



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 104870497 B

(45)授权公告日 2017.07.21

(21)申请号 201380068523.3

(22)申请日 2013.12.26

(65)同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 104870497 A

(43)申请公布日 2015.08.26

(30)优先权数据
2012-287746 2012.12.28 JP

(85)PCT国际申请进入国家阶段日
2015.06.26

(86)PCT国际申请的申请数据
PCT/JP2013/084801 2013.12.26

(87)PCT国际申请的公布数据
W02014/104160 JA 2014.07.03

(73)专利权人 株式会社可乐丽

地址 日本冈山县仓敷市酒津1621番地

(72)发明人 福原忠仁 熊木洋介

(74)专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司
72001

代理人 高旭轶 彭昶

(51)Int.Cl.
C08F 216/06(2006.01)
C08F 2/20(2006.01)

(56)对比文件
JP 2007063369 A,2007.03.15,
JP H10168128 A,1998.06.23,
JP 2001040019 A,2001.02.13,

审查员 许喆

权利要求书1页 说明书15页

(54)发明名称

悬浮聚合用分散稳定剂和乙烯基系树脂的
制造方法

(57)摘要

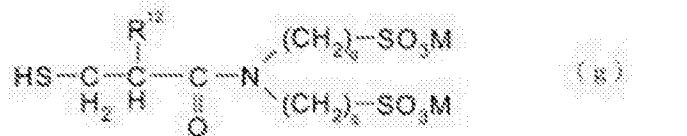
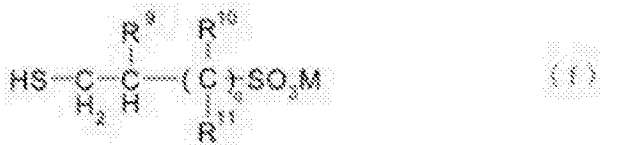
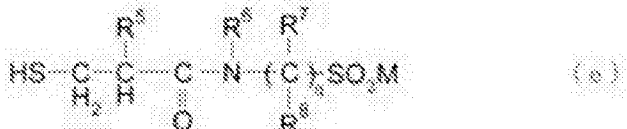
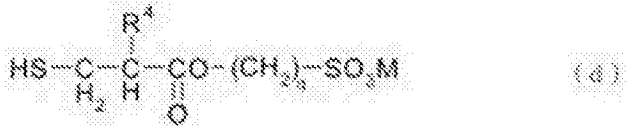
悬浮聚合用分散稳定剂,其为含有乙烯醇系聚合物(A)的悬浮聚合用分散稳定剂,其特征在于,前述乙烯醇系聚合物(A)在末端具有阴离子性基团、皂化度为30~60摩尔%、粘均聚合度为650以下、且使用凝胶渗透色谱法测定的分子量8000以下的聚合物的比率为9.5质量%以下。使用该悬浮聚合用分散稳定剂进行乙烯基化合物的悬浮聚合时,由于聚合稳定性高,因此即使在聚合容易变得不稳定的条件下也能够得到粗大颗粒的形成少、直径均匀的颗粒。

1. 悬浮聚合用分散稳定剂,其为含有乙烯醇系聚合物(A)的悬浮聚合用分散稳定剂;

其特征在于,所述乙烯醇系聚合物(A)在末端具有如下结构、皂化度为30~60摩尔%、粘均聚合度为650以下、且使用凝胶渗透色谱法测定的分子量8000以下的聚合物的比率为9.5质量%以下,所述结构是用通式(a)~(g)所示的硫醇用作链转移剂而得到的结构,



上述通式(a)~(c)中,p表示0~20的整数,R¹、R²和R³各自独立地表示氢原子或可以包含取代基的碳原子数1~4的烷基,M表示氢原子、碱金属离子或铵离子,



上述通式(d)~(g)中,q表示1~4的整数,R⁴~R¹²各自独立地表示甲基或氢原子,M表示氢原子、碱金属离子或铵离子,需要说明的是,q为多个时,仅存在q个的R⁷、R⁸、R¹⁰、R¹¹可以相同也可以不同。

2. 根据权利要求1所述的分散稳定剂,其还含有皂化度为65摩尔%以上、且粘均聚合度为650以上的乙烯醇系聚合物(B)。

3. 根据权利要求2所述的分散稳定剂,其中,乙烯醇系聚合物(A)与乙烯醇系聚合物(B)的质量比(A/B)为10/90~55/45。

4. 乙烯基系树脂的制造方法,其特征在于,在权利要求1~3中任一项所述的分散稳定剂的存在下将乙烯基化合物进行悬浮聚合。

5. 根据权利要求4所述的乙烯基系树脂的制造方法,其中,聚合温度为56℃以上。

6. 根据权利要求4或5所述的乙烯基系树脂的制造方法,其中,乙烯基化合物与水的质量比即乙烯基化合物/水为4/7以上。

悬浮聚合用分散稳定剂和乙烯基系树脂的制造方法

技术领域

[0001] 本发明涉及含有乙烯醇系聚合物(以下有时将乙烯醇系聚合物简称为PVA)的悬浮聚合用分散稳定剂。另外,本发明涉及在上述分散稳定剂的存在下将乙烯基化合物进行悬浮聚合的乙烯基系树脂的制造方法。

背景技术

[0002] 一直以来,作为乙烯基化合物(例如氯乙烯)的悬浮聚合用分散稳定剂,已知使用部分皂化乙烯醇系聚合物。

[0003] 然而,部分皂化PVA在水中的溶解性低、处理性不充分。因此,为了提高处理性而尝试了通过向PVA的侧链中导入亲水性聚氧基亚烷基、或者导入离子性基团来提高PVA的水溶性。

[0004] 例如,作为乙烯基化合物的悬浮聚合用分散稳定剂,提出了使用低聚合度、低皂化度、且侧链具有氧基亚烷基的PVA的方法(参照专利文献1);使用具有离子性基团的PVA的方法等(参照专利文献2、3)。

[0005] 然而,对于专利文献1~3所记载的分散稳定剂而言,针对所要求的性能、具体而言(1)即使少量使用,所得聚合物颗粒的增塑剂吸收性也高、容易加工;(2)容易去除残留单体成分;(3)聚合稳定性优异、粗大颗粒的形成少等,难以说一定能够获得可满足的性能。尤其是,与上述(2)的单体成分的去除相关的要求因产品树脂中的残留单体量的管控严格化等而在近年来变得非常高水平。因此寻求的是,残留单体去除工序中的能量降低、时间缩短的要求非常高、能够容易地去除源自氯乙烯聚合物的残留单体的分散稳定剂。现在,包括专利文献1~3的分散稳定剂在内,难以说存在会充分满足该要求的分散稳定剂。

[0006] 现有技术文献

[0007] 专利文献

[0008] 专利文献1:日本特开2001-040019号公报

[0009] 专利文献2:日本特开2007-063369号公报

[0010] 专利文献3:日本特开平10-168128号公报。

发明内容

[0011] 发明要解决的问题

[0012] 本发明是为了解决上述课题而进行的,其目的在于提供悬浮聚合用分散稳定剂,其中,将以氯乙烯为首的乙烯基化合物进行悬浮聚合时,即使少量使用,所得聚合物颗粒的增塑剂吸收性也高,粗大颗粒的形成少、而且容易去除残留的单体成分。

[0013] 用于解决问题的手段

[0014] 上述课题是通过提供如下悬浮聚合用分散稳定剂而解决的,所述悬浮聚合用分散稳定剂为含有乙烯醇系聚合物(A)的悬浮聚合用分散稳定剂;其特征在于,前述乙烯醇系聚合物(A)在末端具有阴离子性基团、皂化度为30~60摩尔%、粘均聚合度为650以下、且使用凝

胶渗透色谱法测定的分子量8000以下的聚合物的比率为9.5质量%以下。

[0015] 此时,优选还含有皂化度为65摩尔%以上、且粘均聚合度为650以上的乙烯醇系聚合物(B)。另外,还优选的是,乙烯醇系聚合物(A)与乙烯醇系聚合物(B)的质量比(A/B)为10/90~55/45。

[0016] 上述课题是通过提供特征在于在上述分散稳定剂的存在下将乙烯基化合物进行悬浮聚合的乙烯基系树脂的制造方法而解决的。

[0017] 此时,聚合温度优选为56℃以上。另外,乙烯基化合物与水的质量比(乙烯基化合物/水)还优选为4/7以上。

[0018] 发明的效果

[0019] 使用本发明的悬浮聚合用分散稳定剂进行乙烯基化合物的悬浮聚合时,聚合稳定性高,因此,即使在聚合容易变得不稳定的条件下,粗大颗粒的形成也少,能够获得直径均匀的颗粒。另外,即使少量使用,所得聚合物颗粒的增塑剂吸收性也高、容易加工。进而,残留的乙烯基化合物的去除比率高,能够获得脱单体性优异的聚合物颗粒。

具体实施方式

[0020] <悬浮聚合用分散稳定剂>

[0021] 本发明的悬浮聚合用分散稳定剂含有后述的具有特定阴离子性基团的乙烯醇系聚合物(以下有时简称为PVA(A))。另外,该分散稳定剂在不损害本发明主旨的范围内还可以含有上述PVA(A)以外的PVA(B)、其它成分。以下,针对各成分进行详细说明。

[0022] [PVA(A)]

[0023] 重要的是,本发明中使用的PVA(A)的粘均聚合度为650以下。PVA(A)的粘均聚合度超过650时,难以从利用乙烯基化合物的悬浮聚合得到的乙烯基系聚合物的颗粒中去除单体成分。另外,所得聚合物颗粒的增塑剂吸收性降低。进而,根据聚合度的不同,无法使PVA(A)分散或溶解于水中而变得难以处理。PVA(A)的粘均聚合度优选为600以下、更优选为550以下。PVA(A)的粘均聚合度优选为50以上、更优选为100以上。

[0024] PVA(A)的粘均聚合度如下算出:将PVA(A)实质上完全皂化后,进行乙酰化而制成乙烯酯系聚合物后,由丙酮溶液中的特性粘度的测定使用中岛公式(中岛章夫:高分子化学6(1949))来计算。

[0025] 从水分散性和分散稳定剂的性能方面出发,重要的是,PVA(A)的皂化度为30~60摩尔%。PVA(A)的皂化度低于30摩尔%时,PVA(A)的水分散性降低,因此,作为分散稳定剂的处理变得困难。另外,所得聚合物颗粒的增塑剂吸收性降低。PVA(A)的皂化度优选为33摩尔%以上、更优选为36摩尔%以上。另一方面,PVA(A)的皂化度超过60摩尔%时,难以从利用乙烯基化合物的悬浮聚合得到的聚合物颗粒中去除单体成分。另外,所得聚合物颗粒的增塑剂吸收性降低。PVA(A)的皂化度优选为51摩尔%以下、更优选为48摩尔%以下。PVA(A)的皂化度是基于JIS-K6726测定而得到的值。

[0026] 重要的是,PVA(A)的使用凝胶渗透色谱法测定的分子量8000以下的聚合物的比率为9.5质量%以下。上述聚合物的比率超过9.5质量%时,聚合稳定性降低、所得聚合物颗粒变得粗粒或者无法获得直径均匀的颗粒。另外,所得聚合物颗粒的增塑剂吸收性降低或者难以从聚合物颗粒中去除单体成分、或者PVA的水分散液的放置稳定性降低。上述聚合物的比

率优选为8.9质量%以下、更优选为8.0质量%以下、进一步优选为6.0质量%以下。

[0027] 上述分子量8000以下的聚合物的比率主要通过乙烯酯单体的聚合时控制所使用的链转移剂的反应均匀性来调整。为了减少上述分子量8000以下的聚合物的比率,具体而言,可列举出以下的方法(I)~(III)。

[0028] 方法(I):逐渐添加链转移剂并进行聚合,同时进行搅拌以使聚合槽中的链转移剂在聚合槽内均匀分布。具体而言,提高搅拌能力、即聚合中的单位容积的搅拌动力,抑制链转移剂的反应因聚合槽的场所而产生不均,同时使链转移剂与乙烯酯单体发生反应。

[0029] 方法(II):降低聚合率,提高整体的聚合度。

[0030] 方法(III):合成乙烯酯系聚合物或PVA后,使用溶剂等进行清洗等操作,从而去除低分子量成分。

[0031] 上述方法(I)~(III)之中,从生产效率的方面出发,优选为方法(I)或(II)。

[0032] 在上述方法(I)中,单位容积的搅拌动力值没有特别限定,高是优选的,综合考虑由提高搅拌动力而带来的设备能力的极限、制造成本的上升、由发生气泡等产生的生产繁杂度来任意决定即可。搅拌动力的值过低时,链转移剂的反应在局部进行,从而发生反应不均,该部分的乙烯酯系聚合物的聚合度变得非常低,其它部分的聚合度变高。即,与不均少的反应时相比,即使整体的聚合度相同,有时也会生成低分子量成分的比率多的乙烯酯系聚合物,故不优选。

[0033] 针对搅拌动力(L)的值的算法,使用了(市原正夫等:化学计算法系列4 化学工学计算法(1999))等中记载的下式的通常方法。

[0034] [数学式1]

$$[0035] \quad L = \frac{N_p \times \rho \times (n/60)^2 \times d^3}{1000} \quad (1)$$

[0036] 在上述式(1)中, N_p 表示动力常数、 ρ 表示体系内密度、 n 表示转速(秒速)、 d 表示搅拌叶片的直径。

[0037] 在上述方法(II)中,聚合率的值没有特别限定,聚合率的值低则低分子量成分的比率少。然而,聚合率的值过低时,随着乙烯酯系聚合物的聚合度的上升,作为分散稳定剂的性能降低、单位时间可制造的乙烯酯系聚合物的量减少,由此可能导致生产效率降低等。从与生产效率等的权衡出发,聚合率的值可以在20~95%的范围内任意设定。

[0038] PVA(A)的5质量%水分散液的25℃下的分散质的平均粒径为0.5 μ m以下从水分散液的稳定性方面出发是优选的。平均粒径超过0.5 μ m时,有时分散液的放置稳定性降低、分散质容易产生沉淀,由此导致作为分散稳定剂的处理变得困难。

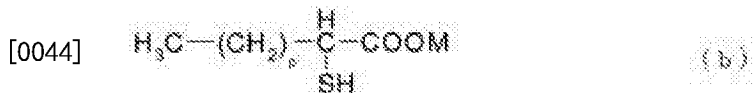
[0039] PVA(A)的残留乙烯酯基的嵌段特性(ブロックキャラクター,block character)为0.7以下从分散稳定剂的性能方面出发是优选的。残留乙烯酯基的嵌段特性超过0.7时,有时难以从利用乙烯基化合物的悬浮聚合得到的聚合物颗粒中去除单体成分,或者所得聚合物颗粒的增塑剂吸收性降低。嵌段特性是指利用¹³C-NMR等求出由残留酯基与酯基的皂化而产生的羟基的分布并示出的数值,取0~2之间的值。0表示完全嵌段性地分布有酯基或羟基,随着值的增加而交互性逐渐增加,1表示酯基和羟基完全随机地存在,2表示酯基和羟基完全交互地存在。嵌段特性可以通过乙烯酯系单体的种类、催化剂或溶剂等的皂化条件、皂化后的热处理等来调整。

[0040] 作为PVA (A) 的末端所具有的阴离子性基团,没有特别限定,优选为羧基、磺酸基、或者它们的盐。作为羧基或其盐的例子,可列举出将以下通式 (a) ~ (c) 所示的硫醇用作链转移剂而得到的结构。

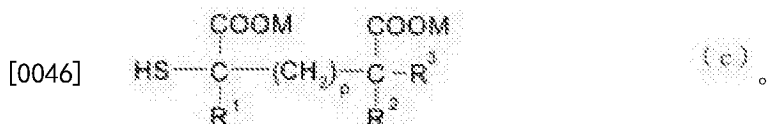
[0041] [化1]



[0043] [化2]



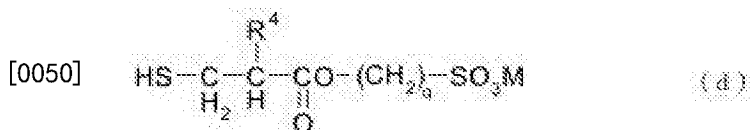
[0045] [化3]



[0047] 上述通式 (a) ~ (c) 中,p表示0~20的整数,R¹、R²和R³各自独立地表示氢原子或可以包含取代基的碳原子数1~4的烷基,M表示氢原子、碱金属离子或铵离子。

[0048] 作为磺酸基的例子,可列举出将以下通式 (d) ~ (g) 所示的硫醇用作链转移剂而得到的结构。

[0049] [化4]



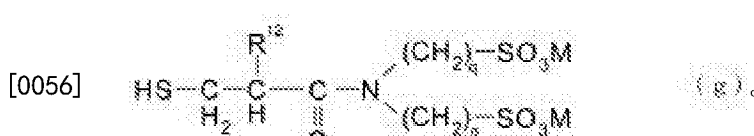
[0051] [化5]



[0053] [化6]



[0055] [化7]



[0057] 上述通式 (d) ~ (g) 中,q表示1~4的整数,R⁴~R¹²各自独立地表示甲基或氢原子,M表示氢原子、碱金属离子或铵离子。需要说明的是,q为多个时,仅存在q个的R⁷、R⁸、R¹⁰、R¹¹可以相同也可以不同。

[0058] 作为本发明中的PVA (A) 的末端阴离子性基团,优选为选自上述例示出的羧基、磺酸基或者它们的盐中的阴离子性基团,更优选为羧基或其盐。作为这些阴离子性基团的盐,

从PVA (A) 的水分散性或水溶性的观点出发,更优选为碱金属盐。

[0059] 针对上述PVA (A) 的制造方法,没有特别限定,可以采用各种方法。例如可列举出以下的方法(i)~(ii)。

[0060] (i):使具有羧基或磺酸基等的醇、醛或者硫醇等化合物作为链转移剂而共存,从而使乙烯酯发生聚合。接着,通过进行皂化而得到具有阴离子性基团的PVA (A)。

[0061] (ii):利用化学反应向PVA中导入阴离子性基团。

[0062] 作为更经济且效率良好地向末端导入阴离子性基团而得到优异的分散稳定剂的方法,优选为方法(i),具体而言,优选为在上述硫醇的存在下与乙酸乙烯酯等乙烯酯发生聚合,接着进行皂化的方法(参照日本特开昭57-28121号公报和日本特开昭57-105410号公报)。

[0063] 作为此处使用的乙烯酯,例如可列举出甲酸乙烯酯、乙酸乙烯酯、丙酸乙烯酯、丁酸乙烯酯、异丁酸乙烯酯、特戊酸乙烯酯、叔碳酸乙烯酯、己酸乙烯酯、辛酸乙烯酯、月桂酸乙烯酯、棕榈酸乙烯酯、硬脂酸乙烯酯、油酸乙烯酯、苯甲酸乙烯酯等。其中,最优选为乙酸乙烯酯。

[0064] 在PVA (A) 的合成时,在不损害本发明主旨的范围内,也可以共聚有其它单体。作为可使用的单体,例如可列举出乙烯、丙烯、正丁烯、异丁烯等 α -烯烃;丙烯酰胺;N-甲基丙烯酰胺、N-乙基丙烯酰胺、N,N-二甲基丙烯酰胺、双丙酮丙烯酰胺、丙烯酰胺丙基二甲基胺及其盐或其季铵盐、N-羟甲基丙烯酰胺及其衍生物等丙烯酰胺衍生物;甲基丙烯酰胺;N-甲基甲基丙烯酰胺、N-乙基甲基丙烯酰胺、甲基丙烯酰胺丙基二甲基胺及其盐或其季铵盐、N-羟甲基甲基丙烯酰胺及其衍生物等甲基丙烯酰胺衍生物;甲基乙烯基醚、乙基乙烯基醚、正丙基乙烯基醚、异丙基乙烯基醚、正丁基乙烯基醚、异丁基乙烯基醚、叔丁基乙烯基醚、十二烷基乙烯基醚、硬脂酰基乙烯基醚、2,3-二乙酰氧基-1-乙烯基氧基丙烷等乙烯基醚类;丙烯腈、甲基丙烯腈等腈类;氯乙烯、氟乙烯等卤代乙烯类;偏二氯乙烯、偏二氟乙烯等卤代亚乙烯类;乙酸烯丙酯、2,3-二乙酰氧基-1-烯丙氧基丙烷、氯丙烯等烯丙基化合物;乙烯基三甲氧基硅烷等乙烯基甲硅烷基化合物;乙酸异丙烯酯等。这些其它单体的共聚量通常为10摩尔%以下。

[0065] 在PVA (A) 的合成时,进行乙烯酯单体与链转移剂的聚合时的温度没有特别限定,优选为0℃以上且200℃以下、更优选为30℃以上且140℃以下。进行共聚的温度低于0℃时,无法获得充分的聚合速度,故而不优选。另外,进行聚合的温度高于200℃时,难以获得目标聚合物。作为将进行共聚时采用的温度控制在0℃以上且200℃以下的方法,例如可列举出如下方法:通过控制聚合速度,从而实现由聚合而生成的放热和源自反应器表面的放热的平衡的方法;利用使用了适当热媒的外部夹套来进行控制的方法等。从安全性的方面出发,优选为后者的方法。

[0066] 作为用于进行上述聚合而采用的聚合方式,可以为间歇聚合、半间歇聚合、连续聚合、半连续聚合中任一种。作为聚合方法,可以从本体聚合法、溶液聚合法、悬浮聚合法、乳液聚合法等公知方法中采用任意的的方法。其中,可适合地采用在无溶剂或醇系溶剂的存在下进行聚合的本体聚合法、溶液聚合法。以制造高聚合度的聚合物为目的时,可采用乳液聚合法。作为本体聚合法或溶液聚合法中使用的醇系溶剂,可以使用甲醇、乙醇、正丙醇等,但不限定于这些。另外,这些溶剂可以组合使用两种或两种以上的种类。

[0067] 作为聚合中使用的引发剂,根据聚合方法可适当选择现有公知的偶氮系引发剂、过氧化物系引发剂、氧化还原系引发剂等。作为偶氮系引发剂,可列举出2,2'-偶氮双异丁腈、2,2'-偶氮双(2,4-二甲基戊腈)、2,2'-偶氮双(4-甲氧基-2,4-二甲基戊腈)等,作为过氧化物系引发剂,可列举出二异丙基过氧化二碳酸酯、二-2-乙基己基过氧化二碳酸酯、二乙氧基乙基过氧化二碳酸酯等过碳酸酯化合物;叔丁基过氧化新癸酸酯、 α -枯基过氧化新癸酸酯、叔丁基过氧化癸酸酯等过酯化合物;乙酰环己基磺酰基过氧化物;2,4,4-三甲基戊基-2-过氧化苯氧基乙酸酯等。进而,也可以向上述引发剂中组合过硫酸钾、过硫酸铵、过氧化氢等来作为引发剂。另外,作为氧化还原系引发剂,可列举出将上述过氧化物与亚硫酸氢钠、碳酸氢钠、酒石酸、L-抗坏血酸、雕白粉等还原剂组合而成的引发剂。

[0068] 另外,在高温下进行聚合时,有时因乙烯酯系单体的分解而观察到PVA的着色等。此时,为了防止着色而向聚合体系中添加1ppm以上且100ppm以下左右的酒石酸之类的抗氧化剂。

[0069] 另外,为了调节在聚合时得到的乙烯酯系聚合物的聚合度等,也可以在链转移剂的存在下进行聚合。链转移剂的添加量根据要添加的链转移剂的链转移常数和目标乙烯酯系聚合物的聚合度来决定即可。一般来说,相对于乙烯酯系单体,期望为0.1质量%以上且10质量%以下。

[0070] 聚合中使用的搅拌叶片没有特别限定,可以使用锚式叶片、桨式叶片、BISTER叶片、Max-Blend叶片等任意的搅拌叶片。通过使用溶液的搅拌能力高的Max-Blend叶片或者适当调整搅拌叶片、搅拌转速,使所使用的链转移剂不会均匀地发生反应,所得乙烯酯系聚合物的分子量分布变得狭窄、能够减少低分子量成分的比率,因此能够提高本发明的分散稳定剂的性能。此时,优选以引发剂的寿命会缩短的聚合温度进行聚合,聚合方式优选为连续聚合。

[0071] 乙烯酯系聚合物的皂化反应可以应用使用了现有公知的氢氧化钠、氢氧化钾、甲醇钠等碱性催化剂或对甲苯磺酸、盐酸、硫酸、硝酸等酸性催化剂的加醇分解反应和水解反应。作为该反应中可使用的溶剂,可列举出甲醇、乙醇等醇类;乙酸甲酯、乙酸乙酯等酯类;丙酮、甲乙酮等酮类;苯、甲苯等芳香族烃等。这些可以单独使用或者组合使用2种以上。其中,以甲醇或甲醇/乙酸甲酯混合溶液作为溶剂,将氢氧化钠用于催化剂而进行皂化反应是简便的,因而优选。醇中的乙烯酯系聚合物的浓度没有特别限定,选自10~80质量%的范围。所使用的碱、酸的用量配合着目标皂化度进行调整,从防止PVA的着色、将乙酸钠的量抑制得较低这一观点出发,优选的是,相对于乙烯酯系聚合物,设为1~100毫摩尔当量。使用碱进行皂化时,导入至乙烯酯系聚合物末端的官能团会如酸那样地消耗碱时,与上述范围相比多添加会消耗碱的量的程度,实施皂化即可。皂化温度没有特别限定,为10℃~70℃、优选为30℃~40℃的范围即可。反应时间没有特别限定,为30分钟~5小时左右。

[0072] [PVA (B)]

[0073] 本发明的分散稳定剂中除了上述PVA (A) 之外,优选还含有皂化度为65摩尔%以上、且粘均聚合度为650以上的PVA (B)。像这样,通过组合使用粘均聚合度和皂化度高于PVA (A) 的PVA (B),聚合稳定性提高,能够防止粗粒化。

[0074] 本发明中使用的PVA (B) 的皂化度优选为65摩尔%以上。皂化度不足65摩尔%时,PVA (B) 的水溶性降低而处理性有可能恶化。PVA (B) 的皂化度更优选为70摩尔%以上。另一方面,

PVA (B) 的皂化度更优选为95摩尔%以下、进一步优选为90摩尔%以下。需要说明的是,PVA (B) 的皂化度是基于JIS-K6726测定而得到的值。

[0075] 另外,PVA (B) 的粘均聚合度优选为650以上。PVA (B) 的粘均聚合度低于650时,将乙烯基化合物进行悬浮聚合时的聚合稳定性有可能降低。另一方面,PVA (B) 的粘均聚合度更优选为8000以下、进一步优选为3500以下。需要说明的是,PVA (B) 的粘均聚合度可以利用与上述PVA (A) 相同的方法算出。

[0076] 本发明中,将PVA (A) 与PVA (B) 组合使用来使用时,针对PVA (A) 与PVA (B) 的质量没有特别限定,PVA (A) 与PVA (B) 的质量比 (A/B) 优选为10/90~55/45。PVA (A) 的比率不足10质量%时,难以从利用悬浮聚合得到的聚合物颗粒中去除单体成分,或者所得聚合物颗粒的增塑剂吸收性降低,以及分散稳定剂的性能有可能降低。另一方面,PVA (A) 的比率超过55质量%时,有时对聚合稳定性造成不良影响。

[0077] 本发明的分散稳定剂中,PVA (B) 可以单独使用,也可以将特性不同的2种以上组合使用。

[0078] [其它成分]

[0079] 本发明的分散稳定剂在不损害本发明主旨的范围内可以含有其它各种添加剂。作为上述添加剂,例如可列举出醛类、卤代烃类、硫醇类等聚合调节剂;酚化合物、硫化合物、N-氧化物化合物等阻聚剂;pH调节剂;交联剂;防腐剂;防霉剂;抗粘连剂;消泡剂等。

[0080] [用途]

[0081] 本发明的分散稳定剂的适合用途是在该分散稳定剂的存在下将乙烯基化合物进行悬浮聚合而制造乙烯基系树脂。作为乙烯基化合物,可列举出氯乙烯等卤代乙烯;乙酸乙烯酯、丙酸乙烯酯等乙烯酯;丙烯酸、甲基丙烯酸、它们的酯和盐;马来酸、富马酸、它们的酯和酐;苯乙烯、丙烯腈、偏二氯乙烯、乙烯醚等。这些之中,本发明的分散稳定剂特别适合的是,在将氯乙烯单独悬浮聚合时使用、或者将氯乙烯与能够和氯乙烯共聚的单体一起悬浮聚合时使用。作为能够和氯乙烯共聚的单体,可列举出乙酸乙烯酯、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 α -烯烃;马来酸酐、衣康酸等不饱和二羧酸类;丙烯腈、苯乙烯、偏二氯乙烯、乙烯醚等。

[0082] 乙烯基化合物的悬浮聚合中,可以使用一直以来在氯乙烯单体等的聚合中使用的油溶性或水溶性的聚合引发剂。作为油溶性的聚合引发剂,例如可列举出二异丙基过氧化二碳酸酯、二-2-乙基己基过氧化二碳酸酯、二乙氧基乙基过氧化二碳酸酯等过碳酸酯化合物;叔丁基过氧化新癸酸酯、叔丁基过氧化特戊酸酯、叔己基过氧化特戊酸酯、 α -枯基过氧化新癸酸酯等过酯化合物;乙酰环己基磺酰基过氧化物、2,4,4-三甲基戊基-2-过氧化苯氧基乙酸酯、3,5,5-三甲基己酰基过氧化物、月桂酰过氧化物等过氧化物;偶氮双-2,4-二甲基戊腈、偶氮双(4-2,4-二甲基戊腈)等偶氮化合物等。作为水溶性的聚合引发剂,例如可列举出过硫酸钾、过硫酸铵、过氧化氢、枯烯过氧化氢等。这些油溶性或者水溶性的聚合引发剂可以单独使用,或者组合使用两种以上。

[0083] 进行乙烯基化合物的悬浮聚合时,聚合温度没有特别限定,自不用说可以为20℃左右的低温,也可以调整至超过90℃的高温。另外,为了提高聚合反应体系的除热效率,使用附带回流冷凝器的聚合器也是优选的实施方式之一。

[0084] 将乙烯基化合物进行悬浮聚合时,通过控制聚合温度,能够控制所得聚合物颗粒

的聚合度,但聚合温度提高时,难以去除所得聚合物颗粒中残留的单体成分,同时聚合反应变得不稳定。然而,使用本发明的分散稳定剂制造乙烯基系树脂时,即使在聚合温度高的情况下,容易从聚合物颗粒中去除单体成分,同时显著改善聚合稳定性。因此,聚合温度为56℃以上时,使用本发明的分散稳定剂的效果特别大。

[0085] 使用本发明的分散稳定剂制造乙烯基系聚合物时,乙烯基化合物与水的质量比(乙烯基化合物/水)优选为4/7以上。质量比(乙烯基化合物/水)不足4/7时,乙烯基系聚合物的生产率有可能降低。质量比(乙烯基化合物/水)更优选为3/4以上。像这样,在某种程度上乙烯基化合物相对于水的比率高、聚合容易变得不稳定的条件下使用时,本发明的分散稳定剂对于聚合稳定性而言会进一步发挥出效果,故而优选。另一方面,乙烯基化合物相对于水的比率越高,则生产率变得越高,聚合变得不稳定,因此质量比(乙烯基化合物/水)通常为5/4以下,优选为10/9以下。

[0086] 本发明的悬浮聚合用分散稳定剂可以单独使用,可以组合使用将乙烯基化合物在水性介质中进行悬浮聚合时通常使用的甲基纤维素、羟乙基纤维素、羟丙基纤维素、羟丙甲基纤维素等水溶性纤维素醚;明胶等水溶性聚合物;山梨醇酐单月桂酸酯、山梨醇酐三油酸酯、甘油三硬脂酸酯、环氧乙烷环氧丙烷嵌段共聚物等油性乳化剂;聚氧乙烯山梨醇酐单月桂酸酯、聚氧乙烯甘油油酸酯、月桂酸钠等水溶性乳化剂等。关于其添加量没有特别限定,相对于乙烯基化合物100质量份,优选为0.01质量份以上且1.0质量份以下。

实施例

[0087] 以下,根据实施例来进一步详细地说明本发明。以下的实施例和比较例中,在没有特别限定的情况下,“份”和“%”分别表示质量份和质量%。

[0088] 针对由下述制造例得到的PVA(A)和PVA(B),按照以下方法来进行评价。

[0089] [PVA的粘均聚合度]

[0090] PVA的粘均聚合度如下算出:将该PVA实质上完全皂化后,进行乙酰化而制成乙烯酯系聚合物后,由丙酮溶液中的特性粘度的测定使用中岛公式(中岛章夫:高分子化学6(1949))来算出。

[0091] [PVA的皂化度]

[0092] PVA的皂化度利用JIS-K6726记载的方法来求出。

[0093] [低分子量成分的比率和PVA的分子量分布(M_{WPVA}/M_{nPVA})]

[0094] PVA的分子量为8000以下的该聚合物的比率和分子量分布(M_{WPVA}/M_{nPVA})使用凝胶渗透色谱法(GPC)来测定。

[0095] ·柱:GMHHR-H(S)×2

[0096] ·流动相:HFIP+20mM CF_3COONa

[0097] ·测定温度:40℃

[0098] ·标准品:PMMA。

[0099] [PVAc的分子量分布(M_{WPVAc}/M_{nPVAc})]

[0100] 将试样PVA实质上完全皂化后,进行乙酰化而得到乙烯酯系聚合物。针对所得乙烯酯系聚合物进行GPC测定。测定装置和测定条件如下所示。

[0101] ·柱 :KF-806L

[0102] ·流动相:THF

[0103] ·测定温度:23℃

[0104] ·标准品:聚苯乙烯。

[0105] [PVA的水溶性]

[0106] 向95份水中添加5份PVA,在室温下搅拌4小时后,停止搅拌,目视确认是否存在沉淀,按照以下基准来进行评价。

[0107] A:未产生沉淀,成为透明的溶液或分散液。

[0108] B:产生了沉淀。

[0109] 制造例1 (PVA (A1) 的制造)

[0110] 将乙酸乙烯酯(以下简称为VAc) 1387份、甲醇315份、以及作为链转移剂的3-巯基丙酸(以下简称为3-MPA) 8.61份投入至聚合槽中,在氮气置换后进行加热而升温至沸点。并且,作为聚合引发剂,相对于VAc添加0.02%的2,2'-偶氮双(4-甲氧基-2,4-二甲基戊腈)。以聚合槽内部的3-MPA和引发剂的浓度相对于VAc的浓度一直达到0.62%和0.02%的方式持续添加3-MPA和引发剂。搅拌叶片使用Max-Blend叶片以70rpm的转速来进行聚合。在聚合率达到62%时,以保持该时刻的未反应VAc与甲醇的比率的方式开始间歇地添加VAc和甲醇,并且持续添加3-MPA和引发剂。并且,此时开始仅将所添加的量的聚合槽内容物取出至体系外的操作,将体系内的聚合率持续保持为62%。添加甲醇的同时,进行从所取出的内容物中将残留的VAc与甲醇一起去除至体系外的操作,得到聚乙烯基乙酸酯系聚合物(以下简称为PVAc)的甲醇溶液(浓度63%)。接着,使用氢氧化钠利用常法对PVAc进行皂化,利用水进行中和并干燥,得到粘均聚合度为260、皂化度为40摩尔%、低分子量成分的比率(分子量为8000以下的聚合物的比率)为4.4质量%的PVA (A1)。

[0111] 制造例2~14 (PVA (A2~14) 的制造)

[0112] 变更乙酸乙烯酯和甲醇的投料量、聚合时使用的链转移剂的种类、投料量和相对于VAc的体系内浓度、聚合引发剂相对于VAc的体系内浓度、聚合率、搅拌叶片的种类、搅拌转速等聚合条件,除此之外,与制造例1同样操作,制造了表1所示的PVA (A2~14)。分别将制造条件和所制造的PVA (A) 的物性值示于表1,将所使用的链转移剂和搅拌叶片示于表2和3。

[0113] 制造例15 (PVA (A15) 的制造)

[0114] 将391份VAc和1311份甲醇投入至聚合槽中,氮气置换后进行加热而升温至沸点。并且,作为聚合引发剂,相对于VAc而添加0.3%的偶氮双异丁腈。不添加链转移剂,搅拌叶片使用锚式叶片,以100rpm的转速进行聚合。在聚合率达到62%时进行冷却而停止聚合。添加甲醇的同时进行在减压下将残留的VAc与甲醇一起去除至体系外的操作,得到PVAc的甲醇溶液(浓度60%)。接着,使用氢氧化钠利用常法对PVAc进行皂化,利用水进行中和并干燥,得到粘均聚合度为250、皂化度为40摩尔%、低分子量成分的比率(分子量8000以下的该聚合物的比率)为4.7质量%且末端不具有阴离子性基团的PVA (A15)。

[0115] [表1]

[0116]

实施例	PVA(A)	原料				PVA(A)的物性值									
		乙醇		聚合率 (%)	薄片	单位面积 的薄片 动力 (N/m ²)	粘均 聚合度	氧化度 (摩尔%)	分子量 分布的比列 (重量%)	Mw/Mn					
		种类	量 (份)												
实施例1	PVA(A1)	1367	315	A	0.61	0.82	62	A	1.43	260	40	4.4	0.442	2.22	1.91
实施例2	PVA(A2)	1605	187	A	2.55	0.18	40	A	1.00	500	40	1.2	0.440	2.19	1.92
实施例3	PVA(A3)	1367	315	A	0.61	0.82	62	A	1.43	260	35	4.4	0.444	2.22	1.91
实施例4	PVA(A4)	1367	315	A	0.61	0.82	62	A	1.43	260	52	4.4	0.435	2.23	1.93
实施例5	PVA(A5)	1367	315	B	12.63	0.38	62	A	1.43	260	40	4.6	0.434	2.31	1.84
实施例6	PVA(A6)	1367	315	C	14.44	1.04	62	A	1.43	260	40	4.9	0.448	2.54	1.86
实施例7	PVA(A7)	1367	315	A	0.17	0.60	62	A	0.98	250	40	6.5	0.438	2.63	1.97
实施例8	PVA(A8)	1367	315	A	10.15	0.73	62	B	0.10	270	40	8.1	0.441	2.65	1.97
实施例9	PVA(A9)	1533	179	A	0.57	0.94	30	A	0.80	200	40	0.4	0.449	2.21	1.90
实施例10	PVA(A10)	1367	315	A	0.61	0.82	62	A	1.43	260	25	4.4	0.437	2.24	1.90
实施例11	PVA(A11)	1367	315	A	0.61	0.82	62	A	1.43	260	70	4.4	0.440	2.23	1.91
实施例12	PVA(A12)	1367	315	D	6.54	0.46	62	A	1.43	270	40	6.3	0.444	2.52	1.91
实施例13	PVA(A13)	1367	315	A	11.44	0.90	62	B	0.01	240	40	10.1	0.437	3.64	2.95
实施例14	PVA(A14)	1367	315	A	7.8	0.55	62	B	0.01	300	40	9.7	0.444	3.52	2.92
实施例15	PVA(A15)	391	1311	-	-	-	82	C	0.60	250	40	4.7	0.449	2.34	1.94

[0117]

[表2]

种类	链转移剂
A	3-巯基丙酸
B	巯基琥珀酸
C	3-巯基-1-丙磺酸钠
D	2-巯基乙醇

[0119] [表3]

种类	搅拌叶片
A	Max-Blend叶片
B	BISTER型
C	罐式叶片

[0121] 实施例1

[0122] 在容量5L的高压釜中,以将粘均聚合度为2000、皂化度为80摩尔%的VAc的均聚物进行皂化而得到的PVA (B) 相对于氯乙烯单体达到800ppm的方式,以100份的去离子水溶液的形式进行投料,以上述PVA (A1) 相对于氯乙烯单体达到200ppm的方式以100份的去离子水溶液的形式进行投料,以投料的去离子水的合计达到1200份的方式追加去离子水来投料。接着,将枯基过氧化新癸酸酯的70%甲苯溶液0.65份和叔丁基过氧化新十二烷酸酯的70%甲苯溶液1.05份投入至高压釜中。以高压釜内的压力达到0.2Mpa的方式导入氮气,进行共计5次的所导入的氮气的吹扫这一操作,对高压釜内充分地进行氮气置换而去除氧气。其后,投入氯乙烯940份,将高压釜内的内容物升温至57℃,在搅拌下开始氯乙烯单体的聚合。聚合开始时的高压釜内的压力为0.80MPa。自开始聚合起经过约3.5小时后,在高压釜内的压力达到0.70Mpa的时刻停止聚合,去除未反应的氯乙烯单体后,取出聚合反应物,以65℃进行16小时的干燥,得到氯乙烯聚合物的颗粒。

[0123] (氯乙烯聚合物颗粒的评价)

[0124] 针对实施例1中得到的聚合物颗粒,按照以下方法来评价 (1) 平均粒径、(2) 粒度分布、(3) 增塑剂吸收性、以及 (4) 残留单体量(脱单体性)。将评价结果示于表4。

[0125] (1) 平均粒径

[0126] 使用泰勒网目基准的金属网,利用干式筛分析来测定粒度分布,求出所得聚合物颗粒的平均粒径。

[0127] (2) 粒度分布

[0128] 以质量%来表示JIS标准筛的42目残留物(42 mesh-on)的含量。

[0129] A: 不足0.5质量%

[0130] B: 0.5质量%以上且不足1质量%

[0131] C: 1质量%以上

[0132] 以质量%来表示JIS标准筛的60目残留物的含量。

[0133] A: 不足5质量%

[0134] B: 5质量%以上且不足10质量%

[0135] C: 10质量%以上。

[0136] 需要说明的是,42目残留物的含量和60目残留物的含量均是值越小则粗大颗粒越

少,粒度分布越尖锐,表示聚合稳定性优异。

[0137] (3) 增塑剂吸收性

[0138] 量取装有0.02g脱脂棉的容量5mL的注射器的质量(记作Ag),向其中装入所得氯乙烯聚合物颗粒0.5g并测定质量(记作Bg),向其中装入邻苯二甲酸二辛酯(DOP) 1g,并静置15分钟。其后,以3000rpm进行40分钟的离心分离并测定质量(记作Cg)。并且,利用下述计算式来求出增塑剂吸收性(%)。

[0139] 增塑剂吸收性(%) = $100 \times \left[\left\{ \frac{C-A}{B-A} \right\} - 1 \right]$ 。

[0140] (4) 残留单体量(脱单体性)

[0141] 取出氯乙烯的悬浮聚合中的聚合反应物后,以75℃进行3小时的干燥,利用顶空气相色谱法测定此时此刻的残留单体量。该值越小,则氯乙烯聚合物的颗粒中残留的单体因干燥而被去除的比率越多。该值成为残留单体的去除程度、即表示脱单体性的指标。

[0142] 实施例2~8

[0143] 除了分别使用PVA(A2~8)之外,与实施例1同样操作,进行氯乙烯的悬浮聚合,得到氯乙烯聚合物的颗粒。将所得聚合物颗粒的评价结果示于表4。

[0144] 实施例9

[0145] 除了将所投入的去离子水的合计设为1400份之外,与实施例1同样操作,进行氯乙烯的悬浮聚合,得到氯乙烯聚合物的颗粒。将所得聚合物颗粒的评价结果示于表5。

[0146] 实施例10

[0147] 将聚合温度设为50℃,将所使用的聚合引发剂设为枯基过氧化新癸酸酯的70%甲苯溶液1.2份和叔丁基过氧化新十二烷酸酯的70%甲苯溶液2.0份。并且,将聚合开始时的高压釜内的压力设为0.72Mpa,自开始聚合起约经过5小时后,在高压釜内的压力达到0.60Mpa的时刻停止聚合,除此之外,与实施例1同样操作,进行氯乙烯的悬浮聚合,得到氯乙烯聚合物的颗粒。将所得聚合物颗粒的评价结果示于表6。

[0148] 比较例1

[0149] 除了不使用PVA(A1)之外,与实施例1同样操作,进行氯乙烯的悬浮聚合,得到氯乙烯聚合物的颗粒。将聚合物颗粒的评价结果示于表4。此时,所得聚合物颗粒的增塑剂吸收性不充分。另外,残留单体量也多,脱单体性也不充分。

[0150] 比较例2

[0151] 使用粘均聚合度为800的PVA(A9)来代替PVA(A1),或许该PVA(A9)的聚合度过高,不会在水中溶解或分散,无法进行评价。

[0152] 比较例3

[0153] 除了使用皂化度为25摩尔%的PVA(A10)来代替PVA(A1)之外,与实施例1同样操作,进行氯乙烯的悬浮聚合,得到氯乙烯聚合物的颗粒。将氯乙烯聚合物的颗粒的评价结果示于表4。此时,所得聚合物颗粒的增塑剂吸收性不充分。另外,残留单体量也多,脱单体性也不充分。

[0154] 比较例4

[0155] 除了使用皂化度为70摩尔%的PVA(A11)来代替PVA(A1)之外,与实施例1同样操作,进行氯乙烯的悬浮聚合,得到氯乙烯聚合物的颗粒。将氯乙烯聚合物的颗粒的评价结果示于表4。此时,所得氯乙烯聚合物颗粒的增塑剂吸收性不充分。另外,残留单体量也多,脱单

体性也不充分。

[0156] 比较例5

[0157] 使用将2-巯基乙醇用于链转移剂而合成的PVA (A12) 来代替PVA (A1), 或许是因为该PVA (A12) 不具有阴离子性基团, 不会溶解或分散于水, 无法进行评价。

[0158] 比较例6

[0159] 除了使用分子量8000以下的低分子量成分的比率为10.1%的PVA (A13) 来代替PVA (A1) 之外, 与实施例1同样操作, 进行氯乙烯的悬浮聚合。将氯乙烯聚合物的颗粒的评价结果示于表4。此时, 所得聚合物颗粒中的残留单体量多、脱单体性不充分。另外, 尤其是平均粒径大, 可观察到大量粗大颗粒, 聚合稳定性存在问题。

[0160] 比较例7

[0161] 除了使用分子量8000以下的低分子量成分的比率为9.7%、粘均聚合度为350的PVA (A14) 来代替PVA (A1) 之外, 与实施例1同样操作, 进行氯乙烯的悬浮聚合。将氯乙烯聚合物的颗粒的评价结果示于表4。此时, 所得聚合物颗粒中的残留单体量多、脱单体性不充分。另外, 尤其是平均粒径大, 可观察到大量粗大颗粒, 聚合稳定性存在问题。

[0162] 比较例8

[0163] 使用未使用链转移剂而合成的未改性PVA即PVA (A15) 来代替PVA (A1), 或许是因为该PVA (A15) 不具有阴离子性基团, 不会溶解或分散于水, 无法进行评价。

[0164] 比较例9

[0165] 除了将所投入的去离子水的合计设为1400份之外, 与比较例6同样操作, 进行氯乙烯的悬浮聚合, 得到氯乙烯聚合物的颗粒。将氯乙烯聚合物颗粒的评价结果示于表5。此时, 所得聚合物颗粒中的残留单体量多、脱单体性不充分。平均粒径大, 可观察到大量粗大颗粒。

[0166] 比较例10

[0167] 将聚合温度设为50℃, 将所使用的引发剂设为枯基过氧化新癸酸酯的70%甲苯溶液1.2份和叔丁基过氧化新十二烷酸酯的70%甲苯溶液2.0份。并且, 将聚合开始时的高压釜内的压力设为0.72Mpa, 自开始聚合起经过约5小时后, 在高压釜内的压力达到0.60Mpa的时刻停止聚合, 除此之外, 与比较例6同样操作, 进行氯乙烯的悬浮聚合, 得到氯乙烯聚合物颗粒。将所得聚合物颗粒的评价结果示于表6。此时, 平均粒径大, 可观察到大量粗大颗粒。

[0168]

[表4]

	PVA(A)	PVA的水溶性	氯乙烯聚合物颗粒的评价结果				
			平均粒径 (μm)	粒度分布		增塑剂吸收性 (%)	残留单体量 (ppm)
				42目残留物	60目残留物		
实施例1	PVA(A1)	A	155.3	A	A	20.2	0.3
实施例2	PVA(A2)	A	154.8	A	A	20.9	0.5
实施例3	PVA(A3)	A	166.6	A	A	20.6	0.5
实施例4	PVA(A4)	A	154.4	A	A	20.0	0.9
实施例5	PVA(A5)	A	166.6	A	A	20.7	0.8
实施例6	PVA(A6)	A	173.2	A	B	22.4	0.9
实施例7	PVA(A7)	A	157.0	A	A	20.4	0.6
实施例8	PVA(A8)	A	172.6	A	B	21.2	0.8
比较例1	-	A	147.3	B	A	11.3	436.0
比较例2	PVA(A9)	B	-	-	-	-	-
比较例3	PVA(A10)	A	153.4	A	A	16.7	19.9
比较例4	PVA(A11)	A	150.5	B	A	15.3	159.5
比较例5	PVA(A12)	B	-	-	-	-	-
比较例6	PVA(A13)	A	225.6	C	C	19.9	2.3
比较例7	PVA(A14)	A	201.2	C	C	19.8	2.1
比较例8	PVA(A15)	B	-	-	-	-	-

[0169] 如表4所示那样,使用含有满足本发明构成的PVA (A) 的悬浮聚合用分散稳定剂对乙烯基化合物进行悬浮聚合时,聚合稳定性高,因此粗大颗粒的形成少,能够得到直径均匀的聚合物颗粒。进而,能够得到增塑剂吸收性、脱单体性非常优异的聚合物颗粒。因此,本发明的分散稳定剂的工业有用性极高。

[0170]

[表5]

	PVA(A)	氯乙烯单体/水	氯乙烯聚合物颗粒的评价结果				
			平均粒径 (μm)	粒度分布		增塑剂吸收性 (%)	残留单体量 (ppm)
				42目残留物	60目残留物		
实施例1	PVA(A1)	940/1200	155.3	A	A	20.2	0.3
实施例9	PVA(A1)	940/1400	151.4	A	A	20.0	0.3
比较例6	PVA(A13)	940/1200	225.6	C	C	19.9	2.3
比较例9	PVA(A13)	940/1400	190.7	B	C	19.6	2.2

[0171] 将乙烯基化合物进行悬浮聚合时,提高乙烯基化合物相对于水的比率时,生产率提高。然而,如表5的比较例6和9所示那样,提高乙烯基化合物相对于水的比率时,粗大颗粒的形成变多,聚合反应容易变得不稳定。另一方面,如实施例1和9所示那样,作为分散稳定剂而使用PVA (A1) 时,即使提高乙烯基化合物相对于水的比率,粗大颗粒的形成也少,能够

得到直径均匀的聚合物颗粒。因此,在乙烯基化合物的比率多的聚合条件下,使用本发明的分散稳定剂的利益大。

[0172]

[表6]

	PVA(A)	聚合温度 (°C)	氯乙烯聚合物颗粒的评价结果				
			平均粒径 (μm)	粒度分布		增塑剂 吸收性 (%)	残留 单体量 (ppm)
				42目残留物	60目残留物		
实施例1	PVA(A1)	57	155.3	A	A	20.2	0.3
实施例10	PVA(A1)	50	140.4	A	A	25.9	0.1
比较例6	PVA(A13)	57	235.6	C	C	19.9	2.3
比较例10	PVA(A13)	50	182.7	B	C	25.1	1.2

[0173] 将乙烯基化合物进行悬浮聚合时,能够控制所得聚合物颗粒的聚合度。然而,如表6的比较例6和10所示那样,将聚合温度由50°C设为57°C时,粗大颗粒的形成变多。进而,增塑剂吸收性、脱单体性也不充分。另一方面,如实施例1和10所示那样,使用PVA(A1)时,即使将聚合温度由50°C设为57°C,粗大颗粒的形成也少,能够得到直径均匀的聚合物颗粒。进而,增塑剂吸收性、脱单体性也优异。因此,在聚合温度高的聚合条件下,使用本发明的分散稳定剂的效果大。