

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第6704350号  
(P6704350)

(45) 発行日 令和2年6月3日(2020.6.3)

(24) 登録日 令和2年5月14日(2020.5.14)

|                   |                  |            |
|-------------------|------------------|------------|
| (51) Int.Cl.      |                  | F I        |
| <b>CO8F 2/20</b>  | <b>(2006.01)</b> | CO8F 2/20  |
| <b>CO8F 8/12</b>  | <b>(2006.01)</b> | CO8F 8/12  |
| <b>CO8F 16/06</b> | <b>(2006.01)</b> | CO8F 16/06 |
| <b>CO8F 14/06</b> | <b>(2006.01)</b> | CO8F 14/06 |

請求項の数 4 (全 14 頁)

|                    |                              |           |                     |
|--------------------|------------------------------|-----------|---------------------|
| (21) 出願番号          | 特願2016-559086 (P2016-559086) | (73) 特許権者 | 000001085           |
| (86) (22) 出願日      | 平成27年11月11日(2015.11.11)      |           | 株式会社クラレ             |
| (86) 国際出願番号        | PCT/JP2015/081716            |           | 岡山県倉敷市酒津1621番地      |
| (87) 国際公開番号        | W02016/076349                | (74) 代理人  | 110002206           |
| (87) 国際公開日         | 平成28年5月19日(2016.5.19)        |           | 特許業務法人せとうち国際特許事務所   |
| 審査請求日              | 平成30年4月17日(2018.4.17)        | (72) 発明者  | 福原 忠仁               |
| (31) 優先権主張番号       | 特願2014-229513 (P2014-229513) |           | 新潟県胎内市倉敷町2番28号 株式会社 |
| (32) 優先日           | 平成26年11月12日(2014.11.12)      |           | クラレ内                |
| (33) 優先権主張国・地域又は機関 | 日本国(JP)                      | 審査官       | 藤井 明子               |

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 懸濁重合用分散安定剤及びビニル系樹脂の製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

濃度0.1質量%水溶液の波長280nmでの吸光度(a1)が0.25未満、前記水溶液の波長320nmでの吸光度(a2)が0.030未満、けん化度が68モル%以上98モル%以下、粘度平均重合度が1500超4500未満、かつ粉末形状でのYI値が5以上であるビニルアルコール系重合体(A)、及び

濃度0.1質量%水溶液の波長280nmでの吸光度(b1)が0.25以上、前記水溶液の波長320nmでの吸光度(b2)が0.030以上、けん化度が65モル%以上82モル%以下、かつ粘度平均重合度が500以上1500以下であるビニルアルコール系重合体(B)を含有し、

ビニルアルコール系重合体(A)およびビニルアルコール系重合体(B)の質量比(A/B)が6/94以上60/40以下である懸濁重合用分散安定剤。

【請求項2】

請求項1に記載の懸濁重合用分散安定剤を用いて水性媒体中でビニル系単量体を懸濁重合するビニル系樹脂の製造方法。

【請求項3】

ビニル系単量体と水性媒体との質量比(ビニル系単量体/水性媒体)が0.75以上である請求項2に記載のビニル系樹脂の製造方法。

【請求項4】

ビニル系単量体が塩化ビニルである請求項2または3に記載のビニル系樹脂の製造方法

。【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明はビニルアルコール系重合体を含む懸濁重合用分散安定剤に関する。また、本発明は、前記分散安定剤を用いてビニル系単量体を懸濁重合するビニル系樹脂の製造方法に関する。

【背景技術】

【0002】

塩化ビニル樹脂などのビニル系重合体を工業的に製造する場合には、水性媒体中で分散安定剤を用いて塩化ビニルなどのビニル系単量体を分散させ、油性触媒を用いて重合を行う懸濁重合が広く実施されている。一般に、ビニル系重合体の品質を支配する因子としては、重合率、重合温度、触媒の種類および量、重合槽の型式、攪拌速度、分散安定剤の種類などが挙げられる。なかでも分散安定剤の種類による影響が非常に大きい。塩化ビニルの懸濁重合では、分散安定剤としてビニルアルコール系重合体（以下、ビニルアルコール系重合体をPVAと略記することがある）が主に用いられている。この場合、PVAとして部分けん化PVAが好んで使用される。分散安定剤としてPVAを用いて、水性媒体中で塩化ビニルの懸濁重合を行った場合には、粒子形状の塩化ビニル樹脂が得られる。

【0003】

分散安定剤に要求される性能としては、（1）得られる重合体の粗大粒子の数が少ないこと、（2）得られる重合体の粒度分布がシャープであること、（3）得られる重合体のかさ比重が高く、単位体積あたりの質量が大きいことなどが挙げられる。

【0004】

一般的な部分けん化PVAは上記性能を満足することが困難であるため、様々な試みが行われている。例えば、特許文献1には、アセトアルデヒドをビニルアルコール系重合体の末端に導入し、さらに熱処理を加えてなる分散安定剤が記載されている。熱処理によって、当該分散安定剤の性能が従来品と比べて向上したものの、上記要求性能を完全に満足しているとは言い難かった。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0005】

【特許文献1】特開平8-283313号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

本発明は、上記（1）～（3）の性能を充足し、特に重合安定性に優れ、粒子径が小さく、かさ比重が高いビニル系樹脂を得ることが可能な懸濁重合用分散安定剤およびビニル系樹脂の製造方法を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0007】

本発明者らは、上記のような現状を鑑み鋭意検討した結果、特定の波長における水溶液の吸光度、けん化度、粘度平均重合度、および粉体形状のYIの値が特定の範囲内であるPVA(A)を含む懸濁重合用分散安定剤によって上記課題が解決されることを見出した。

【0008】

すなわち、本発明は、

[1]濃度0.1質量%水溶液の波長280nmでの吸光度(a1)が0.25未満、前記水溶液の波長320nmでの吸光度(a2)が0.030未満、けん化度が68モル%以上98モル%以下、粘度平均重合度が1500超4500未満、かつ粉末形状でのYI値が5以上であるビニルアルコール系重合体(A)を含有する懸濁重合用分散安定剤；

10

20

30

40

50

[ 2 ] さらに、濃度 0 . 1 質量 % 水溶液の波長 2 8 0 n m での吸光度 ( b 1 ) が 0 . 2 5 以上、前記水溶液の波長 3 2 0 n m での吸光度 ( b 2 ) が 0 . 0 3 0 以上、けん化度が 6 5 モル % 以上 8 2 モル % 以下、かつ粘度平均重合度が 5 0 0 以上 1 5 0 0 以下であるビニルアルコール系重合体 ( B ) を含有する [ 1 ] に記載の懸濁重合用分散安定剤 ;

[ 3 ] ビニルアルコール系重合体 ( A ) およびビニルアルコール系重合体 ( B ) の質量比 ( A / B ) が 6 / 9 4 以上 6 0 / 4 0 以下である [ 2 ] に記載の懸濁重合用分散安定剤 ;

[ 4 ] [ 1 ] ~ [ 3 ] のいずれかに記載の懸濁重合用分散安定剤を用いて水性媒体中でビニル系単量体を懸濁重合するビニル系樹脂の製造方法 ;

[ 5 ] 懸濁重合に使用するビニル系単量体と水性媒体との質量比 ( ビニル系単量体 / 水性媒体 ) が 0 . 7 5 以上である [ 4 ] に記載のビニル系樹脂の製造方法 ;

[ 6 ] ビニル系単量体が塩化ビニルである [ 4 ] または [ 5 ] に記載のビニル系樹脂の製造方法 ;

に関する。

【発明の効果】

【 0 0 0 9 】

本発明の懸濁重合用分散安定剤を用いてビニル系単量体の懸濁重合を行った場合には、要求性能を充足したビニル系樹脂が得られる。特に本発明の懸濁重合用分散安定剤は重合安定性に優れ、粒子径が小さく、かさ比重を向上させたビニル系樹脂が提供される。

【発明を実施するための形態】

【 0 0 1 0 】

< 懸濁重合用分散安定剤 >

本発明の懸濁重合用分散安定剤は、濃度 0 . 1 質量 % 水溶液の波長 2 8 0 n m での吸光度 ( a 1 ) が 0 . 2 5 未満、前記水溶液の波長 3 2 0 n m での吸光度 ( a 2 ) が 0 . 0 3 0 未満、けん化度が 6 8 モル % 以上 9 8 モル % 以下、粘度平均重合度が 1 5 0 0 超 4 5 0 0 未満、かつ粉末形状での Y I 値が 5 以上であるビニルアルコール系重合体 ( A ) を含有するものである。

【 0 0 1 1 】

ここで、上記波長の吸収帯の帰属については、特開 2 0 0 4 - 2 5 0 6 9 5 公報等に記載されているとおり、波長 2 8 0 n m の吸収は P V A 中の - C O - ( C H = C H ) <sub>2</sub> - の構造に帰属され、波長 3 2 0 n m の吸収は P V A 中の - C O - ( C H = C H ) <sub>3</sub> - の構造に帰属される。

【 0 0 1 2 】

[ P V A ( A ) ]

本発明で用いられる P V A ( A ) は、濃度 0 . 1 質量 % 水溶液の波長 2 8 0 n m での吸光度 ( a 1 ) が 0 . 2 5 未満であり、かつ前記水溶液の波長 3 2 0 n m での吸光度 ( a 2 ) が 0 . 0 3 0 未満である。上記吸光度 ( a 1 ) は 0 . 2 0 以下が好ましく、0 . 1 5 以下がより好ましい。上記吸光度 ( a 2 ) は 0 . 0 2 0 以下が好ましく、0 . 0 1 5 以下がより好ましい。上記吸光度 ( a 1 ) が 0 . 2 5 以上、または ( a 2 ) が 0 . 0 3 0 以上の場合、P V A 自体が熱劣化していて、十分な性能が得られないおそれがある。

【 0 0 1 3 】

分散安定剤の性能の面から、本発明で用いる P V A ( A ) のけん化度は、6 8 モル % 以上 9 8 モル % 以下である必要がある。けん化度が 6 8 モル % 未満であると、P V A ( A ) が水に不溶となり、取り扱い性が悪化するおそれがある。さらに、ビニル系単量体の懸濁重合が不安定になり、得られるビニル系樹脂粒子が粗粒化するおそれがある。一方、けん化度が 9 8 モル % を超えると、冷水に対する溶解性が低下し、取り扱い性が悪化するおそれがある。さらに、ビニル系単量体の懸濁重合が不安定になり、得られるビニル系重合体粒子が粗粒化するおそれがある。P V A ( A ) のけん化度は、7 0 モル % 以上であることが好ましく、7 2 モル % 以上であることがより好ましい。一方、けん化度は 9 5 モル % 以下であることが好ましく、9 2 モル % 以下であることがより好ましい。

【 0 0 1 4 】

10

20

30

40

50

上記PVA(A)のけん化度はJIS-K6726(1994)に準じて測定される。

【0015】

本発明で用いられるPVA(A)の粘度平均重合度は1500超4500未満である。PVA(A)の粘度平均重合度が1500以下になるとビニル系単量体の懸濁重合の安定性が低下し、得られるビニル系重合体粒子が粗粒となり易い。さらに、粒子径の均一性が高い粒子が得られない等の問題が生じる。一方、粘度平均重合度が4500以上になるとPVAの水溶性が低下し取り扱い性が悪化するおそれがある。粘度平均重合度は1700超であることが好ましく、1800超であることがより好ましい。一方、粘度平均重合度は4000未満であることが好ましく、3500未満であることがより好ましい。

【0016】

PVA(A)の粘度平均重合度は、PVA系重合体を実質的に完全にけん化した後、アセチル化してビニルエステル系重合体とした後、アセトン溶液中の極限粘度の測定から中島の式(中島章夫:高分子化学6(1949))を用いて算出される。

【0017】

本発明で用いられるPVA(A)の粉体形状でのYI(イエローインデックス)値は5以上である。YI値が5未満であるとビニル系単量体の懸濁重合の安定性が低下し、得られるビニル系重合体粒子が粗粒となる。また、粒子径の均一性の高い粒子が得られないため、かさ比重が低下する等の問題も生じる。YI値は10以上が好ましく、15以上がさらに好ましい。YI値の上限に特に制限はないが、ビニル系単量体の懸濁重合に本発明の分散安定剤を用いた場合、得られるビニル系樹脂の色相の観点から、90以下が好ましく、85以下がより好ましい。なお、YIの値はPVA(A)の製造時における、けん化触媒の量等のけん化条件、温度や時間等の熱処理条件をコントロールすることによって任意に調整できる。熱処理を行う際に充填される気体に特に制限はなく、窒素等の不活性ガス、酸素、空気などを用いることが可能である。なかでも、簡便である面や、上記性能がさらに向上する面から空气中で熱処理を行うことが好ましい。

【0018】

上記PVA(A)は、従来公知の方法にしたがって、ビニルエステルモノマーを重合し、得られた重合体を常法によりけん化して合成したPVAに対し、熱処理を加えることにより製造される。ビニルエステルモノマーを重合する方法としては、溶液重合法、塊状重合法、懸濁重合法、乳化重合法など、従来公知の方法を適用することができる。重合触媒としては、重合方法に応じて、アゾ系触媒、過酸化物系触媒、レドックス系触媒などが適宜選択される。けん化反応は、従来公知のアルカリ触媒または酸触媒を用いる加アルコール分解、加水分解などを適用することができ、なかでも、メタノールを溶剤とし、苛性ソーダ(NaOH)触媒を用いるけん化反応が簡便であり最も好ましい。

【0019】

上記PVA(A)は熱処理条件を適正化させることで製造できる。本発明のPVA(A)を塩化ビニルの懸濁重合に用いた際の作用機構は明らかではないが、以下のように推定できる。PVAを熱処理することで分子中の水酸基の脱水反応が起こりエノン構造が生成する。この際、分子鎖の末端にカルボニル基を導入したPVAでは、熱処理による脱水がカルボニル基を起点にして分子末端から優先的に起こり、エノン構造を分子鎖中に均一に導入することができない場合がある。この場合、分子中にランダムにエノン構造を導入する目的で熱処理条件を厳しくすると、必要以上のエノン構造が分子中に導入され、水への溶解性が低下してしまう。一方、本発明のPVA(A)は、比較的長い分鎖中にランダムにエノン構造を有する為、塩化ビニルモノマーへの吸着や、それに続くグラフト反応により、ループ・トレイン・テイル形態の安定した結合状態を達成しやすいため、保護コロイド性能の向上等が期待できる。特に、懸濁重合反応終盤の粒子制御の段階において、得られるビニル系樹脂の粒子径を小さくすること、またはかさ比重向上に性能を発揮するようになる。

【0020】

上記PVA(A)を構成するビニルエステル単位としては、様々なビニルエステル化合

10

20

30

40

50

物に由来する単位があり、例えばギ酸ビニル、酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、酪酸ビニル、イソ酪酸ビニル、ピバリン酸ビニル、パーサチック酸ビニル、カプロン酸ビニル、カプリル酸ビニル、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、オレイン酸ビニル、安息香酸ビニルが挙げられる。中でも酢酸ビニルが最も好ましい。

【0021】

本発明で用いられるPVA(A)を合成する際、本発明の趣旨を損なわない範囲で他の単量体を共重合させても差し支えない。使用しうる単量体として、例えば、エチレン、プロピレン、n-ブテン、イソブチレン等の-オレフィン；アクリル酸およびその塩；アクリルアミド；N-メチルアクリルアミド、N-エチルアクリルアミド、N,N-ジメチルアクリルアミド、ジアセトンアクリルアミド、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、N-メチロールアクリルアミドおよびその誘導体等のアクリルアミド誘導体；メタクリルアミド；N-メチルメタクリルアミド、N-エチルメタクリルアミド、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、N-メチロールメタクリルアミドおよびその誘導体等のメタクリルアミド誘導体；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、i-ブチルビニルエーテル、t-ブチルビニルエーテル、ドデシルビニルエーテル、ステアリルビニルエーテル、2,3-ジアセトキシ-1-ビニルオキシプロパン等のビニルエーテル類；アクリロニトリル、メタクリロニトリル等のニトリル類；塩化ビニル、フッ化ビニル等のハロゲン化ビニル類；塩化ビニリデン、フッ化ビニリデン等のハロゲン化ビニリデン類；酢酸アリル、2,3-ジアセトキシ-1-アリルオキシプロパン、塩化アリル等のアリル化合物；マレイン酸、イタコン酸、フマル酸等の不飽和ジカルボン酸およびその塩またはそのエステル；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挙げられる。

【0022】

また、PVA(A)を合成する際、本発明の趣旨を損なわない範囲でその重合度を調節、あるいは末端に変性種を導入する目的で連鎖移動剤を用いても差し支えない。連鎖移動剤としては、2-ヒドロキシエタンチオール、3-メルカプトプロピオン酸、ドデカンチオール、チオ酢酸等のチオール類；四塩化炭素、トリクロロエチレン、パークロロエチレン等のハロゲン化炭化水素類；ホスフィン酸ナトリウム1水和物等のホスフィン酸塩類が挙げられる。中でもチオール類が好適に用いられる。連鎖移動剤の添加量は、添加する連鎖移動剤の連鎖移動定数および目的とするポリビニルエステルの重合度に応じて決定すればよい。一般にビニルエステルモノマーに対して0.1質量%以上10質量%以下が望ましい。ここで、連鎖移動剤としてアセトアルデヒド、プロピオンアルデヒド等のアルデヒド類を用いるとけん化後の熱処理によりPVA末端から二重結合が連鎖しやすくなり、濃度0.1質量%水溶液の波長320nmでの吸光度(a2)を0.030未満とすることが困難となる場合がある。

【0023】

上記PVA(A)の重量平均分子量/数平均分子量(Mw/Mn)の値には特に制限はないが、通常、10以下であり、6以下であることが好ましい。

【0024】

上記PVA(A)の残存ビニルエステル基のブロックキャラクターに特に制限はないが、通常、1.0以下であり、ビニル系単量体の重合安定性の観点から好ましくは0.8以下である。

【0025】

[PVA(B)]

本発明では、濃度0.1質量%水溶液の波長280nmでの吸光度(b1)が0.25以上、かつ前記水溶液の波長320nmでの吸光度(b2)が0.030以上であるPVA(B)を、PVA(A)と併用して使用することが好ましい。本発明の分散安定剤は、

10

20

30

40

50

さらに、PVA(B)を含有することが好ましい。上記吸光度(b1)は0.30以上がより好ましく、0.40以上がさらに好ましい。また、上記吸光度(b2)は0.050以上がより好ましく、0.15以上がさらに好ましい。吸光度(b1)が0.25未満、または(b2)が0.030未満である場合、懸濁重合の初期段階でPVA(B)のビニル系単量体への吸着力が足りないことに起因して、得られるビニル系樹脂粒子が粗粒化するため、かさ比重が低下するおそれがある。

【0026】

上記PVA(B)のけん化度は、分散安定剤としての性能面から65モル%以上82モル%以下であることが好ましい。けん化度は、68モル%以上であることがより好ましい。またけん化度は80モル%以下であることがより好ましく、77モル%以下であることがさらに好ましい。

10

【0027】

上記PVA(B)のけん化度はJIS-K6726(1994)に準じて測定することにより得られる。

【0028】

上記PVA(B)の粘度平均重合度は500以上1500以下であることが好ましい。粘度平均重合度は600以上であることがより好ましい。一方、粘度平均重合度は1200以下であることがより好ましく、1000以下であることがさらに好ましい。

【0029】

上記PVA(B)の粘度平均重合度は、PVAを実質的に完全にけん化した後、アセチル化してビニルエステル系重合体とした後、アセトン溶液中の極限粘度の測定から中島の式(中島章夫：高分子化学6(1949))を用いて算出される。

20

【0030】

ビニル系単量体の懸濁重合において、PVA(A)およびPVA(B)を分散安定剤に用いることが好ましく、PVA(A)およびPVA(B)の質量比(A/B)が6/94以上60/40以下であることが好ましく、10/90以上50/50以下であることがより好ましい。

【0031】

PVA(A)とPVA(B)の重合槽への仕込み方法には特に制限はなく、同時に溶解させて使用してもよいし、別々に溶解させてそれぞれ仕込んでよい。また、有機溶剤等を用いてPVA(A)又はPVA(B)を溶解させても構わない。

30

【0032】

[その他の成分]

PVA(A)、PVA(B)以外に、本発明の趣旨を損なわない範囲で、その他の各種添加剤を添加してもよい。上記添加剤としては、例えば、得られるビニル系樹脂の可塑性を高めるために用いられる低けん化度PVA等の水性媒体中で懸濁重合する際に通常使用されるPVA；メチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロース、ヒドロキシプロピルメチルセルロースなどの水溶性セルロースエーテル；ゼラチンなどの水溶性ポリマー；ソルビタンモノラウレート、ソルビタントリオレート、グリセリントリステアレート、エチレンオキシドプロピレンオキシドブロックコポリマーなどの油溶性乳化剤；ポリオキシエチレンソルビタンモノラウレート、ポリオキシエチレングリセリンオレート、ラウリン酸ナトリウムなどの水溶性乳化剤；アルデヒド類、ハロゲン化炭化水素類、メルカプタン類などの重合調節剤；フェノール化合物、イオウ化合物、N-オキサイド化合物などの重合禁止剤；pH調整剤；架橋剤；防腐剤；防黴剤；；ブロッキング防止剤；；消泡剤が挙げられる。その添加量については特に制限は無いが、ビニル系単量体100質量部に対して1.0質量部以下が好ましい。

40

【0033】

<ビニル系樹脂の製造>

前記分散安定剤を用いて水性媒体中でビニル系単量体を懸濁重合するビニル系樹脂の製造方法が本発明の好適な実施態様である。本発明のビニル系樹脂の製造方法で用いられる

50

ビニル系単量体としては、塩化ビニル等のハロゲン化ビニル；酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル等のビニルエステル；アクリル酸、メタクリル酸、これらのエステルおよび塩；マレイン酸、フマル酸、これらのエステルおよび無水物；スチレン；アクリロニトリル；塩化ビニリデン；ビニルエーテル等が挙げられる。これらのビニル系単量体の中でも、特に塩化ビニルが好ましい。本発明の製造方法は、塩化ビニルを単独で、または塩化ビニルおよび塩化ビニルと共重合することが可能な単量体を共に懸濁重合する際に特に好適に用いられる。塩化ビニルと共重合することができる単量体としては、酢酸ビニル、プロピオン酸ビニルなどのビニルエステル；(メタ)アクリル酸メチル、(メタ)アクリル酸エチルなどの(メタ)アクリル酸エステル；エチレン、プロピレンなどの $\alpha$ -オレフィン；無水マレイン酸、イタコン酸などの不飽和ジカルボン酸類；アクリロニトリル；スチレン；塩化ビニリデン；ビニルエーテル等が挙げられる。

10

## 【0034】

ビニル系単量体の懸濁重合には、従来から塩化ビニル単量体等の重合に使用されている、油性または水溶性の重合開始剤を用いることができる。油性の重合開始剤としては、例えば、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、*t*-ブチルパーオキシピバレート、*t*-ヘキシルパーオキシピバレート、 $\alpha$ -クミルパーオキシネオデカネート等のパーエステル化合物；アセチルシクロヘキシルスルホニルパーオキサイド、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、3,5,5-トリメチルヘキサノイルパーオキサイド、ラウロイルパーオキサイド等の過酸化物；アゾビス-2,4-ジメチルバレロニトリル、アゾビス(4-2,4-ジメチルバレロニトリル)等のアゾ化合物が挙げられる。水溶性の重合開始剤としては、例えば、過硫酸カリウム、過硫酸アンモニウム、過酸化水素、クメンハイドロパーオキサイドが挙げられる。これらの油性または水溶性の重合開始剤は単独で、または2種類以上を組合せて用いることができる。

20

## 【0035】

ビニル系単量体の懸濁重合に際し、重合温度には特に制限はなく、20℃程度の低い温度はもとより、90℃を超える高い温度に調整することもできる。また、重合反応系の除熱効率を高めるために、リフラックスコンデンサー付の重合器を用いることも好ましい実施態様の一つである。

30

## 【0036】

ビニル系単量体の懸濁重合に用いられる水性媒体は、本発明の効果を阻害しない範囲であれば、水溶性の有機溶剤を含有していても構わない。前記水性媒体中の水の量は、90質量%以上が好ましく、前記水性溶媒が水であることがより好ましい。

## 【0037】

ビニル系単量体の懸濁重合に際し、仕込むビニル系単量体と水性媒体の質量比は特に限定されない。一般的に、水性媒体に対するビニル系単量体の割合が低いほど、重合は安定になるが生産性が低くなり、水性媒体に対するビニル系単量体の割合が高いほど、生産性は高くなるが、重合が不安定になる。本発明のビニル系樹脂の製造方法において、水性媒体に対するビニル系単量体の質量比(ビニル系単量体/水性媒体)は、好ましくは0.57~1.25であり、より好ましくは0.57~1.11である。質量比(ビニル系単量体/水性媒体)が0.57未満である場合、得られるビニル系樹脂の生産性が低くなるおそれがある。一方、質量比(ビニル系単量体/水性媒体)が1.25を超える場合、重合安定性が低下し、粗大樹脂粒子が生成するおそれがある。ビニル系樹脂の生産性を特に向上させたい場合には、水性媒体に対するビニル系単量体の質量比(ビニル系単量体/水性媒体)は0.75以上が好ましい。

40

## 【0038】

PVA(A)およびPVA(B)を用いて、水性媒体中でビニル系単量体を懸濁重合するビニル系樹脂の製造方法も本発明の好適な実施態様である。PVA(A)およびPVA(B)の重合槽への仕込み方法には特に制限はなく、PVA(A)およびPVA(B)の

50

混合物を仕込んでよいし、PVA(A)およびPVA(B)を別々に仕込んでよい。当該方法において、上述した本発明の分散安定剤が好適に用いられる。

【実施例】

【0039】

以下、本発明を実施例によりさらに詳細に説明する。以下の実施例および比較例において、特に断りが無い場合、「部」および「%」はそれぞれ質量部および質量%を示す。

【0040】

下記の製造例により得られたPVAについて、以下の方法にしたがって評価を行った。

【0041】

[PVAの粘度平均重合度]

PVAの粘度平均重合度は、PVAを実質的に完全にけん化した後、アセチル化してビニルエステル系重合体とした後、アセトン溶液中の極限粘度の測定から中島の式(中島章夫:高分子化学6(1949))を用いて算出した。

【0042】

[PVAのけん化度]

PVAのけん化度は、JIS K6726(1994)記載の方法で求めた。

【0043】

[水溶液の吸光度]

0.1質量%のPVA水溶液を調整し島津製作所製吸光光度計「UV2100」を用いて波長280nmおよび320nmの吸光度(光路長10mm)を測定した。

【0044】

[イエローインデックス(YI)]

PVAの色相:スガ試験機製カラーメーター「SM-T-H1」にて粉体測定用セルを用いて測定した。

【0045】

[製造例]

PVA(A1)の製造

酢酸ビニル(以下、VAcと略すことがある)1400部、メタノール600部を重合缶に仕込み、窒素置換後加熱して沸点まで昇温させた後、VAcに対して0.05%のアゾビスイソブチロニトリル、メタノール10部を加え重合を行った。重合率が40%となったところで重合を停止し、減圧下、メタノールを添加しながら残存するVAcをメタノールとともに系外に追い出し、ポリビニルアセテート(以下PVAcと略す)のメタノール溶液(濃度40%)を得た。次いで、PVAc濃度30%、温度40℃のメタノール溶液中で、PVAcに対してモル比0.0047の割合で水酸化ナトリウムをけん化触媒として用いてけん化反応を開始した。23分後ゲル化したため、一旦内容物を取り出した後、ミキサーを用いて粉碎し、再度40℃に戻し、40℃での反応時間が計1時間となるように反応させた。反応終了後、減圧下乾燥を行いメタノールを除去したのち、常圧、空気雰囲気下、80℃で1時間、次いで90℃で1時間、さらに120℃で4時間熱処理を行い、PVA(A1)を得た。PVA(A1)の粘度平均重合度は1550、けん化度は80モル%、濃度0.1%水溶液の波長280nmにおける吸光度(a1)及び320nmにおける吸光度(a2)はそれぞれ0.008、0.004、YIの値は41であった。

【0046】

PVA(A2~A7、A9、A12~A14)の製造

酢酸ビニルおよびメタノールの仕込み量、重合時に使用する開始剤使用量、目標重合率等の重合条件、水酸化ナトリウムの量等のけん化条件、時間や温度等の熱処理条件を変更したこと以外は、PVA(A1)と同様にして表1に示すPVA(A2~A7、A9、A12~A14)を製造した。

【0047】

PVA(A8、A10)の製造

特開平8-283313号公報に記載方法と同様にして、重合時にアセトアルデヒドを

10

20

30

40

50

連鎖移動剤として用い、その使用量によって重合度をコントロールしたこと、酢酸ビニルおよびメタノールの仕込み量、重合時に使用する開始剤使用量、目標重合率等の重合条件、水酸化ナトリウムの量等のけん化条件、時間や温度等の熱処理条件を変更したこと以外は、PVA(A1)と同様にして表1に示すPVA(A8、A10)を製造した。

【0048】

PVA(A11)の製造

PVA(A1)の製造工程において、熱処理を行わずに得たものがPVA(A11)である。熱処理を行わなかったこと以外はPVA(A1)と同様にしてPVA(A11)を得た。

【0049】

PVA(B1～B3)の製造

特開平8-283313号公報に記載方法と同様にして、重合時に用いるアセトアルデヒドの使用量、酢酸ビニルおよびメタノールの仕込み量、重合時に使用する開始剤使用量、目標重合率等の重合条件、水酸化ナトリウムの量等のけん化条件、時間や温度等の熱処理条件を変更したこと以外は、PVA(A8)と同様にして表1に示すPVA(B1～B3)を製造した。

【0050】

【 表 1 】

|       | ビニルアルコール系重合体(A) |             |             |    |                |      | ビニルアルコール系重合体(B) |             |             |                | 質量比<br>(A/B) | 懸濁重合時の使用量<br>(ppm/ビニル系化合物) |     |     |
|-------|-----------------|-------------|-------------|----|----------------|------|-----------------|-------------|-------------|----------------|--------------|----------------------------|-----|-----|
|       | 種類              | 吸光度<br>(a1) | 吸光度<br>(a2) | YI | けん化度<br>(mol%) | 重合度  | 種類              | 吸光度<br>(b1) | 吸光度<br>(b2) | けん化度<br>(mol%) |              | 重合度                        | (A) | (B) |
|       |                 |             |             |    |                |      |                 |             |             |                |              |                            |     |     |
| 配合例1  | (A1)            | 0.008       | 0.004       | 41 | 80             | 1550 |                 |             |             |                |              | 880                        | 0   |     |
| 配合例2  | (A1)            | 0.008       | 0.004       | 41 | 80             | 1550 | (B1)            | 0.581       | 0.444       | 72             | 700          | 240                        | 640 |     |
| 配合例3  | (A2)            | 0.008       | 0.004       | 39 | 80             | 1750 | (B1)            | 0.581       | 0.444       | 72             | 700          | 240                        | 640 |     |
| 配合例4  | (A3)            | 0.008       | 0.004       | 41 | 80             | 2000 | (B1)            | 0.581       | 0.444       | 72             | 700          | 240                        | 640 |     |
| 配合例5  | (A4)            | 0.009       | 0.004       | 38 | 88             | 2400 | (B1)            | 0.581       | 0.444       | 72             | 700          | 240                        | 640 |     |
| 配合例6  | (A5)            | 0.008       | 0.004       | 39 | 95             | 2400 | (B1)            | 0.581       | 0.444       | 72             | 700          | 240                        | 640 |     |
| 配合例7  | (A6)            | 0.005       | 0.002       | 9  | 88             | 2400 | (B1)            | 0.581       | 0.444       | 72             | 700          | 240                        | 640 |     |
| 配合例8  | (A7)            | 0.013       | 0.007       | 60 | 88             | 3800 | (B1)            | 0.581       | 0.444       | 72             | 700          | 240                        | 640 |     |
| 配合例9  | (A8)            | 0.202       | 0.025       | 14 | 88             | 1550 | (B1)            | 0.581       | 0.444       | 72             | 700          | 240                        | 640 |     |
| 配合例10 | (A4)            | 0.009       | 0.004       | 38 | 88             | 2400 | (B2)            | 0.401       | 0.196       | 72             | 700          | 240                        | 640 |     |
| 配合例11 | (A4)            | 0.009       | 0.004       | 38 | 88             | 2400 | (B3)            | 0.302       | 0.079       | 72             | 700          | 240                        | 640 |     |
| 配合例12 | (A4)            | 0.009       | 0.004       | 38 | 88             | 2400 | (B1)            | 0.581       | 0.444       | 72             | 700          | 79                         | 801 |     |
| 配合例13 | (A4)            | 0.009       | 0.004       | 38 | 88             | 2400 | (B1)            | 0.581       | 0.444       | 72             | 700          | 484                        | 396 |     |
| 配合例14 | (A4)            | 0.009       | 0.004       | 38 | 88             | 2400 | (B1)            | 0.581       | 0.444       | 72             | 700          | 40                         | 840 |     |
| 配合例15 | (A9)            | 0.008       | 0.004       | 40 | 74             | 800  | (B1)            | 0.581       | 0.444       | 72             | 700          | 240                        | 640 |     |
| 配合例16 | (A10)           | 0.452       | 0.201       | 40 | 74             | 800  | (B1)            | 0.581       | 0.444       | 72             | 700          | 240                        | 640 |     |
| 配合例17 | (A11)           | 0.002       | 0.001       | 2  | 80             | 1550 | (B1)            | 0.581       | 0.444       | 72             | 700          | 240                        | 640 |     |
| 配合例18 | (A12)           | 0.008       | 0.004       | 41 | 65             | 2400 | (B1)            | 0.581       | 0.444       | 72             | 700          | 240                        | 640 |     |
| 配合例19 | (A13)           | 0.008       | 0.004       | 41 | 99             | 2400 | (B1)            | 0.581       | 0.444       | 72             | 700          | 240                        | 640 |     |
| 配合例20 | (A14)           | 0.008       | 0.004       | 40 | 74             | 5000 | (B1)            | 0.581       | 0.444       | 72             | 700          | 240                        | 640 |     |

【 0 0 5 1 】

10

20

30

40

50

## 比較例 7

容量 5 L のオートクレーブに塩化ビニルに対して 880 ppm となる量の PVA (A1) が溶解した脱イオン水溶液を 100 部仕込み、さらに脱イオン水の合計が 1200 部となるように脱イオン水を追加して仕込んだ。次いで、クミルパーオキシネオデカノエートの 70% トルエン溶液 0.65 部および t-ブチルパーオキシネオドデカネートの 70% トルエン溶液 1.05 部をオートクレーブに仕込んだ。オートクレーブ内に圧力 0.2 MPa となるように窒素を導入し、その後窒素のバージを行う操作を計 5 回行い、オートクレーブ内を十分に窒素置換して酸素を除いた後、塩化ビニル 940 部を仕込んだ。オートクレーブ内の内容物を 57 に昇温して攪拌下で塩化ビニル単量体の重合を開始した。重合開始時におけるオートクレーブ内の圧力は 0.80 MPa であった。重合を開始してから約 3.5 時間経過後、オートクレーブ内の圧力が 0.70 MPa となった時点で重合を停止し、未反応の塩化ビニル単量体を除去した後、重合反応物を取り出し、65 にて 16 時間乾燥を行い、塩化ビニル樹脂粒子を得た。以下に示す方法で得られた粒子を評価した。

10

## 【0052】

(塩化ビニル樹脂粒子の評価)

得られた塩化ビニル樹脂粒子について、(1) 平均粒子径、(2) 粒度分布、(3) かさ比重を以下の方法にしたがって評価した。評価結果を表 2 に示す。

## 【0053】

(1) 平均粒子径

20

タイラメッシュ基準の金網を使用して、JIS Z 8815 に記載の乾式篩法により粒度分布を測定した。その結果から Rosin-Rammler プロットを用いて平均粒子径を算出した。評価結果を表 2 に示す。

## 【0054】

(2) 粒度分布

得られた塩化ビニル樹脂粒子中の、JIS 標準篩い 42 メッシュオンの樹脂粒子の含有量を質量% で表示した。評価結果を表 2 に示す。

A : 0.5% 未満

B : 0.5% 以上 1% 未満

C : 1% 以上

30

得られた塩化ビニル樹脂粒子中の、JIS 標準篩い 60 メッシュオンの樹脂粒子の含有量を質量% で表示した。

A : 5% 未満

B : 5% 以上 10% 未満

C : 10% 以上

なお、42 メッシュオンの樹脂粒子の含有量および 60 メッシュオンの樹脂粒子の含有量はともに、値が小さいほど粗大粒子が少なく、粒度分布がシャープであり、重合安定性に優れていることを示している。

## 【0055】

(3) かさ比重

40

JIS K 6721 に従って塩化ビニル樹脂のかさ比重を測定した。評価結果を表 2 に示す。

## 【0056】

実施例 2

PVA (A1) の脱イオン水溶液の代わりに、PVA (A1) (塩化ビニルに対して 240 ppm) と PVA (B1) (塩化ビニルに対して 640 ppm) とが溶解した脱イオン水溶液を用いたこと以外は比較例 7 と同様にして塩化ビニルの懸濁重合を行い、塩化ビニル樹脂粒子を得た。塩化ビニル樹脂粒子の評価結果を表 2 に示す。

## 【0057】

実施例 3 ~ 13

50

PVA(A)、PVA(B)の種類および使用量を表1に示すとおりに変更したこと以外は実施例2と同様にして塩化ビニルの懸濁重合を行い、塩化ビニル樹脂粒子を得た。塩化ビニル樹脂粒子の評価結果を表2に示す。

【0058】

比較例1～6

使用するPVA(A)、PVA(B)の種類および使用量を表1に示すとおりに変更したこと以外は実施例2と同様にして塩化ビニルの懸濁重合を行い、塩化ビニル樹脂粒子を得た。塩化ビニル樹脂粒子の評価結果を表2に示す。

【0059】

【表2】

|       | 配合    | 塩化ビニル<br>モノマー/水 | 塩化ビニル樹脂粒子の評価結果                 |              |              |                |
|-------|-------|-----------------|--------------------------------|--------------|--------------|----------------|
|       |       |                 | 平均<br>粒子径<br>( $\mu\text{m}$ ) | 粒度分布         |              | かさ比重<br>(g/cc) |
|       |       |                 |                                | 42メッシュ<br>オン | 60メッシュ<br>オン |                |
| 比較例7  | 配合例1  | 940/1200        | 135.2                          | B            | A            | 0.489          |
| 実施例2  | 配合例2  | 940/1200        | 124.3                          | A            | A            | 0.491          |
| 実施例3  | 配合例3  | 940/1200        | 126.7                          | A            | A            | 0.502          |
| 実施例4  | 配合例4  | 940/1200        | 130.5                          | A            | A            | 0.513          |
| 実施例5  | 配合例5  | 940/1200        | 131.5                          | A            | A            | 0.546          |
| 実施例6  | 配合例6  | 940/1200        | 138.4                          | B            | A            | 0.552          |
| 実施例7  | 配合例7  | 940/1200        | 137.9                          | A            | A            | 0.523          |
| 実施例8  | 配合例8  | 940/1200        | 127.1                          | B            | A            | 0.565          |
| 実施例9  | 配合例9  | 940/1200        | 152.9                          | B            | A            | 0.475          |
| 実施例10 | 配合例10 | 940/1200        | 135.1                          | A            | A            | 0.530          |
| 実施例11 | 配合例11 | 940/1200        | 139.8                          | A            | A            | 0.520          |
| 実施例12 | 配合例12 | 940/1200        | 140.9                          | A            | A            | 0.501          |
| 実施例13 | 配合例13 | 940/1200        | 146.9                          | A            | A            | 0.565          |
| 比較例8  | 配合例14 | 940/1200        | 152.3                          | B            | A            | 0.471          |
| 比較例1  | 配合例15 | 940/1200        | 182.5                          | C            | B            | 0.432          |
| 比較例2  | 配合例16 | 940/1200        | 170.2                          | C            | B            | 0.443          |
| 比較例3  | 配合例17 | 940/1200        | 199.2                          | C            | B            | 0.435          |
| 比較例4  | 配合例18 | 940/1200        | 水に不溶の為、懸濁重合できなかった              |              |              |                |
| 比較例5  | 配合例19 | 940/1200        | 210.2                          | C            | C            | 0.441          |
| 比較例6  | 配合例20 | 940/1200        | 水に不溶の為、懸濁重合できなかった              |              |              |                |

【0060】

表2において示されているように、濃度0.1質量%水溶液の吸光度、けん化度、粘度平均重合度、粉体形状でのYI値が所定の範囲であるPVA(A)からなる分散安定剤を用いた場合は、ビニル系単量体の割合が高く不安定になりやすい条件下でも非常に重合が安定であり、粗大粒子の生成が少なく、かさ比重が高い塩化ビニル樹脂粒子が得られた(実施例2～13、比較例7、8)。特に、PVA(A)およびPVA(B)からなる分散安定剤は、上記の特性がより優れていた(実施例2～13、比較例8)。したがって、本発明の製造方法の工業的な有用性はきわめて高い。

【0061】

重合度が800であるPVA(A9)を用いた場合(比較例1)、濃度0.1質量%水溶液の波長280nmの吸光度(a1)が0.452、波長320nmの吸光度(a2)が0.201であるPVA(A10)を用いた場合(比較例2)、YIの値が2であるPVA(A11)を用いた場合(比較例3)は、いずれも得られた塩化ビニル樹脂粒子は粒子径が大きく粗粒であり、42メッシュオン、60メッシュオンの割合が多く重合が不安定であるとともに、かさ比重が低かった。

10

20

30

40

50

## 【 0 0 6 2 】

けん化度が65モル%であるPVA(A12)を用いて、塩化ビニルの懸濁重合を試みたがけん化度が低すぎるためか、PVA(A12)は水に溶解せず重合を行うことができなかった(比較例4)。けん化度が99モル%であるPVA(A13)を用いた場合、得られた塩化ビニル樹脂粒子は粒子径が大きく粗粒であり、42メッシュオン、60メッシュオンの割合が多く重合不安定であるとともに、かさ比重が低かった(比較例5)。粘度平均重合度が5000であるPVA(A14)を用いて、塩化ビニルの懸濁重合を試みたが粘度平均重合度が高すぎるためか、PVA(A14)は水に溶解せず重合を行うことができなかった(比較例6)。

---

フロントページの続き

- (56)参考文献 特開2002-030104(JP,A)  
特開平08-283313(JP,A)  
特開平10-067806(JP,A)  
特開平05-105702(JP,A)  
特開昭59-068302(JP,A)  
特開平09-316107(JP,A)  
特開2004-189889(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C08F 2/00 - 2/60、6/00 - 246/00、301/00