

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第4377299号  
(P4377299)

(45) 発行日 平成21年12月2日(2009.12.2)

(24) 登録日 平成21年9月18日(2009.9.18)

(51) Int. Cl. F 1  
**CO8F 18/04 (2006.01)** CO8F 18/04  
**CO8F 8/12 (2006.01)** CO8F 8/12  
**CO8F 16/06 (2006.01)** CO8F 16/06

請求項の数 6 (全 13 頁)

(21) 出願番号	特願2004-233409 (P2004-233409)	(73) 特許権者	000001085 株式会社クラレ
(22) 出願日	平成16年8月10日 (2004.8.10)		岡山県倉敷市酒津1621番地
(65) 公開番号	特開2006-52259 (P2006-52259A)	(74) 代理人	100102842 弁理士 葛和 清司
(43) 公開日	平成18年2月23日 (2006.2.23)	(72) 発明者	岡本 佳男 愛知県名古屋市東区矢田町2-66 名大 矢田町宿舍222
審査請求日	平成18年10月4日 (2006.10.4)	(72) 発明者	上垣外 正己 愛知県名古屋市緑区古鳴海2-57 嫁ヶ 茶屋住宅B1-303
		(72) 発明者	井田 大嗣 茨城県つくば市御幸が丘41番地 株式会 社クラレ内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 分子量規制されたシンジオタクチシチーに富むポリビニルアルコールの製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

1, 1, 1, 3, 3, 3 - ヘキサフルオロ - 2 - (トリフルオロメチル) - 2 - プロパノール中、2 - ヨード - 2 - メチルプロパン酸エチルの存在下で、ビニルエステル系単量体をラジカル重合する、分子量分布〔重量平均分子量 (Mw) / 数平均分子量 (Mn)〕が 1.05 ~ 1.5 であり、かつシンジオタクチシチー (二連子) が 54% 以上である、ビニルエステル系重合体の製造方法。

【請求項2】

ビニルエステル系単量体が、炭素数 3 ~ 20 のビニルエステル系単量体である、請求項 1 に記載のビニルエステル系重合体の製造方法。

【請求項3】

ビニルエステル系単量体が酢酸ビニルである、請求項 1 または 2 に記載のビニルエステル系重合体の製造方法。

【請求項4】

ビニルエステル系単量体に対する 2 - ヨード - 2 - メチルプロパン酸エチルのモル比が  $5 \times 10^{-4} \sim 0.1$  となり、かつ 2 - ヨード - 2 - メチルプロパン酸エチルに対するラジカル重合開始剤のモル比が 0.1 ~ 5 となるように、ビニルエステル系単量体、2 - ヨード - 2 - メチルプロパン酸エチル及びラジカル重合開始剤を配合してラジカル重合する、請求項 1 ~ 3 のいずれかに記載のビニルエステル系重合体の製造方法。

【請求項5】

重合反応を、-100 ~ 20 で行う、請求項1 ~ 4のいずれかに記載のビニルエステル系重合体の製造方法。

【請求項6】

請求項1 ~ 5のいずれかに記載の製造方法により得られるビニルエステル系重合体を鹸化する、ポリビニルアルコールの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、一次構造が制御されたビニルエステル系重合体およびポリビニルアルコール（以下PVAと略記する場合がある。）、並びにそれらの製造方法に関する。特に、分子量分布（重量平均分子量と数平均分子量との比）が規制され、かつシンジオタクチシターの高いビニルエステル系重合体およびPVA、並びにそれらの製造方法に関する。

10

【背景技術】

【0002】

一般に、ビニルエステル系重合体及びこれを鹸化して得られるPVAは、繊維やフィルムといった成型物への応用などに有用なポリマーであり、力学的強度、流動特性、熱安定性、他の樹脂との相容性、可塑化効率、分散安定効果等の観点から様々な研究がなされてきている。

【0003】

例えば、結晶性を高め、耐熱性、強度等の向上を図るべく、立体規則性の制御されたビニルエステル系重合体およびPVAを得る方法として、J. Polym. Sci., Part A、第24巻、3225頁、1986年（非特許文献1）、特開平11-147913号（特許文献1）等の報告がされている。

20

【0004】

一方、重合体の高機能化、高性能化を図る上で重合体の分子量および分子量分布を制御することが重要であるが、その方法としてリビングラジカル重合などが知られている。ビニルエステル系重合体を得る方法としてリビングラジカル重合を用いれば、分子量の制御、分子量分布の制御、分子末端基の制御等が可能となり、ブロックコポリマーを得ることも可能となる。また、得られたビニルエステル系重合体を鹸化することで、分子量、分子量分布、分子末端基の制御されたPVA、又はPVAを一成分として含むブロックコポリマー等を得ることも可能となる。

30

【0005】

例えば、特許第3377916号（特許文献2）、特開2003-160605号（特許文献3）、WO098/01478号（特許文献4）、Macromolecules第36巻、9346頁、2003年（非特許文献2）等において酢酸ビニルのリビングラジカル重合などが報告されている。

【0006】

このように、ビニルエステル系重合体およびPVAの物性を改善すべく種々の研究が行われてきたが、ユーザーのニーズが益々高度化、多様化している中で、上記の様々な物性を同時に満足するものなど、さらに高機能なビニルエステル系重合体およびPVAが求められている。

40

【0007】

【特許文献1】特開平11-147913号公報

【特許文献2】特許第3377916号公報

【特許文献3】特開2003-160605号公報

【特許文献4】国際公開第098/01478号パンフレット（特表2000 515181号公報）

【非特許文献1】J. Polym. Sci., Part A、第24巻、3225頁、1986年

【非特許文献2】Macromolecules 第36巻、9346頁、2003年

50

## 【発明の開示】

## 【発明が解決しようとする課題】

## 【0008】

したがって本発明の課題は、ビニルエステル系重合体又はPVAにおいて、耐熱性、力学的強度、流動特性、熱安定性、他の樹脂との相容性、可塑化効率、分散安定効果等において良好な物性を有し、高機能なビニルエステル系重合体およびPVAを提供することにある。

## 【課題を解決するための手段】

## 【0009】

本発明者らは、ビニルエステル系重合体の一次構造を制御することを目的として、鋭意検討する中で、分子量および分子量分布が規制され、かつ同時にシンジオタクチシターの高いビニルエステル系重合体又はPVAであれば、上記の課題を解決し得ることに着目し、さらに研究を進めた結果、本発明を完成するに至った。

10

## 【0010】

すなわち、本発明は、分子量分布〔重量平均分子量(Mw)/数平均分子量(Mn)〕が1.05~1.5であり、かつシンジオタクチシター(二連子)が54%以上である、ビニルエステル系重合体に関する。

## 【0011】

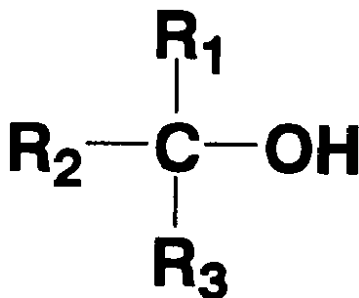
また本発明は、ビニルエステル系重合体がポリ酢酸ビニルである、前記ビニルエステル系重合体に関する。

20

## 【0012】

さらに本発明は、下記式：

## 【化1】



30

(式中、R<sub>1</sub>およびR<sub>2</sub>は、各々その一部が塩素原子で置換されていてもよいフッ素化炭化水素基を示し、R<sub>3</sub>は、炭化水素基、フッ素化炭化水素基、フッ素原子、塩素原子または水素原子を示す。)で表され、かつpKaが4以上10未満であるフッ素含有分枝アルコール中、ヨウ素化合物の存在下でビニルエステル系単量体をラジカル重合することにより得られる、前記ビニルエステル系重合体に関する。

## 【0013】

また本発明は、分子量分布〔重量平均分子量(Mw)/数平均分子量(Mn)〕が1.05~1.5であり、かつシンジオタクチシター(二連子)が54%以上である、ポリビニルアルコールに関する。

40

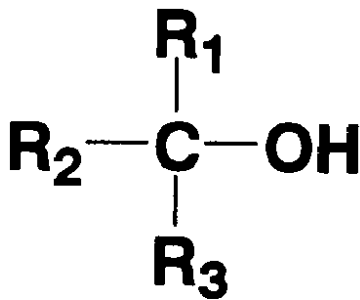
## 【0014】

さらに本発明は、前記ビニルエステル系重合体を、鹸化することにより得られる、ポリビニルアルコールに関する。

## 【0015】

また本発明は、下記式：

## 【化 2】



10

(式中、 $R_1$  および  $R_2$  は、各々その一部が塩素原子で置換されていてもよいフッ素化炭化水素基を示し、 $R_3$  は、炭化水素基、フッ素化炭化水素基、フッ素原子、塩素原子または水素原子を示す。) で表され、かつ  $pK_a$  が 4 以上 10 未満であるフッ素含有分枝アルコール中、ヨウ素化合物の存在下でビニルエステル系単量体をラジカル重合する、ビニルエステル系重合体の製造方法に関する。

## 【0016】

さらに本発明は、 $R_1$ 、 $R_2$  及び  $R_3$  が、各々炭素数 1 ~ 3 のフッ素化炭化水素基である、前記ビニルエステル系重合体の製造方法に関する。

## 【0017】

また本発明は、フッ素含有分枝アルコールが、1, 1, 1, 3, 3, 3 - ヘキサフルオロ - 2 - (トリフルオロメチル) - 2 - プロパノールである、前記ビニルエステル系重合体の製造方法に関する。

20

## 【0018】

さらに本発明は、ヨウ素化合物が、分子中に炭素 - ヨウ素結合、水素 - ヨウ素結合及びハロゲン - ヨウ素結合からなる群から選ばれる結合を少なくとも 1 つ有する、前記ビニルエステル系重合体の製造方法に関する。

## 【0019】

また本発明は、ビニルエステル系単量体が、炭素数 3 ~ 20 のビニルエステル系単量体である、前記ビニルエステル系重合体の製造方法に関する。

30

## 【0020】

さらに本発明は、ビニルエステル系単量体が酢酸ビニルである、前記ビニルエステル系重合体の製造方法に関する。

## 【0021】

また本発明は、ビニルエステル系単量体に対するヨウ素化合物のモル比が  $5 \times 10^{-4}$  ~ 0.1 となり、かつヨウ素化合物に対するラジカル重合開始剤のモル比が 0.1 ~ 5 となるように、ビニルエステル系単量体、ヨウ素化合物及びラジカル重合開始剤を配合してラジカル重合する、前記ビニルエステル系重合体の製造方法に関する。

## 【0022】

さらに本発明は、前記製造方法により得られるビニルエステル系重合体を鹸化する、ポリビニルアルコールの製造方法に関する。

40

## 【0023】

本発明により得られるビニルエステル系重合体又は PVA は、分子量および分子量分布が規制されているばかりでなく、シンジオクタチシチーも同時に制御されているため、これまでのビニルエステル系重合体又は PVA では全く得ることができない力学的強度、流動特性、熱安定性、他の樹脂との相容性、可塑化効率、分散安定効果等に優れた材料の提供といったことが可能となり、産業上の利用性として計り知れない効果を生み出すものといえる。

## 【0024】

本発明の製造方法で用いるフッ素含有分枝アルコールの  $pK_a$  は、4 以上 10 未満の範

50

困にあることが望ましい。pKaが大きすぎると側鎖カルボニル基との水素結合力が弱い  
ため、タクチシチーがあまり高くない。一方、pKaが小さすぎるアルコールは反応  
性が高く、モノマーとの反応等のおそれがあるため不適當である。

【0025】

また、ヨウ素化合物の存在下でビニルエステル系単量体をラジカル重合することにより  
、重合体の一次構造を精密に制御することが可能である。この場合、ヨウ素化合物は連鎖  
移動剤としての作用を有し、リビング特性を有する重合により、分子量、分子量分布及び  
末端基が制御された重合体を得られると考えられる。

【発明の効果】

【0026】

本発明によれば、分子量、分子量分布及び末端基が制御され、かつシンジオタクチシチ  
-に富むビニルエステル系重合体の製造が可能となり、さらに分子量、分子量分布及び末  
端基が制御され、かつシンジオタクチシチ-に富むPVAを製造することができる。これ  
らは、力学的強度、流動特性、熱安定性、他の樹脂との相容性、可塑化効率、分散安定効  
果等に優れた材料として有用である。

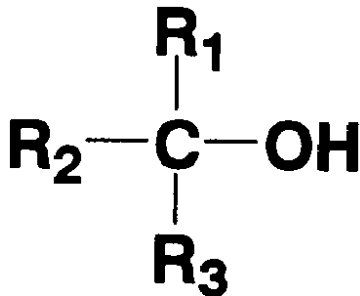
【発明を実施するための最良の形態】

【0027】

〔1〕ビニルエステル系重合体の製造方法

下記式：

【化3】



により表わされるフッ素含有分枝アルコールにおいて、式中のR<sub>1</sub>およびR<sub>2</sub>は、各々炭化  
水素基の炭素原子に結合する水素原子の一部または全部がフッ素原子により置換されたフ  
ッ素化炭化水素基、あるいは炭化水素基の炭素原子に結合する水素原子の一部が塩素原子  
により置換され、かつ残りの水素原子の少くとも一部がフッ素原子により置換された塩素  
化フッ素化炭化水素基である。

【0028】

R<sub>1</sub>およびR<sub>2</sub>の炭素原子の数は特に限定されないが、合成や入手の容易性、重合反応  
の安定性や選択性等の観点からは、好ましくは10以下、より好ましくは6以下、さらに  
好ましくは1~3である。R<sub>3</sub>が炭化水素基またはフッ素化炭化水素基である場合、これ  
らの炭素原子に結合する水素原子は塩素原子によって置換されていてもよく、炭素原子数  
およびフッ素原子の置換度は、R<sub>1</sub>およびR<sub>2</sub>の場合と同様でよい。

【0029】

R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>およびR<sub>3</sub>を有するフッ素含有分枝アルコールの例としては、1, 1, 1,  
3, 3, 3-ヘキサフルオロ-2-(トリフルオロメチル)-2-プロパノール、1, 1,  
1, 3, 3, 3-ヘキサフルオロ-2-メチル-2-プロパノール、1, 1, 1, 3,  
3, 3-ヘキサフルオロ-2-プロパノール、1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサフルオロ  
-2-フェニル-2-プロパノール、1-クロロ-1, 1, 3, 3, 3-ペンタフルオロ  
-2-(トリフルオロメチル)-2-プロパノール、1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサフ  
ルオロ-2-(トリクロロメチル)-2-プロパノール等が挙げられる。

【0030】

フッ素含有分枝アルコールの  $pK_a$  は、4 以上 10 未満の範囲にあることが望ましい。 $pK_a$  が大きい、例えばメタノール ( $pK_a = 16$ )、tert-ブタノール ( $pK_a = 19$ )、2, 2, 2-トリフルオロエタノール ( $pK_a = 12.4$ ) 等のフッ素置換度の小さいアルコールでは、側鎖カルボニル基との水素結合力が弱いため、タクチシチーがあまり高くない。また、適度な  $pK_a$  を有する酢酸 ( $pK_a = 4.8$ ) や嵩高いピバリン酸 ( $pK_a = 5.0$ ) を用いてもタクチシチーがあまり高くないことがある。これは、カルボン酸間の水素結合が可能で、モノマー側鎖のカルボニル基との水素結合が低下することに加え、これらのカルボン酸では、静電反発を含めた嵩高さが不十分であるためと推定される。一方  $pK_a$  が小さすぎると、トリフルオロ酢酸 ( $pK_a = 0.23$ ) の場合と同様にモノマーと反応してしまうおそれがあり不適当である。

10

## 【0031】

本発明で用いるフッ素含有分枝アルコールとしては、 $pK_a$  が 4 以上 10 未満の 1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサフルオロ-2-(トリフルオロメチル)-2-プロパノール ( $pK_a = 5.2$ )、1-クロロ-1, 1, 3, 3, 3-ペンタフルオロ-2-(トリフルオロメチル)-2-プロパノール ( $pK_a = 5.3$ )、1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサフルオロ-2-メチル-2-プロパノール ( $pK_a = 9.6$ )、1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサフルオロ-2-プロパノール ( $pK_a = 9.3$ ) 等が好ましい。

## 【0032】

ビニルエステル系単量体の重合における、上記フッ素含有分枝アルコールの使用量は、重合溶液の容量に対し、好ましくは 10 ~ 90 容量%、より好ましくは 30 ~ 80 容量%程度を目安とする。

20

## 【0033】

ビニルエステル系単量体としては、炭素数 3 ~ 20 のビニルエステル系単量体が好ましく、このような単量体の例としては、蟻酸ビニル、酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、酪酸ビニル、n-カブロン酸ビニル、イソカブロン酸ビニル、オクタン酸ビニル、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、トリメチル酢酸ビニル、クロロ酢酸ビニル、トリクロロ酢酸ビニル、トリフルオロ酢酸ビニル、安息香酸ビニル等が挙げられる。これらは単独で用いても、2 種以上併用してもよい。中でも、酢酸ビニルを用いるのが特に好ましい。

## 【0034】

本発明の製造方法は、ビニルエステル系単量体の単独重合又は共重合の場合に限られず、ビニルエステル系以外の単量体を併用して共重合させることも可能である。例えば、エチレン、プロピレン、イソブテン等の  $\alpha$ -オレフィン、アクリル酸、メタクリル酸、クロトン酸、マレイン酸、イタコン酸、無水マレイン酸等の不飽和酸類又はその塩、モノ又はジアルキルエステル、アクリロニトリル、メタクリロニトリル類、アクリルアミド、メタクリルアミド類、メチルビニルエーテル、エチルビニルエーテル、n-プロピルビニルエーテル、i-プロピルビニルエーテル、n-ブチルビニルエーテル等のビニルエーテル類、N-ビニルホルムアミド、N-ビニルアセトアミド、N-メチル-N-ビニルアセトアミド、N-ビニル-2-カプロラクタム、N-ビニル-2-ピロリドン等のN-ビニルアミド類、塩化ビニル、塩化ビニリデン、ビニルスルホン酸又はその塩等を重合溶液中に少量存在させることも可能である。

30

## 【0035】

本発明のビニルエステル系重合体は、上記ビニルエステル系単量体を、ヨウ素化合物の存在下でラジカル重合することにより得られる。ビニルエステル系単量体は、重合溶液に最初から全量添加してもよいし、重合の進行に伴い逐次添加してもよい。

## 【0036】

本発明で用いるヨウ素化合物としては、分子中に、炭素-ヨウ素結合、水素-ヨウ素結合及びハロゲン-ヨウ素結合からなる群から選ばれる結合を少なくとも 1 つ有する化合物が挙げられる。

## 【0037】

50

炭素 - ヨウ素結合を有するヨウ素化合物としては、ヨウ化アルキル、ヨウ化パーフルオロアルキル、ヨウ化フェニル等が挙げられる。ヨウ化アルキルの具体例としては、ヨードメタン、ヨードエタン、ヨードプロパン、ヨードブタン、ジヨードメタン、1, 2 - ジヨードエタン、ヨードホルム、クロロヨードメタン、ヨードアセトニトリル、ヨード酢酸、1, 6 - ジヨードヘキサン、ヨードアセトアミド、ヨウ化水素とアルケンとの付加反応による生成物等が挙げられる。上記アルケンの具体例としては、酢酸ビニル等のビニルエステル系モノマー；イソブチルビニルエーテル等のビニルエーテル系モノマー；スチレン系モノマー等が挙げられる。また、ヨウ化水素とアルケンとの付加反応の方法としては、無水のヨウ化水素をアルケンと低温で混合する方法等が挙げられる。

【0038】

10

ヨウ化パーフルオロアルキルの具体例としては、ヨードパーフルオロプロパン、1 - ヨードパーフルオロオロヘキサン、1 - ヨードパーフルオロオクタノール、1, 2 - ジヨードパーフルオロエタン、1, 4 - ジヨードパーフルオロブタン、1, 6 - ジヨードパーフルオロヘキサン等が挙げられる。ヨウ化フェニルの具体例としては、ヨードベンゼン、2 - ヨードエチルベンゼン等が挙げられる。

【0039】

水素 - ヨウ素結合を有するヨウ素化合物としては、例えば、ヨウ化水素等が挙げられる。ハロゲン - ヨウ素結合を有するヨウ素化合物としては、例えば、一塩化ヨウ素、三塩化ヨウ素、一臭化ヨウ素等が挙げられる。

【0040】

20

ヨウ素化合物は、単独で用いても、2種以上を併用してもよい。上記のヨウ素化合物の中でより好ましくは、ヨードホルム、ジヨードメタン、ヨードアセトニトリル等のヨウ化アルキル、1 - ヨードパーフルオロヘキサン、1, 4 - ジヨードパーフルオロブタン、1, 6 - ジヨードパーフルオロヘキサン等のヨウ化パーフルオロアルキル、ヨウ化水素とアルケンの付加体、ヨウ化水素等である。

【0041】

特に、数平均分子量の制御という観点から、上記ヨウ素化合物としてヨードホルムを用いるのが好ましい。ヨウ素化合物の存在下での反応において、ヨウ素化合物1分子から重合体1分子が生成すると仮定して、数平均分子量を予測することができる。ヨウ素化合物としてヨードホルムを用いる場合、この(計算による)予測値と得られる重合体の結果がよく合うため、重合体の数平均分子量を精密に制御することができる。

30

【0042】

ヨウ素化合物の添加量は、得ようとする重合体の分子量に合わせて適宜決定することができるが、ヨウ素化合物の量が少なすぎると、重合体の構造を制御することができず、ヨウ素化合物の量が多すぎると重合体を得ることができなくなるため、ビニルエステル系単量体1molに対して0.0001~0.2molの割合で添加するのが好ましく、0.0005~0.1molの割合で添加するのがより好ましい。ヨウ素化合物の添加方法は特に限定されないが、重合の開始前に重合系に添加するのが、分子量分布の制御と操作の簡便性の観点から好ましい。

【0043】

40

本発明においてラジカル重合させる方法としては、ラジカル重合開始剤の使用；光増感剤の使用と光の照射；放射線、レーザー光、光等の照射；加熱等が挙げられるが、特に、工業的にはラジカル重合開始剤を用いる方法が好ましい。

【0044】

上記ラジカル重合開始剤は、ラジカルを発生し、ビニルエステル系単量体及びヨウ素化合物と反応し、重合反応を起こすことができるものであれば特に制限はないが、好ましくは熱、光、放射線、酸化還元化学反応等の作用によって、ラジカルを発生する化合物から選ばれる。ラジカル重合開始剤の好ましい例としては、アゾ化合物、有機過酸化物、無機過酸化物、有機金属化合物、光増感剤、レドックス重合開始剤等が挙げられる。

【0045】

50

アゾ化合物としては、例えば、アゾビスイソブチロニトリル（以下、AIBNという）、アゾビスイソ酪酸エステル、次亜硝酸エステル等が挙げられる。有機過酸化物としては、過酸化ベンゾイル（以下、BPOという）、過酸化ラウロイル、ジクミルパーオキサイド、ジベンゾイルパーオキサイド等が挙げられる。無機過酸化物としては、過硫酸カリウム、過硫酸アンモニウム等が挙げられる。

【0046】

レドックス重合開始剤としては、例えば、過酸化水素 - 第一鉄系、BPO - ジメチルアニリン系、セリウム（IV）塩 - アルコール系等が挙げられる。上記有機金属化合物としては、2族、3族の金属及び鉛を含む化合物が挙げられる。また、トリアルキルボラン - 酸素、トリアルキルアルミニウム - 酸素等の組み合わせによりラジカルを発生する開始剤も用いることができる。これらの重合開始剤の中でも、AIBN、トリアルキルボラン - 酸素等を用いるのが特に好ましい。

10

【0047】

光によるラジカル重合の場合には、アゾ化合物、過酸化物、カルボニル化合物、硫黄化合物、色素等の光増感剤を添加してもよい。

【0048】

上記ラジカル重合開始剤は、単独で用いてもよく、相互作用により重合進行へ悪影響を及ぼさない範囲で2種以上を併用してもよい。また、ラジカル重合は、熱の作用により予めある程度まで重合を進行させた後に、光により重合を完了させる等、複数の方法を組み合わせて用いてもよい。

20

【0049】

上記ラジカル重合開始剤の使用量は、重合を開始させる程度の量であれば特に限定されないが、少なくなると重合反応が遅く、かつ重合率が低くなり、多くなると重合反応を制御するのが難しくなるので、使用するヨウ素化合物1molに対して0.02~20molが好ましく、より好ましくは0.05~10molである。特に、ヨウ素化合物1molに対してラジカル開始剤を0.1~5molの範囲で用いるのが好ましい。

【0050】

また、ラジカル重合開始剤の使用量は、ビニルエステル系単量体1molに対して、0.00005~0.5molが好ましく、より好ましくは0.0001~0.2molである。

30

【0051】

重合温度は、ラジカル重合反応の種類により異なり、特に制限されないが、-100~60の範囲が好ましい。重合温度が高すぎるとシンジオタクチシチーが低下して好ましくない。また、重合温度が低すぎると、重合反応性が極めて低下して生産性に欠けるため好ましくない。

【0052】

本発明により得られるビニルエステル系重合体の開始末端の多くは、ヨウ素化合物由来のアルキル基、パーフルオロアルキル基、フェニル基等であり、また、成長末端の多くはヨウ素であることが確認されている。従って、官能基を有するヨウ素化合物を用いることにより、重合体の末端に官能基を導入することができる。また、末端の官能基やヨウ素の反応性を利用して、他の官能基への変換することも可能である。これら末端官能性の重合体は、マクロモノマーの合成や架橋点として利用でき、相容化剤、ブロックポリマーの原料等として用いることができる。

40

【0053】

ビニルエステル系重合体の安定性を向上させるために、重合停止時に重合系へメタノール、アンモニウム性メタノール、リチウムボロハイドライド等を添加して、重合体の成長末端に存在するヨウ素を脱離させてもよい。また、得られた重合体をイソペンタン等の存在下、紫外線を照射して、ヨウ素を水素で安定化してもよい。

【0054】

ビニルエステル系重合体を得た後、他のモノマーを重合系に添加して重合させることに

50



より、ブロック共重合体を得ることも可能である。異種のビニルエステル系単量体によるブロック共重合体以外に、ビニルエステル系単量体とスチレン系、アクリル系、メタクリレート系モノマー等とのブロック共重合体を得ることも可能である。

【 0 0 5 5 】

上記ヨウ素化合物として、重合に関与し得るヨウ素を複数個有するヨウ素化合物を使用することや、重合後期に種々のジビニルモノマーを少量添加し架橋すること等により、多分枝重合体を得ることも可能である。

【 0 0 5 6 】

ビニルエステル系重合体として末端に官能性基を有する重合体を得ることができ、このような末端基を利用してマクロモノマーの合成、架橋点としての利用、ブロックポリマーの合成等が可能となる。このようなブロックポリマーによって、モノマーの単独重合とは異なる新たな物性を発現する重合体を得ることができる。

10

【 0 0 5 7 】

〔 2 〕 ポリビニルアルコールの製造方法

得られたビニルエステル系重合体を、一部又は全部鹸化することにより、所定の鹸化度を有する部分鹸化 P V A 又は P V A を得ることができる。

【 0 0 5 8 】

ビニルエステル系重合体の鹸化方法は、公知の方法を用いてよい。例えば鹸化触媒として水酸化ナトリウム、水酸化カリウム等のアルカリ性物質を用い、溶媒中でビニルエステル系重合体と混合することにより鹸化し、P V A を得ることができる。その際、生成したカルボン酸エステルを留去しながら鹸化してもよい。また鹸化触媒は、鹸化反応の初期に一括添加してもよいし、反応の途中で追加してもよい。到達鹸化度は、例えば、残存するカルボン酸基を水酸化ナトリウム等のアルカリ滴定で分析することにより、計算することができる。鹸化反応の溶媒は特に制限されないが、メタノール、酢酸メチル、ジメチルスルホキシド、ジメチルホルムアミド等を用いることができる。中でもメタノールを用いるのが特に好ましい。洗浄液としては、メタノール、アセトン、酢酸メチル、酢酸エチル、ヘキサン、水等を用いることができ、メタノールを主体とする洗浄液等が好ましい。

20

【 0 0 5 9 】

得られた P V A が保有する水酸基の反応性、水素結合能等を利用して種々のポリマーへ変換したり、相容化剤等として用いることもできる。特に、常法によりアセタール化することにより、ポリビニルアセタールを得ることができる。

30

【 0 0 6 0 】

〔 3 〕 ビニルエステル系重合体 / ポリビニルアルコール

本発明のビニルエステル系重合体の分子量分布 ( $M_w / M_n$ ) は 1.05 ~ 1.5 であり、好ましくは 1.05 ~ 1.45 である。またそのシンジオタクチシチ - (二連子) は 54% 以上であり、好ましくは 57% 以上である。分子量分布 1.05 未満のビニルエステル系重合体は、製造するのが実際上困難である。また、分子量分布が 1.5 を超えると、例えば、低分子量成分の割合が極めて多くなり、接着性、力学的強度、流動特性等を向上させるのが難しくなる。

【 0 0 6 1 】

ビニルエステル系重合体の分子量は、ヨウ素化合物の濃度により調整可能である。具体的には、数平均分子量は 500 ~ 500,000 が好ましく、1,000 ~ 200,000 がより好ましい。数平均分子量が小さすぎると重合体としての機能が発現せず、数平均分子量が大きすぎると取り扱いが困難となる。ビニルエステル系重合体の分子量分布を狭くし、かつシンジオタクチシチ - (二連子) を高めるためには、数平均分子量は 1,000 ~ 50,000 が特に好ましい。

40

【 0 0 6 2 】

ビニルエステル系重合体を鹸化することにより得られる、ポリビニルアルコールの分子量分布〔重量平均分子量 ( $M_w$ ) / 数平均分子量 ( $M_n$ )〕及びシンジオタクチシチ - (二連子) の好ましい範囲は、上記ビニルエステル系重合体の場合と同様である。シンジオ

50

タクチシチ - が 54% 未満の PVA は、通常のラジカル重合により得られるビニルエステル系重合体を鹸化した PVA と同様に耐熱性、強度等が十分でない。

【0063】

以上のとおり、本発明の方法によれば分子量分布〔重量平均分子量 (Mw) / 数平均分子量 (Mn)〕が 1.05 ~ 1.5 であり、かつシンジオタクチシチー (二連子) が 54% 以上のポリビニルエステル系重合体を製造することが可能である。また、上記ポリビニルエステル系重合体を鹸化することにより、分子量分布〔重量平均分子量 (Mw) / 数平均分子量 (Mn)〕が 1.05 ~ 1.5 であり、かつシンジオタクチシチー (二連子) が 54% 以上の PVA を製造することが可能である。得られた PVA は高強度高弾性率材料、高耐熱性材料等に好適である。

【実施例】

【0064】

以下に、本発明を実施例により具体的に説明するが、本発明は以下の実施例に限定されるものではない。なお、実施例および比較例に用いた測定法は次の通りである。

重合率

n - ヘキサンを内部標準として、ガスクロマトグラフィー (島津製作所製 GC - 8A、カラム : PEG20M、10% ChromosorbW80/100AW - DMSC 使用) により測定した。

分子量および分子量分布

数平均分子量 (Mn) 及び重量平均分子量 (Mw) は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー (GPC) [GPC : Shodex 社製、カラム : Shodex 社製「KF - 806L および KF - 803」、溶媒 : THF] により、ポリスチレン換算で測定した。分子量分布 (MW / Mn) は、上記で測定された数平均分子量 (Mn) 及び重量平均分子量 (Mw) から算出した。

シンジオタクチシチー (二連子)

400 MHz NMR 装置 (バリアン社製) により PVA のプロトン NMR を測定し、三連子 (mm / mr / rr) の割合 (%) を求め、次式からシンジオタクチシチー (二連子) (%) を算出した。

$$\text{シンジオタクチシチー (二連子)} = rr + (mr / 2)$$

【0065】

実施例 1

窒素雰囲気下、AIBN が 102 mmol / L、2 - ヨード - 2 - メチルプロパン酸エチルが 51 mmol / L、酢酸ビニルが 5.1 mol / L となるように 1, 1, 1, 3, 3, 3 - ヘキサフルオロ - 2 - (トリフルオロメチル) - 2 - プロパノール溶液を調製し、高圧水銀ランプによる紫外線照射下、20 で重合した。8 時間後 (重合率 25%)、および 48 時間後 (重合率 99%) にエーテルに再沈して得られたポリ酢酸ビニルの分子量を GPC により求めたところ、8 時間後の数平均分子量 (Mn) は 1,800、分子量分布 (MWD) は 1.50、48 時間後の Mn は 10,700、MWD は 1.41 であった。また、48 時間後に得られたポリ酢酸ビニルをメタノールに溶解し、アルカリ鹸化して PVA を得、PVA のプロトン NMR 測定からシンジオタクチシチー (二連子) を求めたところ、57% であった。重合溶液の組成を表 1 に示し、得られた PVA の特性を表 2 に示す。

【0066】

10

20

30

40

【表 1】

成分	実施例 1	実施例 2	比較例 1	比較例 2	比較例 3
重合開始剤 (mmol/L)	AIBN *1 (102)	TBB*2 (102)	AIBN (102)	TBB (102)	AIBN (102)
ヨウ素化合物 (mmol/L)	IMPE *3 (51)	IMPE (51)	IMPE (51)	IMPE (51)	— —
ビニルエステル (mol/L)	酢酸ビニル (5.1)	酢酸ビニル (5.1)	酢酸ビニル (5.1)	酢酸ビニル (5.1)	酢酸ビニル (5.1)
溶媒	HFTFP *4	HFTFP	MeOH	MeOH	HFTFP

\*1 AIBN : アゾビスイソブチロニトリル

\*2 TBB : トリブチルホウ素

\*3 IMPE : 2-ヨード-2-メチルプロパン酸エチル

\*4 HFTFP : 1,1,1,3,3,3-ヘキサフルオロ-2-(トリフルオロメチル)-2-プロパノール

【 0 0 6 7 】

【表 2】

重合体特性	実施例 1	実施例 2	比較例 3
反応時間	48時間	1時間	48時間
重合率	99%	26%	90%
Mn *1	10,700	7,300	68,300
MWD *2	1.41	1.40	1.80
rr+(mr/2) *3	57%	63.3%	62.5%

\*1 Mn : 数平均分子量

\*2 MWD : 分子量分布〔重量平均分子量 (Mw) / 数平均分子量 (Mn)〕

\*3 rr+(mr/2) : シンジオタクチシチー (二連子)

【 0 0 6 8 】

#### 実施例 2

窒素雰囲気下、トリブチルホウ素が 102 mmol/L、2-ヨード-2-メチルプロパン酸エチルが 51 mmol/L、酢酸ビニルが 5.1 mol/L となるように 1,1,1,3,3,3-ヘキサフルオロ-2-(トリフルオロメチル)-2-プロパノール溶液を調製し、反応系に空気を導入し、-40℃で1時間、4時間および19時間重合した。1時間後(重合率26%)、4時間後(重合率53%)、および19時間後(重合率94%)にエーテルに再沈して得られたポリ酢酸ビニルの分子量をGPCにより求めたところ、1時間後のMnは7,300、MWDは1.40であり、1時間後に得られたポリ酢酸ビニルをメタノールに溶解し、アルカリ鹸化してPVAを得、PVAのプロトンNMR測定からシンジオタクチシチー(二連子)を求めたところ、63.3%であった。重合溶液の組成を表1に示し、得られたPVAの特性を表2に示す。

【 0 0 6 9 】

#### 比較例 1

窒素雰囲気下、AIBNが102 mmol/L、2-ヨード-2-メチルプロパン酸エ

10

20

30

40

50

チルが  $5.1 \text{ mmol/L}$ 、酢酸ビニルが  $5.1 \text{ mol/L}$  となるようにメタノール溶液を調製し、高圧水銀ランプによる紫外線照射下、 $20^\circ\text{C}$  で 48 時間反応させたが、ポリ酢酸ビニルは得られなかった。

【0070】

#### 比較例 2

窒素雰囲気下、トリブチルホウ素が  $10.2 \text{ mmol/L}$ 、2-ヨード-2-メチルプロパン酸エチルが  $5.1 \text{ mmol/L}$ 、酢酸ビニルが  $5.1 \text{ mol/L}$  となるようにメタノール溶液を調製し、反応系に空気を導入し、 $-40^\circ\text{C}$  で 19 時間反応させたが、ポリ酢酸ビニルは得られなかった。

【0071】

#### 比較例 3

窒素雰囲気下、AIBNが  $10.2 \text{ mmol/L}$ 、酢酸ビニルが  $5.1 \text{ mol/L}$  となるように 1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサフルオロ-2-(トリフルオロメチル)-2-プロパノール溶液を調製し、高圧水銀ランプによる紫外線照射下、 $20^\circ\text{C}$  で重合した。48 時間後（重合率 90%）にエーテルに再沈して得られたポリ酢酸ビニルの分子量を GPC により求めたところ、 $M_n$  は 68,300、MWD は 1.80 であった。得られたポリ酢酸ビニルをメタノールに溶解し、アルカリ鹼化して PVA を得、PVA のプロトン NMR 測定からシンジオタクチシチー（二連子）を求めたところ、62.5% であった。重合溶液の組成を表 1 に示し、得られた PVA の特性を表 2 に示す。

---

フロントページの続き

(72)発明者 魚住 俊也  
茨城県つくば市御幸が丘41番地 株式会社クラレ内

審査官 川上 智昭

(56)参考文献 特開平11-147913(JP,A)  
特開平10-060021(JP,A)  
特開2003-160605(JP,A)  
特開平11-147914(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)  
C08F16/00-18/00, C08F116/00-118/00,  
C08F216/00-218/00, C08F8/00