

(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  
2018年6月28日(28.06.2018)



(10) 国際公開番号

WO 2018/117246 A1

- (51) 国際特許分類:  
*C08F 16/06* (2006.01) *C08F 8/00* (2006.01)  
*C08F 2/20* (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2017/046047
- (22) 国際出願日: 2017年12月21日(21.12.2017)
- (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 2016-247686 2016年12月21日(21.12.2016) JP
- (71) 出願人: 日本合成化学工業株式会社 (THE NIPPON SYNTHETIC CHEMICAL INDUSTRY CO., LTD.) [JP/JP]; 〒5300018 大阪府大阪市北区小松原町2番4号 Osaka (JP).
- (72) 発明者: 村松 雄介 (MURAMATSU Yusuke); 〒5300018 大阪府大阪市北区小松原町2番4号 日本合成化学工業株式会社内 Osaka (JP). 山内 芳仁 (YAMAUCHI Yoshihito); 〒5300018 大阪府大阪市北区小松原町2番4号 日本合成化学工業株式会社内 Osaka (JP). 万代 修作 (MANDAI Shusaku); 〒5300018 大阪府大阪市北区小松原町2番4号 日本合成化学工業株式会社内 Osaka (JP).
- (74) 代理人: 特許業務法人栄光特許事務所 (EIKOH PATENT FIRM, P.C.); 〒1050003 東京都港区西新橋一丁目7番13号 虎ノ門イーストビルディング10階 Tokyo (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, JO, 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:

- 一 国際調査報告 (条約第21条(3))

(54) Title: POLYVINYL ALCOHOL-BASED RESIN, DISPERSING AGENT, AND DISPERSING AGENT FOR SUSPENSION POLYMERIZATION

(54) 発明の名称: ポリビニルアルコール系樹脂、分散剤及び懸濁重合用分散剤

(57) Abstract: The purpose of the invention is to: provide a polyvinyl alcohol-based resin in which coloring is suppressed; and provide a dispersing agent and a dispersing agent for suspension polymerization used upon manufacturing polyvinyl chloride, the dispersing agents using said polyvinyl alcohol-based resin. The absorbance (X) at 320 nm in an ultraviolet absorption spectrum when this polyvinyl alcohol-based resin is made into a 0.1 wt% aqueous solution is 0.1 or greater; and the content of fines having particle diameters of 500 μm or less is 60 wt% or less.

(57) 要約: 本発明は、着色が抑えられたポリビニルアルコール系樹脂を提供すること、並びに該ポリビニルアルコール系樹脂を用いた分散剤及びポリ塩化ビニル製造時に用いる懸濁重合用分散剤を提供することを課題とする。本発明のポリビニルアルコール系樹脂は、0.1重量%水溶液としたときの紫外線吸収スペクトルにおける320nmの吸光度(X)が0.1以上であり、粒子径500μm以下の微粉の含有量が60重量%以下である。



WO 2018/117246 A1

## 明 細 書

発明の名称：

ポリビニルアルコール系樹脂、分散剤及び懸濁重合用分散剤

### 技術分野

[0001] 本発明は、ポリビニルアルコール系樹脂に関し、更に詳しくは、ポリ塩化ビニル製造時にビニル系化合物を懸濁重合する際に用いる分散剤として好適なポリビニルアルコール系樹脂、分散剤及び懸濁重合用分散剤に関する。

### 背景技術

[0002] ポリビニルアルコール系樹脂（以下、「ポリビニルアルコール」を「PVA」と略記する場合がある。）は、酢酸ビニル等のビニルエステル系モノマーを重合した重合体をケン化することにより得られるものである。PVA系樹脂は、通常熱処理することにより、脱水し、主鎖中に二重結合を有する構造をもつこととなり、かかる構造を有するPVA系樹脂は、ポリ塩化ビニル製造時の懸濁用分散安定剤、保水材等の用途に用いられている。また、PVA系樹脂を用いてなるフィルムや繊維を熱処理することにより強度を向上させることができることも知られている。

[0003] 上記PVA系樹脂中の二重結合は、特に0.1重量%水溶液の紫外線吸収スペクトルにより確認することが出来る。215nm付近のピークは $[-CO-CH=CH-]$ の構造に帰属し、280nm付近のピークは $[-CO-(CH=CH)_2-]$ の構造に帰属し、320nm付近のピークは $[-CO-(CH=CH)_3-]$ の構造に帰属するものである。

[0004] 一方、ポリ塩化ビニルを製造する際の懸濁重合用分散剤としては、種々の熱処理PVA系樹脂が検討されている。

例えば、分子内にカルボニル基を有し、かつ2～3価の金属の塩又は水酸化物を含有するポリビニルアルコール系樹脂が提案されている（例えば、特許文献1参照。）。また、濃度0.1重量%水溶液の紫外吸収スペクトルによる280nmの吸光度（ $a$ ）が0.1より大であり、同水溶液の紫外吸収

スペクトルによる320nmの吸光度（b）が0.03以上であり、吸光度（b）／吸光度（a）が0.3未満であり、かつ残存酢酸基のブロックキャラクターが0.4以上であるPVA系重合体が提案されている（例えば、特許文献2参照。）。

[0005] しかし、特許文献1及び2に記載のPVA系樹脂を得るためには、約150℃で5～6時間熱処理を行なうことが必要であり、製造コストが高くなるという問題があった。また、製造工程において、酸素と接触する機会が多いため不溶解物が生じる可能性があるとともに、アセトキシ基等の残存脂肪酸エステル基のランダム性が上がらないという問題もあった。

[0006] 上記の課題を解決するために、例えば、特許文献3では、分子内にカルボニル基を有し、残存脂肪酸エステル基のブロックキャラクターが0.5以上であるポリビニルアルコール系樹脂であって、ポリビニルアルコール樹脂の0.1重量%水溶液の紫外線吸収スペクトルによる215nm、280nm、320nmのそれぞれの吸光度が0.1以上であり、320nmの吸光度／280nmの吸光度の比が0.3以上であるPVA系樹脂が提案されている。

## 先行技術文献

### 特許文献

- [0007] 特許文献1：日本国特開平08-269112号公報  
特許文献2：日本国特開平08-283313号公報  
特許文献3：日本国特開2004-250695号公報

### 発明の概要

#### 発明が解決しようとする課題

[0008] しかしながら、従来のPVA系樹脂は、得られた樹脂に着色が発生し、ひいてはポリ塩化ビニル製造時の懸濁重合用分散剤として用いた場合にポリ塩化ビニルに着色が発生するという問題が残るものであった。

近年の要求物性の高まりから、懸濁重合物（例えば、ポリ塩化ビニル）の

着色を抑えるために、懸濁重合用分散剤として用いられるPVA系樹脂の着色を抑えることが求められている。

[0009] そこで、本発明は、着色が抑えられたPVA系樹脂を提供すること、並びに該PVA系樹脂を用いた分散剤及びポリ塩化ビニル製造時に用いる懸濁重合用分散剤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

[0010] 本発明者らは上記課題を解決するために鋭意検討を重ねた結果、PVA系樹脂の着色には樹脂中の微粉量に関係することを見出し、本発明を完成するに至った。

[0011] すなわち、本発明の要旨は、以下の(1)～(5)である。

(1) 0.1重量%水溶液としたときの紫外線吸収スペクトルにおける320nmの吸光度(X)が0.1以上であり、粒子径500 $\mu$ m以下の微粉の含有量が60重量%以下であるポリビニルアルコール系樹脂。

(2) 0.1重量%水溶液としたときの紫外線吸収スペクトルにおける280nmの吸光度(Y)に対する320nmの吸光度(X)の比(X/Y)が0.3以上である、前記(1)に記載のポリビニルアルコール系樹脂。

(3) ケン化度が60モル%以上である、前記(1)又は(2)に記載のポリビニルアルコール系樹脂。

(4) 前記(1)～(3)のいずれか1つに記載のポリビニルアルコール系樹脂からなる分散剤。

(5) 前記(1)～(3)のいずれか1つに記載のポリビニルアルコール系樹脂からなる懸濁重合用分散剤。

### 発明の効果

[0012] 本発明によれば、着色の少ない外観良好なPVA系樹脂が得られる。よって、かかるPVA系樹脂を懸濁重合用分散剤として用いた場合に、得られる重合体の着色を抑えることができる。

### 発明を実施するための形態

[0013] 以下、本発明のポリビニルアルコール系樹脂について詳細に説明する。

[0014] [ポリビニルアルコール系樹脂]

本発明のポリビニルアルコール系樹脂（PVA系樹脂）は熱処理が施された熱処理タイプのPVA系樹脂であって、0.1重量%水溶液としたときの紫外線吸収スペクトルにおける320nmの吸光度（X）が0.1以上であり、粒子径500 $\mu$ m以下の微粉の含有量が60重量%以下である。本発明者らの研究により、500 $\mu$ m以下の微粉を成すPVA系樹脂は熱により着色しやすくなる傾向があることが明らかとなり、本発明のPVA系樹脂は、微粉の含有量を60重量%以下に制御することによりその着色を抑制することができたものである。

[0015] 一般的に、PVA系樹脂は、ビニルエステル単独重合体、またはビニルエステルと他の単量体との共重合体を、アルカリ触媒等を用いてケン化して得られる樹脂である。本発明のPVA系樹脂は、このケン化により得られたPVA系樹脂を熱処理して、脱水又は脱酢酸反応を起こすことにより得られる。

[0016] 本発明のPVA系樹脂のケン化度は、熱処理前のPVA系樹脂のケン化度と同じである。ケン化度（JIS K 6726に準拠して測定。）は、60モル%以上であることが好ましく、より好ましくは65～98モル%、更に好ましくは67～90モル%、特に好ましくは69～88モル%である。本発明のPVA系樹脂は、分子中に水酸基（親水性）の他に酢酸基（疎水基）が存在するため、界面活性を有し、分散媒に対して均一に分散できる。ケン化度が低すぎると水分散性が低下する傾向があるため、ケン化度は60モル%以上であることが好ましい。

[0017] 本発明のPVA系樹脂の平均重合度は、熱処理前のPVA系樹脂の平均重合度と同じである。平均重合度は、100～4000であることが好ましく、より好ましくは200～3000、特に好ましくは300～1000である。平均重合度が低すぎると、界面活性が低くなる傾向があり、塩化ビニル懸濁重合用分散剤として用いる場合、懸濁重合時に凝集を起こしやすくなる。逆に平均重合度が高すぎると、PVA系樹脂水溶液の粘度が上昇し、ハ

ンドリング性が低下する。

なお、平均重合度は J I S K 6 7 2 6 に準拠して測定することができる。

[0018] 本発明の P V A 系樹脂を 0. 1 重量%水溶液としたときの紫外線吸収スペクトルにおける 3 2 0 n m の吸光度 ( X ) は 0. 1 以上である。 P V A 系樹脂の 0. 1 重量%水溶液の 3 2 0 n m における紫外線吸光度が 0. 1 未満であると、二重結合の生成が少ないため、界面活性が低下する傾向がある。 P V A 系樹脂の 0. 1 重量%水溶液の 3 2 0 n m における紫外線吸光度は、好ましくは 0. 2 以上であり、上限は特に限定されないが、製造可能性の観点から 1. 5 程度である。

[0019] また、 3 2 0 n m 以外のその他の波長における紫外線吸光度は、以下であることが好ましい。具体的には、 2 1 5 n m における紫外線吸光度は 0. 1 以上が好ましく、より好ましくは 0. 3 以上であり、また上限は、 2 程度である。 2 8 0 n m における紫外線吸光度は 0. 1 以上が好ましく、より好ましくは 0. 3 以上であり、また上限は、 2 程度である。これらの吸光度が低すぎると二重結合の生成が少ないため、界面活性が低下する傾向があり、高すぎると製造可能性が低下する傾向がある。

[0020] なお、紫外線吸収スペクトルの 2 1 5 n m での吸収は、 P V A 系樹脂中の  $-CO-CH=CH-$  の構造に帰属し、 2 8 0 n m での吸収は、 P V A 系樹脂中の  $-CO-(CH=CH)_2-$  の構造に帰属し、 3 2 0 n m での吸収は、 P V A 系樹脂中の  $-CO-(CH=CH)_3-$  の構造に帰属する。

[0021] また、本発明において、本発明の P V A 系樹脂を 0. 1 重量%水溶液としたときの紫外線吸収スペクトルにおける 2 8 0 n m の吸光度 ( Y ) に対する 3 2 0 n m の吸光度 ( X ) の比 ( X / Y : 3 2 0 n m / 2 8 0 n m ) は、 0. 3 以上であることが好ましく、より好ましくは 0. 4 以上であり、更に好ましくは 0. 5 以上である。前記吸光度比が小さすぎると、塩化ビニル懸濁重合用分散剤として用いた場合に、界面活性が低くなり懸濁重合安定性が低下する傾向がある。また上限は特に限定されないが、生産性の観点から、

3程度である。

[0022] かかる吸光度は、紫外可視近赤外分光光度計（例えば、日本分光株式会社製「V-560」（商品名））を用いて、波長215nm、280nm、320nmにおいて、PVA系樹脂の0.1重量%水溶液の吸光度を測定することができる。なお、厚さ1cmの試料容器（セル）を用いて、測定する。

[0023] 本発明のPVA系樹脂は、粒子径500 $\mu$ m以下の微粉の含有量が60重量%以下であり、好ましくは50重量%以下、更に好ましくは35重量%以下、特に好ましくは20重量%以下であり、粒子径500 $\mu$ m以下の微粉が含まれていない（すなわち、0重量%である）ことが最も好ましい。500 $\mu$ m以下の粒子径を有する微粉（樹脂粒子）の含有量が多すぎると、PVA系樹脂が着色して、外観良好なPVA系樹脂が得られない傾向があり、ひいては、塩化ビニル懸濁重合用分散剤として用いた場合にも塩化ビニル樹脂が着色してしまう傾向がある。

[0024] なお、粒子径500 $\mu$ m以下の微粉の含有量は、例えば、公称目開き5000 $\mu$ mの篩（JIS Z8801-1:2000「標準ふるい」）で篩分けして、PVA系樹脂の全重量に対する篩を通過した微粉の割合を算出することにより求めることができる。

[0025] 本発明において、本発明のPVA系樹脂を1.0重量%水溶液としたときの該水溶液のイエローインデックス（YI）値は、33以下であることが好ましく、より好ましくは31以下、更に好ましくは30以下、特に好ましくは28以下である。YI値が小さいPVA系樹脂は着色が抑えられたPVA系樹脂である。下限値は0であることが好ましい。

なお、YI値の測定は、例えば、コニカミノルタ株式会社製の測色計「CM-3600A」（商品名）を用いて測定することができる。

[0026] 本発明のPVA系樹脂のブロックキャラクター（PVA系樹脂のビニルアルコール単位とビニルエステル単位のブロック性を表す指標）は0.5以上であることが好ましく、より好ましくは0.55以上である。ブロックキャラクターが低すぎると、塩化ビニル等のビニル系化合物の懸濁重合時の発泡

抑制効果が低くなる傾向がある。上限は特にはないが、PVA系樹脂の製造可能性の点から0.9以下である。

[0027] なお、ブロックキャラクター ( $\eta$ ) は以下のように測定できる。

PVA系樹脂を $^{13}\text{C}$ -NMRで測定し(内部標準物質として3-(トリメチルシリル)-2,2,3,3- $\text{d}_4$ -プロピオン酸ナトリウム塩(3-(trimethylsilyl)propionic-2,2,3,3- $\text{d}_4$  acid sodium saltを使用)、38~49ppmの範囲に見られるメチレン炭素部分に基づき吸収[(OH, OH) dyadの吸収=43.5~46ppm、(OH, OR) dyadの吸収=41~43.5ppm、(OR, OR) dyadの吸収=38~40.5ppm、ただし、Rはアセチル基( $\text{CH}_3\text{CO}$ -)を表わす。]の吸収強度比から求められるもので、より具体的には下記式より算出される値である。

$$[\eta] = (\text{OH, OR}) / 2 (\text{OH}) (\text{OR})$$

(ただし、(OH, OR)、(OH)、(OR)は、いずれもモル分率で計算するものとする。また、(OH)は $^{13}\text{C}$ -NMRの積分比により算出されるケン化度(モル分率)で、(OR)はその時のアセトキシ基のモル分率を示す。)

[0028] 本発明のPVA系樹脂には、2~3価の金属の塩及び水酸化物のうちの少なくとも1つを含有することが好ましい。2~3価の金属の塩及び水酸化物のうちの少なくとも1つを含有することで効率的に熱処理がかかる。

[0029] 2~3価の金属としては、例えば、マグネシウム、カルシウム、亜鉛、アルミニウム等が挙げられる。

これら金属の塩又は水酸化物の具体例としては、例えば、酢酸マグネシウム4水和物、酢酸カルシウム、プロピオン酸カルシウム、酪酸マグネシウム、炭酸マグネシウム、水酸化マグネシウム、酢酸亜鉛、水酸化アルミニウム等が挙げられ、1種を単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせ用いてもよい。中でも、水及び/又はメタノール等に溶解して工業的に取り扱い易いという点で酢酸マグネシウム4水和物や酢酸カルシウムが好ましい。

[0030] 本発明のPVA系樹脂中の2～3価の金属の塩及び／又は水酸化物の含有量としては、PVA系樹脂に対して30～300 $\mu\text{mol/g}$ であることが好ましく、更に好ましくは40～200 $\mu\text{mol/g}$ である。該含有量が少なすぎると、ビニレン基の生成量が低下し、逆に多すぎると、PVA系樹脂の着色や分解が生じる傾向がある。

[0031] 2～3価の金属の塩及び／又は水酸化物の含有方法は限定されず、上記の化合物をケン化前のペーストやケン化後のスラリー等に直接添加してもよいが、好ましくはメタノール、エタノール、プロパノール等のアルコール、又は水に溶解させて3～15重量%程度の濃度の溶液状で、ケン化後のPVAスラリーに添加し、PVA系樹脂に分配させる方法が好ましい。

[0032] [ポリビニルアルコール系樹脂の製造方法]

本発明のPVA系樹脂は、上記したように、0.1重量%水溶液としたときの紫外線吸収スペクトルにおける320nmの吸光度(X)が0.1以上である。320nmにおける吸光度(X)を0.1以上にするためには、例えば、分子内にカルボニル基を有したPVA系樹脂に共役二重結合を導入した樹脂を用い、更にそれを熱処理し、脱水または脱酢酸反応を起こす方法が挙げられる。

[0033] まず、PVA系樹脂の分子内にカルボニル基を導入する方法について説明する。かかる方法としては、例えば、以下の方法(i)～(iv)が挙げられる。

(i) ビニルエステル系単量体を重合し、得られた重合体をケン化し、得られたPVA系樹脂を過酸化水素等の酸化剤で酸化処理する方法

(ii) ビニルエステル系単量体の重合の際に、アルデヒド類やケトン類等のカルボニル基を含有する連鎖移動剤の共存下で重合を行い、得られた重合体をケン化する方法

(iii) 1-メトキシービニルアセテート等の共存下でビニルエステル系単量体を重合し、得られた重合体をケン化する方法

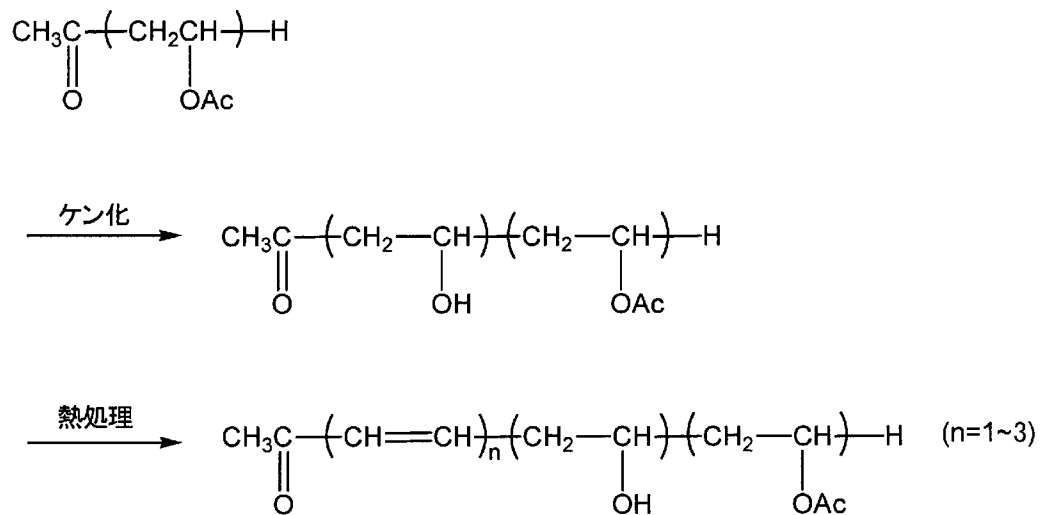
(iv) ビニルエステル系単量体の重合時にエアを吹き込んで重合し、得ら

れた重合体をケン化する方法

中でも、工業的には、溶剤回収が容易であるという観点から上記 (i i) の方法が好ましい。

[0034] 以下、上記 (i i) の方法を例にとり、本発明の P V A 系樹脂の製造方法を説明する。(i i) の方法では、本発明の P V A 系樹脂は、以下のスキームにより示される方法により得られる。なお、スキーム中、A c はアセチル基を示す。

[0035] [化1]



[0036] 出発原料であるビニルエステル系単量体としては、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、カプリン酸ビニル、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およびその他の直鎖または分岐状の飽和脂肪酸ビニルエステル等が挙げられる。実用的観点から、酢酸ビニルが好ましく、通常、酢酸ビニルが単独でまたは酢酸ビニル以外の脂肪酸ビニルエステル化合物と組み合わせて使用される。

[0037] ビニルエステル系単量体を重合するに当たっては特に制限はなく公知の重合方法が任意に用いられるが、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等の炭素数 1 ~ 3 のアルコールを溶媒とする溶液重合が実施される。勿論、バルク重合、乳化重合、懸濁重合も可能である。

かかる溶液重合においてビニルエステル系単量体の仕込み方法は、分割仕

込み、一括仕込み等任意の手段を用いてよい。重合反応は、アゾビスイソブチロニトリル、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、アゾビスジメチルバレロニトリル、アゾビスメトキシバレロニトリル等の公知のラジカル重合触媒を用いて行われる。また、重合反応温度は40℃～沸点程度の範囲から選択される。

[0038] (i i) の方法に用いられる連鎖移動剤として、アルデヒド類には、例えば、アセトアルデヒド、プロピオンアルデヒド、ブチルアルデヒド、ベンズアルデヒド等が挙げられ、ケトン類としては、例えば、アセトン、メチルエチルケトン、ヘキサノン、シクロヘキサノン等が挙げられ、これらは1種を単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

中でも重合後の構造が最終生成物と類似する点で、アルデヒド類を用いることが好ましく、特にアセトアルデヒドが好ましい。

[0039] 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や目的とするPVA系樹脂の重合度等により多少異なるが、通常、ビニルエステル系単量体に対して0.1～5重量%であることが好ましく、より好ましくは0.5～3重量%である。また、連鎖移動剤の仕込み方法は、初期の一括仕込みでもよく、また重合反応時に仕込んでよい。連鎖移動剤を任意の方法で仕込むことにより、PVA系樹脂の分子量分布のコントロールを行うことができる。

[0040] ビニルエステル系単量体は単独で用いてもよいが、必要であればビニルエステル系単量体と重合可能な単量体を共重合した変性PVA系樹脂を用いることもできる。かかる単量体としては、例えば、グリシジル(メタ)アクリレート、グリシジル(メタ)アリルエーテル、3,4-エポキシシクロヘキシル(メタ)アクリレート、アリルグリシジルエーテル等のビニル基とエポキシ基を有する単量体；トリアリルオキシエチレン、ジアリルマレアート、トリアリルシアヌレート、トリアリルイソシアヌレート、テトラアリルオキシエタン、ジアリルフタレート、トリアリルシアヌレート、トリアリルイソシアヌレート等のアリル基を2個以上有する単量体；酢酸アリル、アセト酢

酸ビニルエステル、アセト酢酸アリルエステル、ジアセト酢酸アリルエステル等のアリルエステル系単量体；アセトアセトキシエチル（メタ）アクリレート、アセトアセトキシプロピル（メタ）アクリレート等のアセトアセトキシアルキル（メタ）アクリレート；アセトアセトキシエチルクロトナート、アセトアセトキシプロピルクロトナート等のアセトアセトキシアルキルクロトナート；2-シアノアセトアセトキシエチル（メタ）アクリレート；ジビニルベンゼン；エチレングリコールジ（メタ）アクリレート、1, 2-プロピレングリコールジ（メタ）アクリレート、1, 3-プロピレングリコールジ（メタ）アクリレート、1, 4-ブタンジオールジ（メタ）アクリレート、1, 6-ヘキサジオールジ（メタ）アクリレート、ネオペンチルグリコールジ（メタ）アクリレート等のアルキレングリコール（メタ）アクリレート；トリメチロールプロパントリ（メタ）アクリレート；アリル（メタ）アクリレート；2-ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート、ヒドロキシプロピル（メタ）アクリレート、4-ヒドロキシブチル（メタ）アクリレート等のヒドロキシアルキル（メタ）アクリレート（アルキル部分がC1~C10アルキル基であり、好ましくはC1~C6アルキル基）；（メタ）アクリロニトリル等のニトリル系単量体；スチレン、 $\alpha$ -メチルスチレン等のスチレン系単量体；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；塩化ビニル、塩化ビニリデン、フッ化ビニル、フッ化ビニリデン等のハロゲン化オレフィン；エチレンスルホン酸等のオレフィン系単量体；ブタジエン-1, 3、2-メチルブタジエン、1, 3又は2, 3-ジメチルブタジエン-1, 3、2-クロロブタジエン-1, 3等のジエン系単量体；3-ブテン-1-オール、4-ペンテン-1-オール、5-ヘキセン-1, 2-ジオール、グリセリンモノアリルエーテル等のヒドロキシ基含有 $\alpha$ -オレフィン類、およびそのアシル化物等の誘導體；1, 3-ジアセトキシー-2-メチレンプロパン、1, 3-ジプロピオニルオキシ-2-メチレンプロパン、1, 3-ジブチロニルオキシ-2-メチレンプロパン等のヒドロキシメチルビニリデンジアセテート類；イタコン酸、マレイン酸、アクリル酸等の不飽和

酸類、その塩又はモノ若しくはジアルキルエステル；アクリロニトリル等のニトリル類、メタクリルアミド、ジアセトンアクリルアミド等のアミド類、エチレンスルホン酸、アリルスルホン酸、メタアリルスルホン酸、AMP S等のオレフィンスルホン酸あるいはその塩等の化合物、ビニルトリエトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリプロポキシシラン、ビニルトリブトキシシラン、ビニルメチルジメトキシシラン、ビニルメチルジエトキシシラン等のビニルアルキルジアルコキシシラン； $\gamma$ -（メタ）アクリロキシプロピルトリメトキシシラン、 $\gamma$ -（メタ）アクリロキシプロピルトリエトキシシラン等の $\gamma$ -（メタ）アクリロキシプロピルトリアルコキシシラン； $\gamma$ -（メタ）アクリロキシプロピルメチルジメトキシシラン、 $\gamma$ -（メタ）アクリロキシプロピルメチルジエトキシシラン等の $\gamma$ -（メタ）アクリロキシプロピルアルキルジアルコキシシラン；ビニルトリス（ $\beta$ -メトキシエトキシ）シラン、ヒドロキシメチルビニリデンジアセテートが挙げられる。ヒドロキシメチルビニリデンジアセテートの具体的な例としては、1, 3-ジアセトキシ-2-メチレンプロパン、1, 3-ジプロピオニルオキシ-2-メチレンプロパン、1, 3-ジブチロニルオキシ-2-メチレンプロパン等が挙げられる。

また、3, 4-ジヒドロキシ-1-ブテン、3, 4-ジアシロキシ-1-ブテン、3-アシロキシ-4-ヒドロキシ-1-ブテン、4-アシロキシ-3-ヒドロキシ-1-ブテン、3, 4-ジアシロキシ-2-メチル-1-ブテン、4, 5-ジヒドロキシ-1-ペンテン、4, 5-ジアシロキシ-1-ペンテン、4, 5-ジヒドロキシ-3-メチル-1-ペンテン、4, 5-ジアシロキシ-3-メチル-1-ペンテン、5, 6-ジヒドロキシ-1-ヘキセン、5, 6-ジアシロキシ-1-ヘキセン、グリセリンモノアリルエーテル、2, 3-ジアセトキシ-1-アリルオキシプロパン、2-アセトキシ-1-アリルオキシ-3-ヒドロキシプロパン、3-アセトキシ-1-アリルオキシ-2-ヒドロキシプロパン、グリセリンモノビニルエーテル、グリセリンモノイソプロペニルエーテル、ビニルエチレンカーボネート、2, 2-

ジメチルー４－ビニルー１，３－ジオキソラン等のジオールを有する化合物等が挙げられる。これらの単量体は、単独で、又は２種以上を併用してもよい。

[0041] なお、「(メタ)アクリレート」とは「アクリレート及び／又はメタクリレート」を意味し、「(メタ)アリル」、「(メタ)アクリロ」についても同様である。

[0042] ビニルエステル系単量体と重合可能な単量体の含有量は、２０モル％以下であることが好ましく、１０モル％以下であることがより好ましい。

[0043] 上記重合により得られたビニルエステル系重合体はケン化され、分子内にカルボニル基が導入される。

ケン化は公知の方法で行うことができ、通常、ビニルエステル系重合体をアルコールに溶解させ、アルカリ触媒又は酸触媒の存在下で行われる。アルコールとしては、例えば、メタノール、エタノール、ブタノール等の炭素数１～６のアルコールが挙げられる。

[0044] アルコール中のビニルエステル系重合体の濃度は、溶解率の観点から、２０～５０重量％の範囲から選ばれる。

[0045] 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る。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。かかる触媒の使用量はビニルエステル系単量体に対して１～１００ミリモル当量にすることが好ましく、より好ましくは１～４０ミリモル当量、更に好ましくは１～２０ミリモル当量である。触媒の使用量が少なすぎると、目的とするケン化度までケン化を進めることが困難となる傾向にあり、また触媒の使用量が多すぎてもケン化の反応性の向上は見られないため好ましくない。

[0046] ケン化を行う際の反応温度は、特に制限はないが、通常、１０～７０℃が好ましく、より好ましくは２０～５０℃の範囲から選ぶのが望ましい。

- [0047] ケン化を行う際の反応時間は、ケン化の処理方法により適宜調整されればよく、例えば、バッチケン化で行われる場合、ケン化反応は通常2～3時間にわたって行なわれる。
- [0048] 本発明では、得られたPVA系樹脂を後変性させることにより変性PVA系樹脂を製造してもよい。変性PVA系樹脂を製造する方法としては、例えば、PVA系樹脂をアセト酢酸エステル化、アセタール化、ウレタン化、エーテル化、グラフト化、リン酸エステル化、オキシアルキレン化する方法等が挙げられる。
- [0049] 得られたPVA系樹脂は、熱処理することにより、脱水または脱酢酸反応が起き、共役二重結合が生成し、本発明のPVA系樹脂が得られる。
- [0050] 熱処理の温度は、通常、120～180℃の範囲で行うことが好ましく、より好ましくは140～155℃である。かかる熱処理の温度が低すぎると、所望のビニレン基量（二重結合）が得難くなる傾向があり、逆に高すぎると、熱処理による分解が生じやすくなる傾向がある。
- [0051] 熱処理の時間は、通常、0.5～5時間であることが好ましく、より好ましくは1.5～4時間である。かかる熱処理の時間が短すぎると、ビニレン基の生成量が低下する傾向があり、逆に長すぎると、PVA系樹脂の着色の原因や水に対する不溶解分生成の原因となる傾向がある。
- [0052] 熱処理は、いかなる装置を用いてもよく、例えば、ナウターミキサー、コニカルドライヤー等の内容物を加熱しながら攪拌する攪拌装置を用いて行うことができる。
- [0053] また、熱処理は、酸素濃度が20容量%以下の酸素雰囲気下で行うのが好ましく、3～12容量%の酸素雰囲気下で行うのがより好ましい。該酸素濃度が高すぎると、PVA系樹脂の着色が生じたり、また不溶化の原因となる傾向がある。
- [0054] かかる熱処理においては、公知の方法で得られたPVA系樹脂に上記に示した金属塩を含有させたものを用いることができるが、良好な界面活性を得るために十分な量のビニレン基を生成せしめるためには、熱処理前のPVA

A系樹脂のカルボニル基の含有量は、0.03～2.5モル%、更には0.05～2モル%であることが好ましい。

[0055] 上記のようにして得られた熱処理後のPVA系樹脂は、粒子径500 $\mu$ m以下の微粉が60重量%以下で含有されるように微粉の含有量を調整する。熱処理後のPVA系樹脂中の500 $\mu$ m以下の微粉の含有量は、50重量%以下であることが好ましく、より好ましくは35重量%以下、特に好ましくは20重量%以下であり、粒子径500 $\mu$ m以下の微粉が全く含有しない（すなわち、0重量%である）ことが最も好ましい。PVA系樹脂は粒子径が小さいほど熱処理により着色が強くなる傾向があるため、粒子径500 $\mu$ m以下の微粉の含有量を60重量%以下とすることにより、PVA系樹脂の着色を抑制することができる。

[0056] 粒子径500 $\mu$ m以下の微粉の含有量を調整するには、例えば、公称目開き500 $\mu$ mの篩（JIS Z8801-1:2000「標準ふるい」）で篩分けする方法、ケン化や乾燥等攪拌する工程において、攪拌動力を小さくしたり、攪拌時間を短くする方法等が挙げられる。

[0057] [用途]

上記のようにして得られた本発明のPVA系樹脂は、着色が抑えられているので色相に優れ、様々な用途に好適に使用することができる。本発明のPVA系樹脂の用途としては、例えば、以下が挙げられる。

(1) 成形物関係：繊維、フィルム、シート、パイプ、チューブ、防漏膜、暫定皮膜、ケミカルレース用、水溶性繊維等。

(2) 接着剤関係：木材、紙、アルミ箔、プラスチック等の接着剤、粘着剤、再湿剤、不織布用バインダー、石膏ボードや繊維板等の各種建材用バインダー、各種粉体造粒用バインダー、セメントやモルタル用添加剤、ホットメルト型接着剤、感圧接着剤、アニオン性塗料の固着剤等。

(3) 被覆剤関係：紙のクリアーコーティング剤、紙の顔料コーティング剤、紙の内添サイズ剤、繊維製品用サイズ剤、経糸糊剤、繊維加工剤、皮革仕上げ剤、塗料、防曇剤、金属腐食防止剤、亜鉛メッキ用光沢剤、帯電防止剤

、導電剤、暫定塗料等。

(4) 疎水性樹脂用ブレンド剤関係：疎水性樹脂の帯電防止剤、および親水性付与剤、複合繊維、フィルムその他成形物用添加剤等。

(5) 分散剤関係：感熱発色層用塗工液の顔色剤用分散剤、塗料、墨汁、水性カラー、接着剤等の顔料分散安定剤、塩化ビニル、塩化ビニリデン、スチレン、(メタ)アクリレート、酢酸ビニル等の各種ビニル化合物の懸濁重合用分散安定剤等。

(6) 乳化分散安定剤関係：各種アクリルモノマー、エチレン性不飽和化合物、ブタジエン性化合物の乳化重合用乳化剤、ポリオレフィン、ポリエステル樹脂等疎水性樹脂、エポキシ樹脂、パラフィン、ビチューメン等の後乳化剤等。

(7) 増粘剤関係：各種水溶液やエマルジョンや石油掘削流体の増粘剤等。

(8) 凝集剤関係：水中懸濁物及び溶存物の凝集剤、パルプ、スラリーの濾水性等。

(9) 交換樹脂等関係：イオン交換樹脂、キレート交換樹脂、イオン交換膜等。

(10) その他：土壌改良剤、感光剤、感光性レジスト樹脂等。

上記の中でも特に、本発明のPVA系樹脂は、酢酸ビニルや塩化ビニル等の各種ビニル化合物の懸濁重合用分散安定剤に有用であり、特に塩化ビニル系化合物の懸濁重合用分散安定剤として有用である。

#### [0058] [分散剤]

本発明のPVA系樹脂を分散剤として使用する場合、被分散体としては、例えば、重合性モノマー、粉体などが挙げられるが、特に重合性モノマーを分散し、懸濁重合用の分散剤として用いることが好ましい。

懸濁重合の対象となる重合性モノマーとしては、例えば、塩化ビニル、ハロゲン化ビニリデン、ビニルエーテル、酢酸ビニル、安息香酸ビニル、アクリル酸、メタクリル酸、マレイン酸又はその無水物やエチレン、プロピレン、スチレン等が挙げられる。中でも、塩化ビニル単独重合又は塩化ビニルと

共重合可能なモノマーとの共重合に好適に用いられる。

[0059] [懸濁重合用分散剤]

本発明のPVA系樹脂を懸濁重合用分散剤として使用する場合について以下に詳述する。

本発明のPVA系樹脂の使用量は懸濁重合させる単量体に応じて適宜調整すればよいが、例えば、塩化ビニル系単量体の懸濁重合に使用する場合は、通常、塩化ビニル系単量体100重量部に対して5重量部以下で用いることが好ましく、0.01～1重量部がより好ましく、さらに好ましくは0.02～0.2重量部である。かかる使用量が多すぎると分散剤として作用しないPVA系樹脂が増加する傾向がある。

[0060] 懸濁重合する際には、通常、水又は加熱水媒体に本発明のPVA系樹脂を分散剤として添加し、塩化ビニル系単量体を分散させて油溶性触媒の存在下で重合を行う。

[0061] PVA系樹脂の添加方法としては、粉末のまま、水又は、アルコール、ケトン、エステル等の有機溶媒又は、これら有機溶媒と水との混合溶媒に溶かした溶液、上記の溶媒に分散させた分散液の状態に添加する。

添加のタイミングとしては、重合の初期に一括添加しても、又重合の途中で分割して添加してもよい。

[0062] その他添加剤としては、公知の安定剤、例えば高分子物質を併用することも可能である。高分子物質としては、本発明のPVA系樹脂以外のPVA系樹脂が挙げられる。PVA系樹脂としては、未変性のPVAや、上述の変性PVA系樹脂等が挙げられる。

[0063] 重合助剤としては、各種界面活性剤あるいは無機分散剤等が挙げられ、本発明のPVA系樹脂を重合助剤として使用することも可能である。

[0064] 重合触媒は油溶性の触媒であればいずれでもよく、例えば、ベンゾイルパーオキサイド、ラウロイルパーオキサイド、ジイソプロピルパーオキシジカーボネート、 $\alpha$ ,  $\alpha'$ -アゾビスイソブチロニトリル、 $\alpha$ ,  $\alpha'$ -アゾビス-2,4-ジメチル-バレロニトリル、アセチルシクロヘキシルスルホニル

パーオキサイドあるいはこれらの混合物が使用される。

### 実施例

[0065] 以下、本発明を実施例により更に詳細に説明するが、本発明はその要旨を超えない限り以下の実施例に限定されるものではない。なお、「部」、「%」等は重量基準である。

[0066] (実施例1)

#### <PVA系樹脂の製造>

酢酸ビニル100部、アセトアルデヒド1.2部、メタノール4.7部及び酢酸ビニルに対して0.0092%のアセチルパーオキサイド(APO)を重合缶に仕込み、窒素で置換した。その後、加熱して沸点下で重合を開始させ、反応時間約5.7時間後に重合率91.8%に達した時点で重合を停止した。次いで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て樹脂分12%のPVA系樹脂(重合度770、ケン化度71.7モル%、カルボニル基量0.16モル%)のケン化スラリー(酢酸メチル/メタノール=8/2(重量比)の溶媒)を調製した。

次に上記で調製したPVA系樹脂に金属化合物として酢酸マグネシウム4水和物の10%メタノール溶液をPVA系樹脂1kgに対して350gの割合で添加し、25℃で1時間攪拌した。その後、ヌッチェで振り切りを行って、酢酸マグネシウム177 $\mu\text{mol/g}$ を含有したPVA系樹脂を得た。

次いで、熱処理缶内で、窒素雰囲気下、110℃において2時間乾燥させた後、窒素：空気=1：1(容積比)のガスを100L/hrの速度で熱処理缶内に流し込んで、酸素濃度を10%に保ちつつ145℃で3時間熱処理を行った。熱処理後のPVA系樹脂の特性は以下の通りであった。

平均重合度；650(JIS K 6726に準拠して測定)、ケン化度；72.0モル%(JIS 6726に準拠して測定)、酢酸マグネシウム含有量；177 $\mu\text{mol/g}$ (含有マグネシウム量より算出)

[0067] <微粉回収工程>

続いて、得られたPVA系樹脂を30メッシュの篩(目開き：500 $\mu\text{m}$

)を用いてふるい分けし、粒子径 $500\mu\text{m}$ 以下の微粉(樹脂粒子)を除き、粒子径が $500\mu\text{m}$ より大きい粒子径のみのPVA系樹脂A(微粉量0重量%)を得た。

[0068] <評価1：紫外線吸光度の測定>

PVA系樹脂Aの0.1%水溶液を作製した。紫外可視近赤外分光光度計(日本分光株式会社製「V-560」(商品名))を用いて、波長 $215\text{nm}$ 、 $280\text{nm}$ 、 $320\text{nm}$ における、PVA系樹脂Aの0.1%水溶液の吸光度を測定した。なお、厚さ $1\text{cm}$ の試料容器(セル)を用いた。

また、 $280\text{nm}$ の吸光度(Y)に対する $320\text{nm}$ の吸光度(X)の比(X/Y)を算出した。

結果を表1に示す。

[0069] <評価2：イエローインデックス(YI)値の測定>

PVA系樹脂Aの1.0%水溶液を作製した。かかる水溶液のYI値をコニカミノルタ株式会社製測色計「CM-3600A」(商品名)を用いて測定した。

結果を表1に示す。

[0070] (実施例2)

実施例1で得られたPVA系樹脂Aに対し、実施例1の回収工程で回収された粒子径 $500\mu\text{m}$ 以下の微粉を、その含有量が樹脂全体中で31%となるように混合し、PVA系樹脂B(微粉量31重量%)を得た。

得られたPVA系樹脂Bについて、実施例1と同様に、各波長における紫外線吸光度、X/Y値、YI値を測定した。結果を表1に示す。

[0071] (実施例3)

実施例1で得られたPVA系樹脂Aに対し、実施例1の回収工程で回収された粒子径 $500\mu\text{m}$ 以下の微粉を、その含有量が樹脂全体中で57%となるように混合し、PVA系樹脂C(微粉量57重量%)を得た。

得られたPVA系樹脂Cについて、実施例1と同様に、各波長における紫外線吸光度、X/Y値、YI値を測定した。結果を表1に示す。

## [0072] (比較例1)

実施例1において、微粉回収工程を行わなかった以外は実施例1と同様に行い、PVA系樹脂Dを得た。粒子径500 $\mu$ m以下の微粉の含有量は78重量%であった。

得られたPVA系樹脂Dについて、実施例1と同様に、各波長における紫外線吸光度、X/Y値、YI値を測定した。結果を表1に示す。

## [0073] [表1]

表1

	微粉量 (重量%)	ケン化度 (モル%)	平均 重合度	吸光度(abs.)			吸光度比 320/280	YI値
				215nm	280nm	320nm		
実施例1	0	72	650	0.464	0.459	0.261	0.568	23.9
実施例2	31	72	650	0.498	0.491	0.268	0.546	27.9
実施例3	57	72	650	0.530	0.513	0.265	0.517	33.0
比較例1	78	72	650	0.547	0.529	0.269	0.509	34.6

[0074] 表1の結果より、実施例1～3は、比較例1に比べてYI値が小さく、着色が抑えられていることがわかった。特に粒子径500 $\mu$ m以下の微粉の含有量が少ないほど、PVA系樹脂の着色は小さくなることがわかった。

そして、PVA系樹脂の0.1重量%水溶液における紫外線吸収スペクトルによる280nmの吸光度(Y)に対する320nmの吸光度(X)の比は、実施例1～3のいずれも高く、懸濁重合用分散剤として用いた場合に、懸濁重合安定性が良好に保たれることが示唆された。

[0075] 本発明を詳細にまた特定の実施形態を参照して説明したが、本発明の精神と範囲を逸脱することなく様々な変更や修正を加えることができることは当業者にとって明らかである。本出願は、2016年12月21日出願の日本特許出願(特願2016-247686)に基づくものであり、その内容はここに参照として取り込まれる。

### 産業上の利用可能性

[0076] 本発明のPVA系樹脂は、二重結合を有し、更に着色が小さいため、各種分散剤として用いた場合に、得られる重合体の着色も抑制できる。特に、塩

化ビニル系モノマーの懸濁重合用分散剤として有用である。

### 請求の範囲

- [請求項1] 0.1重量%水溶液としたときの紫外線吸収スペクトルにおける320nmの吸光度(X)が0.1以上であり、粒子径500 $\mu$ m以下の微粉の含有量が60重量%以下であるポリビニルアルコール系樹脂。
- [請求項2] 0.1重量%水溶液としたときの紫外線吸収スペクトルにおける280nmの吸光度(Y)に対する320nmの吸光度(X)の比(X/Y)が0.3以上である、請求項1記載のポリビニルアルコール系樹脂。
- [請求項3] ケン化度が60モル%以上である、請求項1又は2記載のポリビニルアルコール系樹脂。
- [請求項4] 請求項1～3のいずれか1項に記載のポリビニルアルコール系樹脂からなる分散剤。
- [請求項5] 請求項1～3のいずれか1項に記載のポリビニルアルコール系樹脂からなる懸濁重合用分散剤。

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

International application No.

PCT/JP2017/046047

<p><b>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</b>                  Int.Cl. C08F16/06 (2006.01) i, C08F2/20 (2006.01) i, C08F8/00 (2006.01) i</p> <p>According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC</p>											
<p><b>B. FIELDS SEARCHED</b></p> <p>Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)                  Int.Cl. C08F16/06, C08F2/20, C08F8/00</p> <p>Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched</p> <table style="width:100%; border:none;"> <tr> <td style="width:80%;">Published examined utility model applications of Japan</td> <td style="width:20%;">1922-1996</td> </tr> <tr> <td>Published unexamined utility model applications of Japan</td> <td>1971-2018</td> </tr> <tr> <td>Registered utility model specifications of Japan</td> <td>1996-2018</td> </tr> <tr> <td>Published registered utility model applications of Japan</td> <td>1994-2018</td> </tr> </table> <p>Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)                  CAPLUS/REGISTRY (STN)</p>			Published examined utility model applications of Japan	1922-1996	Published unexamined utility model applications of Japan	1971-2018	Registered utility model specifications of Japan	1996-2018	Published registered utility model applications of Japan	1994-2018	
Published examined utility model applications of Japan	1922-1996										
Published unexamined utility model applications of Japan	1971-2018										
Registered utility model specifications of Japan	1996-2018										
Published registered utility model applications of Japan	1994-2018										
<p><b>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</b></p> <table border="1" style="width:100%; border-collapse: collapse;"> <thead> <tr> <th style="width:10%;">Category*</th> <th style="width:70%;">Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages</th> <th style="width:20%;">Relevant to claim No.</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td align="center">X</td> <td>JP 8-269112 A (THE NIPPON SYNTHETIC CHEMICAL INDUSTRY CO., LTD.) 15 October 1996, claims, paragraph [0001], examples (Family: none)</td> <td align="center">1-5</td> </tr> <tr> <td align="center">X</td> <td>JP 2004-189889 A (KURARAY CO., LTD.) 08 July 2004, claims, paragraphs [0001], [0013], examples &amp; US 2004/0152834 A1, claims, examples &amp; US 2006/0180956 A1 &amp; EP 1433794 A1</td> <td align="center">1-5</td> </tr> </tbody> </table>			Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.	X	JP 8-269112 A (THE NIPPON SYNTHETIC CHEMICAL INDUSTRY CO., LTD.) 15 October 1996, claims, paragraph [0001], examples (Family: none)	1-5	X	JP 2004-189889 A (KURARAY CO., LTD.) 08 July 2004, claims, paragraphs [0001], [0013], examples & US 2004/0152834 A1, claims, examples & US 2006/0180956 A1 & EP 1433794 A1	1-5
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.									
X	JP 8-269112 A (THE NIPPON SYNTHETIC CHEMICAL INDUSTRY CO., LTD.) 15 October 1996, claims, paragraph [0001], examples (Family: none)	1-5									
X	JP 2004-189889 A (KURARAY CO., LTD.) 08 July 2004, claims, paragraphs [0001], [0013], examples & US 2004/0152834 A1, claims, examples & US 2006/0180956 A1 & EP 1433794 A1	1-5									
<p><input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C.      <input type="checkbox"/> See patent family annex.</p>											
<table style="width:100%; border:none;"> <tr> <td style="width:50%; vertical-align: top;"> <p>* Special categories of cited documents:</p> <p>“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>“E” earlier application or patent but published on or after the international filing date</p> <p>“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)</p> <p>“O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>“P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p> </td> <td style="width:50%; vertical-align: top;"> <p>“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</p> <p>“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</p> <p>“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</p> <p>“&amp;” document member of the same patent family</p> </td> </tr> </table>			<p>* Special categories of cited documents:</p> <p>“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>“E” earlier application or patent but published on or after the international filing date</p> <p>“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)</p> <p>“O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>“P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p>	<p>“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</p> <p>“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</p> <p>“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</p> <p>“&amp;” document member of the same patent family</p>							
<p>* Special categories of cited documents:</p> <p>“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>“E” earlier application or patent but published on or after the international filing date</p> <p>“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)</p> <p>“O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>“P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p>	<p>“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</p> <p>“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</p> <p>“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</p> <p>“&amp;” document member of the same patent family</p>										
<p>Date of the actual completion of the international search                  28 February 2018 (28.02.2018)</p>		<p>Date of mailing of the international search report                  27 March 2018 (27.03.2018)</p>									
<p>Name and mailing address of the ISA/                  Japan Patent Office                  3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku,                  Tokyo 100-8915, Japan</p>		<p>Authorized officer</p> <p>Telephone No.</p>									

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2017/046047

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2010-533761 A (KURARAY CO., LTD.) 28 October 2010, claims, paragraph [0016], examples & US 2010/0190890 A1, claims, examples & WO 2009/010579 A1 & EP 2176342 A1	1-5
X	JP 11-504374 A (PARDIES ACETIQUES) 20 April 1999, claims, examples & US 6080814A, claims, examples & WO 1996/034897 A1 & EP 823917 A1	1-5
A	JP 2004-250695 A (THE NIPPON SYNTHETIC CHEMICAL INDUSTRY CO., LTD.) 09 September 2004 & US 2004/0186232 A1 & EP 1443060 A1	1-5
A	JP 61-108602 A (THE NIPPON SYNTHETIC CHEMICAL INDUSTRY CO., LTD.) 27 May 1986 (Family: none)	1-5
A	JP 51-045189 A (KURARAY CO., LTD.) 17 April 1976 (Family: none)	1-5
A	WO 2016/141256 A1 (SEKISUI SPECIALTY CHEMICALS AMERICA, LLC) 09 September 2016 & TW 201700157 A	1-5

<p>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, C08F2/20(2006.01)i, C08F8/00(2006.01)i</p>												
<p>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, C08F2/20, C08F8/00</p>												
<p>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</p> <table border="0"> <tr> <td>日本国実用新案公報</td> <td>1922-1996年</td> </tr> <tr> <td>日本国公開実用新案公報</td> <td>1971-2018年</td> </tr> <tr> <td>日本国実用新案登録公報</td> <td>1996-2018年</td> </tr> <tr> <td>日本国登録実用新案公報</td> <td>1994-2018年</td> </tr> </table>			日本国実用新案公報	1922-1996年	日本国公開実用新案公報	1971-2018年	日本国実用新案登録公報	1996-2018年	日本国登録実用新案公報	1994-2018年		
日本国実用新案公報	1922-1996年											
日本国公開実用新案公報	1971-2018年											
日本国実用新案登録公報	1996-2018年											
日本国登録実用新案公報	1994-2018年											
<p>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）                  CPlus/REGISTRY (STN)</p>												
<p>C. 関連すると認められる文献</p> <table border="1"> <thead> <tr> <th>引用文献の カテゴリー*</th> <th>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</th> <th>関連する 請求項の番号</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>X</td> <td>JP 8-269112 A（日本合成化学工業株式会社）1996.10.15, 特許請求の範囲、[0001]、実施例 （ファミリーなし）</td> <td>1-5</td> </tr> <tr> <td>X</td> <td>JP 2004-189889 A（株式会社クラレ）2004.07.08, 特許請求の範囲、[0001]、[0013]、実施例 &amp; US 2004/0152834 A1, claims, examples &amp; US 2006/0180956 A1 &amp; EP 1433794 A1</td> <td>1-5</td> </tr> </tbody> </table>			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	JP 8-269112 A（日本合成化学工業株式会社）1996.10.15, 特許請求の範囲、[0001]、実施例 （ファミリーなし）	1-5	X	JP 2004-189889 A（株式会社クラレ）2004.07.08, 特許請求の範囲、[0001]、[0013]、実施例 & US 2004/0152834 A1, claims, examples & US 2006/0180956 A1 & EP 1433794 A1	1-5	
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	JP 8-269112 A（日本合成化学工業株式会社）1996.10.15, 特許請求の範囲、[0001]、実施例 （ファミリーなし）	1-5										
X	JP 2004-189889 A（株式会社クラレ）2004.07.08, 特許請求の範囲、[0001]、[0013]、実施例 & US 2004/0152834 A1, claims, examples & US 2006/0180956 A1 & EP 1433794 A1	1-5										
<p><input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。</p>												
<p>* 引用文献のカテゴリー</p> <table border="0"> <tr> <td>「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</td> <td>「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</td> </tr> <tr> <td>「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</td> <td>「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</td> </tr> <tr> <td>「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）</td> <td>「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</td> </tr> <tr> <td>「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献</td> <td>「&amp;」 同一パテントファミリー文献</td> </tr> <tr> <td>「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願</td> <td></td> </tr> </table>			「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	
「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												
<p>国際調査を完了した日                  28.02.2018</p>	<p>国際調査報告の発送日                  27.03.2018</p>											
<p>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</p>	<p>特許庁審査官（権限のある職員）                  安田 周史</p> <p>電話番号 03-3581-1101 内線 3457</p>	<table border="1"> <tr> <td>4 J</td> <td>3 4 4 5</td> </tr> </table>	4 J	3 4 4 5								
4 J	3 4 4 5											

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
X	JP 2010-533761 A (株式会社クラレ) 2010. 10. 28, 特許請求の範囲、[0016]、実施例 & US 2010/0190890 A1, claims、examples & WO 2009/010579 A1 & EP 2176342 A1	1 - 5
X	JP 11-504374 A (パルディ アセテイク) 1999. 04. 20, 特許請求の範囲、実施例 & US 6080814 A, claims、examples & WO 1996/034897 A1 & EP 823917 A1	1 - 5
A	JP 2004-250695 A (日本合成化学工業株式会社) 2004. 09. 09, & US 2004/0186232 A1 & EP 1443060 A1	1 - 5
A	JP 61-108602 A (日本合成化学工業株式会社) 1986. 05. 27, (ファミリーなし)	1 - 5
A	JP 51-045189 A (株式会社クラレ) 1976. 04. 17, (ファミリーなし)	1 - 5
A	WO 2016/141256 A1 (SEKISUI SPECIALTY CHEMICALS AMERICA, LLC) 2016. 09. 09, & TW 201700157 A	1 - 5