

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2007-70532

(P2007-70532A)

(43) 公開日 平成19年3月22日(2007.3.22)

(51) Int. Cl.	F I	テーマコード (参考)
CO8F 16/06 (2006.01)	CO8F 16/06	4J100
CO8F 218/04 (2006.01)	CO8F 218/04	
CO8F 8/12 (2006.01)	CO8F 8/12	
CO8F 222/00 (2006.01)	CO8F 222/00	

審査請求 有 請求項の数 8 O L (全 15 頁)

(21) 出願番号	特願2005-260827 (P2005-260827)	(71) 出願人	000003296 電気化学工業株式会社 東京都中央区日本橋室町二丁目1番1号 日本橋三井タワー
(22) 出願日	平成17年9月8日(2005.9.8)	(72) 発明者	渡辺 聡 新潟県糸魚川市大字青海2209番地 電気化学工業株式会社青海工場内
		(72) 発明者	小竹 弘寿 新潟県糸魚川市大字青海2209番地 電気化学工業株式会社青海工場内
		Fターム(参考)	4J100 AE02P AJ10Q AK29Q AK33Q BA16Q BA17Q BA20Q CA01 CA04 CA05 CA06 CA31 DA01 DA32 DA61 HA09 JA01 JA03 JA07 JA38

(54) 【発明の名称】 変性ポリビニルアルコールおよびその製造方法

(57) 【要約】 (修正有)

【課題】分子内の主鎖に特定モノマー由来の不飽和二重を有する変性ポリビニルアルコールおよびその製造方法を提供する。

【解決手段】分子主鎖中に、特定モノマー由来の不飽和二重結合単位を有する変性ポリビニルアルコールであって、その重量平均分子量(Mw)と、オゾン分解処理して得られた重合体成分の重量平均分子量(Mw')との関係Mw'/Mwが、0.001~0.70である変性ポリビニルアルコール。

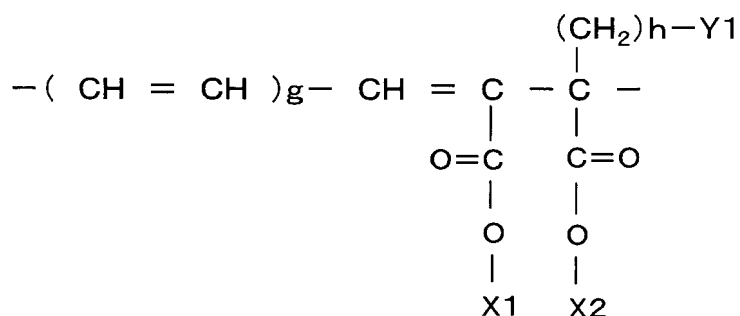
【選択図】 なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

分子主鎖中に、一般式(化1)で表される結合単位を有する変性ポリビニルアルコールであって、その重量平均分子量(Mw)と、オゾン分解処理して得られた重合体成分の重量平均分子量(Mw')との関係Mw'/Mwが、0.001~0.70である変性ポリビニルアルコール。

【化1】



10

(式中、X1とX2は、炭素数1~12の低級アルキル基、水素原子または金属塩を表す。gは、0~3の整数を表す。hは、0~12の整数を表す。Y1は、カルボン酸、カルボン酸エステル、カルボン酸金属塩または水素原子を表す。)

20

【請求項 2】

Mw'/Mwの値(Y)と0.2質量%の水溶液、メタノール溶液または水メタノール混合溶液の紫外線吸収スペクトルによる280nmの吸光度値と320nmの吸光度値の合計値(X)との関係が、一般式(数1)を満たすことを特徴とする請求項1記載の変性ポリビニルアルコール。

(数1) $Y = aX + b$

(式中、aは-0.50以下、bは0.7~1.0の値を示す。)

【請求項 3】

オゾン分解処理して得られた重合体成分の重量平均分子量(Mw')が、分子量分布を測定したときに最大ピークを示した重合体成分の重量平均分子量であることを特徴とする請求項1または請求項2記載の変性ポリビニルアルコール。

30

【請求項 4】

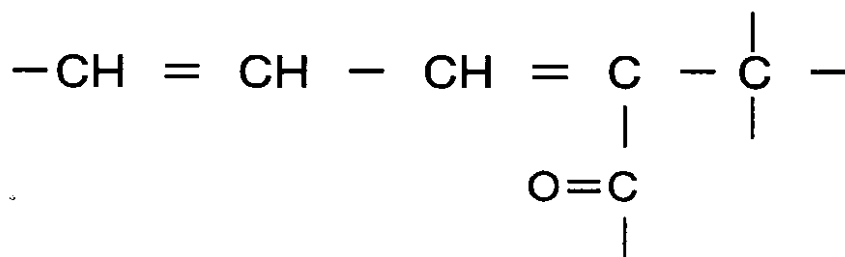
0.2質量%の水溶液、メタノール溶液または水メタノール混合溶液の紫外線吸収スペクトルによる270nmの吸光度が、0.05以上であることを特徴とする請求項1~3のいずれか一項に記載した変性ポリビニルアルコール。

【請求項 5】

一般式(化2)で表される不飽和二重結合由来の紫外線吸収スペクトルのピークトップが、265~275nmの間にあることを特徴とする請求項1~4のいずれか一項に記載した変性ポリビニルアルコール。

40

【化 2】



10

【請求項 6】

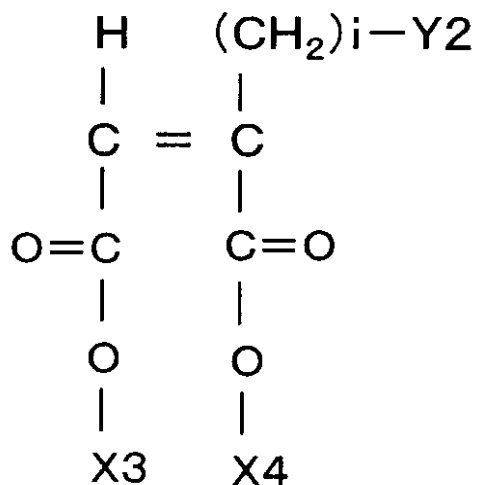
未変性ポリビニルアルコールの含有量が、25質量%以下であることを特徴とする請求項1～5のいずれか一項に記載した変性ポリビニルアルコール。

【請求項 7】

一般式(化3)～一般式(化5)で表されるモノマーの少なくとも一種と、ビニルエステル単位を有するモノマーとを共重合させた後、得られた共重合体をケン化することを特徴とする請求項1～6のいずれか一項に記載した変性ポリビニルアルコールの製造方法。

【化 3】

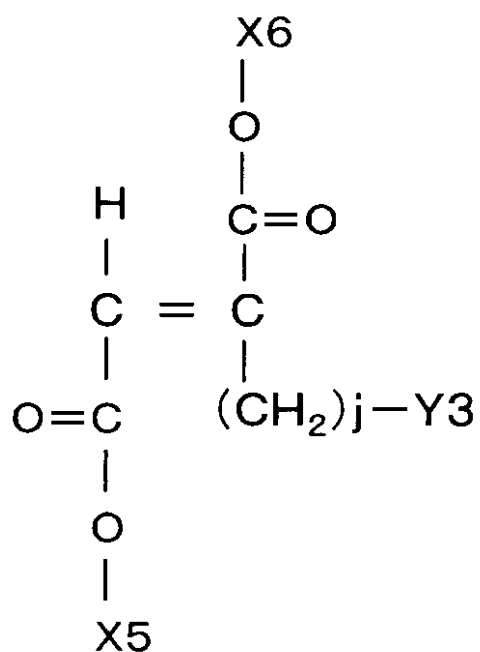
20



30

(式中、X3とX4は、炭素数1～12の低級アルキル基、水素原子または金属塩を表す。iは、0～12の整数を表す。Y2は、カルボン酸、カルボン酸エステル、カルボン酸金属塩または水素原子を表す。)

【化 4】

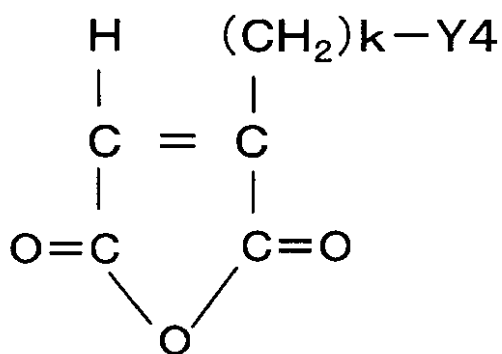


10

20

(式中、X5とX6は、炭素数1～12の低級アルキル基、水素原子または金属塩を表す。jは、0～12の整数を表す。Y3は、カルボン酸、カルボン酸エステル、カルボン酸金属塩または水素原子を表す。)

【化 5】



30

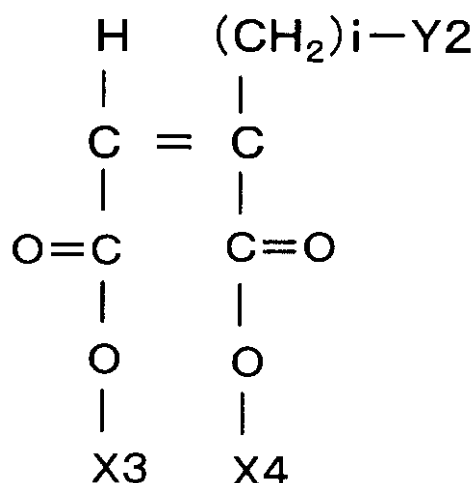
40

(式中、kは、0～12の整数を表す。Y4は、カルボン酸、カルボン酸エステル、カルボン酸金属塩または水素原子を表す。)

【請求項 8】

一般式(化6)～一般式(化8)で表されるモノマーの少なくとも一種と、ビニルエステル単位を有するモノマーと、これらのモノマーと共重合可能なモノマーを共重合させた後、得られた共重合体をケン化することを特徴とする請求項1～6のいずれか一項に記載した変性ポリビニルアルコールの製造方法。

【化 6】

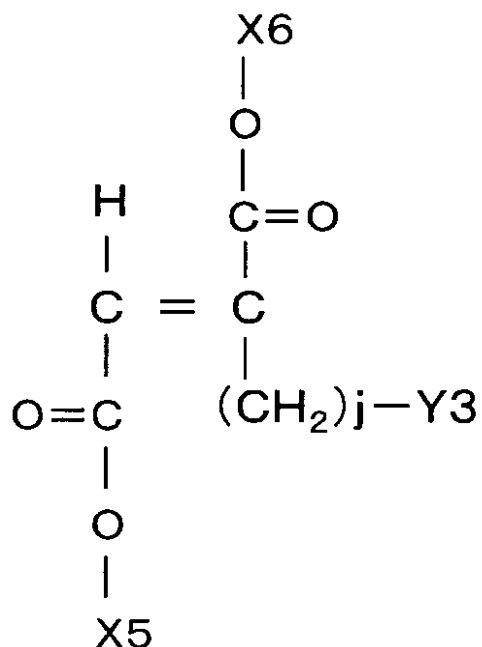


10

(式中、X₃とX₄は、炭素数1～12の低級アルキル基、水素原子または金属塩を表す。iは、0～12の整数を表す。Y₂は、カルボン酸、カルボン酸エステル、カルボン酸

20

【化 7】

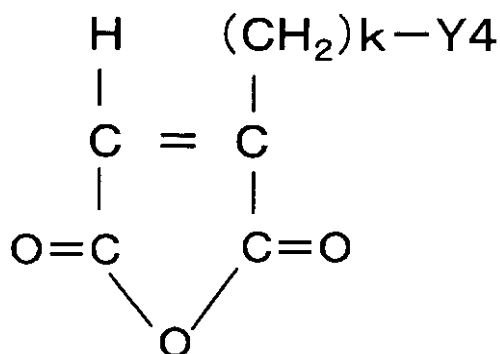


30

(式中、X₅とX₆は、炭素数1～12の低級アルキル基、水素原子または金属塩を表す。jは、0～12の整数を表す。Y₃は、カルボン酸、カルボン酸エステル、カルボン酸

40

【化 8】



10

(式中、kは、0～12の整数を表す。Y₄は、カルボン酸、カルボン酸エステル、カルボン酸金属塩または水素原子を表す。)

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、主鎖に特定モノマー由来の二重結合を有する変性ポリビニルアルコールおよびその製造方法に関するものである。 20

【背景技術】

【0002】

分子内に反応性の不飽和二重結合を導入したポリビニルアルコールとしては、ポリビニルアルコールを、重合性二重結合を含有する反応性分子で後変性 (post-modification) することによりポリビニルアルコール側鎖に不飽和二重結合を導入して得られたもの (例えば、特許文献1参照) や、保護されたエチレン性不飽和二重結合を有するポリビニルエステル系共重合体を得た後で保護を外して得られたもの (例えば、特許文献2参照)、アルデヒド類を連鎖移動剤として用いてポリビニルアルコール分子末端に不飽和二重結合を導入させたもの (例えば、特許文献3参照) などが知られている。 30

【特許文献1】特開平04-283749号公報

【特許文献2】特開2001-072720号公報

【特許文献3】特開2004-250695号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0003】

本発明は、分子内の主鎖に特定モノマー由来の不飽和二重結合が平均的に存在している変性ポリビニルアルコールおよびその製造方法を提供することを課題とする。

【課題を解決するための手段】

【0004】

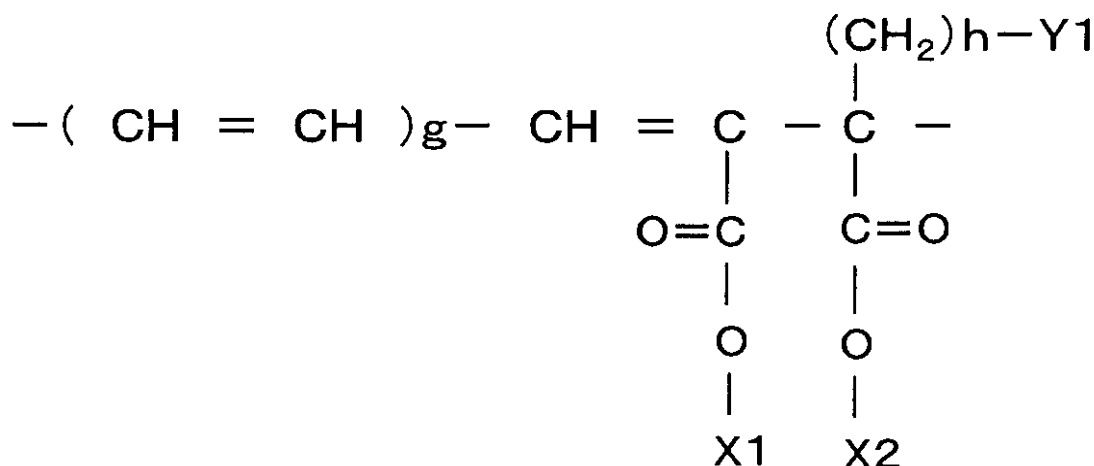
特定のモノマーを重合させてケン化反応させて得られたポリビニルアルコールことにより、上記の課題を解決できる。 40

【0005】

すなわち本発明は、分子主鎖中に、一般式(化9)で表される結合単位を有する変性ポリビニルアルコールであって、その重量平均分子量(M_w)と、オゾン分解処理して得られた重合体成分の重量平均分子量(M_w')との関係M_w'/M_wが、0.001～0.70である変性ポリビニルアルコールである。この場合において、M_w'/M_wの値(Y)と0.2質量%の水溶液、メタノール溶液または水メタノール混合溶液の紫外線吸収スペクトルによる280nmの吸光度値と320nmの吸光度値の合計値(X)との関係が、一般式(数2)を満たすことが好ましく、0.2質量%の水溶液、メタノール溶液ま 50

たは水メタノール混合溶液の紫外線吸収スペクトルによる270nmの吸光度は0.05以上が好ましく、未変性ポリビニルアルコールの含有量が25質量%以下であることが好ましい。

【化9】



10

20

(式中、X1とX2は、炭素数1~12の低級アルキル基、水素原子または金属塩を表す。gは、0~3の整数を表す。hは、0~12の整数を表す。Y1は、カルボン酸、カルボン酸エステル、カルボン酸金属塩または水素原子を表す。)

(数2) $Y = aX + b$

(式中、aは-0.50以下、bは0.7~1.0の値を示す。)

【発明の効果】

【0006】

分子内の主鎖に特定モノマー由来の不飽和二重結合が平均的に存在する変性ポリビニルアルコールが得られる。

【発明を実施するための最良の形態】

30

【0007】

変性ポリビニルアルコールは、エチレン性不飽和二重結合を有するモノマーと、ビニルエステル単位を有するモノマーを共重合させた後に、ケン化させてカルボニル基含有ポリビニルアルコールを得、洗浄、乾燥を行って得られるものであり、主鎖にカルボキシル基を起点とする不飽和二重結合を平均的に導入させたものである。

【0008】

変性ポリビニルアルコールの M_w' / M_w の値は、分子主鎖中の不飽和二重結合が、どの部分に存在しているかを表したものである。変性ポリビニルアルコールをオゾン分解処理すると、その主鎖に導入された不飽和二重結合が選択的に切断される。このため、変性ポリビニルアルコール分子内の主鎖に不飽和二重結合が平均的に存在している場合は、オゾン分解処理によって得られる重合体の重量平均分子量に偏りがなくかつ低分子量の重合体成分が多くなるため M_w' / M_w の値も小さくなる。一方、不飽和二重結合が主鎖の末端部や中央部に偏って存在している場合は、オゾン分解処理によって得られる重合体成分が、高分子量のものとは低分子量のものの混合物や、中分子量のものとなるため、 M_w' / M_w の値も大きくなる。

40

この M_w' / M_w の値は、特に限定するものではないが、下限は0.001以上、好ましくは0.10以上、上限は0.70以下、好ましくは0.50以下がよい。

【0009】

オゾン分解処理は、Polymer, vol.22, 1721(1981)、Rubber Chemistry and Technology, vol.59, 16(1986)や、Macromolecules, vol.16, 1925(1983)等に記載されている処理方法で

50

ある。本発明では、この処理方法に準じて、再酢化させた変性ポリビニルアルコールを溶媒に溶解させた後、オゾンを経過して不飽和二重結合部をオゾン化し、水素化リチウムアルミニウムで還元して低分子量の重合体成分を得た。

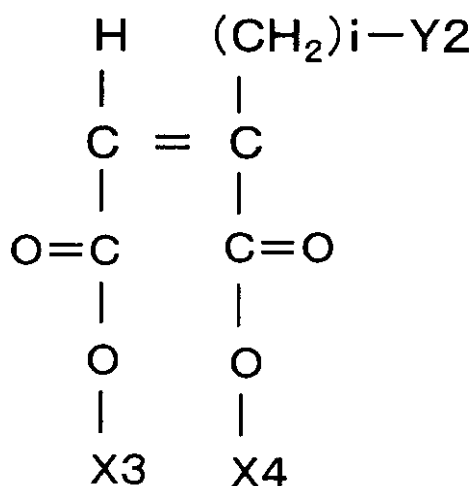
オゾン分解処理前後の重量平均分子量は、サイズ排除クロマトグラフィー（SEC）測定により、RI（示差屈折）検出器を用いて測定した値である。

なお、再酢化させた変性ポリビニルアルコールとは、変性ポリビニルアルコールをピロジンと無水酢酸の混合溶媒に溶解させて反応させた後、アセトンを加えて希釈、氷水を加えて析出させ、真空乾燥させて得られたものである。

【0010】

エチレン性不飽和二重結合を有するモノマーとしては、一般式（化10）で表されるものを好適に使用出来る。 10

【化10】



20

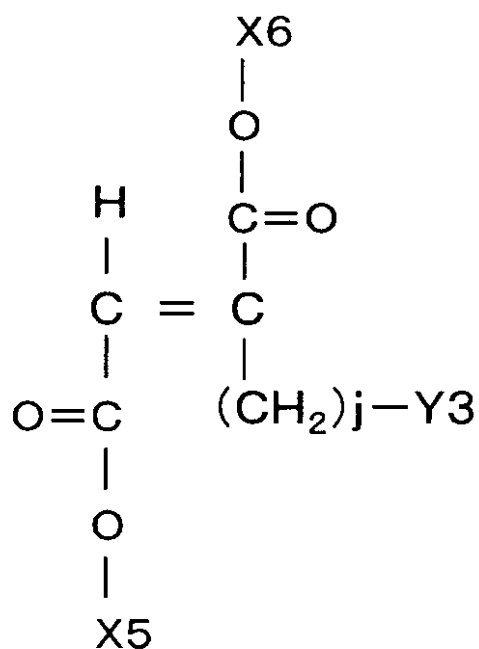
（式中、X3とX4は、炭素数1～12の低級アルキル基または水素原子を表す。iは、0～12の整数を表す。Y2は、カルボン酸、カルボン酸エステル、カルボン酸金属塩または水素原子を表す。） 30

これらモノマーとしては、例えば、マレイン酸ジメチル、マレイン酸ジエチル等がある。

【0011】

また、一般式（化11）で表されるモノマーも好適に使用出来る。

【化 1 1】



10

20

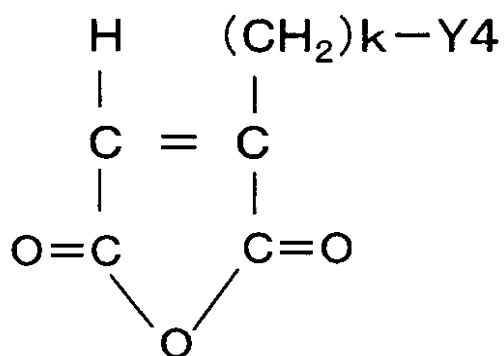
(式中、X5とX6は、炭素数1～12の低級アルキル基または水素原子を表す。jは、0～12の整数を表す。Y3は、カルボン酸、カルボン酸エステル、カルボン酸金属塩または水素原子を表す。)

これらモノマーとしては、例えば、フマル酸ジメチル、フマル酸モノエチル、フマル酸ジエチル、シトラスコン酸ジメチル等がある。

【0012】

また、一般式(化12)で表されるモノマーも好適に使用出来る。

【化 1 2】



40

(式中、kは、0～12の整数を表す。Y4は、カルボン酸、カルボン酸エステル、カルボン酸金属塩または水素原子を表す。)

これらモノマーとしては、例えば、無水マレイン酸、無水シトラスコン酸等がある。

【0013】

これらモノマーの含有量(共重合量)は、特に限定するものではないが、分子内の不飽和 50

二重結合量を確保する観点から、0.1~50モル%が好ましく、0.1~10モル%がより好ましい。

【0014】

ビニルエステル単位を有するモノマーとしては、特に限定するものではないが、ギ酸ビニル、酢酸ビニル、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、ピバリン酸ビニルおよびパーサテック酸ビニル等があり、安定して重合を行えるという観点から酢酸ビニルが好ましい。

【0015】

また、必要に応じて、これらのモノマーと共重合可能なモノマーを共重合させてもよい。共重合可能なモノマーとしては、特に限定するものではないが、例えば、エチレン、プロピレン、1-ブテン、イソブテン等のオレフィン類、アクリル酸、メタクリル酸、クロトン酸、フタル酸、マレイン酸、イタコン酸などの不飽和酸類、またはその塩類、または炭素数1~18のモノアルキルエステル類もしくはジアルキルエステル類、アクリルアミド、炭素数1~18のN-アルキルアクリルアミド、N,N-ジアルキルアクリルアミド、ジアセトンアクリルアミド、2-アクリルアミドプロパンスルホン酸およびその塩、アクリルアミドプロピルジメチルアミンおよびその塩またはその4級塩などのアクリルアミド類、メタクリルアミド、炭素数1~18のN-アルキルメタクリルアミド、N,N-ジアルキルメタクリルアミド、ジアセトンメタクリルアミド、2-メタクリルアミドプロパンスルホン酸およびその塩、メタクリルアミドプロピルジメチルアミンおよびその塩またはその4級塩などのメタクリルアミド類、炭素数1~18のアルキル鎖長を有するアルキルビニルエーテル、ヒドロキシアルキルビニルエーテル、アルコキシアルキルビニルエーテル等のビニルエーテル類、N-ビニルピロリドン、N-ビニルホルムアミド、N-ビニルアセトアミドなどのN-ビニルアミド類、アクリロニトリル、メタクリロニトリル等のシアン化ビニル類、塩化ビニル、塩化ビニリデン、フッ化ビニル、フッ化ビニリデン、臭化ビニル、臭化ビニリデン等のハロゲン化ビニル類、トリメトキシビニルシランなどのビニルシラン類、酢酸アリル、塩化アリル、アリルアルコール、ジメチルアリルアルコール等のアリル化合物、ビニルトリメトキシシラン等のビニルシリル化合物、酢酸イソプロペニル等がある。これら共重合可能なモノマーの使用量は、特に限定するものではないが、使用する全モノマーに対して0.001~20モル%が好ましい。

【0016】

変性ポリビニルアルコールの重量平均分子量(Mw)は、特に限定するものではないが、一般に使用されている1900~66500の範囲がよく、水溶性、保護コロイド性のバランスを向上させる観点から3800~28500の範囲がより好ましい。

【0017】

モノマーの重合方法は、特に限定するものではなく公知の重合方法が用いられ、通常、メタノール、エタノールあるいはイソプロピルアルコールなどのアルコールを溶媒とする溶液重合が行なわれる。バルク重合、乳化重合、懸濁重合を行うことも可能である。かかる溶液重合においては、連続重合でもバッチ重合でもよく、モノマーは、一括で仕込んでよく分割して仕込んでよいし、連続的または断続的に添加するなど任意の手段を用いることができる。

【0018】

溶液重合において使用する重合開始剤は、特に限定するものではないが、アゾビスイソプロチロニトリル、アゾビス-2,4-ジメチルパレロニトリル、アゾビス(4-メトキシ-2,4-ジメチルパレロニトリル)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ンイルパーオキシド、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テート等の過酸化化合物、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ネート、-クミルパーオキシネオデカネート、t-ブチルパーオキシネオデカネート等のパーエステル化合物、アゾビスジメチルパレロニトリ

ル、アゾビスメトキシバレロニトリルなどの公知のラジカル重合開始剤を使用することができる。重合反応温度は、通常30 ~ 90 程度の範囲から選択される。

【0019】

ケン化は、モノマーを共重合させて得られた共重合体をアルコールに溶解し、アルカリ触媒又は酸触媒の存在下で分子中のエステルを加水分解するものである。アルコールとしては、例えば、メタノール、エタノール、ブタノール等がある。アルコール中の共重合体の濃度は、特に限定するものではないが、10 ~ 80 重量%の範囲から選ばれる。アルカリ触媒としては、例えば、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、例えば、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、共重合体に対して1 ~ 100 ミリモル当量にすることがよい。ケン化温度は、特に限定するものではないが、10 ~ 70 、好ましくは30 ~ 40 の範囲がよい。反応時間は、特に限定するものではないが、30分 ~ 3時間にわたって行われる。

10

【0020】

変性ポリビニルアルコールの吸光度は、特に限定するものではないが、0.2 質量%の、水溶液、メタノール溶液または水メタノール混合溶液の紫外線吸収スペクトルによる270 nmの吸光度が、0.05 以上のものが好ましい。この吸光度は、ケン化工程において使用する触媒の量、ケン化時間、ケン化温度を変更することによって任意の値に調整することができる。

20

【0021】

ここで、紫外線吸収スペクトルの帰属については、特開2004 - 250695 公報等に、215 nmの吸収はポリビニルアルコール系樹脂中の $-CO-CH=CH-$ の構造に帰属し、280 nmの吸収はポリビニルアルコール系樹脂中の $-CO-(CH=CH)_2-$ の構造に帰属し、320 nmの吸収はポリビニルアルコール系樹脂中の $-CO-(CH=CH)_3-$ の構造に帰属に関するという記載がある。

【0022】

Mw' / Mw の値 (Y) は、上記の通り、不飽和二重結合の分散状態を表す値であり、0.2 質量%の、水溶液、メタノール溶液または水メタノール混合溶液の紫外線吸収スペクトルによる280 nmの吸光度値と320 nmの吸光度値の合計値 (X) は、分子内の不飽和二重結合の量を表す値である。このため、一般式 (数3) は、変性ポリビニルアルコールの構造を特定するものである。

30

(数3) $Y = aX + b$

(式中、a は - 0.50 以下、b は 0.7 ~ 1.0 の値を示す。)

ここで、a の値は、不飽和二重結合の分散状態を表す値であり、この値が小さいほど不飽和二重結合が分子内の主鎖に平均的に分散していることを表す。b の値は定数であり、分子内の主鎖に不飽和二重結合が含まれない変性ポリビニルアルコールの Mw' / Mw を表すものである。

a の値は特に限定するものではないが、例えば、得られた変性ポリビニルアルコールを懸濁重合時の分散剤やエマルジョン重合時の保護コロイド剤として用いる場合には、その活性を向上させるという観点から - 0.50 ~ - 0.70 の範囲に設定するとよい。

40

【0023】

Mw' / Mw の値や、a の値を調整するには、モノマーを重合させる際の仕込み方法によって調整することが出来る。例えば、これらの値を低下させるには、変性ポリビニルアルコールを製造する際に、重合缶へ連続的にあるいは分割してモノマーを仕込めばよい。

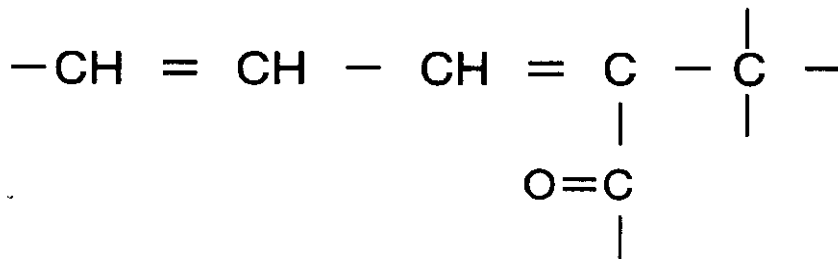
【0024】

一般的なアルデヒド類を連鎖移動剤として用いたポリビニルアルコールの不飽和二重結合の二連鎖構造 ($-CO-(CH=CH)_2-$) 由来の紫外線吸収スペクトルは、280 nm 近傍にピークトップがくるが、本発明の変性ポリビニルアルコールにおける、一般式 (化13) の構造に由来し270 nm 中心で265 ~ 275 nm の範囲に含まれるピークを

50

有するものである。比較のチャートを（図 1）に示す。

【化 1 3】



10

【0025】

変性ポリビニルアルコールのケン化度は、特に限定するものではないが、一般的に30モル%～99.9モル%の範囲から選択すればよい。

【実施例】

【0026】

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。

尚、特に断りがない限り、「部」及び「%」は「質量部」及び「質量%」を意味する。

【0027】

20

実施例 1

変性ポリビニルアルコールの製造

酢酸ビニル 17部、メタノール 14部、マレイン酸ジメチル 0.023部及び酢酸ビニルに対して0.10%のアゾビスイソブチロニトリルを重合缶に仕込み、窒素置換後加熱して沸点まで昇温させ、更に、酢酸ビニル 6部、メタノール 5部及びマレイン酸ジメチル 0.207部の混合液を重合率75%に達するまで連続的に添加して重合させ、重合率90%に達した時点で重合を停止した。次いで常法により未重合の酢酸ビニルを除去し、得られた重合体を水酸化ナトリウムで常法によりケン化した。その後、90℃で90分熱風乾燥して変性ポリビニルアルコールを得た。

【0028】

30

オゾン分解処理

変性ポリビニルアルコール 0.15gをジクロロメタン 40mlに溶解させた後、25℃～30℃に冷却して、攪拌しながら酸素流量 100ml/minに対してオゾンを 0.041mmol/minで導入しバブリングした。この溶液に30%の過酸化水素 0.2mlを加えて80℃で60分間還流させ室温まで冷却した。さらに無水硫酸マグネシウムを2g加えて分解処理中に発生した水を除去した後、吸引ろ過、エバポレーション、真空乾燥を行った。

【0029】

分析方法

変性ポリビニルアルコールのケン化度は、JIS K 6276「3.5ケン化度」に準じて測定したものであり、未変性ポリビニルアルコールの含有量は、変性ポリビニルアルコールをメタノール中でアルカリ触媒にて完全ケン化し、ソックスレー抽出した試料を濃度 0.01w/v%水溶液に調整し、イオン排除のHPLCを使用し、IR検出器の面積比で計算したものである。吸光度は、変性ポリビニルアルコールを0.2質量%の水溶液に調整し、270nm、280nmおよび320nmの紫外線の吸光度を測定したものである。

40

【0030】

オゾン分解処理前後の重量平均分子量の測定

サイズ排除グラフィー（SEC）により下記条件にて行ったものである。

装置 ポンプ；JASCO社製PU-980、恒温槽；日立社製L-5030、データ処

50

理；システムインストルメント社製 S I C 4 8 0 I I、カラム；東ソー社製 T S K - G E L M u l t i p o r e H X L - M 7 . 8 x 3 0 0 m m 2 本、4 0 、移動相；T H F 1 m l / m i n、検出器；日立社製 L - 3 3 5 0、サンプル注入量；0 . 1 % 1 0 0 μ L、検量線資料；ポリスチレン

【 0 0 3 1 】

光硬化性

変性ポリビニルアルコール 5 部を 4 5 部の水に溶解させて約 1 0 % 水溶液を作成し、この水溶液に光重合開始剤（イルガキュア 2 9 5 9 ；長瀬産業株式会社製）0 . 0 0 5 部を添加して U V 照射を行った。

【 0 0 3 2 】

アクリルモノマーの乳化重合

還流冷却器、滴下ロート、温度計、窒素導入口を備えたガラス製重合容器にイオン交換水 5 0 0 部を加え、変性ポリビニルアルコール 4 0 部を添加して、加熱攪拌し溶解した。その後、重合容器内温度を 7 0 にして、重合開始剤として過硫酸アンモニウム 2 重量部とメタクリル酸メチル 2 3 部とアクリル酸 2 エチルヘキシル 2 3 部を添加し 3 0 分重合した。次に重合容器内温度を 8 0 に昇温して、メタクリル酸メチル 2 0 7 部とアクリル酸 2 エチルヘキシル 2 0 7 部を 3 時間かけて連続的に添加した。連続添加終了後、過硫酸アンモニウム 0 . 0 5 g を追加して 1 時間熟成反応を行い、重合を完結した。得られたアクリル樹脂エマルジョンの物性を下記の方法に従い測定した。

【 0 0 3 3 】

エマルジョン平均粒子径

レーザー回折粒度分布計「S A L D 3 0 0 0」（株式会社島津製作所製）を使用し、超音波 5 分間照射後に測定を実施した。

エマルジョン粘度

エマルジョンを 3 0 に温調した後、B H 型粘度計（ローター No. 6 または No. 7）を使用し 4 r p m で粘度を測定した。

【 0 0 3 4 】

実施例 2 ~ 6 、比較例 1 ~ 3

ケン化度、重量平均分子量（M w）、不飽和二重結合を有するモノマーの種類、未変性ポリビニルアルコールの含有量、アクリルモノマーの乳化重合時における変性ポリビニルアルコール添加量をそれぞれ表 1 に記載したように変えた以外は、実施例 1 と同様にしてサンプルを作成して評価を行った。

【 0 0 3 5 】

10

20

30

【表 1】

	実施例				比較例	
	1	2	3	4	1	2
変性PVA	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	なし	なし
不飽和二重結合を有するモノマー種	1.0	0.6	0.15	1.0	0.0	0.0
不飽和二重結合を有するモノマー単位の含有量(モル%)	88.0	71.0	71.0	72.0	88.0	88.0
ケン化度(モル%)	1.2	0.67	0.22	1.10	1.25	0.0
270nm吸光度	1.07	0.59	0.20	0.98	1.36	0.01
280nm吸光度	0.13	0.08	0.05	0.18	0.80	0.01
320nm吸光度	13	17	10	85	80	80
無変性PVA含有量(%)	24.8万	9.6万	8.2万	17.2万	8.9万	6.5万
重量平均分子量(Mw)	0.16	0.44	0.65	0.36	0.56	0.83
Mw' / Mw	-0.55	-0.55	-0.56	-0.41	-0.12	-
a	ゲル化	増粘	増粘	増粘	未硬化	未硬化
光硬化性	40	40	20	40	40	40
変性PVA添加量(部)	2.0	4.0	3.0	1.1	1.0	1.0
エマルジョン平均粒子径(μm)	9万	4万	5万	20万	ゲル化	ゲル化
エマルジョン粘度(mPa·s)						

10

20

30

40

【産業上の利用可能性】

【0036】

変性ポリビニルアルコールは、必要に応じて、光開始剤、重合性モノマー等と組み合わせることにより、紫外線、電子線等のエネルギー線で容易に硬化させることが可能であり、塗料、インキ、接着剤、印刷版、エッチングレジスト、ソルダーレジスト、懸濁重合時の分散剤、酢酸ビニルエマルジョン重合時の保護コロイド剤、アクリルエマルジョン重合時の保護コロイド剤、スチレンエマルジョン重合時の保護コロイド剤等に有効に用いること

50

ができる。

【図面の簡単な説明】

【0037】

【図1】実施例2、実施例4の紫外線吸収スペクトルと、従来のアルデヒド変性ポリビニルアルコールの紫外線吸収スペクトルを比較した図

【符号の説明】

【0038】

- 1 実施例2の紫外線吸収スペクトル
- 2 実施例4の紫外線吸収スペクトル
- 3 従来のアルデヒド変性ポリビニルアルコール（株式会社クラレ製L-8）の紫外線吸収スペクトル
- 4 従来のアルデヒド変性ポリビニルアルコール（シントマー・リミテッド製アルコテックス72.5）の紫外線吸収スペクトル

【図1】

