



---

(21) 申請案號：112138483

(22) 申請日：中華民國 112 (2023) 年 10 月 06 日

(51) Int. Cl. :

*C08L29/04 (2006.01)*

*C08K5/20 (2006.01)*

*C09K23/28 (2022.01)*

*C09K23/52 (2022.01)*

*C08F2/18 (2006.01)*

(30) 優先權：2022/10/06 日本

2022-161452

(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：岡本祐治 OKAMOTO, YUJI (JP)；關道成 SEKI, MICHINARI (JP)

(74) 代理人：王彥評；賴碧宏

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：16 項 圖式數：0 共 42 頁

---

(54) 名稱

組成物、懸浮聚合用分散劑、及乙烯系聚合物之製造方法

(57) 摘要

本發明提供一種組成物，其包含乙烯醇系聚合物及兩親性物質，即使在高溫進行懸浮聚合的情況，也可得到平均粒徑小且粗大粒子少，而且塑化劑吸收性為良好的聚合物粒子；包含其之懸浮聚合用分散劑、以及乙烯系聚合物之製造方法。本發明為一種組成物，其為包含乙烯醇系聚合物(A)及兩親性物質(B)之組成物，該乙烯醇系聚合物(A)為具有羰基之皂化度 60 莫耳%以上的乙烯醇系聚合物，該兩親性物質(B)包含界面活性劑、及選自由皂化度小於 60 莫耳%之乙烯醇系聚合物組成的群組之至少一種。

## 【發明摘要】

### 【中文發明名稱】

組成物、懸浮聚合用分散劑、及乙烯系聚合物之製造方法

### 【中文】

本發明提供一種組成物，其包含乙烯醇系聚合物及兩親性物質，即使在高溫進行懸浮聚合的情況，也可得到平均粒徑小且粗大粒子少，而且塑化劑吸收性為良好的聚合物粒子；包含其之懸浮聚合用分散劑、以及乙烯系聚合物之製造方法。本發明為一種組成物，其為包含乙烯醇系聚合物(A)及兩親性物質(B)之組成物，該乙烯醇系聚合物(A)為具有羰基之皂化度 60 莫耳%以上的乙烯醇系聚合物，該兩親性物質(B)包含界面活性劑、及選自由皂化度小於 60 莫耳%之乙烯醇系聚合物組成的群組之至少一種。

### 【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】

組成物、懸浮聚合用分散劑、及乙烯系聚合物之製造方法

### 【技術領域】

【0001】本發明係關於一種組成物、懸浮聚合用分散劑及乙烯系聚合物之製造方法。

### 【先前技術】

【0002】乙烯醇系聚合物(以下也稱為「PVA」。), 已知作為水溶性的合成高分子。PVA係使用於薄膜及纖維的原料、紙加工及纖維加工用的添加劑、接著劑、乳化聚合及懸浮聚合用的分散劑(也稱為分散安定劑等)及分散助劑、無機物的黏合劑等種種的用途。

【0003】為了提高 PVA 的性能，實用化或開發進行各種改質的 PVA。例如：專利文獻 1 中係記載一種乙烯醇系聚合物，其特徵為在同一或不同的分子中具有羧基、甲醯基及烯基，且記載該乙烯醇系聚合物可作為懸浮聚合用分散劑使用。

[先前技術文獻]

[專利文獻]

### 【0004】

專利文獻 1：國際公開第 2022/071345 號

### 【發明內容】

[發明欲解決之課題]

【0005】在懸浮聚合中，將 PVA 作為分散劑使用之

際，進行將 PVA 的水溶液投入至成為 60°C 以上之高溫的聚合系溶液之被稱為所謂的熔材加料 (hot charging) 之操作。使用包含以往之分散劑之水溶液進行熔材加料之際，產生 PVA 之凝聚，結果得到粗大的聚合粒子。除此以外，即使為未進行熔材加料的情況，在將以往之 PVA 作為分散劑使用的懸浮聚合中，60°C 以上的高溫條件，也有作為 PVA 之分散劑的功能降低的傾向。上述專利文獻 1，未揭露關於一種分散劑，即使在以高溫條件進行懸浮聚合時，也可得到平均粒徑小、粗大粒子少且塑化劑吸收性為良好的聚合物粒子。

【0006】本發明的目的在於提供：一種組成物，其包含乙烯醇系聚合物及兩親性物質，即使在高溫進行懸浮聚合的情況，也可得到平均粒徑小、粗大粒子少且塑化劑吸收性為良好的聚合物粒子；包含其之懸浮聚合用分散劑；以及乙烯系聚合物之製造方法。

[用以解決課題之手段]

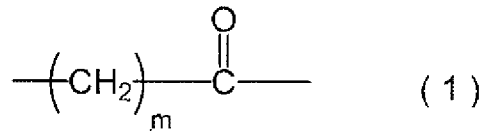
【0007】上述目的係藉由提供以下任一者而達成。

[1] 一種組成物，其包含乙烯醇系聚合物 (A) 及兩親性物質 (B)，該乙烯醇系聚合物 (A) 為具有羰基之皂化度 60 莫耳 % 以上的乙烯醇系聚合物，該兩親性物質 (B) 包含界面活性劑、及選自由皂化度小於 60 莫耳 % 之乙烯醇系聚合物組成的群組之至少一種；

[2] 如 [1] 之組成物，其中上述乙烯醇系聚合物 (A) 更具有甲醯基及烯基；

[3] 如 [1] 或 [2] 之組成物，其中上述乙烯醇系聚合物

(A)具有包含上述羰基之下述式(1)所示的結構；



式(1)中， $m$  為 1~11 的整數。

[4]如[1]至[3]中任一項之組成物，其中上述乙烯醇系聚合物(A)，在聚合物鏈的末端具有包含上述羰基之下述式(2)所示的基；



式(2)中， $\text{R}^1$  為烯基或烷基。

[5]如[4]之組成物，其中上述式(2)中的  $\text{R}^1$  為烯基，該烯基在羰基側的末端具有亞甲基；

[6]如[1]至[5]中任一項之組成物，其中上述乙烯醇系聚合物(A)具有三級碳原子；

[7]如[1]至[6]中任一項之組成物，其中上述乙烯醇系聚合物(A)具有源自脂肪族不飽和醛的結構單元；

[8]如[7]之組成物，其中上述脂肪族不飽和醛的碳數為 3~14；

[9]如[7]或[8]之組成物，其中上述脂肪族不飽和醛在末端具有碳-碳雙鍵；

[10]如[1]至[9]中任一項之組成物，其中上述兩親性物質(B)包含選自由陰離子性界面活性劑及非離子性界面活性劑組成的群組之至少一種作為上述界面活性劑；

[11]如[10]之組成物，其中上述兩親性物質(B)包含

選自由醯基胺基酸鹽及醯基牛磺酸鹽組成的群組之至少一種作為上述陰離子性界面活性劑；

[12]如[1]至[11]中任一項之組成物，其中上述兩親性物質(B)包含皂化度小於 60 莫耳%的陰離子改質乙烯醇系聚合物作為上述皂化度小於 60 莫耳%的乙烯醇系聚合物；

[13]如[12]之組成物，其中上述兩親性物質(B)包含皂化度小於 60 莫耳%的羧酸改質乙烯醇系聚合物作為上述皂化度小於 60 莫耳%的陰離子改質乙烯醇系聚合物；

[14]如[1]至[13]中任一項之組成物，其中上述兩親性物質(B)的含量，相對於上述乙烯醇系聚合物(A)為 0.001 質量%以上 30 質量%以下；

[15]一種懸浮聚合用分散劑，其包含如[1]至[14]中任一項之組成物；

[16]一種乙烯系聚合物之製造方法，其具備在乙烯醇系聚合物(A)及兩親性物質(B)的存在下聚合乙烯化合物的步驟，該乙烯醇系聚合物(A)為具有羰基之皂化度 60 莫耳%以上的乙烯醇系聚合物，該兩親性物質(B)包含界面活性劑、及選自由皂化度小於 60 莫耳%之乙烯醇系聚合物組成的群組之至少一種。

[發明之效果]

**【0008】**根據本發明，可提供：一種組成物，其包含乙烯醇系聚合物及兩親性物質，即使在高溫進行懸浮聚合的情況，也可得到平均粒徑小且粗大粒子少，而且塑化劑吸收性為良好的聚合物粒子；包含其之懸浮聚合

用分散劑；以及乙烯系聚合物之製造方法。

**【圖式簡單說明】**

無。

**【實施方式】**

[用以實施發明的形態]

**【0009】**

<組成物>

本發明的組成物為一種組成物，其包含乙烯醇系聚合物(A)及兩親性物質(B)，該乙烯醇系聚合物(A)為具有羰基之皂化度 60 莫耳%以上的乙烯醇系聚合物，該兩親性物質(B)包含界面活性劑、及選自由皂化度小於 60 莫耳%之乙烯醇系聚合物組成的群組之至少一種。

**【0010】**

(乙烯醇系聚合物(A))

乙烯醇系聚合物(A)(以下也稱為「PVA(A)」)為具有羰基之皂化度 60 莫耳%以上的乙烯醇系聚合物。PVA(A)，亦可包含未具有羰基的 PVA 分子。換言之，PVA(A)為以後述的方法測定的皂化度 60 莫耳%以上之 PVA(PVA 分子之集合體)，其中之至少一部分的 PVA 分子具有羰基。PVA(A)，更佳為具有甲醯基及烯基。PVA(A)，也可包含未具有羰基、甲醯基及烯基中的一種以上的 PVA 分子。PVA(A)，亦可在同一或不同的分子中具有羰基、甲醯基及烯基。PVA(A)，在同一或不同的分子中具有羰基、甲醯基及烯基時，在 PVA(A) 中，也可不在一種分子中包含所有羰基、甲醯基及烯

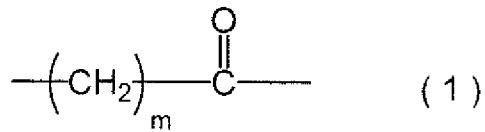
基。亦即，PVA(A)，也可為例如：具有羰基、甲醯基及烯基中之兩種基的 PVA(a)、及具有剩餘 1 種基的 PVA(b)之混合物等。此時，亦可 PVA(a)與 PVA(b)之雙方具有羰基、甲醯基及烯基中之一種基以上。PVA(A)，也可為三種以上之 PVA 的混合物。再者，在一種分子中具有所有羰基、甲醯基及烯基之 PVA 的形態、及包含多種 PVA 的混合物，且該混合物具有羰基、甲醯基及烯基的形態，實質上具有同樣的性質，而且，通常將該等之兩種形態藉由分析等進行區別，一般而言，也極為困難。

【0011】PVA(A)為具有乙烯醇單元作為結構單元的聚合物。PVA(A)，例如：也可為藉由在脂肪族不飽和醛之存在下聚合乙烯酯，將得到的乙烯酯系聚合物進行皂化而得者。PVA(A)之皂化度的下限為 60 莫耳%，較佳為 65 莫耳%，更佳為 70 莫耳%。另一方面，上述皂化度的上限，可為 100 莫耳%，但較佳為 95 莫耳%，進一步較佳為 90 莫耳%，更佳為 85 莫耳%，進一步更佳為 80 莫耳%。由於 PVA(A)的皂化度為上述範圍，故藉由最佳化界面活性性能等，例如：作為懸浮聚合用分散劑使用時之各性能(可得到平均粒徑小且粗大粒子少，而且塑化劑吸收性為良好的聚合物粒子等)提升。皂化度為藉由 JIS K6726：1994 所記載的方法而測定的數值。

【0012】PVA(A)具有的羰基(-C(=O)-)為 2 個鍵結肢同時與碳原子鍵結的 2 價基。PVA(A)較佳為具有包含羰

基的下述式(1)所示之結構。

【0013】



【0014】式(1)中， $m$  為 1~11 的整數。 $m$  較佳為 2~9 的整數，也有時更佳為 3~7 的整數。

【0015】再者，在本說明書中，使用「~」記載的數值範圍意指包含「~」之前後所記載的數值作為下限值及上限值。

【0016】作為 PVA(A)中之相對於乙烯醇單元與乙烯酯單元的合計含量之羰基的含量，較佳為 0.01 莫耳%以上 5 莫耳%以下，進一步較佳為 0.03 莫耳%以上 3 莫耳%以下，更佳為 0.05 莫耳%以上 2 莫耳%以下，進一步更佳為 0.1 莫耳%以上 1 莫耳%以下，特佳為 0.15 莫耳%以上 0.3 莫耳%以下。PVA(A)中之羰基的含量為上述範圍時，例如：作為懸浮聚合用分散劑等使用時之各性能提升。上述羰基的含量係定為藉由後述的實施例所記載之方法求出的數值。

【0017】PVA(A)具有甲醯基時，該甲醯基為  $-\text{C}(=\text{O})\text{H}$  所示之 1 價基。

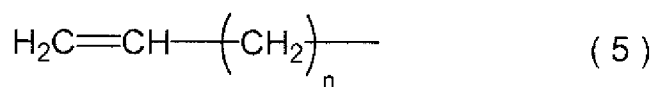
【0018】作為 PVA(A)中之相對於乙烯醇單元與乙烯酯單元的合計含量之甲醯基的含量，較佳為 0.01 莫耳%以上 5 莫耳%以下，進一步較佳為 0.03 莫耳%以上 3 莫耳%以下，更佳為 0.05 莫耳%以上 2 莫耳%以下，進一步更佳為 0.1 莫耳%以上 1 莫耳%以下。上述甲醯基的含

量之上限，可為 0.5 莫耳%，也可為 0.3 莫耳%。PVA(A)中之甲醯基的含量為上述範圍時，例如：作為懸浮聚合用分散劑等使用時之各性能提升。上述甲醯基的含量係定為藉由後述的實施例所記載之方法求出的數值。

【0019】PVA(A)具有烯基時，該烯基為自烯去除任意 1 個氫原子而成的 1 價基。作為烯基的碳數，較佳為 2~13，進一步較佳為 3~12，更佳為 4~11，也有時進一步更佳為 5~9。烯基，可為直鏈狀，亦可具有分支結構，但較佳為直鏈狀。烯基較佳為位於聚合物鏈之末端。

【0020】PVA(A)具有烯基時，該烯基較佳為在末端(前端)具有碳-碳雙鍵。亦即，PVA(A)較佳為在末端(前端)具有乙烯基。PVA(A)具有的烯基，更佳為下述式(5)所示之基。

【0021】



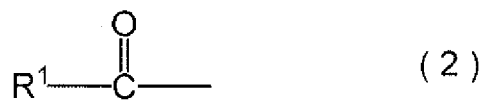
【0022】式(5)中，n 為 1~11 的整數。n 較佳為 2~9 的整數，也有時更佳為 3~7 的整數。

【0023】作為 PVA(A)中之相對於乙烯醇單元與乙烯酯單元的合計含量之烯基的含量，較佳為 0.01 莫耳%以上 5 莫耳%以下，進一步較佳為 0.03 莫耳%以上 3 莫耳%以下，更佳為 0.05 莫耳%以上 1 莫耳%以下，也有時進一步更佳為 0.1 莫耳%以上 0.5 莫耳%以下。上述烯基的含量之上限，也可為 0.3 莫耳%。PVA(A)中之烯基的

含量為上述範圍時，例如：作為懸浮聚合用分散劑等使用時之各性能提升。上述烯基的含量係定為藉由後述的實施例所記載之方法求出的數值。PVA(A)中之相對於乙烯醇單元與乙烯酯單元的合計含量之乙烯基的適合之含量的範圍與上述烯基的合適之含量的範圍為同樣。

【0024】PVA(A)較佳為在聚合物鏈之末端具有下述式(2)所示之基。

【0025】



【0026】式(2)中， $\text{R}^1$ 為烯基或烷基。

【0027】式(2)中的 $\text{R}^1$ 為烯基時，作為表示之烯基的碳數，較佳為2~13，進一步較佳為3~12，更佳為4~11，也有時進一步更佳為5~9。該烯基，可為直鏈狀，亦可具有分支結構，但較佳為直鏈狀。作為該烯基，較佳為在羰基側的末端具有亞甲基之基( $\text{R}-\text{CH}_2-$ ( $\text{R}$ 為烯基)所示之基)，更佳為在末端(前端)具有碳-碳雙鍵之基，進一步更佳為上述式(5)所示之基。式(2)所示之基中， $\text{R}^1$ 為烯基的基，通常在脂肪族不飽和醛作為鏈轉移劑進行作用時形成。

【0028】PVA(A)係除了上述烯基以外還可具有碳-碳雙鍵，尤其較佳為具有 $-\text{CO}-(\text{CH}=\text{CH})_p-$ ( $p$ 為1~5的整數)所示之結構。該結構，例如：藉由將在脂肪族不飽和醛之存在下聚合、皂化乙烯酯而成的PVA進行熱處理等而導入。

【0029】式(2)中之  $R^1$  為烷基時，該烷基為  $-C_sH_{(2s+1)}$  所示之 1 價基。在此， $s$  較佳為 1~12 的整數。

【0030】PVA(A)包含在式(2)中， $R^1$  為烷基之基時，作為 PVA(A)中之相對於乙烯醇單元與乙烯酯單元的合計含量之在該式(2)中， $R^1$  為烷基之基的含量，較佳為 0.01 莫耳%以上 5 莫耳%以下，進一步較佳為 0.03 莫耳%以上 3 莫耳%以下，更佳為 0.05 莫耳%以上 2 莫耳%以下，進一步更佳為 0.1 莫耳%以上 1 莫耳%以下。在 PVA(A)中的該式(2)中， $R^1$  為烷基之基的含量為上述範圍時，例如：作為懸浮聚合用分散劑等使用時之各性能提升。在式(2)中， $R^1$  為烷基之基的含量係定為藉由後述的實施例所記載之方法求出的數值。

【0031】上述式(2)所示之基中， $R^1$  為烷基的基，例如：在脂肪族飽和醛之存在下聚合乙烯酯之際，在脂肪族飽和醛作為鏈轉移劑進行作用時，導入至聚合物鏈的末端。作為脂肪族飽和醛，較佳為乙醛。

【0032】又，PVA(A)，在聚合物鏈之末端具有上述式(2)所示之基時，該 PVA(A)，也可包含在式(2)中， $R^1$  為烯基的基、及在式(2)中， $R^1$  為烷基的基之雙方。

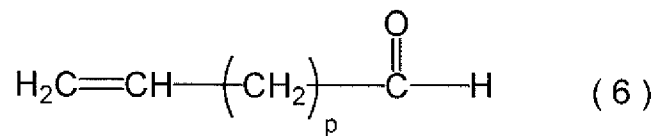
【0033】PVA(A)較佳為具有源自脂肪族不飽和醛的末端基、或源自脂肪族不飽和醛的結構單元。作為上述脂肪族不飽和醛的碳數，較佳為 3~14，更佳為 4~12，也有時進一步更佳為 6~10。

【0034】上述脂肪族不飽和醛較佳為具有碳-碳雙鍵，更佳為在末端(前端)具有碳-碳雙鍵。亦即，上述脂

肪族不飽和醛較佳為包含乙烯基。作為具有碳-碳雙鍵的上述脂肪族不飽和醛，較佳為具有在羰基側的末端具有亞甲基之烯基的脂肪族不飽和醛，亦即，具有  $R-CH_2-$  ( $R$  為烯基。)所示之基。換言之，上述脂肪族不飽和醛較佳為  $\alpha,\beta$ -不飽和醛以外的脂肪族不飽和醛。藉由使用具有如上述的結構之脂肪族不飽和醛，提升聚合時之反應性，有效地得到導入足夠量的官能基(羰基等)之 PVA。

【0035】上述脂肪族不飽和醛，特佳為下述式(6)所示之化合物。

【0036】



【0037】式(6)中， $p$  為 1~11 的整數。 $p$  較佳為 2~9 的整數，也有時更佳為 3~7 的整數。

【0038】作為上述脂肪族不飽和醛，可舉出 2-丙烯醛、3-丁烯醛、4-戊烯醛、5-己烯醛、3-甲基-5-己醛、6-庚烯醛、6-辛烯醛、7-辛烯醛、7-甲基-7-辛烯醛、3,7-二甲基-7-辛烯醛、8-壬烯醛、9-癸烯醛、10-十一烯醛、11-十二烯醛等。

【0039】作為源自較佳為 PVA(A)具有之脂肪族不飽和醛的末端基，上述的下述式(2)所示之基中，可舉出  $R^1$  為烯基的基。

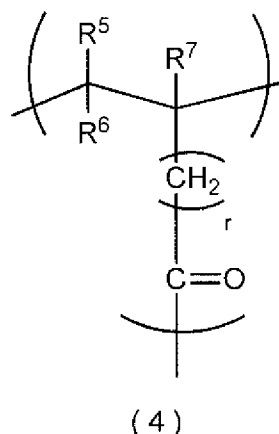
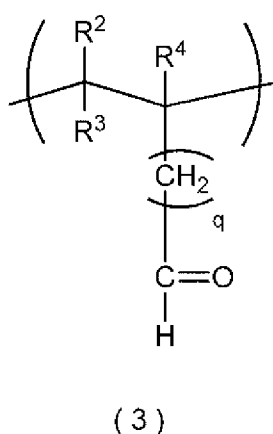
【0040】



【0041】此時，上述式(2)所示之基(末端基)的具體形態及適當形態係如上所述。上述式(2)所示之基中， $\text{R}^1$ 為烯基的基，如上述，在脂肪族不飽和醛的存在下聚合乙烯酯之際，在脂肪族不飽和醛作為鏈轉移劑進行作用時，導入至聚合物鏈的末端。

【0042】作為源自較佳為PVA(A)具有之脂肪族不飽和醛的結構單元，可舉出下述式(3)或(4)所示之結構單元。

【0043】



【0044】式(3)及(4)中， $\text{R}^2 \sim \text{R}^7$ 各自獨立且為氫原子或碳數1~3的烷基。 $q$ 為1~11的整數。 $r$ 為1~11的整數。

【0045】式(3)中的 $\text{R}^2 \sim \text{R}^4$ 較佳為氫原子。 $q$ 較佳為2~9的整數，也有時更佳為3~7的整數。式(3)所示之結構單元，通常在脂肪族不飽和醛作為單體進行作用時形成，且導入至聚合物鏈中。

【0046】式(4)中的 $\text{R}^5 \sim \text{R}^7$ 較佳為氫原子。 $r$ 較佳為

2~9 的整數，也有時更佳為 3~7 的整數。式(4)所示之結構單元，通常在上述式(3)所示之結構單元中之甲醯基進一步作為鏈轉移劑進行作用時形成。

【0047】PVA(A)較佳為具有三級碳原子(與 3 個碳原子直接鍵結的碳原子)。又，PVA(A)較佳為具有包含三級碳原子的結構單元。如前述的情況，亦即，PVA(A)具有分支結構時，例如：作為懸浮聚合用分散劑等使用時之各性能提升。PVA(A)具有例如：上述式(3)或(4)所示之結構單元，且  $R^2 \sim R^7$  為氫原子時，PVA(A)具有三級碳原子。

【0048】PVA(A)亦可具有源自乙烯酯的結構單元(乙烯醇單元及乙烯酯單元)及源自脂肪族不飽和醛的結構單元以外之其它的結構單元。作為上述賦與其它的結構單元之單體，可舉出乙烯、丙烯、1-丁烯、異丁烯、1-己烯等  $\alpha$ -烯烴；丙烯酸、甲基丙烯酸；丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯等丙烯酸酯；甲基丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸乙酯等甲基丙烯酸酯；N-甲基丙烯醯胺、N-乙基丙烯醯胺、2-丙烯醯胺-2-甲基丙磺酸等丙烯醯胺衍生物；N-甲基甲基丙烯醯胺、N-乙基甲基丙烯醯胺等甲基丙烯醯胺衍生物；馬來酸；馬來酸單甲酯、馬來酸二甲酯等馬來酸酯；富馬酸；富馬酸單甲酯、富馬酸二甲酯等富馬酸酯；衣康酸；3,4-二乙醯氧基-1-丁烯；甲基乙烯醚、乙基乙烯醚、正丙基乙烯醚、異丙基乙烯醚、正丁基乙烯醚等乙烯醚；乙二醇乙烯醚、1,3-丙二醇乙烯醚、1,4-丁二醇乙烯醚等含羥基的乙烯醚；乙酸烯丙酯；丙

基芳醚、丁基芳醚、己基芳醚等芳醚；具有氧化烯基的單體；乙酸異丙烯酯；3-丁烯-1-醇、4-戊烯-1-醇、5-己烯-1-醇、7-辛烯-1-醇、9-癸烯-1-醇、3-甲基-3-丁烯-1-醇等含羥基的 $\alpha$ -烯烴；乙烯三甲氧矽烷、乙烯甲基二甲氧矽烷、乙烯二甲基甲氧矽烷、乙烯三乙氧矽烷、乙烯甲基二乙氧矽烷、乙烯二甲基乙氧矽烷、3-(甲基)丙烯醯胺丙基三甲氧矽烷、3-(甲基)丙烯醯胺丙基三乙氧矽烷等具有矽基的單體等。

【0049】PVA(A)中的全結構單元中之上述其它的結構單元之比例較佳為 20 莫耳%以下，更佳為 10 莫耳%以下，有時進一步更佳為 5 莫耳%或 1 莫耳%。另一方面，上述其它的結構單元之比例，可為例如：0.1 莫耳%以上，亦可為 1 莫耳%以上。

【0050】作為 PVA(A)的黏度平均聚合度之下限，也可為例如：100，有時較佳為 200，進一步較佳為 300，更佳為 400，進一步更佳為 500。由於黏度平均聚合度為上述下限以上，故保護膠體性提高，且例如：作為懸浮聚合用分散劑使用時之各性能提升。另一方面，作為該黏度平均聚合度之上限，較佳為 2,000，進一步較佳為 1,500，更佳為 1,000，進一步更佳為 800。由於黏度平均聚合度為上述上限以下，故界面活性性能提高，且例如：作為懸浮聚合用分散劑使用時之各性能提升。黏度平均聚合度為依據 JIS K6726：1994 進行測定的數值。亦即，將 PVA 再皂化至皂化度 99.5 莫耳%以上，精製後，可自在 30°C 的水中測定的極限黏度 $[\eta]$ (單元：公

升/g)，藉由以下式求出。

$$\text{黏度平均聚合度} = ([\eta] \times 10^4 / 8.29)^{(1/0.62)}$$

【0051】PVA(A)係可藉由具備例如：在脂肪族不飽和醛及/或脂肪族飽和醛之存在下聚合乙烯酯的步驟(步驟A)、以及將得到的乙烯酯系聚合物進行皂化的步驟(步驟B)之製法進行製造。

【0052】步驟A，在脂肪族不飽和醛及/或脂肪族飽和醛的存在下，使乙烯酯聚合，得到乙烯酯系聚合物。作為聚合乙烯酯的方法，可舉出例如：塊狀聚合法、溶液聚合法、懸浮聚合法、乳化聚合法等周知的方法。該等方法之中，較佳為在無溶媒進行的塊狀聚合法及使用醇等溶媒進行的溶液聚合法。作為上述醇，較佳為碳數3以下的醇，更佳為甲醇、乙醇、正丙醇及異丙醇，進一步更佳為甲醇。在藉由該等之方法進行聚合反應時，反應的方式，也可採用批次式及連續式之任一者的方式。關於進行聚合反應之際的聚合溫度，沒有特別限制，但5°C以上200°C以下的範圍為適當。

【0053】作為上述乙烯酯，可舉出例如：甲酸乙烯酯、乙酸乙烯酯、丙酸乙烯酯、戊酸乙烯酯、羊蠟酸乙烯酯、月桂酸乙烯酯、硬脂酸乙烯酯、苯甲酸乙烯酯、三甲基乙酸乙烯酯、叔碳酸乙烯酯等。其中，較佳為乙酸乙烯酯。

【0054】作為使用於聚合反應的聚合起始劑，可舉出例如：2,2'-偶氮雙異丁腈、2,2'-偶氮雙(2,4-二甲基戊腈)、2,2'-偶氮雙(4-甲氧基-2,4-二甲基戊腈)等偶氮系

起始劑；過氧化苯甲醯、正丙基過氧化碳酸酯、二異丙基過氧化二碳酸酯等有機過氧化物系起始劑等周知的聚合起始劑。作為聚合起始劑的使用量，較佳為例如：相對於使用的乙烯酯為 0.01~5 質量%。

【0055】脂肪族不飽和醛的具體例及適當例係如上所述。作為脂肪族飽和醛，可舉出乙醛、丙醛、丁醛、1-戊醛、1-己醛、1-辛醛、1-壬醛、1-癸醛等，較佳為乙醛。脂肪族不飽和醛及脂肪族飽和醛，可使用 1 種或 2 種以上。作為脂肪族不飽和醛及脂肪族飽和醛的使用量，較佳為例如：相對於乙烯酯為 0.1~10 質量%。乙烯酯的聚合之際，亦可使脂肪族不飽和醛及脂肪族飽和醛以外之其它的鏈轉移劑等共存。作為其它的鏈轉移劑，可舉出丙酮、甲基乙基酮等酮；2-羥基乙硫醇、3-巯基丙酸等硫醇；硫代乙酸等硫代羧酸；三氯乙烯、過氯乙烯等鹵代烴等。

【0056】在聚合乙烯酯之際，在不損及本發明之趣旨的範圍內，可進一步共聚合可共聚合的單體。作為該可共聚合的單體，可舉出上述者作為賦予其它結構單元之單體。

【0057】步驟 B，將步驟 A 所得之乙烯酯系聚合物，例如：在醇溶液中，使用鹼觸媒或酸觸媒進行皂化，得到 PVA。乙烯酯系聚合物之皂化反應，可應用使用以往周知的氫氧化鈉、氫氧化鉀、甲氧化鈉等鹼性觸媒、或 p-甲苯磺酸等酸性觸媒之醇解或水解反應。作為用於皂化反應的溶媒，可舉出甲醇、乙醇等醇；乙酸甲酯、乙

酸乙酯等酯；丙酮、甲基乙基酮等酮；苯、甲苯等芳香族烴等。該等可單獨使用或組合兩種以上而使用。該等之中，將甲醇或甲醇與乙酸甲酯之混合溶液作為溶媒使用，在作為鹼性觸媒之氫氧化鈉的存在下進行皂化反應係為簡便，因而較佳。皂化，可藉由帶型反應器、捏合機型反應器、塔型反應器等進行。

【0058】藉由經由步驟 B，得到包含 PVA 的樹脂固形物。該製造方法，也可進一步具備將包含 PVA 的樹脂固形物進行清洗之步驟、將包含 PVA 的樹脂固形物進行乾燥之步驟、及將包含 PVA 的樹脂固形物進行熱處理之步驟等作為步驟 B 以後的步驟。

#### 【0059】

(兩親性物質(B))

本發明的組成物所含之兩親性物質(B)包含界面活性劑、及選自由皂化度小於 60 莫耳%之乙烯醇系聚合物組成的群組之至少一種。在此，兩親性物質意指在同一分子內具有親水基與疏水基的物質(聚合物、化合物等)。兩親性物質(B)較佳為包含界面活性劑、及選自由皂化度小於 60 莫耳%之乙烯醇系聚合物組成的群組之至少一種。

【0060】如上述，在懸浮聚合中，將 PVA 作為懸浮聚合用分散劑使用之際，進行將 PVA 的水溶液投入至成為 60°C 以上之高溫的聚合系溶液之被稱為所謂的熔材加料(hot charging)之操作。使用包含以往的懸浮聚合用分散劑之水溶液進行熔材加料之際，產生 PVA 之凝聚，結

果得到粗大的聚合粒子。引起 PVA 之凝聚的機制，雖不明確，但推測為若將包含藉由靜電交互作用或氫鍵結而與水分子親和的 PVA 之水溶液，與瞬間高溫且與 PVA 水溶液極性不同的溶液混合，則親和之均衡崩壞，產生 PVA 之凝聚。又，在將以往的 PVA 作為分散劑使用的懸浮聚合中，60°C 以上之高溫條件，有作為 PVA 之分散劑的功能降低的傾向，即使為 60°C 以上的高溫條件，也需要有安定性的分散劑。本案發明人等發現：藉由組合 PVA(A) 與兩親性物質 (B)，在將 PVA(A) 水溶液進行熔材加料之際，可抑制 PVA(A) 之凝聚，而且，在 60°C 以上的高溫進行懸浮聚合的情況，也可得到平均粒徑小，粗大粒子少且塑化劑吸收性為良好的聚合物粒子。得到如前述之效果的機制，雖不明確，但推測為兩親性物質 (B) 抑制物質間之急劇的親和之均衡崩壞，且進一步使膠體粒子安定化，結果抑制 PVA(A) 之凝聚。

【0061】作為本發明之組成物中的兩親性物質 (B) 之含量，相對於 PVA(A) (100 質量%)，較佳為 0.001 質量% 以上 30 質量% 以下，進一步較佳為 0.01 質量% 以上 20 質量% 以下，更佳為 0.1 質量% 以上 10 質量% 以下，進一步更佳為 1.0 質量% 以上 5.0 質量% 以下。又，兩親性物質 (B) 包含多個化合物時，該化合物的含量之合計較佳為上述範圍。由於兩親性物質 (B) 的含量為上述範圍，故 PVA(A) 之分子本身的凝聚抑制效果提升，而且懸浮聚合的安定性更優異。

【0062】作為界面活性劑，較佳為陰離子性界面活

性劑及非離子性界面活性劑，更佳為陰離子性界面活性劑。界面活性劑，可僅使用一種，亦可組合兩種以上而使用。

【0063】作為陰離子性界面活性劑，可舉出例如：烷基硫酸鹽、烷基磺酸鹽、烷基苯磺酸鹽、聚氧化烯烷醚硫酸鹽(烷醚硫酸鹽)、聚氧化烯烷醚羧酸鹽(烷醚乙酸鹽)、 $\alpha$ -烯烴磺酸鹽、磷酸酯鹽、醯基胺基酸鹽、醯基牛磺酸鹽、醯基乳酸鹽、肥皂(高級脂肪酸)、烷基磺基琥珀酸鹽、醯基水解膠原蛋白鹽及醯基羥乙磺酸鹽等，較佳為醯基胺基酸鹽及醯基牛磺酸鹽，更佳為醯基胺基酸鹽。陰離子性界面活性劑，較佳為金屬鹽，更佳為鹼金屬鹽，進一步更佳為鈉鹽。作為醯基胺基酸鹽，可舉出月桂醯基肌胺酸 Na、月桂醯基甲基丙胺酸 Na、椰油醯基麩胺酸 Na、椰油醯基甘胺酸 K 等，較佳為月桂醯基肌胺酸 Na。作為醯基牛磺酸鹽，可舉出月桂醯基牛磺酸 Na 等。陰離子性界面活性劑，可僅使用一種，亦可組合兩種以上而使用。

【0064】作為非離子性界面活性劑，可舉出例如：聚氧乙烯月桂醚、油基醚、辛基苯醚、壬基苯醚、聚氧乙烯單硬脂酸酯、棕櫚酸酯及油酸酯等。非離子性界面活性劑，可僅使用一種，亦可組合兩種以上而使用。

【0065】皂化度小於 60 莫耳%的乙烯醇系聚合物，較佳為皂化度 40 莫耳%以下的乙烯醇系聚合物。作為皂化度小於 60 莫耳%的乙烯醇系聚合物之皂化度的下限，較佳為 10 莫耳%，更佳為 20 莫耳%，進一步更佳為 30

莫耳 %。

【0066】皂化度小於 60 莫耳%的乙烯醇系聚合物，較佳為陰離子改質乙烯醇系聚合物。作為陰離子改質乙烯醇系聚合物，可舉出羧酸改質乙烯醇系聚合物、膦酸改質乙烯醇系聚合物等，更佳為羧酸改質乙烯醇系聚合物。羧酸改質乙烯醇系聚合物具有的羧基，也可為鹽的狀態。

【0067】作為皂化度小於 60 莫耳%之乙烯醇系聚合物的黏度平均聚合度，較佳為例如：50 以上 500 以下，更佳為 100 以上 300 以下。由於皂化度小於 60 莫耳%之乙烯醇系聚合物的黏度平均聚合度為上述範圍，故將本發明的組成物作為懸浮聚合用分散劑使用時之各性能提升。

【0068】在兩親性物質(B)中，較佳為其疏水基與親水基之質量比(疏水基：親水基)為 4：1 以上 1：4 以下。

【0069】本發明的組成物，也可進一步包含 PVA(A)及兩親性物質(B)以外之其它的成分。作為其它的成分，可舉出水、醇等溶媒、PVA(A)及兩親性物質(B)以外的樹脂、界面活性劑、塑化劑等添加劑、在製造時使用的各化合物等。本發明的組成物，可為水溶液等溶液的形態，亦可為粉末等形態。作為本發明之組成物中的非揮發分中之 PVA(A)及兩親性物質(B)的合計量之下限，較佳為 30 質量%，更佳為 50 質量%，也有時進一步更佳為 70 質量%、90 質量%或 99 質量%。本發明之

組成物中的非揮發分中之 PVA(A)及兩親性物質(B)的合計量之上限，也可為 100 質量%。非揮發分係指溶媒以外的成分。

【0070】本發明的組成物，可使用於薄膜及纖維的原料、紙加工及纖維加工用的添加劑、接著劑、乳化聚合及懸浮聚合用的分散劑、無機物的黏合劑等，例如：與以往周知的 PVA 同樣之種種的用途。該等之中，如後所詳述，特別適合使用作為乙烯化合物等懸浮聚合用分散劑。

#### 【0071】

##### < 懸浮聚合用分散劑 >

本發明的懸浮聚合用分散劑(以下也稱為「分散劑」。)包含上述之本發明的組成物。分散劑為用以在懸浮聚合之際提高單體的分散性，且控制得到的聚合物粒子之粒徑等的添加劑。作為本發明之分散劑的非揮發分中之 PVA(A)及兩親性物質(B)的合計量之下限，較佳為 30 質量%，更佳為 50 質量%，也有時進一步更佳為 70 質量%、90 質量%或 99 質量%。本發明之分散劑的非揮發分中之 PVA(A)及兩親性物質(B)的合計量之上限，也可為 100 質量%。可包含於本發明的分散劑之 PVA(A)及兩親性物質(B)以外的非揮發分，可舉出 PVA(A)及兩親性物質(B)以外的樹脂、界面活性劑、塑化劑等添加劑、在製造時使用的各化合物等。在本發明的一實施形態中，分散劑中的揮發分之含量，可為 20 質量%以下，也可為 15 質量%以下，亦可為 10 質量%以下。作為本

發明的分散劑可包含之揮發分，可舉出醇、水等。亦即，本發明的分散劑，也可為實質上包含 PVA(A)及兩親性物質(B)者。本發明的分散劑之形狀沒有特別限定，但亦可為粉體。本發明的分散劑，也可為水溶液等溶液。本發明的分散劑為溶液時，分散劑中的揮發分之含量，亦可為例如：50 質量%以上 99.9 質量%。

【0072】本發明的分散劑之一實施形態，也可為併用 PVA(A)與兩親性物質(B)而成的懸浮聚合用分散劑。具備混合 PVA(A)與兩親性物質(B)之步驟的分散劑之製造方法、及藉由混合 PVA(A)與兩親性物質(B)而得到的分散劑也為本發明的實施形態。在該等之實施形態的分散劑中，也可進一步包含 PVA(A)及兩親性物質(B)以外之其它的成分。

【0073】本發明的分散劑，適合作為乙烯化合物的懸浮聚合用分散劑。藉由使用本發明的分散劑，可有效率地得到在高溫條件下之聚合安定性提高，平均粒徑小且粗大粒子少的聚合物粒子。又，藉由使用本發明的分散劑之懸浮聚合而得到的聚合物粒子，塑化劑吸收性也為良好。

#### 【0074】

##### < 乙烯系聚合物之製造方法 >

本發明的乙烯系聚合物之製造方法具備在 PVA(A)及兩親性物質(B)之存在下聚合乙烯化合物的步驟。該製造方法，使用 PVA(A)及兩親性物質(B)作為分散劑以外，與周知的乙烯系聚合物之製造方法為同樣。

【0075】本發明的乙烯系聚合物之製造方法，通常將乙烯系化合物在水性介質中進行懸浮聚合。作為水性介質，除純粹的水之外，也可使用包含含有各種之添加成分的水溶液或其它的有機溶劑之水性介質。本發明的乙烯系聚合物之製造方法，也可具備將 PVA(A)及兩親性物質(B)添加至水性介質的步驟。

【0076】在進行乙烯系化合物的懸浮聚合之際，PVA(A)的添加量，沒有特別限制，但相對於乙烯系化合物，較佳為質量基準為 100ppm 以上 50,000ppm 以下，更佳為 200ppm 以上 20,000ppm 以下，也有時進一步更佳為 10,000ppm 以下、5,000ppm 以下或 2,000ppm 以下。

【0077】在進行乙烯系化合物的懸浮聚合之際，兩親性物質(B)的添加量，沒有特別限制，但例如：因應上述之 PVA(A)較佳的添加量，將兩親性物質(B)的添加量，相對於 PVA(A)，較佳為定為 0.001 質量%以上 30 質量%以下，進一步較佳為定為 0.01 質量%以上 20 質量%以下，更佳為定為 0.1 質量%以上 10 質量%以下，進一步更佳為定為 1.0 質量%以上 5.0 質量%以下。由於兩親性物質(B)的含量為上述範圍，故 PVA(A)之分子本身的凝聚抑制效果提升，而且懸浮聚合的安定性更優異。

【0078】相對於乙烯系化合物的懸浮聚合系統，可供給將 PVA(A)與兩親性物質(B)預先混合者，而且，也可將 PVA(A)及兩親性物質(B)各別供給。

【0079】PVA(A)及兩親性物質(B)，例如：可各自作

為粉末狀物處理，而且，也可與水等介質混合而作為溶液處理。亦即，在混合 PVA(A)與兩親性物質(B)時，例如：可作為混合粉末狀的 PVA(A)與粉末狀的兩親性物質(B)之粉末狀物，而且，也可作為混合 PVA(A)的溶液與兩親性物質(B)的溶液之溶液，亦可作為在 PVA(A)的溶液投入粉末狀的兩親性物質(B)之溶液，也可將該等粉末狀物或溶液添加至聚合槽內等。亦可將 PVA(A)的粉末或溶液、及兩親性物質(B)的粉末或溶液，各自添加至各別的聚合槽內等。

【0080】PVA(A)及兩親性物質(B)，也可為本發明的分散劑。本發明的分散劑，可單獨使用，但也可與其它的分散劑等併用。

【0081】作為在本發明的乙烯系聚合物之製造方法中使用的聚合起始劑，可使用以往在乙烯系化合物之聚合使用物，具體而言，可使用與在上述乙烯酯系單體之聚合中例示者同樣的聚合起始劑。

【0082】在本發明的乙烯系聚合物之製造方法中，可視需要相對於聚合系統加入其它各種添加劑。作為添加劑，可舉出例如：醛類、鹵代烴類、硫醇類等聚合調節劑、酚化合物、硫化合物、N-氧化物化合物等聚合抑制劑等。又，也可加入 pH 調整劑、阻垢劑、交聯劑等。亦可併用多個上述添加劑。

【0083】作為在本發明的乙烯系聚合物之製造方法中可懸浮聚合的乙烯系化合物，可舉出氯乙烯等鹵乙烯；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；乙烯醚等。在該等之乙烯系化合物中，較佳為氯乙烯。本發明的乙烯系聚合物之製造方法，在將氯乙烯單獨懸浮聚合、或是同時懸浮聚合氯乙烯及可與氯乙烯共聚合的單體之際特別適合使用。作為可與氯乙烯共聚合的單體，可舉出乙酸乙烯酯、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  $\alpha$ -烯烴；馬來酸酐、衣康酸等不飽和羧酸類；丙烯腈；苯乙烯；二氯亞乙烯；乙烯醚等。

【0084】在本發明的乙烯系聚合物之製造方法中，將乙烯系化合物進行懸浮聚合之際，各成分的添加比例、聚合溫度、聚合時間等，可定為與以往氯乙烯等乙烯系化合物之懸浮聚合所採用的條件為同樣。再者，本發明的乙烯系聚合物之製造方法，也可適當應用於在聚合溫度為  $60^{\circ}\text{C}$  以上(例如： $60^{\circ}\text{C}$  以上  $80^{\circ}\text{C}$  以下)之高溫的懸浮聚合，但聚合溫度，也可小於  $60^{\circ}\text{C}$ 。聚合溫度，可為例如： $30^{\circ}\text{C}$  以上  $80^{\circ}\text{C}$  以下，也可為  $40^{\circ}\text{C}$  以上  $75^{\circ}\text{C}$  以下，亦可為  $50^{\circ}\text{C}$  以上  $70^{\circ}\text{C}$  以下。又，針對乙烯系化合物、聚合起始劑、分散劑、水性介質及其它的添加物之添加順序或比率，也沒有限制。

【0085】根據本發明的乙烯系聚合物之製造方法，即使為聚合溫度高的情況，也可有效率地得到聚合之際的安定性高，平均粒徑小且粗大粒子少的乙烯系聚合物粒子。又，藉由本發明之製造方法得到的乙烯系聚合物

粒子，塑化劑吸收性也為良好。

[實施例]

【0086】根據以下的實施例更具體地說明本發明，但本發明並沒有限定於該等之實施例。再者，在以下的實施例及比較例中，將採用的各測定方法示於以下。

【0087】

[PVA 的黏度平均聚合度]

將 PVA 的黏度平均聚合度依據 JIS K6726：1994 進行測定。具體而言，在 PVA 的皂化度小於 99.5 莫耳%時，皂化至皂化度成為 99.5 莫耳%以上，針對得到的 PVA，使用在水中、30°C測定的極限黏度 $[\eta]$ (公升/g)，藉由下述式求出黏度平均聚合度。

$$\text{黏度平均聚合度} = ([\eta] \times 10^4 / 8.29)^{(1/0.62)}$$

【0088】

[PVA 的皂化度]

將 PVA 的皂化度藉由 JIS K6726：1994 所記載的方法求出。

【0089】

[PVA 之羰基的含量]

進行  $^1\text{H-NMR}$  測定，算出 PVA 之羰基的含量。樣本係以乙酸甲酯實施索氏清洗 10 小時，在 40°C 進行真空乾燥 16 小時，藉以除去雜質之後供於測定。使用調製為 1 質量%DMSO- $d_6$  溶液(作為內部標準，添加 0.03 質量%四甲基矽烷)的樣本，以 400MHz 進行測定(80°C、累計 256 次)。PVA 之主鏈的次甲基中，OH 基連結的 CH，

在 3.8 ~ 4.0ppm(積分值 [M])具備峰值，OAc 基連結的 CH，在 4.2 ~ 4.6ppm(積分值 [N])具備峰值。又，隣接於羰基的甲基歸屬於 2.08 ~ 2.22ppm(積分值 [O])，沒有隣接於 OH 基或是 OAc 基連結的次甲基，且隣接於甲醯基或是羰基的亞甲基歸屬於 2.3 ~ 2.5ppm(積分值 [P])。再者，構成甲醯基之質子的峰值出現於 9.5 ~ 10.0ppm(積分值 [Q])。由以下的式求出 PVA 之羰基的含量作為相對於源自乙烯醇系單體的結構單元(乙烯醇單元及乙烯酯單元)的數值。

$$\text{羰基的含量(莫耳 \%)} = \{([O]/3 + [P]/2 - [Q])/([M] + [N])\} \times 100$$

### 【0090】

[PVA 之烯基的含量]

進行  $^1\text{H-NMR}$  測定，算出 PVA 之烯基(乙烯基)的含量。樣本係以乙酸甲酯實施索氏清洗 10 小時，在 40°C 進行真空乾燥 16 小時，藉以除去雜質之後供於測定。使用調製為 1 質量%DMSO- $d_6$  溶液(作為內部標準，添加 0.03 質量%四甲基矽烷)的樣本，以 400MHz 進行測定(80°C、累計 256 次)。PVA 之主鏈的次甲基中，OH 基連結的 CH，在 3.8 ~ 4.0ppm(積分值 [M])具備峰值，OAc 基連結的 CH，在 4.2 ~ 4.6ppm(積分值 [N])具備峰值。又，源自烯基(乙烯基)之質子的峰值歸屬於 5.7 ~ 6.0ppm(積分值 [R])。由以下的式求出 PVA 之烯基的含量作為相對於源自乙烯醇系單體的結構單元(乙烯醇單元及乙烯酯單元)的數值。

$$\text{烯基的含量(莫耳 \%)} = \{[R]/([M] + [N])\} \times 100$$

## 【 0091】

[PVA 之甲醯基的含量]

進行  $^1\text{H-NMR}$  測定，算出 PVA 之甲醯基的含量。樣本係以乙酸甲酯實施索氏清洗 10 小時，在  $40^\circ\text{C}$  進行真空乾燥 16 小時，藉以除去雜質之後供於測定。使用調製為 1 質量 %  $\text{DMSO-d}_6$  溶液(作為內部標準，添加 0.03 質量 % 四甲基矽烷)的樣本，以 400MHz 進行測定( $80^\circ\text{C}$ 、累計 256 次)。PVA 之主鏈的次甲基中，OH 基連結的 CH，在  $3.8 \sim 4.0\text{ppm}$ (積分值 [M]) 具備峰值，OAc 基連結的 CH，在  $4.2 \sim 4.6\text{ppm}$ (積分值 [N]) 具備峰值。源自甲醯基之質子的峰值歸屬於  $9.5 \sim 10.0\text{ppm}$ (積分值 [Q])。由以下的式求出 PVA 之甲醯基的含量作為相對於源自乙烯醇系單體的結構單元(乙烯醇單元及乙烯酯單元)的數值。

$$\text{甲醯基的含量(莫耳 \%)} = \{[Q]/([M] + [N])\} \times 100$$

## 【 0092】

[PVA 之在式(2)中， $\text{R}^1$  為烷基之基的含量]

進行  $^1\text{H-NMR}$  測定，算出 PVA 中之在式(2)中， $\text{R}^1$  為烷基之基的含量。樣本係以乙酸甲酯實施索氏清洗 10 小時，在  $40^\circ\text{C}$  進行真空乾燥 16 小時，藉以除去雜質之後供於測定。使用調製為 1 質量 %  $\text{DMSO-d}_6$  溶液(作為內部標準，添加 0.03 質量 % 四甲基矽烷)的樣本，以 400MHz 進行測定( $80^\circ\text{C}$ 、累計 256 次)。PVA 之主鏈的次甲基中，OH 基連結的 CH，在  $3.8 \sim 4.0\text{ppm}$ (積分值 [M]) 具備峰值，OAc 基連結的 CH，在  $4.2 \sim 4.6\text{ppm}$ (積分值

[N])具備峰值。源自式(2)之烷基的甲基之質子的峰值歸屬於 2.08~2.22ppm(積分值[T])或 0.7~1.0ppm(積分值[S])。由以下的式求出該烷基的含量作為相對於源自乙烯醇系單體的結構單元(乙烯醇單元及乙烯酯單元)的數值。該烷基的含量相當於 PVA 中之在式(2)中，R<sup>1</sup> 為烷基之基的含量。

$$\text{烷基的含量(莫耳\%)} = \{([T]/3 + [S]/3)/([M] + [N])\} \times 100$$

### 【0093】

#### • PVA(A)之製造

[製造例 1](PVA-1 之製造)

在具備攪拌機、回流冷卻管、氮導入管及聚合起始劑之添加口的反應器，添加乙酸乙烯酯 1600 質量份及 7-辛烯醛 17.5 質量份及乙醛 15 質量份，一邊進行氮氣氣泡產生，一邊將系統內進行氮取代 30 分鐘。開始反應器之升溫，使內溫成為 60°C 後，添加 2,2'-偶氮雙異丁腈(AIBN)1.5 質量份，使聚合起始。在 60°C 聚合 3 小時後，進行冷卻，停止聚合。聚合停止時的固體成分濃度為 43.6 質量%，聚合率為 45%。接著，在 30°C、減壓下，偶爾添加甲醇，同時進行未反應的單體之去除，得到乙烯酯系聚合物的甲醇溶液(濃度 38.2 質量%)。接著，在對該甲醇溶液進一步加入甲醇而調製之乙烯酯系聚合物的甲醇溶液 58.0 質量份(溶液中之上述聚合物 34 質量份)，添加氫氧化鈉的 10 質量%甲醇溶液 1.78 質量份、離子交換水 0.88 質量份及乙酸甲酯 10 質量份，在

40°C進行皂化(皂化溶液的上述聚合物濃度 30 質量%、皂化溶液的含水率 1 質量%、相對於上述聚合物中的乙酸乙烯酯單元之氫氧化鈉的莫耳比 0.0128)。由於在添加氫氧化鈉的甲醇溶液後約 15 分鐘生成膠狀物，故將其以粉碎器粉碎，進一步於 40°C放置 1 小時，進行皂化。之後，加入乙酸甲酯 160 質量份與甲醇 40 質量份，在 40°C放置清洗 30 分鐘。重複 2 次該清洗操作後，相對於進行脫液而得到的白色固體，於 40°C進行真空乾燥 16 小時，得到 PVA-1 作為 PVA(A)。將 PVA-1 的物性示於表 3。

#### 【 0094 】

[製造例 2~4](PVA-2~4 之製造)

將在聚合時使用之醛的種類與使用量、AIBN 的使用量、及皂化時之相對於乙酸乙烯酯單元的氫氧化鈉之莫耳比(NaOH 莫耳比)，如表 1 所示進行變更，除此以外係藉由與製造例 1 同樣的方法，製造 PVA-2~4 作為 PVA(A)。將 PVA-2~4 的物性示於表 3。

#### 【 0095 】

• 兩親性物質(B)(PVA-5、6)之製造

[製造例 5](PVA-5)

在具備攪拌機、氮氣導入口、添加劑導入口及起始劑添加口的 3L 反應槽添加乙酸乙烯酯 1120 質量份及甲醇 480 質量份，升溫至 60°C後，藉由氮氣氣泡產生 30 分鐘，將系統中進行氮氣取代。調製將作為鏈轉移劑之 3-巰基丙酸(以下記載為 3-MPA)溶解於甲醇之濃度 50%

溶液，實施利用氮氣之氣泡產生，進行氮氣取代。將上述的反應槽內溫調整為 60°C，在添加 3-MPA 0.5 質量份後，加入 2,2'-偶氮雙(4-甲氧基-2,4-二甲基戊腈) 1.2 質量份，使聚合起始。聚合中，將聚合溫度維持為 60°C，以 4 mL/hr 連續添加 3-MPA 的 50% 甲醇溶液，使 3-MPA 成為系統整體 5 質量份。在 4 小時後，聚合率達到 40% 後進行冷卻，停止聚合。接著，在減壓下去除未反應的乙酸乙烯酯，得到改質聚乙酸乙烯酯(改質 PVAc)的甲醇溶液。在改質 PVAc 的濃度調整為 27 質量%之改質 PVAc 溶液添加 NaOH 甲醇溶液(10%濃度)且進行皂化，使鹼莫耳比(NaOH 的莫耳數/改質 PVAc 中之乙烯酯單元的莫耳數)成為 0.0042。皂化溶液的含水率係調整為 1 質量%。藉由以上的操作，得到黏度平均聚合度 140、皂化度 40 莫耳%，且在末端含有羧基作為離子性基的聚乙烯醇系聚合物 PVA-5 作為兩親性物質(B)。再者，PVA-5 的聚合度之測定及末端中的羧基之有無的確認係如以下進行而實施。將先前得到之附加去除未反應之乙酸乙烯酯的皂化反應之前的改質 PVAc 之甲醇溶液投入至正己烷，使改質 PVAc 沉澱，且進行 3 次將回收之改質 PVAc 以丙酮溶解的再沉澱精製後，在 60°C 進行減壓乾燥，得到改質 PVAc 的精製物。將該改質 PVAc 精製物之甲醇溶液以鹼莫耳比 0.2 進行皂化後，實施利用甲醇的索氏萃取 3 天，接著，進行乾燥，得到改質 PVA 的精製物。將該改質 PVA 的黏度平均聚合度，依據常法之 JIS K6726：1994 進行測定後為 140。將該改質 PVA 溶

解於重水，進行核磁共振分析後，確認在分子內之單末端存在羧基(COONa 基)。

### 【 0096 】

[製造例 6](PVA-6 之製造)

在聚合時未使用鏈轉移劑，將乙酸乙烯酯與甲醇及 AIBN 的使用量、聚合率、以及皂化時之相對於乙烯酯系聚合物(改質 PVAc)濃度及乙酸乙烯酯單元的氫氧化鈉之莫耳比(NaOH 莫耳比)，如表 2 所示進行變更，除此以外係藉由與製造例 5 同樣的方法，製造黏度平均聚合度 200、皂化度 50 莫耳%的聚乙烯醇系聚合物 PVA-6 作為兩親性物質(B)。

### 【 0097 】

[實施例 1]

將 PVA-1 的 4 質量%水溶液、及作為兩親性物質(B)之月桂醯基肌胺酸 Na(Kawaken Fine Chemical 股份有限公司製、「SOYPON(註冊商標) SLP」)的 30 質量%水溶液，在 25°C 的條件下，以質量比 750:1 進行混合，得到相對於 PVA-1(100 質量%)之月桂醯基肌胺酸 Na 的含量為 1 質量%的組成物之水溶液。

### 【 0098 】

[實施例 2~10、比較例 1~3]

將使用之 PVA(A)的種類、兩親性物質(B)的種類與量，如表 3 所示進行變更，除此以外係藉由與實施例 1 同樣的方法，得到實施例 2~10 及比較例 1~3 的組成物(水溶液)。

**【 0099 】****[ 評價 ]**

將實施例 1~10 及比較例 1~3 所得之各組成物作為懸浮聚合用分散劑使用，採用下述的方法進行氯乙烯之懸浮聚合。接著，針對得到的氯乙烯聚合物之粒子，進行平均粒徑、粗大粒子量及塑化劑吸收性之評價。將評價結果示於表 3。

**【 0100 】****(氯乙烯之懸浮聚合)**

自實施例及比較例所得之各組成物(水溶液)，採取使該組成物的固形分相對於後述的氯乙烯成為 1000ppm 的量，且在採取的溶液加入去離子水稀釋，得到分散劑水溶液。接著，將該分散劑水溶液 100 質量份添加至容量 5L 的高壓釜。接著，添加去離子水，使去離子水之合計成為 1300 質量份。其次，在高壓釜添加二-2-乙基己基過氧化二碳酸酯的 70 質量%甲苯溶液 1.07 質量份。進行除氣至高壓釜內的壓力成為 0.0067MPa，去除氧氣。之後，添加氯乙烯 800 質量份，將高壓釜內的內容物升溫至 65℃，在攪拌下使聚合起始。聚合起始時之高壓釜內的壓力為 1.02MPa。使聚合起始後，經過 2.5 小時，在高壓釜內之壓力成為 0.70MPa 的時間點停止聚合，去除未反應的氯乙烯。之後，取出聚合漿，在 65℃ 進行乾燥 17 小時，得到氯乙烯聚合物粒子。

**【 0101 】****(1)氯乙烯聚合物粒子的平均粒徑**

針對得到的氯乙烯聚合物粒子，使用泰勒網目基準的絲網，藉由乾式篩分析測定粒度分布。將其結果製圖為羅辛·拉姆勒 (Rosin-Rammler) 分布式，且算出平均粒徑 ( $d_{p50}$ ；中徑)。

### 【 0102】

#### (2) 氯乙烯聚合物粒子的粗大粒子量

針對得到的氯乙烯聚合物粒子，將未通過孔徑  $250\mu\text{m}$  的篩 (JIS 標準篩的目換算為 60 目) 之含量以質量 % 求得。數值越小，粗大粒子越少，表示使用的分散劑，聚合安定性優異。

### 【 0103】

#### (3) 氯乙烯聚合物粒子的塑化劑吸收性 (CPA)

秤量填充  $0.02\text{g}$  的脫脂綿之容量  $5\text{mL}$  的注射器之質量 (定為  $X(\text{g})$ )，在此加入氯乙烯聚合物粒子  $0.5\text{g}$  並秤量質量 (定為  $Y(\text{g})$ )。在此加入鄰苯二甲酸二辛酯 (DOP)  $1\text{g}$  並靜置 15 分鐘。之後，以  $3000\text{rpm}$ 、40 分鐘的條件進行離心分離，除去未吸收的 DOP，且秤量除去後的質量 (定為  $Z(\text{g})$ )。然後，由下述的計算式求出氯乙烯聚合物粒子的塑化劑吸收性 (%)。塑化劑吸收性越高，表示加工越容易且主要在對薄片之加工時，不易產生顆粒等在外觀產生的缺陷。在本評價中，塑化劑吸收性為 20.3% 以上的情況，判斷為塑化劑吸收性良好。

$$\text{塑化劑吸收性 (\%)} = 100 \times [\{(Z-X)/(Y-X)\} - 1]$$

【 0104 】 [ 表 1 ]

	PVA(A)	使用量					聚合率 (%)	皂化條件			
		乙酸乙烯酯 (質量份)	醛		AIBN (質量份)	乙烯酯系 聚合物濃度 (質量%)		NaOH 莫耳比	含水率 (質量%)		
			種類	(質量份)						種類	(質量份)
製造例 1	PVA-1	1600	7-辛烯醛	17.5	乙醛	15	1.5	45	30	0.0128	1
製造例 2	PVA-2	1600	7-辛烯醛	17.5	乙醛	15	1.5	45	30	0.0150	1
製造例 3	PVA-3	1600	10-十一烯醛	43	-	-	1.8	45	30	0.0870	1
製造例 4	PVA-4	1600	乙醛	28	-	-	0.9	45	30	0.0097	1

【0105】[表 2]

	PVA (兩親性物質(B))	使用量					聚合率 (%)	皂化條件		
		乙酸乙烯酯 (質量份)	甲醇 (質量份)	鏈轉移劑		AIBN (質量份)		乙烯酯系 聚合物濃度 (質量%)	NaOH 莫耳比	含水率 (質量%)
				種類	(質量份)					
製造例 5	PVA-5	1120	480	3-巰基丙酸	5	1.2	40	27	0.0042	1
製造例 6	PVA-6	400	1200	-	-	3	70	17.5	0.0030	1

【 0106】 [表 3]

	PVA(A)							兩親性物質(B)		評價		
	種類	黏度 平均聚合度	皂化度 (莫耳%)	含量(莫耳%)				種類	相對於 PVA(A)的含量 (質量%)	平均 粒徑 ( $\mu\text{m}$ )	粗大 粒子量 (質量%)	塑化劑 吸收性 (%)
				羰基	烯基	甲醯基	式(2)之基 (R' 為烷基)					
實施例 1	PVA-1	445	72.8	0.22	0.14	0.15	0.20	月桂醯基肌胺酸 Na	1	146.3	1.3	21.9
實施例 2	PVA-2	445	78.6	0.21	0.15	0.15	0.20	月桂醯基肌胺酸 Na	1	139.1	0.9	20.5
實施例 3	PVA-3	720	72.3	0.03	0.09	0.13	0.00	月桂醯基肌胺酸 Na	1	144.8	1.3	20.8
實施例 4	PVA-4	760	73.0	0.11	0.00	0.00	0.11	月桂醯基肌胺酸 Na	1	157.5	2.8	20.3
實施例 5	PVA-1	445	72.8	0.22	0.14	0.15	0.20	月桂醯基肌胺酸 Na	3	138.4	2.3	20.5
實施例 6	PVA-1	445	72.8	0.22	0.14	0.15	0.20	月桂醯基肌胺酸 Na	0.05	168.9	3.8	22.1
實施例 7	PVA-1	445	72.8	0.22	0.14	0.15	0.20	PVA-5	1	130.9	0.8	22.4
實施例 8	PVA-1	445	72.8	0.22	0.14	0.15	0.20	PVA-5	3	134.9	2.5	21.9
實施例 9	PVA-1	445	72.8	0.22	0.14	0.15	0.20	PVA-5	15	166.1	3.3	24.1
實施例 10	PVA-1	445	72.8	0.22	0.14	0.15	0.20	PVA-6	1	133.3	0.9	22.2
比較例 1	PVA-1	445	72.8	0.22	0.14	0.15	0.20	-	-	187.2	5.4	20.1
比較例 2	PVA-2	445	78.6	0.21	0.15	0.15	0.20	-	-	184.9	5.5	19.3
比較例 3	PVA-3	720	72.3	0.03	0.09	0.13	0.00	-	-	195.2	7.1	19.7

【0107】如表 3 所示，將實施例 1~10 的組成物作為懸浮聚合用分散劑使用時，在如 65°C 的高溫條件進行懸浮聚合時，也可得到平均粒徑小且粗大粒子少，而且塑化劑吸收性為良好的氯乙烯聚合物粒子。實施例 1~10 的各組成物，可確認作為懸浮聚合用分散劑為有用。

【0108】另一方面，比較例 1~3，高溫條件的懸浮聚合，得到的氯乙烯聚合物粒子之平均粒徑大，且粗大粒子也多。變成塑化劑吸收性也低的結果。

[產業上利用之可能性]

【0109】本發明的組成物，可使用於乙烯系化合物的懸浮聚合之際的分散劑等。

【符號說明】

無。

## 【發明申請專利範圍】

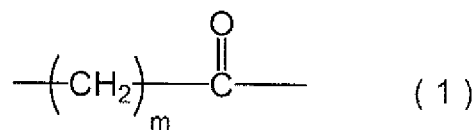
【請求項 1】一種組成物，其包含乙烯醇系聚合物(A)及兩親性物質(B)，

該乙烯醇系聚合物(A)為具有羰基之皂化度 60 莫耳 % 以上的乙烯醇系聚合物，

該兩親性物質(B)包含界面活性劑、及選自由皂化度小於 60 莫耳 % 之乙烯醇系聚合物組成的群組之至少一種。

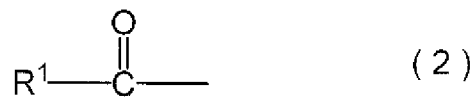
【請求項 2】如請求項 1 之組成物，其中該乙烯醇系聚合物(A)更具有甲醯基及烯基。

【請求項 3】如請求項 1 之組成物，其中該乙烯醇系聚合物(A)具有包含該羰基之下述式(1)所示的結構；



式(1)中，m 為 1~11 的整數。

【請求項 4】如請求項 1 之組成物，其中該乙烯醇系聚合物(A)，在聚合物鏈的末端具有包含該羰基之下述式(2)所示的基；



式(2)中，R<sup>1</sup> 為烯基或烷基。

【請求項 5】如請求項 4 之組成物，其中該式(2)中的 R<sup>1</sup> 為烯基，該烯基在羰基側的末端具有亞甲基。

【請求項 6】如請求項 1 之組成物，其中該乙烯醇系聚合物(A)具有三級碳原子。

【請求項 7】如請求項 1 之組成物，其中該乙烯醇系聚合物(A)具有源自脂肪族不飽和醛的結構單元。

【請求項 8】如請求項 7 之組成物，其中該脂肪族不飽和醛的碳數為 3~14。

【請求項 9】如請求項 7 之組成物，其中該脂肪族不飽和醛在末端具有碳-碳雙鍵。

【請求項 10】如請求項 1 至 9 中任一項之組成物，其中該兩親性物質(B)包含選自由陰離子性界面活性劑及非離子性界面活性劑組成的群組之至少一種作為該界面活性劑。

【請求項 11】如請求項 10 之組成物，其中該兩親性物質(B)包含選自由醯基胺基酸鹽及醯基牛磺酸鹽組成的群組之至少一種作為該陰離子性界面活性劑。

【請求項 12】如請求項 1 至 9 中任一項之組成物，其中該兩親性物質(B)包含皂化度小於 60 莫耳%的陰離子改質乙烯醇系聚合物作為該皂化度小於 60 莫耳%的乙烯醇系聚合物。

【請求項 13】如請求項 12 之組成物，其中該兩親性物質(B)包含皂化度小於 60 莫耳%的羧酸改質乙烯醇系聚合物作為該皂化度小於 60 莫耳%的陰離子改質乙烯醇系聚合物。

【請求項 14】如請求項 1 至 9 中任一項之組成物，其中該兩親性物質(B)的含量，相對於該乙烯醇系聚合物(A)為 0.001 質量%以上 30 質量%以下。

【請求項 15】一種懸浮聚合用分散劑，其包含如請求項

1 至 9 中任一項之組成物。

【請求項 16】一種乙烯系聚合物之製造方法，其具備在  
乙烯醇系聚合物(A)及兩親性物質(B)的存在下聚合乙烯  
化合物的步驟，

該乙烯醇系聚合物(A)為具有羰基之皂化度 60 莫耳  
%以上的乙烯醇系聚合物，

該兩親性物質(B)包含界面活性劑、及選自由皂化  
度小於 60 莫耳%之乙烯醇系聚合物組成的群組之至少一  
種。