

(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
2015年10月15日(15.10.2015)



(10) 国際公開番号
WO 2015/156251 A1

- (51) 国際特許分類:
C08F 8/12 (2006.01) C07C 233/03 (2006.01)
C07C 231/12 (2006.01) C08F 26/02 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2015/060747
- (22) 国際出願日: 2015年4月6日(06.04.2015)
- (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 2014-079413 2014年4月8日(08.04.2014) JP
- (71) 出願人: 三菱レイヨン株式会社(MITSUBISHI RAYON CO., LTD.) [JP/JP]; 〒1008253 東京都千代田区丸の内一丁目1番1号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 石井 明宏(ISHII Akihiro); 〒2300053 神奈川県横浜市鶴見区大黒町10番1号 三菱レイヨン株式会社内 Kanagawa (JP). 森 康治(MORI Yasuharu); 〒2300053 神奈川県横浜市鶴見区大黒町10番1号 三菱レイヨン株式会社内 Kanagawa (JP).
- (74) 代理人: 志賀 正武, 外(SHIGA Masatake et al.); 〒1006620 東京都千代田区丸の内一丁目9番2号 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, 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, KN, KP, KR, 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: METHOD FOR PRODUCING VINYL-AMINE-UNIT-CONTAINING POLYMER, AND POLYMERIZATION PRODUCT

(54) 発明の名称: ビニルアミン単位含有重合体の製造方法、および重合生成物

(57) Abstract: The present invention pertains to a method for producing a vinyl-amine-unit-containing polymer, the method having a step for preparing a mixture for polymerization (a) that contains N-vinylformamide as a monomer component by using crude N-vinylformamide that contains N-vinylformamide and formamide and has a formamide content of 1 part by mass or more per 100 parts by mass of N-vinylformamide, a step for obtaining a polymerization product (b) that contains an N-vinylformamide-unit-containing polymer and formamide by polymerizing monomer components in the mixture for polymerization (a), and a step for obtaining a hydrolysis product (c) that contains a vinyl-amine-unit-containing polymer by conducting hydrolysis treatment of the polymerization product (b) using an acid or a base.

(57) 要約: 本発明は、N-ビニルホルムアミドおよびホルムアミドを含み、ホルムアミドの含有量がN-ビニルホルムアミド100質量部に対して1質量部以上である粗N-ビニルホルムアミドを用いて、単量体成分としてN-ビニルホルムアミドを含む重合用混合物(a)を調製する工程と、重合用混合物(a)中にて単量体成分を重合させて、N-ビニルホルムアミド単位含有重合体およびホルムアミドを含む重合生成物(b)を得る工程と、酸または塩基を用いて重合生成物(b)の加水分解処理を行うことによつて、ビニルアミン単位含有重合体を含む加水分解生成物(c)を得る工程とを有するビニルアミン単位含有重合体の製造方法に関する。



WO 2015/156251 A1

明 細 書

発明の名称：

ビニルアミン単位含有重合体の製造方法、および重合生成物

技術分野

[0001] 本発明は、ビニルアミン単位含有重合体の製造方法、およびビニルアミン単位含有重合体を製造する際の間接体であるN-ビニルホルムアミド単位含有重合体を含む重合生成物に関する。

本願は、2014年04月08日に日本に出願された特願2014-079413に基づき優先権を主張し、その内容をここに援用する。

背景技術

[0002] ビニルアミン単位含有重合体は、凝集剤、製紙用薬剤、繊維処理剤等に広く利用されている。ビニルアミン単位含有重合体の製造方法としては、各種の製造方法が知られており、工業的な見地の点から、N-ビニルカルボン酸アミド単位含有重合体のカルボン酸アミド基（ $-\text{NHCO}(\text{=O})\text{R}$ （ただし、Rは水素原子、炭化水素基等である。））を加水分解する方法が有用であり、加水分解を比較的行いやすく、ビニルアミン単位含有重合体への誘導が容易な点から、N-ビニルホルムアミド単位含有重合体のホルムアミド基（ $-\text{NHCO}(\text{=O})\text{H}$ ）を加水分解する方法が特に有用である（特許文献1、2）。

[0003] N-ビニルホルムアミド単位含有重合体の原材料である、N-ビニルホルムアミドの製造方法としては、下記の方法が知られている。

(1) N-メトキシエチルホルムアミドを熱分解してN-ビニルホルムアミドを得る方法（特許文献3）。

(2) N-シアノエチルホルムアミドを熱分解してN-ビニルホルムアミドを得る方法（特許文献4）。

[0004] (1)の方法および(2)の方法ともに、出発物質はホルムアミドであるため、N-メトキシエチルホルムアミドやN-シアノエチルホルムアミドの

熱分解によって得られるN-ビニルホルムアミドには、ホルムアミドが混入している。そのため、ホルムアミドを含む粗N-ビニルホルムアミドを用いてN-ビニルホルムアミド単位含有重合体を製造し、N-ビニルホルムアミド単位含有重合体のホルムアミド基を加水分解してビニルアミン単位含有重合体を製造した場合、下記の問題が発生する。

[0005] ・得られるビニルアミン単位含有重合体にも、ホルムアミドが混入する。ビニルアミン単位含有重合体を、製紙用薬剤、繊維処理剤等として用いる場合、ホルムアミドが混入していることは品質上好ましくはない。

・ホルムアミドは水よりも連鎖移動常数が大きいいため、ホルムアミドの存在下にN-ビニルホルムアミドを重合して得られるN-ビニルホルムアミド単位含有重合体の分子量は、ホルムアミドの非存在下にN-ビニルホルムアミドを重合して得られるN-ビニルホルムアミド単位含有重合体に比べて低下する。

[0006] そこで、通常は、ホルムアミドを含む粗N-ビニルホルムアミドを精製して精製N-ビニルホルムアミドを得た後、精製N-ビニルホルムアミドを用いてN-ビニルホルムアミド単位含有重合体を製造し、N-ビニルホルムアミド単位含有重合体のホルムアミド基を加水分解してビニルアミン単位含有重合体を製造することが行われる。粗N-ビニルホルムアミドの精製方法としては、蒸留による方法、抽出による方法等が挙げられる。

[0007] しかし、蒸留による方法には、下記の問題がある。

・ホルムアミドの沸点は、N-ビニルホルムアミドの沸点に近いいため、N-ビニルホルムアミドとホルムアミドとを蒸留によって分離するためには、還流を伴う多段精密蒸留（分別蒸留）が必要となる（特許文献5、6）。多段精密蒸留には、複雑で大掛かりな設備（精留塔等）が必要になるため、蒸留による方法では、粗N-ビニルホルムアミドの精製を簡便に行えない。

・N-ビニルホルムアミドは、他のビニルアミドに比べ不安定であり、特に熱的に不安定であるため、取り扱いに注意が必要である。還流を伴う多段精密蒸留によって高純度の精製N-ビニルホルムアミドを得ようとする場合

、分解等によってN-ビニルホルムアミドの収率が低下する場合がある。

[0008] 抽出による方法には、下記の問題がある。

・抽出のための設備が大きく、かつ多量の溶媒が必要となるため、抽出による方法は、実用的ではない。

先行技術文献

特許文献

[0009] 特許文献1：特開昭58-23809号公報

特許文献2：米国特許第6797785号明細書

特許文献3：特開昭61-97309号公報

特許文献4：特開昭61-134359号公報

特許文献5：特開昭62-190153号公報

特許文献6：特開平9-323963号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0010] 本発明は、ホルムアミドを含む粗N-ビニルホルムアミドを用いても、分子量の低下が抑えられ、かつ高品質のビニルアミン単位含有重合体を製造できる方法、およびビニルアミン単位含有重合体を製造する際の間合体であるN-ビニルホルムアミド単位含有重合体を含む重合生成物であって、乾燥後に粉砕が容易な重合生成物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

[0011] 本発明者らは、上記実情に鑑み鋭意検討した結果、(i) N-ビニルホルムアミドの重合の際にはホルムアミドの連鎖移動常数がさほど大きくないことから、ホルムアミドが多少存在していてもN-ビニルホルムアミドの重合への影響は小さいこと、および(ii) 酸(好ましくは強酸)または塩基(好ましくは強塩基)の存在下ではN-ビニルホルムアミド単位含有重合体のホルムアミド基の加水分解速度よりもホルムアミドの加水分解速度が十分に速いため、ホルムアミドが多少存在していてもN-ビニルホルムアミド単位

含有重合体のホルムアミド基の加水分解への影響は小さいことを見出し、本発明に到達した。

また、(iii) ビニルアミン単位含有重合体を製造する際の間体であるN-ビニルホルムアミド単位含有重合体を含む重合生成物が特定の量のホルムアミドを含むと、重合生成物を乾燥して水分が十分に除去されても、沸点の高いホルムアミドは残存するため、乾燥した重合生成物が固くなり過ぎず、粉末状にする際に容易に粉碎できることを見出し、本発明に到達した。

[0012] すなわち、本発明は、以下の態様を有する。

<1> N-ビニルホルムアミドおよびホルムアミドを含み、前記ホルムアミドの含有量が前記N-ビニルホルムアミド100質量部に対して1質量部以上である粗N-ビニルホルムアミドを用いて、単量体成分として前記N-ビニルホルムアミドを含む重合用混合物(a)を調製する工程と、前記重合用混合物(a)中にて前記単量体成分を重合させて、N-ビニルホルムアミド単位含有重合体およびホルムアミドを含む重合生成物(b)を得る工程と、酸または塩基を用いて前記重合生成物(b)の加水分解処理を行うことによって、ビニルアミン単位含有重合体を含む加水分解生成物(c)を得る工程とを有する、ビニルアミン単位含有重合体の製造方法。

<2> 前記加水分解生成物(c)中のホルムアミドの含有量が、ビニルアミン単位含有重合体100質量部に対して0.1質量部以下である、<1>のビニルアミン単位含有重合体の製造方法。

<3> 前記重合生成物(b)を50℃以上で加水分解処理する、<1>または<2>のビニルアミン単位含有重合体の製造方法。

<4> 前記重合生成物(b)を加水分解処理する際、前記N-ビニルホルムアミド単位含有重合体の加水分解処理前のホルムアミド基100モル%のうち10モル%以上を加水分解する、<1>~<3>のいずれかのビニルアミン単位含有重合体の製造方法。

<5> N-メトキシエチルホルムアミドおよびホルムアミドを含む粗N-メトキシエチルホルムアミドの熱分解処理を行ってN-ビニルホルムアミド

およびホルムアミドを含む熱分解生成物を得た後、還流を伴わない精製方法によって前記熱分解生成物を精製して、ホルムアミドの含有量がN-ビニルホルムアミド100質量部に対して1質量部以上である粗N-ビニルホルムアミドを得る工程をさらに有する、〈1〉～〈4〉のいずれかのビニルアミン単位含有重合体の製造方法。

〈6〉前記重合生成物（b）を加水分解処理する前に、前記重合生成物（b）を乾燥し、粉末状にする工程をさらに有する、〈1〉～〈5〉のいずれかのビニルアミン単位含有重合体の製造方法。

〈7〉前記粗N-ビニルホルムアミドに含まれるホルムアミドの物質量（モル）が、N-ビニルホルムアミド単位含有重合体中の加水分解されるホルムアミド基の物質量（モル）よりも少ない、〈1〉～〈6〉のいずれかのビニルアミン単位含有重合体の製造方法。

〈8〉前記粗N-ビニルホルムアミド中のホルムアミドの含有量が、N-ビニルホルムアミド100質量部に対して1～20質量部である、〈1〉～〈7〉のいずれかのビニルアミン単位含有重合体の製造方法。

〈9〉前記重合生成物（b）を得る工程における重合が断熱重合または光重合である、〈1〉～〈8〉のいずれかのビニルアミン単位含有重合体の製造方法。

〈10〉前記重合生成物（b）を得る工程における重合が断熱重合であり、重合開始剤として硫酸第一鉄を用いる、〈1〉～〈9〉のいずれかのビニルアミン単位含有重合体の製造方法。

〈11〉N-ビニルホルムアミドを含む単量体成分を重合させて得られた、N-ビニルホルムアミド単位含有重合体およびホルムアミドを含む重合生成物であって、前記重合生成物中のホルムアミドの含有量が前記N-ビニルホルムアミド単位含有重合体100質量部に対して1～20質量部である、重合生成物。

発明の効果

[0013] 本発明のビニルアミン単位含有重合体の製造方法によれば、ホルムアミド

を含む粗N-ビニルホルムアミドを用いても、分子量の低下が抑えられ、かつ高品質のビニルアミン単位含有重合体を製造できる。

本発明の重合生成物は、ビニルアミン単位含有重合体を製造する際の間体であるN-ビニルホルムアミド単位含有重合体を含む重合生成物であって、乾燥後に粉砕が容易である。

発明を実施するための形態

[0014] 以下の用語の定義は、本明細書および特許請求の範囲にわたって適用される。

「単量体」とは、エチレン性不飽和結合を有する化合物を意味する。

重合体における「単位」とは、単量体が重合することによって形成された単量体に由来する構成単位、または重合体を処理することによって構成単位の一部が別の構造に変換された構成単位を意味する。

「N-ビニルホルムアミド単位含有重合体」とは、N-ビニルホルムアミド単位からなる単独重合体、またはN-ビニルホルムアミド単位とこれ以外の他の構成単位とを有する共重合体（ただし、N-ビニルホルムアミド単位およびビニルアミン単位を有する共重合体は除く。）を意味する。

「ビニルアミン単位含有重合体」とは、ビニルアミン単位からなる単独重合体、またはビニルアミン単位とこれ以外の他の構成単位とを有する共重合体を意味する。ビニルアミン単位は、塩の状態であってもよい。

「粗N-メトキシエチルホルムアミド」とは、N-メトキシエチルホルムアミドおよびホルムアミドを含む混合物を意味する。

「粗N-ビニルホルムアミド」とは、N-ビニルホルムアミドおよびホルムアミドを含み、かつホルムアミドの含有量がN-ビニルホルムアミド100質量部に対して1質量部以上である混合物を意味する。

「精製N-ビニルホルムアミド」とは、粗N-ビニルホルムアミドを精製して得られたものであって、ホルムアミドが混入していないN-ビニルホルムアミド、またはN-ビニルホルムアミドおよびホルムアミドを含み、かつホルムアミドの含有量がN-ビニルホルムアミド100質量部に対して1質

量部未満である混合物を意味する。

「重合用混合物（a）」とは、少なくとも単量体含有原材料（粗N-ビニルホルムアミド等）を用いて調製された、単量体成分を含む混合物を意味する。重合用混合物（a）は、単量体成分以外の化合物（単量体含有原材料に混入していた不純物、重合開始剤、溶媒、公知の他の添加剤等）を含んでいてもよい。

「重合生成物（b）」とは、重合用混合物（a）中にて単量体成分を重合させて得られたものを意味する。重合生成物（b）は、重合用混合物（a）に含まれていた単量体成分以外の化合物を含んでいてもよく、単量体成分の重合直後に得られた重合生成物（b）を乾燥し、粉末状にしたものであってもよく、粉末状の重合生成物（b）を再度水に溶解または分散させたものであってもよい。

「加水分解生成物（c）」とは、重合生成物（b）の加水分解処理を行って得られたものを意味する。加水分解生成物（c）は、重合生成物（b）に含まれていた重合体以外の化合物や加水分解処理で副生した不純物を含んでいてもよく、加水分解処理直後に得られた加水分解生成物（c）を乾燥し、粉末状にしたものであってもよく、粉末状の加水分解生成物（c）を再度水に溶解または分散させたものであってもよい。

「（メタ）アクリル酸」は、アクリル酸およびメタクリル酸の総称である。

「（メタ）アクリル酸エステル」は、アクリル酸エステルおよびメタクリル酸エステルの総称である。

「（メタ）アクリロニトリル」は、アクリロニトリルおよびメタクリロニトリルの総称である。

「（メタ）アクリルアミド」は、アクリルアミドおよびメタクリルアミドの総称である。

[0015] <ビニルアミン単位含有重合体の製造方法>

本発明のビニルアミン単位含有重合体の製造方法としては、例えば、下記

工程（Ⅰ）～工程（Ⅴ）を有する方法が挙げられる。

（Ⅰ）必要に応じて、ホルムアミドの含有量がN-ビニルホルムアミド100質量部に対して1質量部以上である粗N-ビニルホルムアミドを得る工程。

（ⅠⅠ）ホルムアミドの含有量がN-ビニルホルムアミド100質量部に対して1質量部以上である粗N-ビニルホルムアミドを用いて、単量体成分としてN-ビニルホルムアミドを含む重合用混合物（a）を調製する工程。

（ⅠⅠⅠ）重合用混合物（a）中にて単量体成分を重合させて、N-ビニルホルムアミド単位含有重合体およびホルムアミドを含む重合生成物（b）を得る工程。

（ⅠⅤ）必要に応じて、工程（ⅠⅠⅠ）と工程（Ⅴ）の間で、重合生成物（b）を乾燥し、粉末状にする工程。

（Ⅴ）酸または塩基を用いて重合生成物（b）の加水分解処理を行うことによって、ビニルアミン単位含有重合体を含む加水分解生成物（c）を得る工程。

[0016] （工程（Ⅰ））

N-ビニルホルムアミドの製造方法としては、下記の方法が挙げられる。

（1）N-メトキシエチルホルムアミドを熱分解してN-ビニルホルムアミドを得る方法（特許文献3）。

（2）N-シアノエチルホルムアミドを熱分解してN-ビニルホルムアミドを得る方法（特許文献4）。

（3）エチレンビスホルムアミドからN-ビニルホルムアミドを得る方法。

[0017] これらの方法のうち、以下に説明するように、粗N-ビニルホルムアミドの精製を簡略化して全体収率を向上させる点、および高品質のビニルアミン単位含有重合体を得られる点から、（1）の方法が好ましい。

・（1）の方法によれば、特許文献3に記載されているように、N-メトキシエチルホルムアミドおよびホルムアミドを含む粗N-メトキシエチルホ

ホルムアミドの熱分解処理を行って得られるN-ビニルホルムアミドおよびホルムアミドを含む熱分解生成物（粗N-ビニルホルムアミド）中のホルムアミドの含有量は数質量%程度である。ホルムアミドの含有量が数質量%程度であれば、ホルムアミドは工程（V）で加水分解され、ビニルアミン単位含有重合体の品質に影響を及ぼさない。また、ホルムアミドは工程（V）で加水分解されるため、工程（I）において還流を伴う多段精密蒸留を行う必要がない。そのため、分解等によってN-ビニルホルムアミドの収率が低下せず、結果として最終的に得られるビニルアミン単位含有重合体の収率が低下しない。さらに、粗N-ビニルホルムアミドに他の不純物として含まれるN-メトキシエチルホルムアミドは、工程（V）で加水分解され、ビニルアミン単位含有重合体の品質に影響を及ぼさないものに変化する。

・（2）の方法では、シアン化水素が副生成物として生成するため、シアン化水素の分離のために還流を伴う多段精密蒸留を行う必要がある。

・（3）の方法では、N-ビニルホルムアミドと等モルのホルムアミドが生成するため、還流を伴う多段精密蒸留を行う必要がある。

[0018] （1）の方法で得られた熱分解生成物（粗N-ビニルホルムアミド）を、還流を伴う多段精密蒸留を行うことなく工程（II）に供した場合、ホルムアミドは重合せず、かつ沸点が高いため、重合生成物（b）中に残存する。

しかし、本発明においては、ホルムアミドは工程（V）で加水分解されるため、粗N-ビニルホルムアミドや重合生成物（b）中に多少のホルムアミドが残存していてもよい。

[0019] 粗N-ビニルホルムアミド中のホルムアミドの含有量は、N-ビニルホルムアミド100質量部に対して1質量部以上である。ホルムアミドの含有量が1質量部以上であれば、還流を伴う多段精密蒸留を行う必要がなく、分解等によってN-ビニルホルムアミドの収率が低下せず、結果として最終的に得られるビニルアミン単位含有重合体の収率が低下しない。

[0020] また、ホルムアミドの含有量が1質量部以上であれば、粗N-ビニルホルムアミドを用いて調製された重合用混合物（a）中にて単量体成分を重合さ

せて得られた重合生成物（b）においても、ホルムアミドの含有量が1質量部以上となる。そのため、工程（IV）において重合生成物（b）を乾燥して水分が十分に除去されても、沸点の高いホルムアミドは残存するため、乾燥した重合生成物（b）が固くなり過ぎず、粉末状にする際に容易に粉碎できる。

[0021] 粗N-ビニルホルムアミド中のホルムアミドの含有量は、下記の理由から、N-ビニルホルムアミド100質量部に対して20質量部以下が好ましく、10質量部以下がより好ましく、7質量部以下がさらに好ましい。

ホルムアミドの含有量の好ましい上限は、N-ビニルホルムアミド単位含有重合体のホルムアミド基を加水分解してビニルアミン単位含有重合体に誘導する際の加水分解率に依存する。すなわち、後述するように、工程（V）においては、残存するホルムアミドの加水分解速度が、N-ビニルホルムアミド単位含有重合体のホルムアミド基の加水分解速度に比べ十分に速いことを利用してホルムアミドを分解する。そのため、加水分解速度差以上にホルムアミドの含有量が多いと、ビニルアミン単位含有重合体を含む加水分解生成物（c）にホルムアミドが多く残存するおそれがある。

[0022] 粗N-ビニルホルムアミドに含まれるホルムアミドの物質量（モル）は、下記の理由から、N-ビニルホルムアミド単位含有重合体中の加水分解されるホルムアミド基の物質量（モル）よりも少ないことが好ましく、N-ビニルホルムアミド単位含有重合体中の加水分解されるホルムアミド基の50モル%以下がより好ましく、30モル%以下がさらに好ましい。

・例えば、N-ビニルホルムアミド単位含有重合体中の15モル%のホルムアミド基を加水分解してアミノ基に変換しようとする場合、重合生成物（b）中に15モル%以上のホルムアミドが残存すると、ホルムアミドをすべて加水分解しようとしたときにN-ビニルホルムアミド単位含有重合体のホルムアミド基の加水分解もさらに進んでしまう。

[0023] （1）の方法で得られた熱分解生成物（粗N-ビニルホルムアミド）は、副生成物としてメタノール、高沸成分（着色成分等）等を含むため、還流を

伴わない精製方法によってメタノール、高沸成分等を分離し、精製することが好ましい。

還流を伴わない精製方法としては、メタノールを分離する場合、減圧下でメタノールを蒸発させる方法等が挙げられる。高沸成分等を分離する場合、濡れ壁式の単蒸留、強制的に薄膜を形成するタイプの薄膜蒸発等が挙げられる。

[0024] 還流を伴わない精製方法を採用することによって、精製に伴うN-ビニルホルムアミドのロスをも最小限に抑えることができる。精製に伴うN-ビニルホルムアミドのロスは、具体的には精製前のN-ビニルホルムアミド100質量部に対して10質量部以下が好ましく、8質量部以下がより好ましい。

[0025] 以上のことから、工程(1)としては、下記工程(1')が好ましい。

(1') N-メトキシエチルホルムアミドおよびホルムアミドを含む粗N-メトキシエチルホルムアミドの熱分解処理を行ってN-ビニルホルムアミドおよびホルムアミドを含む熱分解生成物を得た後、還流を伴わない精製方法によって熱分解生成物を精製して、ホルムアミドの含有量がN-ビニルホルムアミド100質量部に対して1質量部以上である粗N-ビニルホルムアミドを得る工程。

[0026] (工程(11))

ホルムアミドの含有量がN-ビニルホルムアミド100質量部に対して1質量部以上である粗N-ビニルホルムアミドを用いて、単量体成分としてN-ビニルホルムアミドを含む重合用混合物(a)を調製するため、重合用混合物(a)には、N-ビニルホルムアミド(100質量部)に対して1質量部以上のホルムアミドが含まれる。

[0027] 重合用混合物(a)は、単量体成分として、N-ビニルホルムアミド以外の他の単量体を含んでいてもよい。

他の単量体としては、(メタ)アクリル酸、(メタ)アクリル酸の塩、(メタ)アクリル酸エステル、(メタ)アクリロニトリル、(メタ)アクリルアミド、N-アルキル(メタ)アクリルアミド、N,N-ジアルキル(メタ)

) アクリルアミド、ジアルキルアミノエチル (メタ) アクリルアミド、ジアルキルアミノエチル (メタ) アクリルアミドの塩または4級化物、ジアルキルアミノプロピル (メタ) アクリルアミド、ジアルキルアミノプロピル (メタ) アクリルアミドの塩または4級化物、ジアセトンアクリルアミド、N-ビニルピロリドン、N-ビニルカプロラクタム、酢酸ビニル等が挙げられる。

[0028] 単量体成分100モル%のうちのN-ビニルホルムアミドの割合は、通常5モル%以上であり、10モル%以上が好ましく、50モル%以上がより好ましく、70~100モル%がさらに好ましい。N-ビニルホルムアミドの割合が多いほど、その特徴が発揮される。各単量体の割合は、N-ビニルホルムアミド単位含有重合体やビニルアミン単位含有重合体における各構成単位の割合として反映される。

[0029] 重合用混合物 (a) は、必要に応じて、単量体成分およびホルムアミド以外に、重合開始剤、溶媒、公知の他の添加剤等を含んでいてもよい。

重合開始剤は、工程 (111) において採用される重合法に応じて、公知の重合開始剤の中から適宜選択すればよい。重合開始剤としては、アゾ系開始剤、レドックス系開始剤、過酸化物系開始剤、光重合開始剤等が挙げられる。

[0030] アゾ系開始剤としては、水溶性アゾ系開始剤または油溶性アゾ系開始剤が挙げられる。

水溶性アゾ系開始剤の具体例としては、2, 2'-アゾビス (アミジノプロパン) 二塩酸塩、2, 2'-アゾビス [2- (5-メチル-2-イミダゾリン-2-イル) プロパン] 二塩酸塩、4, 4'-アゾビス (4-シアノ吉草酸) 等が挙げられる。

油溶性アゾ系開始剤の具体例としては、2, 2'-アゾビスイソブチロニトリル、1, 1'-アゾビス (シクロヘキサンカルボニトリル)、2, 2'-アゾビス (2-メチルブチロニトリル)、2, 2'-アゾビス (2-メチルプロピオネート)、4, 4'-アゾビス (4-メトキシ-2, 4ジメチル

) バレロニトリル等が挙げられる。

[0031] レドックス系開始剤の具体例としては、*tert*-ブチルヒドロペルオキシド、ペルオクソ二硫酸アンモニウム等の過酸化物の少なくとも一種と、亜硫酸ナトリウム、亜硫酸水素ナトリウム、トリメチルアミン、テトラメチルエチレンジアミン、硫酸第一鉄等から選ばれる少なくとも一種の組合せが挙げられる。特に、硫酸第一鉄は、粗*N*-ビニルホルムアミドに含まれていた不純物の影響を受けにくいため、重合用混合物(a)の調製に用いた粗*N*-ビニルホルムアミドの純度が低くても、十分な重合速度を保つことができるため好ましい。

[0032] 過酸化物系開始剤の具体例としては、*tert*-ブチルヒドロペルオキシド、ペルオクソ二硫酸アンモニウム、ペルオクソ二硫酸カリウム、過酸化水素、ベンゾイルペルオキシド、ラウロイルペルオキシド、オクタノイルペルオキシド、サクシニックペルオキシド、*tert*-ブチルペルオキシ-2-エチルヘキサノエート等が挙げられる。

[0033] 光重合開始剤としては、公知の化合物から適宜選定することができる。例えば、ベンゾフェノン系、ベンゾイン系、ベンゾインアルキルエーテル系、ベンジルジメチルケタール系、 α -ヒドロキシケトン系、ビスアシルフォスフィンオキシド系光重合開始剤等が挙げられる。具体的には、ベンゾフェノン、ベンゾイン、ベンゾインエチルエーテル、2,2-ジメトキシ-1,2-ジフェニルエタン-1-オン、1-ヒドロキシ-シクロヘキシル-フェニル-ケトン、2-ヒドロキシ-2-メチル-1-フェニル-プロパン-1-オン、1-[4-(2-ヒドロキシエトキシ)-フェニル]-2-ヒドロキシ-2-メチル-1-プロパン-1-オン、2-メチル-1-[4-(メチルチオ)フェニル]-2-モルフォリノプロパン-1-オン、2-ベンジル-2-ジメチルアミノ-1-(4-モルフォリノフェニル)-1-ブタン-1-オン、ビス(2,6-ジメトキシベンゾイル)-2,4,4-トリメチル-1-ペンチルフォスフィンオキシド、ビス(2,4,6-トリメチルベンゾイル)-フェニルフォスフィンオキシド、(2,4,6-トリメチ

ルベンゾイル)ージフェニルフォスフィンオキサイド等が挙げられる。

[0034] 溶媒は、工程(111)において採用される重合法に応じて、公知の溶媒の中から適宜選択すればよい。溶媒としては、水、炭化水素系溶媒等が挙げられる。

他の添加剤としては、ゲル質改善剤(ポリアルキレングリコール類等)、pH調整剤(リン酸等)、無機塩、連鎖移動剤、乳化剤(分散安定剤)、増感剤等が挙げられる。

[0035] (工程(111))

N-ビニルホルムアミドを含む単量体成分の重合法としては、水溶液重合法、水溶液断熱重合法、逆相懸濁重合法、乳化重合法、シート状光重合法等が挙げられる。

単量体成分の重合は、通常、pH5~9で行われる。pH5~9の範囲であれば、N-ビニルホルムアミドの加水分解が抑えられる。

重合温度は、重合法によって異なるが、通常0~110℃であり、0~100℃が好ましい。

[0036] ホルムアミドは水よりも連鎖移動常数が大きいため、ホルムアミドの存在下に単量体成分を重合して得られるN-ビニルホルムアミド単位含有重合体の分子量は、ホルムアミドの非存在下に単量体成分を重合して得られるN-ビニルホルムアミド単位含有重合体に比べて低下する。しかし、分子量の低下の程度は、N-ビニルホルムアミド100質量部に対して3質量部のホルムアミドが存在する場合で、還元粘度が1割低下する程度である。したがって、N-ビニルホルムアミド100質量部に対して数質量部のホルムアミドが存在する程度であれば、重合開始剤や重合温度の調節によって分子量の低下を抑えることができる。

[0037] 工程(111)で得られる重合生成物(b)にホルムアミドが含まれると、工程(1V)において重合生成物(b)を乾燥し、粉末状にする際に、粉碎が容易になる。

重合生成物(b)中のホルムアミドの含有量は、下記の理由から、N-ビ

ニルホルムアミド単位含有重合体100質量部に対して1~20質量部が好ましく、1~10質量部がより好ましく、1~7質量部がさらに好ましい。

ホルムアミドの含有量の好ましい上限は、N-ビニルホルムアミド単位含有重合体のホルムアミド基を加水分解してビニルアミン単位含有重合体に誘導する際の加水分解率に依存する。すなわち、後述するように、工程(V)においては、残存するホルムアミドの加水分解速度が、N-ビニルホルムアミド単位含有重合体のホルムアミド基の加水分解速度に比べ十分に速いことを利用してホルムアミドを分解する。そのため、加水分解速度差以上にホルムアミドの含有量が多いと、ビニルアミン単位含有重合体を含む加水分解生成物(c)にホルムアミドが多く残存するおそれがある。

ホルムアミドの含有量の好ましい下限は、重合生成物(b)の粉碎性に依存する。すなわち、ホルムアミドの含有量が多いと、工程(IV)において重合生成物(b)を乾燥して水分が十分に除去されても、高沸点のホルムアミドが残存するため、除去される水分の厳密な制御を行わなくとも、粉碎容易な硬さの重合生成物(b)が得られる。一方、ホルムアミドの含有量が少ないと、粉碎容易な硬さの重合生成物(b)が得られるような水分量の幅が狭くなるため、水分量の制御が難しくなる。

[0038] (工程(IV))

工程(III)で得られる重合生成物(b)の状態は、水溶液断熱重合およびシート状光重合の場合、塊状の水性ゲルであり、逆相懸濁重合の場合、微粒子状ゲルの非水溶媒分散物である。重合生成物(b)は、このままの状態でも工程(V)に供してもよく、重合生成物(b)を乾燥し、それを粉末状にした後に工程(V)に供してもよい。なお、乾燥して水分量を低減させる場合、その乾燥後の重合生成物(b)を「乾燥体」とも称する。工程(V)において重合生成物(b)の加水分解処理を効率的に行う点から、重合生成物(b)を公知の方法で乾燥し、粉末状にすることが好ましい。粉末状の重合生成物(b)は、水に再度溶解または分散させた後、工程(V)に供される。

[0039] 重合生成物 (b) を乾燥し、粉末状にする際、重合生成物 (b) 中に多量に水分が残存すると、乾燥体が柔らかいため、粉碎が困難になる。水分を除去し過ぎると、乾燥体は固くなり過ぎるため、粉碎が困難になる。乾燥体の水分量は、通常、乾燥温度や滞留時間を調整することにより制御されるが、ホルムアミドの含有量が少ない重合生成物 (b) の場合、乾燥温度や滞留時間の調整幅が狭く、水分量の制御は容易ではない。一方、ホルムアミドの含有量が多い重合生成物 (b) の場合、ホルムアミドが高沸点のため、水分を除去するための乾燥温度ではホルムアミドは揮散せず、乾燥体中に残存する。ホルムアミドが残存すると、乾燥体は固くなりやすく乾燥温度や滞留時間の調整幅が広がるため、水分量の制御は容易となり、結果として粉碎容易な乾燥体を得ることが可能となる。

[0040] (工程 (V))

本発明においては、ホルムアミドを加水分解することが必須であるため、最終製品はN-ビニルホルムアミド単位含有重合体のホルムアミド基が加水分解された、ビニルアミン単位含有重合体となる。

[0041] 重合生成物 (b) の加水分解処理は、水の存在下で行われる。具体的には、工程 (III) において水溶液断熱重合またはシート状光重合で得られた塊状の水性ゲルの状態；工程 (III) において逆相懸濁重合で得られた微粒子状ゲルの非水溶媒分散物の状態；工程 (IV) において得られた粉末状の重合生成物 (b) を水に溶解または分散させた状態等において行われる。

[0042] 重合生成物 (b) の加水分解処理は、酸または塩基の存在下で行われる。酸としては強酸が好ましく、また塩基としては強塩基が好ましい。ここで、「強酸」とは、25℃における水溶液での酸解離定数 pK_a が0以下の化合物を意味する。また「強塩基」とは、25℃における水溶液での塩基酸解離定数 pK_b が0以下の化合物を意味する。強酸としては、塩酸、硝酸等の1価の鉱酸が好ましい。強塩基としては、水酸化リチウム、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム等が好ましい。強酸または強塩基の存在下では、N-ビニルホルムアミド単位含有重合体のホルムアミド基の加水分解速度よりもホルムア

ミドの加水分解速度が十分に速い。

[0043] 重合生成物（b）を加水分解処理する際、N-ビニルホルムアミド単位含有重合体のホルムアミド基の加水分解率は、加水分解処理前のホルムアミド基100モル%のうち10モル%以上が好ましい。目標とする加水分解率が低すぎる場合、加水分解率を正確に調節することが困難になるおそれがある。加水分解率の上限は、加水分解処理前のホルムアミド基100モル%のうち80モル%以下が好ましい。N-ビニルホルムアミド単位含有重合体のホルムアミド基の80モル%超を加水分解する場合、過剰量の酸または塩基が必要となる。

[0044] 酸または塩基の量は、ホルムアミド、N-ビニルホルムアミド単位含有重合体のホルムアミド基等の加水分解に必要な酸または塩基の量を見込んで調節すればよい。加水分解に必要な酸または塩基の量を見込むことによって、重合生成物（b）に含まれるホルムアミドの含有量にかかわらず、目標とする加水分解率にてN-ビニルホルムアミド単位含有重合体のホルムアミド基を加水分解することが可能である。この際、重合生成物（b）に含まれるホルムアミドの物質質量（モル）は、N-ビニルホルムアミド単位含有重合体中の加水分解されるホルムアミド基の物質質量（モル）よりも少ないことが好ましい。酸または塩基の量は、基本的には、ホルムアミドの物質質量および加水分解する他の低分子量化合物の物質質量ならびにN-ビニルホルムアミド単位含有重合体中の加水分解するホルムアミド基の物質質量を加水分解するに足る物質質量となる。特に、目標とするN-ビニルホルムアミド単位含有重合体のホルムアミド基の加水分解率が低い場合、酸または塩基の量の調節が必要である。

[0045] 重合生成物（b）を50℃以上で加水分解処理することが好ましく、50～100℃で加水分解処理することがより好ましい。重合生成物（b）の加水分解処理を行う際の温度が50℃以上であれば、加水分解反応が促進され、比較的短時間で所望の加水分解率が得られる。重合生成物（b）の加水分解処理を行う際の温度が100℃以下であれば、熱による分子量低下や不溶

化を引き起こさず、高品質なビニルアミン単位含有重合体が得られる。

[0046] 重合生成物（b）の加水分解処理を行う時間は、ホルムアミドの含有量、目標とする加水分解率、重合生成物（b）の加水分解処理を行う際の温度等に応じて、適宜決定すればよい。

[0047] 加水分解生成物（c）中のホルムアミドの含有量は、ビニルアミン単位含有重合体100質量部に対して0.1質量部以下が好ましく、0.05質量部以下がより好ましい。ホルムアミドの含有量が0.1質量部以下であれば、ビニルアミン単位含有重合体の品質への影響を十分に少なくできる。

[0048] 加水分解生成物（c）には、ホルムアミドの加水分解によって生成するアンモニアおよび蟻酸、N-ビニルホルムアミド単位含有重合体のホルムアミド基の加水分解によって生成する蟻酸、N-メトキシエチルホルムアミドの加水分解によって生成するアンモニア、蟻酸、アセトアルデヒドが含まれる。

[0049] 蟻酸は、公知の方法で除去してもよい。具体的には、酸性条件でアルコールを加え、エステル化して留去する方法が挙げられる。

アンモニアは、窒素、空気等を通じて曝気により除去してもよく、中和によって塩の状態で加水分解生成物（c）中にとどめてもよい。

アセトアルデヒドは、加水分解処理の際にビニルアミン単位含有重合体の架橋不溶化を起こすことがあるため、公知の方法で除去することが好ましい。具体的には、還元剤によって還元する方法、ヒドロキシルアミンによってオキシム化する方法等が挙げられる。

[0050] （作用機序）

以上説明した本発明のビニルアミン単位含有重合体の製造方法にあつては、酸（好ましくは強酸）または塩基（好ましくは強塩基）を用いて、N-ビニルホルムアミド単位含有重合体およびホルムアミドを含む重合生成物（b）の加水分解処理を行うと、ホルムアミドが十分に加水分解される。そのため、原材料として、ホルムアミドの含有量がN-ビニルホルムアミド100質量部に対して1質量部以上である粗N-ビニルホルムアミドを用いている

にもかかわらず、ホルムアミドの混入が少ない、高品質のビニルアミン単位含有重合体を製造できる。また、N-ビニルホルムアミドの重合の際にはホルムアミドの連鎖移動常数がさほど大きくないことから、ホルムアミドの含有量がN-ビニルホルムアミド100質量部に対して1質量部以上となっている重合用混合物(a)中にてN-ビニルホルムアミドを含む単量体成分を重合させても、N-ビニルホルムアミド単位含有重合体の分子量(還元粘度)の低下は抑えられる。そのため、最終的に得られるビニルアミン単位含有重合体の分子量(還元粘度)の低下も抑えられる。

[0051] また、原材料として、ホルムアミドの含有量がN-ビニルホルムアミド100質量部に対して1質量部以上である粗N-ビニルホルムアミドを用いることによって、粗N-ビニルホルムアミドの製造工程である工程(1)において、粗N-ビニルホルムアミドの精製を省略できる、または粗N-ビニルホルムアミドの精製を還流を伴わない精製方法で行うことができる。すなわち、従来の還流を伴う多段精密蒸留を行う場合に比べ、工程(1)を簡略化できる。その結果、下記の利点も得られる。

- ・工程(1)を簡略化できるため、粗N-ビニルホルムアミドを低コストで製造でき、結果として最終的に得られるビニルアミン単位含有重合体も低コストで製造できる。

- ・工程(1)において還流を伴う多段精密蒸留を行う必要がないため、分解等によってN-ビニルホルムアミドの収率が低下せず、結果として最終的に得られるビニルアミン単位含有重合体の収率が低下しない。

- ・工程(1)において還流を伴う多段精密蒸留を行う必要がないため、工程(1)を比較的安全に行うことができる。

[0052] また、以上説明した本発明の重合生成物にあつては、ホルムアミドの含有量がN-ビニルホルムアミド単位含有重合体100質量部に対して1質量部以上であるため、重合生成物を乾燥して水分が十分に除去されても、沸点の高いホルムアミドは残存する。そのため、乾燥した重合生成物が固くなり過ぎず、粉末状にする際に容易に粉碎できる。

実施例

[0053] 以下、本発明を実施例により具体的に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

[0054] (N-ビニルホルムアミド単位含有重合体の還元粘度)

N-ビニルホルムアミド単位含有重合体およびホルムアミドを含む重合生成物 (b) を、1 規定の食塩水に、N-ビニルホルムアミド単位含有重合体の濃度が 0.1 g/dL となるように溶解してサンプル溶液を得た。25℃において、オストワルド粘度計を用いてサンプル溶液の流下時間を測定した。同様に、1 規定の食塩水の流下時間を測定し、次式によってN-ビニルホルムアミド単位含有重合体の還元粘度を求めた。

$$\eta_{sp}/C = (t - t_0) / t_0 / 0.1$$

ただし、 η_{sp}/C は還元粘度 (dL/g) であり、 t はサンプル溶液の流下時間 (秒) であり、 t_0 は 1 規定の食塩水の流下時間 (秒) である。

[0055] (ビニルアミン単位含有重合体の還元粘度)

ビニルアミン単位含有重合体を含む加水分解生成物 (c) を、1 規定の食塩水に、ビニルアミン単位含有重合体の濃度が 0.1 g/dL となるように溶解してサンプル溶液を得た。25℃において、オストワルド粘度計を用いてサンプル溶液の流下時間を測定した。同様に、1 規定の食塩水の流下時間を測定し、次式によってビニルアミン単位含有重合体の還元粘度を求めた。

$$\eta_{sp}/C = (t - t_0) / t_0 / 0.1$$

ただし、 η_{sp}/C は還元粘度 (dL/g) であり、 t はサンプル溶液の流下時間 (秒) であり、 t_0 は 1 規定の食塩水の流下時間 (秒) である。

[0056] (重合生成物 (b) 中のホルムアミドおよびN-メトキシエチルホルムアミドの含有量)

重合生成物 (b) を 50 mL の三角フラスコに秤量し、重合生成物 (b) の濃度が 10 質量% になるようイソプロピルアルコールを添加し、5.5 時間攪拌した。攪拌後の上澄み液 2.5 mL を 25 mL のメスフラスコに分取し、0.01 mol/L のリン酸二水素ナトリウム水溶液を標線まで加え、希

釈した。希釈液について、下記装置を用い、下記条件にて液体クロマトグラフィーによる分析を行い、N-ビニルホルムアミド単位含有重合体（100質量部）に対するホルムアミドの含有量（質量部）およびN-メトキシエチルホルムアミドの含有量（質量部）を求めた。

分析システム：島津製作所社製のLC分析システム、

カラム：ODPカラム（Shodex ODP 4.6mm×250mm H）、

溶離液：0.01モル/Lのリン酸二水素ナトリウム水溶液、

流速：1mL/分、

分析温度：40℃、

サンプル注入量：20μL、

検出器：UV検出器（波長200nm）。

[0057] （加水分解生成物（c）中のホルムアミドの含有量）

加水分解生成物（c）を50mLの三角フラスコに秤量し、加水分解生成物（c）の濃度が10質量%になるようイソプロピルアルコールを添加し、5.5時間攪拌した。攪拌後の上澄み液2.5mLを25mLのメスフラスコに分取し、0.01モル/Lのリン酸二水素ナトリウム水溶液を標線まで加え、希釈した。希釈液について、下記装置を用い、下記条件にて液体クロマトグラフィーによる分析を行い、ビニルアミン単位含有重合体（100質量部）に対するホルムアミドの含有量（質量部）を求めた。

分析システム：島津製作所社製のLC分析システム、

カラム：ODPカラム（Shodex ODP 4.6mm×250mm H）、

溶離液：0.01モル/Lのリン酸二水素ナトリウム水溶液、

流速：1mL/分、

分析温度：40℃、

サンプル注入量：20μL、

検出器：UV検出器（波長200nm）。

[0058] (N-ビニルホルムアミド単位含有重合体のホルムアミド基の加水分解率)

加水分解生成物(c)を、ビニルアミン単位含有重合体の濃度が0.025質量%になるよう脱塩水に溶解し、pH=2.5において、トルイジンブルーを指示薬として、1/400規定のポリビニル硫酸カリウム水溶液によって滴定した。滴定量からビニルアミン単位含有重合体のカチオン当量を算出し、次式によってN-ビニルホルムアミド単位含有重合体のホルムアミド基の加水分解率を求めた。

加水分解率(モル%) = カチオン当量 × 100 / ((1000 - (カチオン当量 × 79.5)) / 71 + カチオン当量)

[0059] <実施例1>

(工程(1))

N-メトキシエチルホルムアミド100質量部に対するホルムアミドの含有量が3質量部である粗N-メトキシエチルホルムアミドを用意した。

特開平3-181451号公報に記載された装置を用い、120mmHgの減圧下、450℃の気相にて粗N-メトキシエチルホルムアミドを連続的に熱分解し、熱分解生成物を得た。

熱分解生成物においては、N-ビニルホルムアミド100質量部に対して、ホルムアミドの含有量が5.5質量部であり、N-メトキシエチルホルムアミドの含有量が2.4質量部であり、メタノールの含有量が47質量部であり、その他(高沸成分等)が6.6質量部であった。

[0060] 熱分解生成物から100mmHgの減圧下にてメタノールを留去した。さらに、横型遠心式薄膜蒸発機を用い、3mmHg、71℃の条件にて薄膜蒸発を行い、粗N-ビニルホルムアミドを得た。

粗N-ビニルホルムアミドにおいては、N-ビニルホルムアミド100質量部に対して、ホルムアミドの含有量が6.5質量部であり、N-メトキシエチルホルムアミドの含有量が2.2質量部であった。

[0061] (工程(11)~工程(1V):水溶液断熱重合)

脱イオン水、ポリエチレングリコール（平均分子量：20000）の0.3質量部、粗N-ビニルホルムアミド（N-ビニルホルムアミドが30質量部になる量）を、全体で100質量部になるように混合した後、リン酸によってpH=6.3となるように調整し、単量体調整液を得た。

[0062] 単量体調整液を0℃まで冷却した後、温度計を取り付けた断熱反応容器に移して15分間窒素曝気を行った。単量体調整液に、2, 2'-アゾビス（2-アミジノプロパン）二塩酸塩（和光純薬社製、V-50）の10質量%水溶液を、N-ビニルホルムアミド100質量部に対して2, 2'-アゾビス（2-アミジノプロパン）二塩酸塩が0.15質量部となるように添加した。さらに、tert-ブチルヒドロペルオキシド（日本油脂社製、パーブチルH-69）の10質量%水溶液を、N-ビニルホルムアミド（100質量部）に対してtert-ブチルヒドロペルオキシドが0.03質量部となるように添加した。さらに、亜硫酸水素ナトリウムの10質量%水溶液を、N-ビニルホルムアミド100質量部に対して亜硫酸水素ナトリウムが0.04質量部となるように添加することによって、重合用混合物（a）中にてN-ビニルホルムアミドの重合を開始した。

[0063] 系内温度が最高温度に達した後、さらに1時間熟成した。反応容器から塊状の水性ゲルである重合生成物（b）を取り出し、ミートチョップにて粉碎し、110℃の通風乾燥機で1.5時間乾燥した後、粉碎し、目開き2mmの篩を通過させ、粉末状とした。粉碎開始から篩を通過するまでに要した時間は15分間であった。N-ビニルホルムアミド単位含有重合体の還元粘度、重合生成物（b）中のホルムアミドおよびN-メトキシエチルホルムアミドの含有量を求めた。結果を表1に示す。

[0064] （工程（V））

水の123g、48質量%の水酸化ナトリウム水溶液の8.5gおよび亜二チオン酸ナトリウムの0.6gを混合した水溶液に、粉末状の重合生成物（b）の15gを少量ずつ加え、50℃で2時間かけて溶解し、80℃で3時間かけて加水分解処理を行い、水溶液状態の加水分解生成物（c）を得た

。N-ビニルホルムアミド単位含有重合体のホルムアミド基の加水分解率、ビニルアミン単位含有重合体の還元粘度、加水分解生成物(c)中のホルムアミドの含有量を求めた。結果を表1に示す。

[0065] <比較例1>

(精製N-ビニルホルムアミドの製造)

規則重点物(スルーザラボパッキン)を充填した直径5cmの精留塔(13段)を用い、原料供給段:5段目、塔頂:4mmHgの減圧、還流比:2にて、実施例1で得られた粗N-ビニルホルムアミドの多段精密蒸留を行い、塔頂から精製N-ビニルホルムアミドを得た。蒸留に際しては、粗N-ビニルホルムアミドに、パラベンゾキノン、N-ビニルホルムアミド(100質量部)に対して0.03質量部となるように添加した。

精製N-ビニルホルムアミドにおいては、N-ビニルホルムアミド100質量部に対して、ホルムアミドの含有量が0.8質量部であり、N-メトキシエチルホルムアミドの含有量が0.2質量部であった。粗N-ビニルホルムアミドからのN-ビニルホルムアミドの収率は、86質量%であった。

[0066] (工程(II)~工程(IV):水溶液断熱重合)

脱イオン水、ポリエチレングリコール(平均分子量:20000)の0.3質量部、精製N-ビニルホルムアミド(N-ビニルホルムアミドが30質量部になる量)を、全体で100質量部になるように混合した後、リン酸によって単量体水溶液がpH=6.3となるように調整し、単量体調整液を得た。

[0067] 単量体調整液を0℃まで冷却した後、温度計を取り付けた断熱反応容器に移して15分間窒素曝気を行った。単量体調整液に、2,2'-アゾビス(2-アミジノプロパン)二塩酸塩(和光純薬社製、V-50)の10質量%水溶液を、N-ビニルホルムアミド(100質量部)に対して2,2'-アゾビス(2-アミジノプロパン)二塩酸塩が0.15質量部となるように添加した。さらに、tert-ブチルヒドロペルオキシド(日本油脂社製、パーブチルH-69)の10質量%水溶液を、N-ビニルホルムアミド100

質量部に対して *tert*-ブチルヒドロペルオキシドが 0.02 質量部となるように添加した。さらに、亜硫酸水素ナトリウムの 10 質量%水溶液を、*N*-ビニルホルムアミド 100 質量部に対して亜硫酸水素ナトリウムが 0.02 質量部となるように添加することによって、重合用混合物 (a) 中にて *N*-ビニルホルムアミドの重合を開始した。

[0068] 系内温度が最高温度に達した後、さらに 1 時間熟成した。反応容器から塊状の水性ゲルである重合生成物 (b) を取り出し、ミートチョッパにて粉碎し、110℃の通風乾燥機で 1.5 時間乾燥した後、粉碎し、目開き 2 mm の篩を通過させ、粉末状とした。粉碎開始から篩を通過するまでに要した時間は 30 分間であった。*N*-ビニルホルムアミド単位含有重合体の還元粘度、重合生成物 (b) 中のホルムアミドおよび *N*-メトキシエチルホルムアミドの含有量を求めた。結果を表 1 に示す。

[0069] (工程 (V))

水の 123 g、48 質量%の水酸化ナトリウム水溶液の 7.2 g および亜ニチオン酸ナトリウムの 0.6 g を混合した水溶液に、粉末状の重合生成物 (b) の 15 g を少量ずつ加え、50℃で 2 時間かけて溶解し、80℃で 3 時間かけて加水分解処理を行い、水溶液状態の加水分解生成物 (c) を得た。*N*-ビニルホルムアミド単位含有重合体のホルムアミド基の加水分解率、ビニルアミン単位含有重合体の還元粘度、加水分解生成物 (c) 中のホルムアミドの含有量を求めた。結果を表 1 に示す。

[0070] <実施例 2>

(工程 (I1) ~ 工程 (I11) : 逆相懸濁重合)

脱イオン水、実施例 1 で得られた粗 *N*-ビニルホルムアミド (*N*-ビニルホルムアミドが 80 g となる量) を、全体で 95 g になるように混合した後、次亜リン酸ナトリウム (*N*-ビニルホルムアミド 100 質量部に対して 0.025 質量部となる量)、2,2'-アゾビス (2-アミジノプロパン) 二塩酸塩 (和光純薬社製、V-50) (*N*-ビニルホルムアミド 100 質量部に対して 0.4 質量部となる量) を加えて、重合用混合物 (a) を得た。

攪拌機、滴下ロートおよびジャケットを備えた反応容器に、シクロヘキサンの400 mL、乳化剤（ポリオキシエチレンアルキルエーテル、HLB：14）の9.4 g、20質量%の塩化アンモニウム水溶液の20 g、脱塩水の24 gを入れた。55℃加温、攪拌下に、重合用混合物（a）を3時間かけて滴下し、さらに56℃で2時間保持し、重合生成物（b）を得た。

重合生成物（b）の一部を取り出し、60℃の真空乾燥機で1.5時間乾燥した後、粉碎し、目開き2 mmの篩を通過させ、粉末状とした。粉碎開始から篩を通過するまでに要した時間は5分間であった。N-ビニルホルムアミド単位含有重合体の還元粘度、重合生成物（b）中のホルムアミドおよびN-メトキシエチルホルムアミドの含有量を求めた。結果を表2に示す。

[0071] （工程（V））

重合生成物（b）に、25質量%のヒドロキシルアミン硫酸塩水溶液の24 gを添加し、塩化水素ガスの20.7 gを吹き込み、80℃で3時間還流させた。50℃に降温し、メタノールの18 gを添加し、65℃で攪拌した。70～77℃に昇温して蒸発した水およびシクロヘキサンを凝縮させ、シクロヘキサンのみを還流させる操作を30分間行うことで脱水し、粉末状の加水分解生成物（c）を得た。N-ビニルホルムアミド単位含有重合体のホルムアミド基の加水分解率、ビニルアミン単位含有重合体の還元粘度、加水分解生成物（c）中のホルムアミドの含有量を求めた。結果を表2に示す。

[0072] <比較例2>

（工程（I1）～工程（I11）：逆相懸濁重合）

脱イオン水、比較例1で得られた精製N-ビニルホルムアミド（N-ビニルホルムアミドが80 gとなる量）を、全体で95 gになるように混合した後、次亜リン酸ナトリウム（N-ビニルホルムアミド100質量部に対して0.037質量部となる量）、2,2'-アゾビス（2-アミジノプロパン）二塩酸塩（和光純薬社製、V-50）（N-ビニルホルムアミド100質量部に対して0.4質量部となる量）を加えて、重合用混合物（a）を得た。

攪拌機、滴下ロートおよびジャケットを備えた反応容器に、シクロヘキサンの400 mL、乳化剤（ポリオキシエチレンアルキルエーテル、HLB：14）の9.4 g、20質量%の塩化アンモニウム水溶液の20 g、脱塩水の24 gを入れた。55℃加温、攪拌下に、重合用混合物（a）を3時間かけて滴下し、さらに56℃で2時間保持し、重合生成物（b）を得た。

重合生成物（b）の一部を取り出し、60℃の真空乾燥機で1.5時間乾燥した後、粉碎し、目開き2 mmの篩を通過させ、粉末状とした。粉碎開始から篩を通過するまでに要した時間は10分間であった。N-ビニルホルムアミド単位含有重合体の還元粘度、重合生成物（b）中のホルムアミドおよびN-メトキシエチルホルムアミドの含有量を求めた。結果を表2に示す。

[0073] （工程（V））

重合生成物（b）に、25質量%のヒドロキシルアミン硫酸塩水溶液の24 gを添加し、塩化水素ガスの17 gを吹き込み、80℃で3時間還流させた。50℃に降温し、メタノールの15 gを添加し、65℃で攪拌した。70～77℃に昇温して蒸発した水およびシクロヘキサンを凝縮させ、シクロヘキサンのみを還流させる操作を30分間行うことで脱水し、粉末状の加水分解生成物（c）を得た。N-ビニルホルムアミド単位含有重合体のホルムアミド基の加水分解率、ビニルアミン単位含有重合体の還元粘度、加水分解生成物（c）中のホルムアミドの含有量を求めた。

[0074] <実施例3>

実施例1で用いた重合開始剤に加え、硫酸第一鉄の水溶液の5質量部（N-ビニルホルムアミド100質量部に対して硫酸第一鉄が0.005質量部）を添加したこと以外は実施例1と同様にして重合を実施した。系内温度が最高温度に達した時間は、実施例1の310分に対し、240分となり、重合速度の向上を達成した。

[0075]

[表1]

(水溶液断熱重合)		実施例1	比較例1
使用した単量体含有原材料		粗N-ビニルホルムアミド	精製N-ビニルホルムアミド
N-ビニルホルムアミド100質量部に対するホルムアミド含有量		5.5質量部	0.8質量部
単量体100質量部に対するV-50添加量		0.15質量部	0.15質量部
単量体100質量部に対するパーブチルH-69添加量		0.03質量部	0.02質量部
単量体100質量部に対する亜硫酸水素ナトリウム添加量		0.04質量部	0.02質量部
系内が最高温度に到達するまでの時間		310分	270分
重合収率		99.8%	99.8%
重合生成物(b)の粉碎に要する時間		15分間	30分間
重合生成物(b)	N-ビニルホルムアミド単位含有重合体の還元粘度	7.7dL/g	8.1dL/g
	重合体100質量部に対するホルムアミド含有量	4.1質量部	0.5質量部
	重合体100質量部に対するN-メトキシエチルホルムアミド含有量	1.2質量部	0.14質量部
	48質量%水酸化ナトリウム水溶液添加量	8.5g	7.2g
加水分解生成物(c)	ホルムアミド基の加水分解率	41.2モル%	40.1モル%
	ビニルアミン単位含有重合体の還元粘度	4.3dL/g	4.5dL/g
	重合体100質量部に対するホルムアミド含有量	0.04質量部	0.01質量部
粗N-ビニルホルムアミドからの全体収率		99.8%	85.8%

[0076]

[表2]

(逆相懸濁重合)		実施例2	比較例2
使用した単量体含有原材料		粗N-ビニルホルムアミド	精製N-ビニルホルムアミド
N-ビニルホルムアミド100質量部に対するホルムアミド含有量		5.5質量部	0.8質量部
単量体100質量部に対する次亜リン酸ナトリウム添加量		0.025質量部	0.037質量部
単量体100質量部に対するV-50添加量		0.4質量部	0.4質量部
重合収率		99.8%	99.8%
重合生成物(b)の粉碎に要する時間		5分間	10分間
重合生成物(b)	N-ビニルホルムアミド単位含有重合体の還元粘度	5.0dL/g	5.1dL/g
	重合体100質量部に対するホルムアミド含有量	3.7質量部	0.3質量部
	重合体100質量部に対するN-メトキシエチルホルムアミド含有量	0.9質量部	0.11質量部
	塩化水素ガス添加量	20.7g	17g
加水分解生成物(c)	ホルムアミド基の加水分解率	41.3モル%	41.9モル%
	ビニルアミン単位含有重合体の還元粘度	3.1dL/g	3.3dL/g
	重合体100質量部に対するホルムアミド含有量	0.003質量部	0.003質量部
粗N-ビニルホルムアミドからの全体収率		99.8%	85.8%

[0077] 以上の通り、工程（Ⅰ）において還流を伴う多段精密蒸留を行うことなく、工程（ⅠⅠ）において粗N-ビニルホルムアミドを用いても、水溶液断熱重合、逆相懸濁重合とともに、重合条件の調整によって、精製N-ビニルホルムアミドを用いた場合とほぼ同じ分子量（還元粘度）の重合体を得られた。また、工程（ⅠⅠ）において粗N-ビニルホルムアミドを用いても、工程（Ⅴ）で得られるビニルアミン単位含有重合体へのホルムアミドの混入は極めて少ない。さらに、工程（Ⅰ）において還流を伴う多段精密蒸留を行わなかった実施例1、2は、工程（Ⅰ）において還流を伴う多段精密蒸留を行った比較例1、2に比べ、全体収率が大きく改善した。

また、工程（ⅠⅤ）で行った重合生成物（b）の乾燥体を粉末状にする際に、ホルムアミド含量が多い実施例1は、ホルムアミド含量が少ない比較例1に比べ、粉碎が容易であり、粉碎から篩を通過するまでに要する時間が半分の15分であった。

また、重合開始剤として硫酸第一鉄を用いた実施例3において、実施例1と比較し、系内温度が最高温度に到達する時間が短縮され、重合速度の向上を達成した。

産業上の利用可能性

[0078] 本発明の製造方法で得られるビニルアミン単位含有重合体は、凝集剤、製紙用薬剤、繊維処理剤等として有用である。

請求の範囲

- [請求項1] N-ビニルホルムアミドおよびホルムアミドを含み、前記ホルムアミドの含有量が前記N-ビニルホルムアミド100質量部に対して1質量部以上である粗N-ビニルホルムアミドを用いて、単量体成分として前記N-ビニルホルムアミドを含む重合用混合物(a)を調製する工程と、
- 前記重合用混合物(a)中にて前記単量体成分を重合させて、N-ビニルホルムアミド単位含有重合体およびホルムアミドを含む重合生成物(b)を得る工程と、
- 酸または塩基を用いて前記重合生成物(b)の加水分解処理を行うことによって、ビニルアミン単位含有重合体を含む加水分解生成物(c)を得る工程と
- を有する、ビニルアミン単位含有重合体の製造方法。
- [請求項2] 前記加水分解生成物(c)中のホルムアミドの含有量が、ビニルアミン単位含有重合体100質量部に対して0.1質量部以下である、請求項1に記載のビニルアミン単位含有重合体の製造方法。
- [請求項3] 前記重合生成物(b)を50℃以上で加水分解処理する、請求項1に記載のビニルアミン単位含有重合体の製造方法。
- [請求項4] 前記重合生成物(b)を加水分解処理する際、前記N-ビニルホルムアミド単位含有重合体の加水分解処理前のホルムアミド基100モル%のうち10モル%以上を加水分解する、請求項1に記載のビニルアミン単位含有重合体の製造方法。
- [請求項5] N-メトキシエチルホルムアミドおよびホルムアミドを含む粗N-メトキシエチルホルムアミドの熱分解処理を行ってN-ビニルホルムアミドおよびホルムアミドを含む熱分解生成物を得た後、還流を伴わない精製方法によって前記熱分解生成物を精製して、ホルムアミドの含有量がN-ビニルホルムアミド100質量部に対して1質量部以上である粗N-ビニルホルムアミドを得る工程をさらに有する、請求項

1 に記載のビニルアミン単位含有重合体の製造方法。

[請求項6] 前記重合生成物 (b) を加水分解処理する前に、前記重合生成物 (b) を乾燥し、粉末状にする工程をさらに有する、請求項 1 に記載のビニルアミン単位含有重合体の製造方法。

[請求項7] 前記粗 N-ビニルホルムアミドに含まれるホルムアミドの物質量 (モル) が、N-ビニルホルムアミド単位含有重合体中の加水分解されるホルムアミド基の物質量 (モル) よりも少ない、請求項 1 に記載のビニルアミン単位含有重合体の製造方法。

[請求項8] 前記粗 N-ビニルホルムアミド中のホルムアミドの含有量が、N-ビニルホルムアミド 100 質量部に対して 1~20 質量部である、請求項 1 に記載のビニルアミン単位含有重合体の製造方法。

[請求項9] 前記重合生成物 (b) を得る工程における重合が断熱重合または光重合である、請求項 1 に記載のビニルアミン単位含有重合体の製造方法。

[請求項10] 前記重合生成物 (b) を得る工程における重合が断熱重合であり、重合開始剤として硫酸第一鉄を用いる、請求項 1~9 のいずれか一項に記載のビニルアミン単位含有重合体の製造方法。

[請求項11] N-ビニルホルムアミドを含む単量体成分を重合させて得られた、N-ビニルホルムアミド単位含有重合体およびホルムアミドを含む重合生成物であって、前記重合生成物中のホルムアミドの含有量が前記 N-ビニルホルムアミド単位含有重合体 100 質量部に対して 1~20 質量部である、重合生成物。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2015/060747

<p>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER <i>C08F8/12(2006.01) i, C07C231/12(2006.01) i, C07C233/03(2006.01) i, C08F26/02(2006.01) i</i></p> <p>According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC</p>											
<p>B. FIELDS SEARCHED</p> <p>Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) <i>C08F6/00-246/00, C07C231/12, C07C233/03</i></p> <p>Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched <i>Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2015 Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2015 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2015</i></p> <p>Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) <i>CAplus/REGISTRY (STN)</i></p>											
<p>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</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>X Y</td> <td>JP 61-097309 A (Mitsubishi Kasei Corp.), 15 May 1986 (15.05.1986), claims; page 1, right column to page 2, upper left column; page 5, upper right column, line 18 to lower left column, line 4; example 1 (Family: none)</td> <td>1-5, 7-9, 11 1-11</td> </tr> <tr> <td>Y</td> <td>JP 58-023809 A (BASF AG), 12 February 1983 (12.02.1983), claims & US 4421602 A & EP 71050 A1 & DE 3128478 A & CA 1175192 A & GR 76816 A & FI 822102 A0</td> <td>1-11</td> </tr> </tbody> </table>			Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.	X Y	JP 61-097309 A (Mitsubishi Kasei Corp.), 15 May 1986 (15.05.1986), claims; page 1, right column to page 2, upper left column; page 5, upper right column, line 18 to lower left column, line 4; example 1 (Family: none)	1-5, 7-9, 11 1-11	Y	JP 58-023809 A (BASF AG), 12 February 1983 (12.02.1983), claims & US 4421602 A & EP 71050 A1 & DE 3128478 A & CA 1175192 A & GR 76816 A & FI 822102 A0	1-11
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.									
X Y	JP 61-097309 A (Mitsubishi Kasei Corp.), 15 May 1986 (15.05.1986), claims; page 1, right column to page 2, upper left column; page 5, upper right column, line 18 to lower left column, line 4; example 1 (Family: none)	1-5, 7-9, 11 1-11									
Y	JP 58-023809 A (BASF AG), 12 February 1983 (12.02.1983), claims & US 4421602 A & EP 71050 A1 & DE 3128478 A & CA 1175192 A & GR 76816 A & FI 822102 A0	1-11									
<p><input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input type="checkbox"/> See patent family annex.</p>											
<p>* Special categories of cited documents:</p> <table style="width:100%;"> <tr> <td style="width:50%;"> <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%;"> <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>“&” document member of the same patent family</p> </td> </tr> </table>			<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>“&” document member of the same patent family</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>“&” document member of the same patent family</p>										
<p>Date of the actual completion of the international search 15 June 2015 (15.06.15)</p>		<p>Date of mailing of the international search report 30 June 2015 (30.06.15)</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/JP2015/060747

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2001-031717 A (Dainippon Ink and Chemicals, Inc.), 06 February 2001 (06.02.2001), claims 1 to 8 & WO 2001/005847 A1 & AU 5852900 A	1-11
Y	JP 05-125109 A (BASF AG), 21 May 1993 (21.05.1993), claim 1; paragraph [0033] & DE 4007311 A1	1-11
X	JP 06-287232 A (Mitsubishi Kasei Corp.), 11 October 1994 (11.10.1994), paragraphs [0022], [0029] to [0030] (Family: none)	11 1-11
X	JP 07-258346 A (BASF AG), 09 October 1995 (09.10.1995), claim 1; paragraph [0011] & JP 10-81654 A & JP 62-190153 A & US 4814505 A & EP 231901 A2 & DE 3603450 A	11 1-11
A	JP 2008-544054 A (BASF SE), 04 December 2008 (04.12.2008), claims 1 to 9 & JP 5006875 B & US 2010/0021992 A1 & WO 2006/136554 A1 & EP 1904535 A1 & DE 102005029014 A & CN 101203534 A & AT 539090 T & ES 2376250 T	1-11
A	JP 11-315116 A (National Starch and Chemical Investment Holding Corp.), 16 November 1999 (16.11.1999), claims 1 to 8 & US 5977274 A & EP 942016 A2 & DE 69928849 D & DE 69928849 T	1-11
A	US 6541573 B1 (BASF AG), 01 April 2003 (01.04.2003), claims 1 to 11 & WO 2000/009573 A1 & EP 1117701 A1 & DE 19836992 A & DE 59911014 D & DE 19836992 A1 & AT 281476 T & ES 2232165 T	1-11

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC)) Int.Cl. C08F8/12(2006.01)i, C07C231/12(2006.01)i, C07C233/03(2006.01)i, C08F26/02(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. C08F6/00-246/00, C07C231/12, C07C233/03		
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 1971-2015年 日本国実用新案登録公報 1996-2015年 日本国登録実用新案公報 1994-2015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) CPlus/REGISTRY (STN)		
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 Y	JP 61-097309 A (三菱化成株式会社) 1986.05.15, 特許請求の範囲、 第1頁右欄-第2頁左上欄、第5頁右上欄18行-左下欄4行、実 施例1 (ファミリーなし)	1-5, 7-9, 11 1-11
Y	JP 58-023809 A (バスフ・アクチエンゲゼルシヤフト) 1983.02.12, 特許請求の範囲 & US 4421602 A & EP 71050 A1 & DE 3128478 A & CA 1175192 A & GR 76816 A & FI 822102 A0	1-11
<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。		
* 引用文献のカテゴリー 「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 「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 「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) 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願日の後に公表された文献 「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 「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 「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 「&」 同一パテントファミリー文献		
国際調査を完了した日 15.06.2015	国際調査報告の発送日 30.06.2015	
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) 井津 健太郎 電話番号 03-3581-1101 内線 3457	4 J 4164

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
Y	JP 2001-031717 A (大日本インキ化学工業株式会社) 2001. 02. 06, 請求項 1 - 8 & WO 2001/005847 A1 & AU 5852900 A	1-11
Y	JP 05-125109 A (ビーエーエスエフ アクチエンゲゼルシャフト) 1993. 05. 21, 請求項 1、[0033] & DE 4007311 A1	1-11
X	JP 06-287232 A (三菱化成株式会社) 1994. 10. 11, [0022]、[0	11
Y	029]-[0030] (ファミリーなし)	1-11
X	JP 07-258346 A (バスフ アクチエンゲゼルシャフト) 1995. 10. 09,	11
Y	請求項 1、[0011] & JP 10-81654 A & JP 62-190153 A & US 4814505 A & EP 231901 A2 & DE 3603450 A	1-11
A	JP 2008-544054 A (ビーエーエスエフ ソシエタス・ヨーロッパ) 2008. 12. 04, 請求項 1 - 9 & JP 5006875 B & US 2010/0021992 A1 & WO 2006/136554 A1 & EP 1904535 A1 & DE 102005029014 A & CN 101203534 A & AT 539090 T & ES 2376250 T	1-11
A	JP 11-315116 A (ナショナル スターチ アンド ケミカル イン ベストメント ホールディング コーポレイション) 1999. 11. 16, 請求項 1 - 8 & US 5977274 A & EP 942016 A2 & DE 69928849 D & DE 69928849 T	1-11
A	US 6541573 B1 (BASF Aktiengesellschaft) 2003. 04. 01, 請求項 1 - 11 & WO 2000/009573 A1 & EP 1117701 A1 & DE 19836992 A & DE 59911014 D & DE 19836992 A1 & AT 281476 T & ES 2232165 T	1-11