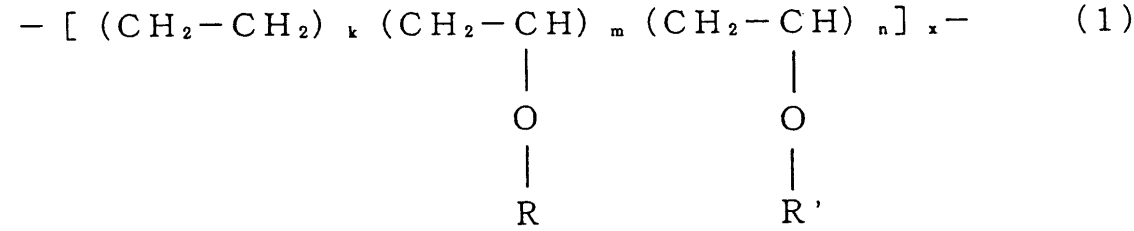


（２）

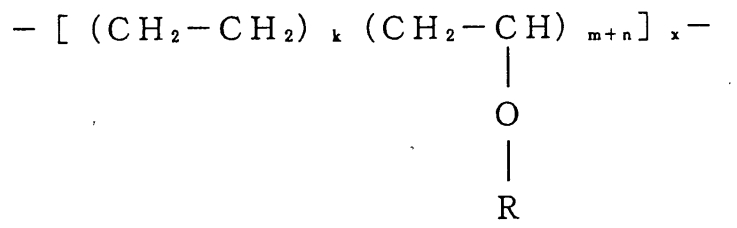
（式中、ｋ、ｍ、ｎ、ｘおよびＲは式（１）と同意義である。）
Ｒ”－ＣＯＯＨ　　（３）
（式中、Ｒ”は炭素数が１１以上の脂肪族基を示し、式（１）で示されるＲ’のカルボキシル基を除いた基である。）
【請求項４】
式（２）で示される重合体と式（３）で示される脂肪酸との縮合反応において、酢酸アルカリ金属塩類、酢酸アルカリ土類金属塩類または酢酸遷移金属塩類から選ばれる少なくとも一つの触媒の存在下で縮合反応を行うことを特徴とする請求項３記載の新規グラフト樹脂の製造方法。
【請求項５】
前記触媒が酢酸ナトリウム、酢酸カリウム、酢酸カルシウム、酢酸マグネシウム、酢酸バリウム、酢酸亜鉛、酢酸ニッケル、酢酸マンガン、酢酸コバルトおよびそれらの水和物から選ばれる少なくとも一つの化合物であることを特徴とする請求項４記載のグラフト樹脂の製造方法。
【発明の詳細な説明】
【０００１】
【産業上の利用分野】
本発明は、新規な構造を有するグラフト樹脂およびその製造方法に関する。
【０００２】
【従来の技術】
ポリビニルアルコール（以下、ＰＶＡと略す。）に代表されるポリマーアルコールは古くから産業上広い分野で用いられる有用性の高い素材である。ＰＶＡは反応性の高いアルコール性水酸基を有し、ホルマール樹脂、ブチラール樹脂等の原料として広く用いられている。また、ＰＶＡの前駆体であるポリ酢酸ビニル等は塗料、接着剤分野において重要な位置を占めている。また、ＰＶＡを使用した含水ゲル組成物においては、水あるいはジメチルスルホキシド等の高極性溶媒にＰＶＡを溶解させ、水溶性モノマーをラジカル的にグラフト化する方法（Ｊ．Ｐｏｌｙｍ．Ｓｃｉ．，Ｐｏｌｙｍ．Ｃｈｅｍ．Ｅｄ．，１２，１８２９（１９７４）．等）、グラフト化により機能分離膜を生成する方法（日本化学会誌１９９５（１１））が提案されている。
ＰＶＡは、重合度、精製度、ケン化度によりグレード分けされる。また、その前駆体であるポリ酢酸ビニルのケン化度を調節して、ニーズにあった熱特性を有する変性ポリビニルアルコール類も多数上市されており、必要特性に応じて使い分けされ、多くのメーカーから通称：ポバールと呼ばれる商品名で販売されている。
また、ＰＶＡと類似構造であるポリエチレンビニルアルコールは、ＰＶＡより水素結合による結晶性が低く、熱溶融しやすく成形が容易に行えることから、食品包装素材等のフィルム成形あるいは射出成形に用いられている。ポリエチレンビニルアルコールの前駆体で

あるポリエチレン酢酸ビニルは塩化ビニル等の改質剤、特殊ワックス用添加剤等にも応用されている。
しかし、従来技術による前記ＰＶＡ、ポリエチレンビニルアルコールはその溶融開始温度が高すぎるためにより低温で成形することができない等の問題点を有するものであった。ＰＶＡの溶融開始温度を下げるためには、ケン化度を小さくかつ重合度を２００以下に下げる必要がある。ポリエチレンビニルアルコールにおいても同様に重合度を下げる必要があるが、示差走査熱量計（以下、ＤＳＣと略す。）による吸熱ピーク温度が低くなり、夏期等高温時に軟化する等重合体の保管特性に問題が発生する。また、他の手法として、酢酸ビニル類似モノマーを共重合時に導入することも可能である。しかし、この方法は酢酸ビニルモノマーと長鎖脂肪酸とを有機溶剤中触媒存在下でエステル交換により長鎖脂肪族基を有するビニルエステルモノマーにした後、共重合する手法であり、製造方法が複雑で安価に製造することは難しい。
また、溶融開始温度を下げたまま重合体の保管特性を向上させるため、主鎖に芳香族環を導入したビニルエステルモノマーやｔ－ブチル基を有するビニルエステルモノマーを使用することで吸熱ピーク温度を上げることが知られている。しかし、前者すなわち芳香族ビニルエステルモノマーはラジカル反応による副反応を起こしやすく目的の共重合反応が困難である。そのため、該モノマーによるバルク重合が行われているが、目的の熱特性に制御することは困難である。後者は目的の共重合反応が可能であるが前記コスト面の問題があり、該モノマーの共重合比率を高めることができなかった。したがって、重合体の保管特性を良好に維持しつつ低温成形性を良好にすることが困難であった。

【０００３】
【発明が解決しようとする課題】
本発明は、前記問題点に鑑み、低温成形性が良好な新規なグラフト樹脂およびその製造方法を提供することにある。
【０００４】
【課題を解決するための手段】
本発明の新規グラフト樹脂は、下記式（１）で示される構造を有し、数平均分子量（以下、Ｍｎと略す。）が２，０００～５０，０００であることを特徴とするグラフト樹脂である。
【化３】



（式中、Ｒは水素、安息香酸残基または炭素数４以下の脂肪酸残基を示し、Ｒ’は炭素数１２以上の脂肪酸残基を示す。ｋは０～０．６０（ただし、０は除く）の範囲であり、ｍおよびｎは共に０より大きく、ｎ／（ｍ＋ｎ）の値は０．２０～０．８５の範囲で、ｋ＋ｍ＋ｎ＝１．０である。また、ｘは平均重合度を示す。）
本発明の製造方法は下記式（２）で示される重合体と下記式（３）で示される脂肪酸とで縮合反応を行うことを特徴とする、式（１）で示される構造を有するグラフト樹脂の製造方法である。
【化４】



（２）

（式中、ｋ、ｍ、ｎ、ｘおよびＲは式（１）と同意義である。）

Ｒ”－ＣＯＯＨ （３）

（式中、Ｒ”は炭素数が１１以上の脂肪族基を示し、式（１）で示されるＲ’のカルボキシル基を除いた基である。）

【０００５】

以下本発明について詳細に説明する。

本発明の新規グラフト樹脂は式（１）で示される構造を有し、Ｍｎが２，０００以上５０，０００以下が必要である。Ｍｎが２，０００未満では保管特性に問題があり、５０，０００を超えると溶融粘度が上昇するためグラフト樹脂が均一になりにくい問題がある。

本発明のグラフト樹脂主鎖部分のエチレン部共重合比、すなわち式（１）におけるｋは０～０．６０（ただし、０は除く）であることが必要である。エチレン部共重合比が０．６０を超えるとＤＳＣの吸熱ピーク温度が急激に低下する。また、ビニルアルコール部分の共重合比ｍ、ｎについて、ｎ／（ｍ＋ｎ）の値はグラフト化率を示し、０．２０以上０．８５以下が必要である。好ましくは０．３０以上０．８５以下、更に好ましくは０．４０以上０．８５以下である。ｎ／（ｍ＋ｎ）の値が０．２０未満では、樹脂の溶融開始温度が下がらないため吸熱ピーク温度との差が小さくならない。０．８５を超えるとグラフト樹脂主鎖部分の結晶性が高くなるため樹脂の溶融温度と熱分解温度が近くなり、グラフト樹脂の製造が困難になる。

【０００６】

本発明の製造方法は式（２）で示される重合体と式（３）で示される脂肪酸とで縮合反応を行うことにより得られ、式（１）で示される構造を有することを特徴とするグラフト樹脂の製造方法である。

本発明のグラフト樹脂の主鎖部分、すなわち式（２）で示される重合体は、部分ケン化型ポリビニルアルコール、ポリエチレンビニルアルコールおよびそれらの前駆体からなる。この場合、該部分ケン化型ポリビニルアルコール、ポリエチレンビニルアルコールおよびそれらの前駆体のＭｎは２，０００以上５０，０００以下であるものが好ましい。また、前駆体には、置換基として安息香酸残基、炭素数４以下の脂肪酸残基を有していてもかまわない。前記重合体の重合度ｘとしては２００～１，０００、部分ケン化型ポリビニルアルコールについてはケン化度が８０モル％以下のものが好ましく、更に好ましくは７０モル％以下のものが使用される。部分ケン化型ポリビニルアルコールのケン化度が８０モル％を超えると、部分ケン化型ポリビニルアルコールの溶融温度と熱分解開始温度の値が近接するため、グラフト樹脂が不均一になりやすい。

前記重合体は、部分ケン化型ポリビニルアルコールのみで主鎖部分を構成してもよく、その場合はｎ＝０となる。該重合体は上市されており、市販のものも使用できる。部分ケン化型ポリビニルアルコールは具体的には日本合成化学社：ゴーセファイマーＮＫ－０５、ゴーセファイマーＫＰ－０８等の他、電気化学工業社、信越化学工業社、ユニチカケミカル社、クラレ社から、ポリエチレンビニルアルコールは日本合成化学社：ソアノールＥ３８０３等の他、クラレ社から市販されており、前記特性を有するものが使用できる。

【０００７】

また、本発明に使用する式（３）で示される脂肪酸には、炭素数１２以上の飽和および不飽和脂肪酸があり、具体的にはラウリン酸、ミリスチン酸、ミリストレイン酸、パルミチ

ン酸、パルミトレイン酸、オレイン酸、リノール酸、リノレン酸（α－及びγ－を含む）、リシノール酸、ステアリン酸、１２－ヒドロキシステアリン酸、アラキジン酸、ベヘニン酸、エルカ酸、リグノセリン酸等、それらの天然混合物である牛脂脂肪酸、牛脂硬化脂肪酸、パーム油脂肪酸、パーム油硬化脂肪酸、糖脂肪酸、植物油脂脂肪酸、魚油硬化脂肪酸、大豆硬化脂肪酸、石炭由来のモンタン酸等のエステル化物および誘導体等があり、単独あるいは物性に応じて併用が可能である。

また、長鎖の合成脂肪酸もペトロライト社から商品名：ユニシッドとして分子量８００程度まで上市されており、使用することができる。

式（３）で示される脂肪酸のうち、不飽和脂肪酸をグラフトさせる場合、酸化反応、架橋反応等の副反応が起きることがある。必要に応じてラジカル反応禁止剤、抗酸化剤等を添加して副反応を防ぐことができるが、該添加剤は縮合反応に支障がないことが前提である。

【０００８】

式（３）で示される脂肪酸には、前記飽和および不飽和脂肪酸が使用できる。本発明の製造方法は、溶融法、溶液法何れの方法でも製造でき、式（２）で示される重合体と式（３）で示される脂肪酸を窒素雰囲気下で１５０～２９０℃で縮合反応させることで、式（１）で示されるグラフト樹脂が得られる。

【０００９】

本発明のグラフト樹脂の製造には、エステル化、エステル交換反応に使用する触媒を使用できる。例えば、式（２）で示される重合体の反応性基が水酸基である場合、すなわちＲが水素である場合には、公知のエステル化触媒、具体的には酢酸リチウム、酢酸ナトリウム、酢酸マグネシウム、酢酸カリウム、酢酸カルシウム、酢酸ニッケル、酢酸コバルト、酢酸バリウム、酢酸マンガンおよびそれらの水和物等が好ましく使用される。また、反応性基が酢酸エステルに代表される低級エステルである場合、すなわちＲが炭素数１～４の脂肪酸残基または安息香酸残基である場合には、公知のエステル交換反応触媒、具体的にはジブチル錫オキシド等の有機錫化合物、チタンテトラプロポキシド等の有機チタン化合物、酢酸亜鉛およびその水和物等が好ましく使用される。前記触媒の中でも、酢酸アルカリ金属塩類、酢酸アルカリ土類金属塩類、酢酸遷移金属塩類が反応性に富むため好ましく、更に好ましい触媒としては酢酸ナトリウム、酢酸カリウム、酢酸カルシウム、酢酸マグネシウム、酢酸バリウム、酢酸亜鉛、酢酸ニッケル、酢酸マンガン、酢酸コバルトおよびそれらの水和物が使用される。

【００１０】

本発明の製造方法によるグラフト樹脂は、グラフト化率により溶融開始温度を制御できる。グラフト化率が５モル％以下では、溶融開始温度を下げる効果が少なく、２０モル％以上が必要である。好ましくは３０モル％以上、更に好ましくは４０モル％以上である。グラフト化率の上限は、前記製造上の問題から８５モル％以下が必要で、好ましくは８０モル％以下である。

【００１１】

本発明における吸熱開始温度、吸熱ピーク温度はセイコー電子工業社製ＤＳＣ：ＤＳＣ－１２０を用い、１０℃／ｍｉｎの昇温、急冷を２回繰り返し、２回目の昇温時の吸熱曲線から求めた。また、溶融開始温度、フロー軟化点は島津製作所製高化式フローテスター：ＣＦＴ－５００を用い、下記測定条件におけるプランジャーの降下開始温度を溶融開始温度、降下開始温度から降下終了温度までの中点をフロー軟化温度とした。

測定条件；プランジャー　：　$1cm^2$
ダイ　直径×長さ：1×1mm
荷　重　：　20Kgf
予熱温度、時間　：50～80℃、300秒
昇温速度　：　6℃／min

また、分子量の測定は蒸気圧浸透法にて行い、ポリスチレンを標準とした。

【００１２】

以下本発明を実施例に基づいてより詳細に説明する。

【実施例】

【００１３】

実施例1［ポリエチレンビニルアルコールとベヘニン酸による合成例（グラフト化率４０モル％）］

５００ｍｌ丸底セパラブルフラスコにポリエチレンビニルアルコール（日本合成化学社製商品名；ソアノールＥ３８０３）１８．９８ｇ、ベヘニン酸４２．３５ｇ、酢酸カルシウム０．８０ｇを入れ、窒素ガス雰囲気下で１５０℃に昇温して内容物を溶融した。次いで２０℃昇温、１時間温度保持して縮合反応させることを繰り返し、２７０℃で所定量の副生水および酢酸が発生しなくなるまで反応させた後、反応容器を２２０℃まで放冷し、溶融物を取り出した。得られたグラフト樹脂の吸熱開始温度は５３．２℃、吸熱ピーク温度は６０．２℃、溶融開始温度は７１．４℃、フロー軟化点は８９．２℃、溶融開始温度と吸熱ピーク温度との差は１１．２℃、Ｍｎは３４，３００、グラフト化率は４０モル％であった。

【００１４】

実施例2［ポリエチレンビニルアルコールとステアリン酸による合成例（グラフト化率８０モル％）］

５００ｍｌ丸底セパラブルフラスコにポリエチレンビニルアルコール（日本合成化学社製商品名；ソアノールＥ３８０３）３７．９７ｇ、酢酸ナトリウム水和物２．８０ｇ、ステアリン酸１４１．１０ｇを入れ、窒素ガス雰囲気下で１５０℃に昇温して内容物を溶融した。次いで２０℃昇温、１時間温度保持して縮合反応させることを繰り返し、２７０℃で所定量の副生水および酢酸が発生しなくなるまで反応させた後、反応容器を２２０℃まで法令し、溶融物を取り出し本発明のグラフト樹脂を得た。た。得られたグラフト樹脂の吸熱開始温度は３９．２℃、吸熱ピーク温度は４３．５℃、溶融開始温度は４４．５℃、フロー軟化点は５９．７℃、溶融開始温度と吸熱ピーク温度との差は１．０℃、Ｍｎは４７，８００、グラフト化率は８０モル％であった。

【００１７】

実施例3［ポリエチレンビニルアルコールとベヘニン酸による合成例（グラフト化率８０モル％）］

５００ｍｌ丸底セパラブルフラスコにポリエチレンビニルアルコール（日本合成化学社製商品名；ソアノールＥ３８０３）１８．９８ｇ、ベヘニン酸８１．７４ｇ、酢酸亜鉛水和物１．６０ｇを入れ、窒素ガス雰囲気下で１５０℃に昇温して内容物を溶融した。次いで２０℃昇温、１時間温度保持して縮合反応させることを繰り返し、２７０℃で所定量の副生水および酢酸が発生しなくなるまで反応させた後、反応容器を２２０℃まで法令し、溶融物を取り出した。得られたグラフト樹脂の吸熱開始温度は５３．７℃、吸熱ピーク温度は５８．６℃、溶融開始温度は５８．６℃、フロー軟化点は、７４．６℃、溶融開始温度と吸熱ピーク温度との差は０℃、Ｍｎは４４，２００、グラフト化率は８０モル％であった。

【００１８】

【発明の効果】

本発明は、グラフト化率の制御により吸熱ピーク温度と溶融開始温度との差を小さくすることが可能であり、低温成形性が良好な新規グラフト樹脂およびその製造方法である。本発明のグラフト樹脂は低温成形性を利用した樹脂改質剤等に応用できる。

フロントページの続き

(56)参考文献 特公昭４８－００６１９５（ＪＰ，Ｂ１）
特開平０７－０８２３１７（ＪＰ，Ａ）
特公昭３６－０１６０４０（ＪＰ，Ｂ１）
特開昭６１－１６８６０３（ＪＰ，Ａ）
特開昭６０－１０１１０３（ＪＰ，Ａ）

(58)調査した分野(Int.Cl.[7]，ＤＢ名)
C08F 8/00-8/50