

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2017年10月5日(05.10.2017)



(10) 国際公開番号
WO 2017/170974 A1

- (51) 国際特許分類:
C08F 16/06 (2006.01) C08F 18/08 (2006.01)
C08F 6/08 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2017/013493
- (22) 国際出願日: 2017年3月30日(30.03.2017)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2016-072465 2016年3月31日(31.03.2016) JP
- (71) 出願人: 株式会社クラレ(KURARAY CO., LTD.)
[JP/JP]; 〒7100801 岡山県倉敷市酒津1621番地 Okayama (JP). ユニベルシテ ド リエージュ
(UNIVERSITE DE LIEGE) [BE/BE]; 4000 リエージュ、
プラス デュ イクスイクス アウート
7 Liege (BE).
- (72) 発明者: 高山 拓未(TAKAYAMA, Takumi); 〒
7100801 岡山県倉敷市酒津2045番地の1
株式会社クラレ内 Okayama (JP). 天野 雄介
(AMANO, Yusuke); 〒7100801 岡山県倉敷市酒津2
045番地の1 株式会社クラレ内 Okayama
(JP). 前川 一彦(MAEKAWA, Kazuhiko); 〒7100801
岡山県倉敷市酒津2045番地の1 株式会社
クラレ内 Okayama (JP). デトレンブラー、クリス
トフ(DETREMBLEUR, Christophe); 4000 リエー
ジュ、カルティエ アゴラ アレ デュ シス
アウート 13、ペーアテ ベー6アー、セエ
エルエム Liege (BE). ドウビュイニユ、アント
ワーヌ(DEBUIGNE, Antoine); 4000 リエージュ、カ
ルティエ アゴラ アレ デュ シス アウ
ート 13、ペーアテ ベー6アー、セエエル
エム Liege (BE). ジェローム、クリスティン
- (JEROME, Christine); 4000 リエージュ、カルティ
エ アゴラ アレ デュ シス アウート 1
3、ペーアテ ベー6アー、セエエルエム
Liege (BE).
- (74) 代理人: 特許業務法人せとうち国際特許事務所
(SETOUCHI INTERNATIONAL PATENT FIRM); 〒
7000975 岡山県岡山市北区今4丁目9番1号
グロース第2ビル Okayama (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保
護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA,
BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN,
CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG,
ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL,
IN, IR, IS, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA,
LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN,
MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE,
PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE,
SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT,
TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保
護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW,
MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユー
ラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨー
ロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE,
ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC,
MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR),
OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM,
ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第21条(3))

(54) Title: POLYVINYL ALCOHOL AND METHOD FOR PRODUCING SAME

(54) 発明の名称: ポリビニルアルコール及びその製造方法

(57) Abstract: According to the present invention a polyvinyl alcohol is produced by performing: a polymerization step wherein a polymer solution containing a polyvinyl ester is obtained by polymerizing a vinyl ester monomer by means of controlled radical polymerization in the presence of a radical initiator and an organic cobalt complex; an extraction step wherein a cobalt complex is extracted from the polymer solution by bringing the polymer solution into contact with an aqueous solution containing a water-soluble ligand; and a saponification step wherein a polyvinyl alcohol is obtained by saponifying the polyvinyl ester after the extraction step. Consequently, the present invention provides a method for producing a polyvinyl alcohol which has narrow molecular weight distribution, high number average molecular weight and good hue, while exhibiting good solubility in water.

(57) 要約: ラジカル開始剤及び有機コバルト錯体の存在下に制御ラジカル重合によってビニルエステル単量体を重合してポリビニルエステルを含むポリマー溶液を得る重合工程; 前記ポリマー溶液を、水溶性配位子を含む水溶液に接触させて、前記ポリマー溶液からコバルト錯体を抽出する抽出工程; 及び、前記抽出工程後のポリビニルエステルをけん化してポリビニルアルコールを得るけん化工程; を行って、ポリビニルアルコールを製造する。これにより、分子量分布が狭く、数平均分子量が高く、しかも色相が良好であり、さらに水への溶解性も良好であるポリビニルアルコールの製造方法が提供される。



WO 2017/170974 A1

明 細 書

発明の名称：ポリビニルアルコール及びその製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、分子量分布が狭く、数平均分子量が高く、しかも色相の良好なポリビニルアルコール及びその製造方法に関する。

背景技術

[0002] ポリビニルアルコール（以下、PVAと略すことがある）樹脂は、結晶性の水溶性高分子材料であり、その優れた水溶性や皮膜特性（強度、耐油性、造膜性、酸素ガスバリア性等）を利用して、乳化剤、懸濁剤、界面活性剤、繊維加工剤、各種バインダー、紙加工剤、接着剤、フィルム等に広く利用されている。従来のPVAは、けん化度や重合度の異なるものが、用途に応じて使用されている。また、PVAに官能基を導入することにより、特殊な機能を付与した変性PVAも種々提案されている。

[0003] ポリビニルアルコールは、工業的には酢酸ビニルをラジカル重合して得られるポリ酢酸ビニルをけん化することによって生産されている。酢酸ビニルのラジカル重合反応では、重合中に連鎖移動反応や再結合停止反応等種々の副反応が併発するため、得られるポリ酢酸ビニル（及びポリビニルアルコール）の分子量分布や末端構造等を精密に制御することは一般に困難とされている。ポリビニルアルコールの熱安定性や機械的物性の向上のためには、低分子量の重合体の含有量が少ない重合体、すなわち高分子量でかつ分子量分布が狭い重合体が好ましいとされている。

[0004] 近年、いわゆるリビングラジカル重合技術の進歩により、酢酸ビニルのラジカル重合反応を制御する方法がいくつか提案されてきた。例えば、ラジカル重合開始剤と特定の制御剤の存在下で酢酸ビニルのラジカル重合反応を行うことによって、分子量分布が狭いポリ酢酸ビニルを得る方法が提案されている。このような重合反応においては、ポリ酢酸ビニルの分子鎖の生長ラジカル末端が制御剤と共有結合してドーマント種を形成し、当該ドーマント種

とそれが解離して生じるラジカル種との間で平衡を形成しながら重合が進行する。このような重合反応は制御ラジカル重合と呼ばれる。

[0005] しかし、これまでの制御ラジカル重合法では分子量の大きいポリ酢酸ビニルを得ることが困難であった。これは、重合中に一定の確率で生成する Head-to-Head 結合（酢酸ビニルのアセチル基同士が隣接する結合）の末端に生成したラジカルが熱的に極めて不安定であるため、平衡がドーマント種側に大きく偏り、それ以上重合反応が進行しなくなるためであると考えられている。一方、ドーマント種の熱的解離を促進するために重合温度を上昇させた場合は、反応は進行するものの制御性が悪化してしまう。そのため、制御性を維持したまま高分子量のポリ酢酸ビニルを得ることは極めて困難であった。

[0006] こうした課題に対し、特許文献 1 には、ラジカル重合開始剤とヨウ素化合物からなる制御剤の存在下で酢酸ビニルのラジカル重合反応を行うことによって、数平均分子量 (M_n) が 92,000 で、分子量分布 (M_w/M_n) が 1.57 のポリ酢酸ビニルを合成し、それをけん化してポリビニルアルコールを製造した例が報告されている。しかしながら、ヨウ素化合物を制御剤に用いた重合方法においては、ポリ酢酸ビニルの重合末端にアルデヒド基が形成されることが知られている（例えば、非特許文献 1 を参照）。このようなアルデヒド基を末端に有するポリ酢酸ビニルをけん化した場合、複数の炭素-炭素二重結合が共役した共役ポリエン構造が形成され、着色の著しいポリビニルアルコールが得られることが知られている。

[0007] また最近、有機コバルト錯体を制御剤とする制御ラジカル重合によって、分子量分布が狭く、かつ高分子量のポリ酢酸ビニルを合成する手法が提案されている。この重合反応においては、ポリ酢酸ビニルの分子鎖の生長ラジカル末端が有機コバルト錯体のコバルト原子と共有結合してドーマント種を形成し、当該ドーマント種とそれが解離して生じるラジカル種との間で平衡を形成しながら重合が進行する。例えば非特許文献 2 には、コバルト (II) アセチルアセトナートの存在下に酢酸ビニルを重合させることによって、数平

均分子量 (M_n) が 99,000 で、分子量分布 (M_w/M_n) が 1.33 のポリ酢酸ビニルを合成した例が報告されている。

[0008] 非特許文献 3 には、コバルト (II) アセチルアセトナートの存在下に酢酸ビニルを重合させて得られたポリ酢酸ビニル鎖を、1-プロパンチオールで処理することが記載されている。当該ポリ酢酸ビニル鎖は末端にコバルト (II) 錯体が結合したドーマント種を形成しているが、当該ドーマント種が開裂して形成される末端ラジカルが 1-プロパンチオールと反応することによって、ポリ酢酸ビニル鎖からコバルト錯体を切り離すことができる。ドーマント種を形成しているポリ酢酸ビニルは緑色であるが、切り離されたコバルト錯体を析出させた後にセライト濾過して取り除くことによって、着色の低減されたポリ酢酸ビニルが得られたことが記載されている。また、1-プロパンチオールの代わりに、安定ラジカル化合物である TEMPO (2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン 1-オキシル) を用いることによって、末端ラジカルに TEMPO を結合させてラジカルを捕捉することもできる。この場合にも、コバルト錯体を酸性アルミナで濾過して取り除くことで、無色のポリ酢酸ビニルが得られたことが記載されている。

[0009] このように、非特許文献 3 に記載された方法によれば着色の低減されたポリ酢酸ビニルを得ることができるとされている。しかしながら、こうして得られたポリ酢酸ビニルをけん化してポリビニルアルコールを得ることについては、非特許文献 3 には記載されていない。本発明者らが実験したところ、非特許文献 3 で得られたポリ酢酸ビニルをけん化して得られたポリビニルアルコールは着色してしまうことがわかった。また、ポリマー溶液に含有されるコバルト錯体を濾過して十分に取り除くためには、溶液の濃度や溶媒の種類を適切に選択してコバルト錯体を析出させる必要がある。しかし、濾過によって効率的にコバルト錯体を析出させるためには多量の溶媒で希釈する必要があるだけでなく、析出物による圧力上昇や、濾過による流速の低下等が発生することから、生産性が低下してしまう。

先行技術文献

特許文献

[0010] 特許文献1：特開平11-147914号公報

非特許文献

[0011] 非特許文献1：Controlled/Living Radical Polymerization of Vinyl Acetate by Degenerative Transfer with Alkyl Iodides, *Macromolecules*, 2003, vol.36, p9346-9354

非特許文献2：Highly Efficient Cobalt-Mediated Radical Polymerization of Vinyl Acetate, *Angewandte Chemie International Edition*, 2005, vol.44, p1101-1104

非特許文献3：Synthesis of End-Functional Poly(vinyl acetate) by Cobalt-Mediated Radical Polymerization, *Macromolecules*, 2005, vol.38, p5452-5458

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0012] 本発明は、上記課題を解決するためになされたものであり、分子量分布が狭く、数平均分子量が高く、しかも色相が良好であるポリビニルアルコール及びその製造方法を提供することを目的とするものである。

課題を解決するための手段

[0013] 上記課題は、ラジカル開始剤及び有機コバルト錯体の存在下に制御ラジカル重合によってビニルエステル単量体を重合してポリビニルエステルを含むポリマー溶液を得る重合工程；前記ポリマー溶液を、水溶性配位子を含む水溶液に接触させて、前記ポリマー溶液からコバルト錯体を抽出する抽出工程；及び、前記抽出工程後のポリビニルエステルをけん化してポリビニルアルコールを得るけん化工程；を有するポリビニルアルコールの製造方法を提供することによって解決される。

[0014] このとき、前記抽出工程後のポリビニルエステルのコバルト元素含有量が0.01～100ppmであることが好ましい。前記けん化工程後のポリビ

ニルアルコールのコバルト元素含有量が0.01~50ppmであることも好ましい。前記水溶性配位子が、25℃におけるpKaが0~12の酸であることも好ましい。また、前記水溶性配位子がカルボン酸であることも好ましい。

[0015] また上記課題は、数平均分子量(Mn)が4,400~440,000であり、分子量分布(Mw/Mn)が1.05~1.70であり、けん化度が80~99.99mol%であり、コバルト元素の含有量が0.01~50ppmであるポリビニルアルコールを提供することによっても解決される。

発明の効果

[0016] 本発明のポリビニルアルコールは、分子量分布が狭く、数平均分子量が高く、しかも色相が良好である。さらに、本発明のポリビニルアルコールは、水への溶解性が良好であることから、水溶性が要求される様々な用途に用いることができる。また、イエローインデックス(YI)が小さいので、外観が重要となる様々な用途に用いることもできる。本発明の製造方法によれば、そのようなポリビニルアルコールを製造することができる。

発明を実施するための形態

[0017] これまで、分子量分布が狭く、数平均分子量が高く、しかも色相が良好であるポリビニルアルコールは知られていなかった。本発明者らは、そのようなポリビニルアルコールを初めて製造する方法を見出した。本発明のポリビニルアルコールの好適な製造方法は、ラジカル開始剤及び有機コバルト錯体の存在下に制御ラジカル重合によってビニルエステル単量体を重合してポリビニルエステルを含むポリマー溶液を得る重合工程；前記ポリマー溶液を、水溶性配位子を含む水溶液に接触させて、前記ポリマー溶液からコバルト錯体を抽出する抽出工程；及び、前記抽出工程後のポリビニルエステルをけん化してポリビニルアルコールを得るけん化工程；を有する。以下、その製造方法を詳細に説明する。

[0018] まず、重合工程について説明する。重合工程では、ラジカル開始剤及び有機コバルト錯体の存在下に制御ラジカル重合によってビニルエステル単量体

を重合してポリビニルエステルを含むポリマー溶液を得る。制御ラジカル重合とは、生長ラジカル末端（活性種）が制御剤と結合した共有結合種（ドーマント種）との平衡状態におかれて反応が進行する重合反応のことである。本発明では、制御剤として有機コバルト錯体が用いられる。

[0019] 本発明で用いられるビニルエステル単量体としては、例えばギ酸ビニル、酢酸ビニル、トリフルオロ酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、バレリン酸ビニル、酪酸ビニル、イソ酪酸ビニル、ピバリン酸ビニル、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、バーサチック酸ビニル等が挙げられるが、経済的観点から酢酸ビニルが好ましく用いられる。

[0020] 本発明で製造されるポリビニルエステルは、本発明の効果を損なわない範囲で、共重合可能なエチレン性不飽和単量体が共重合されたものでもよい。エチレン性不飽和単量体としては、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；アクリル酸、メタクリル酸、クロトン酸、（無水）フタル酸、（無水）マレイン酸、（無水）イタコン酸等の不飽和カルボン酸、その塩、そのモノまたはジアルキル（炭素数1～18）エステルまたはその無水物；アクリルアミド、N-アルキル（炭素数1～18）アクリルアミド、N,N-ジメチルアクリルアミド、2-アクリルアミドプロパンスルホン酸あるいはその塩、アクリルアミドプロピルジメチルアミンあるいはその酸塩あるいはその4級塩等のアクリルアミド；メタクリルアミド、N-アルキル（炭素数1～18）メタクリルアミド、N,N-ジメチルメタクリルアミド、2-メタクリルアミドプロパンスルホン酸あるいはその塩、メタクリルアミドプロピルジメチルアミンあるいはその酸塩あるいはその4級塩等のメタクリルアミド；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等のN-ビニルアミド；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；アルキル（炭素数1～18）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；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、臭化ビニル等のハロゲン化ビニル；トリメトキシビニルシラン等のビニルシラン、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、トリメチルー（3-アクリルアミド-3-ジメチルプロピル）-アンモニウムクロリド、アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸等が挙げられる。

[0021] ビニルエステル単量体の重合方法としては、塊状重合法、溶液重合法、懸濁重合法、乳化重合法等の公知の方法が挙げられる。その中でも、無溶媒で重合する塊状重合法あるいは種々の有機溶媒中で重合する溶液重合法が通常採用される。分子量分布の狭い重合体を得るためには、連鎖移動等の副反応を起こすおそれのある溶媒や分散媒を使用しない塊状重合法が好ましい。一方、反応液の粘度調整や、重合速度の制御等の面からは、溶液重合が好ましい場合もある。溶液重合時に溶媒として使用される有機溶媒としては、酢酸メチル、酢酸エチル等のエステル；ベンゼン、トルエン等の芳香族炭化水素；メタノール、エタノール等の低級アルコール等が挙げられる。これらのうち、連鎖移動を防ぐためには、エステルや芳香族炭化水素が好ましく用いられる。溶媒の使用量は、目的とするポリビニルアルコールの数平均分子量に合わせ、反応溶液の粘度を考慮して決定すればよい。例えば、質量比（溶媒／単量体）が0.01～10の範囲から選択される。質量比（溶媒／単量体）は好適には0.1以上であり、好適には5以下である。

[0022] 重合工程で使用されるラジカル開始剤としては、従来公知のアゾ系開始剤、過酸化物系開始剤、レドックス系開始剤等が適宜選ばれる。アゾ系開始剤としては、2, 2'-アゾビスイソブチロニトリル、2, 2'-アゾビス（2, 4-ジメチルバレロニトリル）、2, 2'-アゾビス（4-メトキシ-2, 4-ジメチルバレロニトリル）（「V-70」）等が挙げられ、過酸化物系開始剤としては、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、 α -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；アセチルシクロヘキシルスルホニルパーオキシド、ジイソブチリルパーオキシド；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が挙げられる。さらには、上記開始剤に過硫酸カリウム、過硫酸アンモニウム、過酸化水素等を組み合わせて開始剤とすることができる。また、レドックス系開始剤としては、上記の過酸化物と亜硫酸水素ナトリウム、炭酸水素ナトリウム、酒石酸、L-アスコルビン酸、ロンガリット等の還元剤とを組み合わせたものが挙げられる。開始剤の使用量は、重合触媒により異なり一概には決められず、重合速度に応じて任意に選択される。

- [0023] 重合工程で制御剤として使用される有機コバルト錯体は、2価のコバルト原子と有機配位子を含むものであればよい。好適な有機コバルト錯体としては、例えばコバルト(II)アセチルアセトナート $[\text{Co}(\text{acac})_2]$ 、コバルト(II)ポルフィリン錯体等が挙げられる。中でも、製造コストの観点からコバルト(II)アセチルアセトナートが好適である。
- [0024] 本発明で用いられる制御ラジカル重合では、まず、ラジカル開始剤が分解して発生したラジカルが少数のビニルエステルと結合して生じた短鎖の重合体の生長末端のラジカルが有機コバルト(II)錯体と結合して、有機コバルト(III)錯体が重合体末端との共有結合によって結合されたドーマント種が生成する。反応開始後の一定期間は、短鎖の重合体が生成してはドーマント種に変換されるだけで、高重合度化は実質的に進行しない。この期間を誘導期という。有機コバルト(II)錯体が消費された後は、高重合度化が進行する成長期に入り、反応系内のほとんどの分子鎖の分子量が重合時間に比例して同じように増加する。これによって、分子量分布の狭いポリビニルエステルを得ることができる。
- [0025] 上記のように、本発明の制御ラジカル重合では、理論上は、添加する有機コバルト錯体一分子から一つのポリビニルエステル鎖が生成する。したがって、反応液に添加される有機コバルト錯体の量は、目的とする数平均分子量と重合率とを考慮して決定される。通常、ビニルエステル単量体 100m o

1に対して、0.001~1molの有機コバルト錯体を使用することが好ましい。

[0026] 発生するラジカルのもル数が有機コバルト錯体のもル数よりも多くなければ、重合反応はドーマント種からCo錯体が熱的に解離する機構のみによって進行するため、反応温度によっては重合速度が極めて小さくなってしまう。したがって、ラジカル開始剤が2個のラジカルを発生することを考慮すれば、用いられるラジカル開始剤のもル数は有機コバルト錯体のもル数の1/2倍を超える量である必要がある。一般に開始剤から供給される活性ラジカル量は開始剤効率に依存するので、実際はドーマントの形成に用いられずに失活する開始剤がある。したがって、用いられるラジカル開始剤のもル数は有機コバルト錯体のもル数の1倍以上であることが好ましく、1.5倍以上であることがより好ましい。一方、発生するラジカルのもル数が有機コバルト錯体のもル数よりも多くなりすぎると、制御されないラジカル重合の割合が増えるので分子量分布が広がってしまう。用いられるラジカル開始剤のもル数は有機コバルト錯体のもル数の10倍以下であることが好ましく、6倍以下であることがより好ましい。

[0027] 重合温度については、例えば0℃~80℃であることが好ましい。重合温度が0℃未満の場合は重合速度が不十分となり、生産性が低下する。この点からは重合温度は10℃以上であることがより好ましく、20℃以上であることがさらに好ましい。一方、重合温度が80℃を超えると得られるポリビニルエステルの分子量分布が広がってしまう。この点からは重合温度は65℃以下であることがより好ましく、50℃以下であることがさらに好ましい。重合工程に要する時間は、誘導期と成長期を合わせて、通常3~50時間である。

[0028] 前記重合工程において目的とする重合率になったところで、得られたポリマー溶液に重合停止剤を添加することによって重合反応を停止させることが好ましい。重合停止剤は、ポリマー鎖の末端ラジカルを捕捉して重合反応を停止させることができる。そしてその時、コバルト錯体がポリマー鎖から切

り離される。本発明で用いられる重合停止剤は、ポリマー鎖の末端ラジカルを捕捉できるものであればよく、*p*-メトキシフェノール、ヒドロキノン、クレゾール、*t*-ブチルカテコール、*p*-ニトロソフェノール等のヒドロキシ芳香族化合物；ベンゾキノン、ナフトキノン等のキノン化合物；ムコン酸、ソルビン酸等の共役カルボン酸；フェノチアジン、ジステアリルチオジプロピオネート、ジラウリルチオジプロピオネート等のチオエーテル；*p*-フェニレンジアミン、*N*-ニトロソジフェニルアミン等の芳香族アミン；2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン1-オキシル、4-ヒドロキシ-2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン1-オキシル等のニトロキシド；酢酸銅、ジチオカルバミン酸銅、酢酸マンガン等の遷移金属塩等が例示される。

[0029] 添加される重合停止剤のモル数は、添加された有機コバルト錯体のモル数の1～100倍であることが好ましい。プロトン供与性重合停止剤のモル数が少なすぎると、ポリマー末端のラジカルを十分に捕捉できず、得られるポリビニルアルコールの色調が悪化するおそれがある。そのため、プロトン供与性重合停止剤のモル数は、有機コバルト錯体のモル数の5倍以上であることがより好ましい。一方、プロトン供与性重合停止剤のモル数が多すぎると生産コストが上昇するおそれがある。プロトン供与性重合停止剤のモル数は、有機コバルト錯体のモル数の50倍以下であることがより好ましい。

[0030] 重合停止剤を添加した後の反応液の温度は、重合停止剤がラジカルを捕捉できる温度であればよく、0℃～80℃であることが好ましい。反応液の温度が0℃未満の場合は停止工程に時間がかかり過ぎて生産性が低下する。この点からは温度は10℃以上であることがより好ましく、20℃以上であることがさらに好ましい。一方、反応液の温度が80℃を超えると、不必要な酢酸ビニルの重合が進行して分子量分布 (M_w/M_n) が大きくなるおそれがある。この点からは温度は70℃以下であることがより好ましく、60℃以下であることがさらに好ましい。重合停止剤を添加してから、反応を停止させるのに要する時間は、10分～5時間であることが好ましい。このようにして、ポリビニルエステルを含むポリマー溶液を得ることができる。

[0031] 得られたポリマー溶液を、水溶性配位子を含む水溶液に接触させて、前記ポリマー溶液からコバルト錯体を抽出する抽出工程を行う。このように、ポリビニルエステル溶液中に含まるコバルト錯体を予め除去してからけん化工程を行なうことによって、色相がよく、ゲル化しにくいポリビニルアルコールを得ることができる。具体的には、相互に溶解しない前記水溶液と前記ポリビニルエステル溶液とを、両者の界面の面積が大きくなるように激しく攪拌してから静置し、油層と水層に分離した後で水層を除く操作を行えばよい。この操作は複数回繰り返してもよい。また、攪拌する代わりにスタティックミキサー等を用いて両者の界面の面積が大きくなるようにしてもよい。ここで、「水溶性」とは、25℃の水100gに1g以上溶解できることをいう。水に対する溶解度がこの値未満である配位子を用いた場合には、コバルト錯体を効率的に抽出することができない。

[0032] 抽出工程に用いられる水溶性配位子は、25℃におけるpKaが0~12の酸であることが好ましい。pKaが0未満の強酸を用いた場合、コバルト錯体を効率的に抽出することが困難であり、pKaは1.5以上であることが好ましく、2.5以上であることがより好ましい。またpKaが12を超える弱酸を用いた場合にもコバルト錯体を効率的に抽出することが困難であり、pKaは7以下であることが好ましい。前記酸が多価の酸である場合には、第一解離定数(pKa1)が上記範囲であることが必要である。pKaが0~12の酸がカルボン酸またはリン酸(pKa1は2.1)であることが好ましく、カルボン酸であることがより好ましい。カルボン酸としては、酢酸(pKaは4.76)、プロピオン酸(pKaは4.87)、乳酸(pKaは3.86)、クエン酸(pKa1は3.09)等が挙げられる。中でも酢酸であることが特に好ましい。

[0033] 水溶性配位子を含む水溶液のpHは、0~5であることが好ましい。pHがこの範囲に含まれることによって、コバルト錯体を効率的に抽出することができる。pHはより好適には1以上であり、さらに好適には1.5以上である。pHはより好適には4以下であり、さらに好適には3以下である。

[0034] 抽出工程後のポリビニルエステルのコバルト元素含有量が0.01~100ppmであることが好ましい。コバルト元素含有量が上記範囲であるとけん化後に得られるポリビニルアルコールの色相が良好になる傾向にあり、熱安定性も向上する傾向にある。コバルト元素含有量は、より好適には90ppm以下であり、さらに好適には70ppm以下であり、特に好適には25ppm以下であり、最も好適には15ppm以下である。一方、コバルト元素含有量を0.01ppm未満とするためには、除去作業にコストがかかり過ぎて工業的には現実的でない。

[0035] けん化工程では、前記抽出工程後のポリビニルエステルをけん化してポリビニルアルコールを得る。具体的には、前述の方法で製造されたポリビニルエステルをアルコールまたは含水アルコールに溶解した状態でけん化してポリビニルアルコールを得る。けん化反応に使用されるアルコールとしては、メタノール、エタノール等の低級アルコールが挙げられ、メタノールが特に好適に使用される。けん化反応に使用されるアルコールは、アセトン、酢酸メチルや酢酸エチル等のエステル、トルエン等の溶剤を含有していてもよい。けん化反応に用いられる触媒としては、例えば水酸化カリウム、水酸化ナトリウム等のアルカリ金属の水酸化物、ナトリウムメチラート等のアルカリ触媒、あるいは鉱酸等の酸触媒が挙げられる。けん化反応の温度については、例えば20~60℃の範囲が適当である。けん化反応の進行に伴って、ゲル状生成物が析出してくる場合には、その時点で生成物を粉砕し、洗浄後、乾燥することにより、ポリビニルアルコールが得られる。

[0036] 本発明のポリビニルアルコールは、数平均分子量(Mn)が4,400~440,000であり、分子量分布(Mw/Mn)が1.05~1.70であり、けん化度が80~99.99mol%であり、コバルト元素の含有量が0.01~50ppmであるポリビニルアルコールである。

[0037] 本発明のポリビニルアルコールのけん化度は80~99.99mol%である。けん化度が80mol%未満の場合、ポリビニルアルコールの結晶性が著しく低下し、成形体の機械的強度やバリア性等の物性が低下する。けん

化度は、好適には85mol%以上であり、より好適には90mol%以上である。一方、けん化度が99.99mol%を超えると、ポリビニルアルコールの製造が困難となり、成形性も劣るおそれがある。けん化度は、好適には99.95mol%以下である。

[0038] 本発明のポリビニルアルコールの数平均分子量 (M_n) は4,400~440,000である。制御剤として有機コバルト錯体を使用することによって、分子量分布が狭く、数平均分子量 (M_n) の高いポリビニルアルコールを得ることができる。数平均分子量 (M_n) は高強度の成形品を得る観点から好適には11,000以上であり、より好適には22,000以上である。一方、数平均分子量 (M_n) が高すぎると、溶液の粘度が高くなりすぎて取り扱いが困難になる場合や、溶解速度が低下する場合があるため、数平均分子量 (M_n) は220,000以下であることが好ましく、190,000以下であることがより好ましい。本発明における数平均分子量 (M_n) 及び重量平均分子量 (M_w) は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー (GPC) 法により、標準物質にポリメチルメタクリレートを用い、HFIP系カラムで測定した値である。測定方法は実施例に記載した通りである。

[0039] 本発明のポリビニルアルコールの分子量分布 (M_w/M_n) は、1.05~1.70である。制御ラジカル重合によって重合することで分子量分布の狭いポリビニルアルコールを得ることができる。分子量分布は好適には1.60以下であり、より好適には1.55以下である。分子量分布が上記範囲であると、得られるポリビニルアルコールの結晶性が高まり、その成形品はガスバリア性に優れる。また、分子量分布が上記範囲であり、かつ数平均分子量が上記範囲であることで、高弾性率かつ高強度の成形品を得ることができる。

[0040] 本発明のポリビニルアルコールのコバルト元素含有量が0.01~50ppmであることが好ましい。コバルト元素含有量が50ppmを超えると、色相が悪化するおそれがあるとともに、反応活性末端が残存して熱安定性が悪化したりゲル化したりするおそれもある。コバルト元素含有量は、より好

適には20ppm以下であり、さらに好適には10ppm以下である。一方、コバルト元素含有量を0.01ppm未満とするためには、除去作業にコストがかかり過ぎて工業的には現実的でない。

[0041] 本発明のポリビニルアルコールのイエローインデックス(YI)は100以下であることが好ましい。当該イエローインデックス(YI)は、ASTM D1925にしたがって測定されるものである。上記のようなコバルト元素含有量の少ないポリビニルアルコールであることによってYIの小さい色相に優れたポリビニルアルコールを得ることができる。YIは、より好適には70以下であり、さらに好適には60以下である。ここで、YIは、ポリビニルアルコール樹脂の粉体を分光測色計(D65光源、CM-A120白色校正板、正反射測定SCE)を用いて、粉体を押さえつけないようにしてシャーレに敷き詰めた試料を測定して求められる。具体的には、実施例に記載した方法に従って測定した値である。

[0042] 本発明のポリビニルアルコールの成形方法としては、例えば水またはジメチルスルホキシド等の溶液の形態から成形する方法、加熱によりポリビニルアルコールを可塑化して成形する方法、例えば押出成形法、射出成形法、インフレーション成形法、プレス成形法、ブロー成形法等が挙げられる。これらの方法により、繊維、フィルム、シート、チューブ、ボトル等の任意形状の成形品が得られる。

[0043] 本発明のポリビニルアルコールに対して、本発明の効果を阻害しない範囲で各種の添加剤を配合することができる。添加剤の例としては、充填剤、銅化合物などの加工安定剤、耐候性安定剤、着色剤、紫外線吸収剤、光安定剤、酸化防止剤、帯電防止剤、難燃剤、可塑剤、でんぷんなど他の樹脂、潤滑剤、香料、消泡剤、消臭剤、増量剤、剥離剤、離型剤、補強剤、架橋剤、防かび剤、防腐剤、結晶化速度遅延剤などが挙げられる。

[0044] 本発明のポリビニルアルコールは、その特性を利用して各種用途に使用することができる。例えば、界面活性剤、紙用コーティング剤、紙用内添剤、顔料バインダー、接着剤、不織布バインダー、塗料、繊維加工剤、繊維糊剤

、分散安定化剤、フィルム、シート、ボトル、繊維、増粘剤、凝集剤、土壌改質剤等に使用できる。

実施例

[0045] 以下、実施例により本発明をより詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例により何ら限定されるものではない。実施例及び比較例中の測定方法及び評価方法は以下の通りである。

[0046] [数平均分子量 (M_n) 及び分子量分布 (M_w/M_n) の測定]

東ソー株式会社製サイズ排除高速液体クロマトグラフィー装置「HLC-8320GPC」を用い、数平均分子量 (M_n) 及び分子量分布 (M_w/M_n) を測定した。測定条件は以下の通りである。

カラム：東ソー株式会社製HFIP系カラム「GMHHR-H(S)」2本直列接続

標準試料：ポリメチルメタクリレート

溶媒及び移動相：トリフルオロ酢酸ナトリウム-HFIP溶液 (濃度20mM)

流量：0.2mL/min

温度：40℃

試料溶液濃度：0.1wt% (開口径0.45 μ mフィルターでろ過)

注入量：10 μ L

検出器：RI

[0047] [コバルト元素含有量]

0.5gの重合体を濃硝酸で加熱溶解した後、イオン交換水で希釈することで、重合体の硝酸溶液20mLを得た。ICP発光分析装置 (日本ジャーレルアッシュ製、IRIS-AP) にて測定した当該溶液のコバルト元素濃度 (mg/L) から、重合体中のコバルト元素含有量 (ppm) を求めた。

[0048] [色相 (YI) の評価]

得られたポリビニルアルコールの粉体のYI (ASTM D1925) をコニカミノルタ株式会社製分光測色計「CM-3500d」を用いて測定し

た（光源：D 6 5、CM-A 1 2 0 白色校正板、CM-A 1 2 6 シャーレセット使用、正反射測定SCE、測定径φ30mm）。シャーレに試料5gを添加し、粉体を押しさえつけないようにして軽く側面をたたいて振とうし、まんべんなく均一に粉体を敷き詰めた。この状態で合計10回の測定を行い（各回でシャーレを一度振とうしてから再測定）、その平均値を樹脂のYとして求めた。

[0049] [水への溶解速度の評価]

ポリビニルアルコールを濃度4質量%になるようにイオン交換水に添加し、100℃で加熱攪拌し溶解した。溶解性能を以下の基準により判断した。

A：昇温後1時間以内に完全に溶解した。

B：昇温後1時間～3時間で完全に溶解した。

C：昇温後3時間～6時間で完全に溶解した。

D：昇温後6時間～12時間で完全に溶解した。

E：完全に溶解するまでに昇温後12時間を超える時間を要したか、あるいは曇点が生じる等完溶しなかった。

[0050] [重合例1]

攪拌機、還流冷却管、開始剤の添加口を備えた反応器に、酢酸ビニルを9.83質量部及びコバルト(II)アセチルアセトナートを0.04質量部添加し、反応器内を真空にした後窒素を導入し不活性ガス置換を行った。その後開始剤としてV-70[2, 2'-アゾビス(4-メトキシ-2, 4-ジメチルバレロニトリル)]を0.13質量部添加し、反応器内を真空にした後窒素を導入し不活性ガス置換を行った。その後反応器を水浴に浸漬し、内温が30℃になるように加熱し攪拌した。適宜サンプリングを行い、その固形分濃度から重合の進行を確認し、酢酸ビニルの転化率が30%に到達したところで水浴を氷水に置換し、内温を10℃以下まで急冷した。ここに重合停止剤としてソルビン酸0.36質量部を濃度10質量%のメタノール溶液として添加した。

[0051] 重合停止剤を添加してから、真空ラインに接続し、残留する酢酸ビニルを

15℃で減圧留去した。反応器内を目視で確認しながら、粘度が上昇したところで適宜メタノールを添加しながら留去を続け、さらに内温を50℃に昇温して1時間加熱攪拌した。その後30℃まで冷却し、酢酸エチルを添加しながらメタノールを35℃で減圧留去し、ポリ酢酸ビニル溶液PVAc-Aを得た。これらの製造条件を表1にまとめて示す。

[0052] [重合例2]

酢酸ビニルを99.77質量部、コバルト(II)アセチルアセトナートを0.05質量部、開始剤としてV-70を0.18質量部添加したこと以外は重合例1と同様の条件で酢酸ビニルの重合反応を行った。酢酸ビニルの転化率が30%に到達したところで水浴を氷水に置換し、内温を10℃以下まで急冷した。ここに重合停止剤としてソルビン酸0.72質量部を濃度10質量%のメタノール溶液として添加し、以降の操作は重合例1と同様にして、ポリ酢酸ビニル溶液PVAc-Bを得た。これらの製造条件を表1にまとめて示す。

[0053] [重合例3]

酢酸ビニルを79.94質量部、コバルト(II)アセチルアセトナートを0.02質量部添加し、反応器内を真空にした後窒素を導入し不活性ガス置換を行った。その後、脱気及び脱水処理した酢酸メチル19.98質量部と開始剤としてV-70を0.06質量部添加したこと以外は重合例1と同様の条件で酢酸ビニルの重合反応を行った。酢酸ビニルの転化率が20%に到達したところで水浴を氷水に置換し、内温を10℃以下まで急冷した。ここに重合停止剤としてソルビン酸0.23質量部を濃度10質量%のメタノール溶液として添加し、以降の操作は重合例1と同様にして、ポリ酢酸ビニル溶液PVAc-Cを得た。これらの製造条件を表1にまとめて示す。

[0054] [実施例1]

ポリ酢酸ビニル溶液PVAc-A60質量部に対し、濃度25質量%の酢酸水溶液(pH2.0)を40質量部加え、激しく攪拌してから水層を除去する操作を5回繰り返して、有機層からコバルト錯体を抽出した。得られた

有機層を30℃、0.1気圧の条件で乾燥して、揮発分が除去されたポリ酢酸ビニル（コバルト含有量5ppm）を得た。得られたポリ酢酸ビニル240質量部を、濃度が30質量%になるようにメタノールに溶解し、重合例1と同様の反応器に添加した。水浴を加熱して内温が40℃になるまで加熱攪拌し、ここに水酸化ナトリウムのメタノール溶液（濃度14質量%）24.9質量部を添加して、40℃でけん化を行った。このとき、ポリ酢酸ビニル中の酢酸ビニル単量体単位に対する水酸化ナトリウムのモル比が0.03になるようにした。生成したゲル化物を粉砕機にて粉砕し、さらに40℃で放置して1時間けん化を進行させた後、酢酸メチル200質量部を加えて残存するアルカリを中和した。フェノールフタレイン指示薬を用いて中和が終了したことを確認した後、濾別することによって固体を得て、これにメタノール500質量部を加えて1時間加熱還流して洗浄した。当該洗浄操作を3回繰り返した後、遠心脱水して得られた固体を真空乾燥機にて、40℃で24時間乾燥させ目的のポリビニルアルコールを得た。得られたポリビニルアルコールのけん化度は99.9mol%であり、数平均分子量（Mn）は108,600、分子量分布（Mw/Mn）は1.5、コバルト含有量は1ppmであった。また、色相（YI）は25.6であり、溶解速度の評価はAであった。これらの評価結果をまとめて表2に示す。

[0055] [実施例2]

ポリ酢酸ビニル溶液PVAc-B60質量部に対し、濃度10質量%の酢酸水溶液（pH2.3）を40質量部加え、以降の操作は実施例1に記載の方法と同様の操作を行い、ポリ酢酸ビニル（コバルト含有量20ppm）を得た。得られたポリ酢酸ビニルを、実施例1と同様にしてけん化して、ポリビニルアルコールを得た。得られたポリビニルアルコールを実施例1と同様に評価した結果をまとめて表2に示す。

[0056] [実施例3]

ポリ酢酸ビニル溶液PVAc-C60質量部に対し、濃度10質量%の酢酸水溶液（pH2.3）を40質量部加え、以降の操作は実施例1と同様に

して、ポリ酢酸ビニル（コバルト含有量 8 ppm）を得た。得られたポリ酢酸ビニルを、実施例 1 と同様にしてけん化して、ポリビニルアルコールを得た。得られたポリビニルアルコールを実施例 1 と同様に評価した結果をまとめて表 2 に示す。

[0057] [実施例 4]

ポリ酢酸ビニル溶液 P V A c - A 6 0 質量部に対し、濃度 5 0 質量%の酢酸水溶液（p H 1. 5）を 4 0 質量部加え、以降の操作は実施例 1 と同様にして、ポリ酢酸ビニル（コバルト含有量 4 ppm）を得た。得られたポリ酢酸ビニル 8 5 質量部を、濃度が 5 質量%になるようにメタノールに溶解し、重合例 1 と同様の反応器に添加した。この溶液に添加する水酸化ナトリウムのメタノール溶液（濃度 1 4 質量%）の添加量を 3. 9 質量部とし、ポリ酢酸ビニル中の酢酸ビニル単量体単位に対する水酸化ナトリウムのモル比が 0. 0 1 になるようにしたこと以外は実施例 1 と同様にしてけん化して、ポリビニルアルコールを得た。得られたポリビニルアルコールを実施例 1 と同様に評価した結果をまとめて表 2 に示す。

[0058] [実施例 5]

ポリ酢酸ビニル溶液 P V A c - B 6 0 質量部に対し、濃度 0. 1 質量%の酢酸水溶液（p H 3. 5）を 4 0 質量部加え、以降の操作は実施例 1 と同様にして、ポリ酢酸ビニル（コバルト含有量 9 2 ppm）を得た。得られたポリ酢酸ビニルを、実施例 1 と同様にしてけん化して、ポリビニルアルコールを得た。得られたポリビニルアルコールを実施例 1 と同様に評価した結果をまとめて表 2 に示す。

[0059] [実施例 6]

ポリ酢酸ビニル溶液 P V A c - B 6 0 質量部に対し、濃度 1 0 質量%のリン酸水溶液（p H 1. 1）を 4 0 質量部加え、以降の操作は実施例 1 と同様にして、ポリ酢酸ビニル（コバルト含有量 7 6 ppm）を得た。得られたポリ酢酸ビニルを、実施例 1 と同様にしてけん化して、ポリビニルアルコールを得た。得られたポリビニルアルコールを実施例 1 と同様に評価した結果を

まとめて表2に示す。

[0060] [実施例7]

ポリ酢酸ビニル溶液PVAc-B60質量部に対し、濃度25質量%のリン酸水溶液(pH0.6)を40質量部加え、以降の操作は実施例1と同様にして、ポリ酢酸ビニル(コバルト含有量30ppm)を得た。得られたポリ酢酸ビニルを、実施例1と同様にしてけん化して、ポリビニルアルコールを得た。得られたポリビニルアルコールを実施例1と同様に評価した結果をまとめて表2に示す。

[0061] [実施例8]

ポリ酢酸ビニル溶液PVAc-B60質量部に対し、濃度10質量%のプロピオン酸水溶液(pH2.6)を40質量部加え、以降の操作は実施例1と同様にして、ポリ酢酸ビニル(コバルト含有量29ppm)を得た。得られたポリ酢酸ビニルを、実施例1と同様にしてけん化して、ポリビニルアルコールを得た。得られたポリビニルアルコールを実施例1と同様に評価した結果をまとめて表2に示す。

[0062] [実施例9]

ポリ酢酸ビニル溶液PVAc-B60質量部に対し、濃度10質量%の乳酸水溶液(pH2.1)を40質量部加え、以降の操作は実施例1と同様にして、ポリ酢酸ビニル(コバルト含有量44ppm)を得た。得られたポリ酢酸ビニルを、実施例1と同様にしてけん化して、ポリビニルアルコールを得た。得られたポリビニルアルコールを実施例1と同様に評価した結果をまとめて表2に示す。

[0063] [実施例10]

ポリ酢酸ビニル溶液PVAc-B60質量部に対し、濃度10質量%のクエン酸水溶液(pH2.0)を40質量部加え、以降の操作は実施例1と同様にして、ポリ酢酸ビニル(コバルト含有量49ppm)を得た。得られたポリ酢酸ビニルを、実施例1と同様にしてけん化して、ポリビニルアルコールを得た。得られたポリビニルアルコールを実施例1と同様に評価した結果

をまとめて表 2 に示す。

[0064] [比較例 1]

ポリ酢酸ビニル溶液 P V A c - B を 3 0 ° C 、 0 . 1 気圧の条件で乾燥して、揮発分が除去されたポリ酢酸ビニル（コバルト含有量 1 0 1 0 0 p p m）を得た。得られたポリ酢酸ビニルを、実施例 1 と同様にしてけん化して、ポリビニルアルコールを得た。得られたポリビニルアルコールを実施例 1 と同様に評価した結果をまとめて表 2 に示す。

[0065] [比較例 2]

ポリ酢酸ビニル溶液 P V A c - B 6 0 質量部に対し、イオン交換水（p H 6 . 9）を 4 0 質量部加え、以降の操作は実施例 1 と同様にして、ポリ酢酸ビニル（コバルト含有量 7 6 5 0 p p m）を得た。得られたポリ酢酸ビニルを、実施例 1 と同様にしてけん化して、ポリビニルアルコールを得た。得られたポリビニルアルコールを実施例 1 と同様に評価した結果をまとめて表 2 に示す。

[0066] [比較例 3]

ポリ酢酸ビニル溶液 P V A c - B 6 0 質量部に対し、水溶性配位子ではない濃度 0 . 1 質量%の 1 - プロパンチオール水溶液（p H 6 . 7）を 4 0 質量部加え、以降の操作は実施例 1 と同様にして、ポリ酢酸ビニル（コバルト含有量 8 9 0 p p m）を得た。ここで、1 - プロパンチオールは、2 5 ° C の水 1 0 0 g に対する溶解量が 1 g 未満である。得られたポリ酢酸ビニルを、実施例 1 と同様にしてけん化して、ポリビニルアルコールを得た。得られたポリビニルアルコールを実施例 1 と同様に評価した結果をまとめて表 2 に示す。

[0067]

[表1]

	VAc		溶媒		開始剤		制御種		重合温度	停止剤		PVAc 溶液
	添加量 [質量部]	種類	添加量 [質量部]	種類	種類	添加量 [質量部]	種類	添加量 [質量部]	[°C]	種類	添加量 [質量部]	
重合例1	99.83	-	-	V-70	0.13	Co(acac) ₂	0.04	30	ソルビン酸	0.36	PVAc-A	
重合例2	99.77	-	-	V-70	0.18	Co(acac) ₂	0.05	30	ソルビン酸	0.72	PVAc-B	
重合例3	79.94	酢酸メチル	19.98	V-70	0.06	Co(acac) ₂	0.02	30	ソルビン酸	0.23	PVAc-C	

[0068]

[表2]

	PVAc溶液	洗浄液水溶液			けん化前 Co含量 [ppm]	けん化 度 [mol%]	Mn	Mw/Mn	けん化後 Co含量		水への 溶解速度
		種類	濃度 [質量%]	pH					[ppm]	YI	
実施例1	PVAc-A	酢酸	25	2.0	5	99.9	108,600	1.5	1	25.6	A
実施例2	PVAc-B	酢酸	10	2.3	20	99.9	28,500	1.3	8	60.5	A
実施例3	PVAc-C	酢酸	10	2.3	8	99.9	89,100	1.5	2	35.8	A
実施例4	PVAc-A	酢酸	50	1.5	4	88.0	108,400	1.5	1	30.1	B
実施例5	PVAc-B	酢酸	0.1	3.5	92	99.9	28,400	1.3	42	84.5	C
実施例6	PVAc-B	リン酸	10	1.1	76	99.9	28,500	1.4	35	74.8	C
実施例7	PVAc-B	リン酸	25	0.6	30	99.9	28,600	1.3	18	72.6	B
実施例8	PVAc-B	プロピオン酸	10	2.6	29	99.9	28,500	1.4	12	62.9	B
実施例9	PVAc-B	乳酸	10	2.1	44	99.9	28,600	1.4	24	67.1	C
実施例10	PVAc-B	クエン酸	10	2.0	49	99.9	28,400	1.4	28	68.4	C
比較例1	PVAc-B	-	-	-	10100	99.9	28,600	1.5	6880	164.2	E
比較例2	PVAc-B	水	-	6.9	7650	99.9	28,600	1.5	5120	145.3	E
比較例3	PVAc-B	7°ロハソチオール	0.1	6.7	890	99.9	28,600	1.4	498	170.7	E

請求の範囲

- [請求項1] ラジカル開始剤及び有機コバルト錯体の存在下に制御ラジカル重合によってビニルエステル単量体を重合してポリビニルエステルを含むポリマー溶液を得る重合工程；
- 前記ポリマー溶液を、水溶性配位子を含む水溶液に接触させて、前記ポリマー溶液からコバルト錯体を抽出する抽出工程；及び
- 前記抽出工程後のポリビニルエステルをけん化してポリビニルアルコールを得るけん化工程；を有するポリビニルアルコールの製造方法。
- [請求項2] 前記抽出工程後のポリビニルエステルのコバルト元素含有量が0.01～100ppmである請求項1に記載のポリビニルアルコールの製造方法。
- [請求項3] 前記けん化工程後のポリビニルアルコールのコバルト元素含有量が0.01～50ppmである請求項1または2に記載のポリビニルアルコールの製造方法。
- [請求項4] 前記水溶性配位子が、25℃におけるpKaが0～12の酸である請求項1～3のいずれかに記載のポリビニルアルコールの製造方法。
- [請求項5] 前記水溶性配位子がカルボン酸である請求項1～4のいずれかに記載のポリビニルアルコールの製造方法。
- [請求項6] 数平均分子量(Mn)が4,400～440,000であり、分子量分布(Mw/Mn)が1.05～1.70であり、けん化度が80～99.99mol%であり、コバルト元素の含有量が0.01～50ppmであるポリビニルアルコール。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2017/013493

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
C08F16/06(2006.01)i, C08F6/08(2006.01)i, C08F18/08(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
C08F16/06, C08F6/08, C08F18/08

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2017
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2017	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2017

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)
JSTPlus/JMEDPlus/JST7580 (JDreamIII)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X A	DEBUIGNE ANTOINE et.al., Amphiphilic Poly(vinyl acetate)-b-poly(N-vinyl pyrrolidone) and Novel Double Hydrophilic Poly(vinyl alcohol)-b-poly(N-vinylpyrrolidone) Block Copolymers Prepared by Cobalt-Mediated Radical Polymerization, <i>Macromolecules</i> , 2007.10, Vol.40, No.20, Page. 7111-7118	6 1-5
X A	DETREMBLEUR CHRISTOPHE, Preparation of Well-Defined PVOH/C60 Nanohybrids by Cobalt-Mediated Polymerization of Vinyl Acetate, <i>Macromolecular Rapid Communications</i> , 2006.04, Vol.27, No.7, Page.498-504	6 1-5

Further documents are listed in the continuation of Box C. See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"&" document member of the same patent family
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search 20 June 2017 (20.06.17)	Date of mailing of the international search report 27 June 2017 (27.06.17)
--	---

Name and mailing address of the ISA/ Japan Patent Office 3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915, Japan	Authorized officer Telephone No.
--	---

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2017/013493

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X A	DEBUIGNE ANTOINE et.al., Synthesis of Novel Well-Defined Poly(vinyl acetate)-b-poly (acrylonitrile) and Derivatized Water-Soluble Poly(vinyl alcohol)-b-poly(acrylic acid) Block Copolymers by Cobalt-Mediated Radical Polymerization, <i>Macromolecules</i> , 2008.04, Vol.41, No.7, Page.2353-2360	6 1-5
X A	BRYASKOVA RAYNA et. al., Copolymerization of Vinyl Acetate with 1-Octene and Ethylene by Cobalt-Mediated Radical Polymerization, <i>J Polym Sci Part A</i> , 2007.06, Vol.45, No.12, Page.2532-2542	6 1-5
A	JP 11-147914 A (Sekisui Chemical Co., Ltd.), 02 June 1999 (02.06.1999), claims; examples (Family: none)	1-6
A	WO 2011/118598 A1 (Japan Vam & Poval Co., Ltd.), 29 September 2011 (29.09.2011), claims; examples & JP 5748742 B2 & CN 102695727 A	1-6

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))
 Int.Cl. C08F16/06(2006.01)i, C08F6/08(2006.01)i, C08F18/08(2006.01)i

B. 調査を行った分野
 調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))
 Int.Cl. C08F16/06, C08F6/08, C08F18/08

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの
 日本国実用新案公報 1922-1996年
 日本国公開実用新案公報 1971-2017年
 日本国実用新案登録公報 1996-2017年
 日本国登録実用新案公報 1994-2017年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)
 JSTPlus/JMEDPlus/JST7580 (JDreamIII)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X A	DEBUIGNE ANTOINE et.al., Amphiphilic Poly(vinyl acetate)-b-poly(N-vinylpyrrolidone) and Novel Double Hydrophilic Poly(vinyl alcohol)-b-poly(N-vinylpyrrolidone) Block Copolymers Prepared by Cobalt-Mediated Radical Polymerization, <i>Macromolecules</i> , 2007.10, Vol.40, No.20, Page.7111-7118	6 1-5
X A	DETREMBLEUR CHRISTOPHE, Preparation of Well-Defined PVOH/C60 Nanohybrids by Cobalt-Mediated Polymerization of Vinyl Acetate,	6 1-5

C欄の続きにも文献が列挙されている。 パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー	の日の後に公表された文献
「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの	「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの	「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)	「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献	「&」同一パテントファミリー文献
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願	

国際調査を完了した日 20.06.2017	国際調査報告の発送日 27.06.2017
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/J P) 郵便番号100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	特許庁審査官 (権限のある職員) 大▲わき▼ 弘子 電話番号 03-3581-1101 内線 3457

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
	Macromolecular Rapid Communications, 2006.04, Vol.27, No.7, Page.498-504	
X A	DEBUIGNE ANTOINE et.al., Synthesis of Novel Well-Defined Poly(vinyl acetate)-b-poly(acrylonitrile) and Derivatized Water-Soluble Poly(vinyl alcohol)-b-poly(acrylic acid) Block Copolymers by Cobalt-Mediated Radical Polymerization, Macromolecules, 2008.04, Vol.41, No.7, Page.2353-2360	6 1-5
X A	BRYASKOVA RAYNA et. al., Copolymerization of Vinyl Acetate with 1-Octene and Ethylene by Cobalt-Mediated Radical Polymerization, J Polym Sci Part A, 2007.06, Vol.45, No.12, Page.2532-2542	6 1-5
A	JP 11-147914 A (積水化学工業株式会社) 1999.06.02, 特許請求の 範囲、実施例 (ファミリーなし)	1-6
A	WO 2011/118598 A1 (日本酢ビ・ボパール株式会社) 2011.09.29, 特 許請求の範囲、実施例 & JP 5748742 B2 & CN 102695727 A	1-6