(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
2011 年 9 月 22 日(22.09.2011)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2011/114586 A1

(51) 国際特許分類:
C08F 8/12 (2006.01) *C08F 6/10* (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2010/071793

(22) 国際出願日: 2010 年 12 月 6 日(06.12.2010)

(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 2010-061808 2010 年 3 月 18 日(18.03.2010) JP

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 電気化学工業株式会社(DENKI KAGAKU KOGYO KABUSHIKI KAISHA) [JP/JP]; 〒1038338 東京都中央区日本橋室町二丁目１番１号 Tokyo (JP).

(72) 発明者; および
(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 小塚 隆弘 (KOZUKA Takahiro) [JP/JP]; 〒9490393 新潟県糸魚川市大字青海２２０９番地 電気化学工業株式会社 青海工場内 Niigata (JP).

(74) 代理人: 渡邊 薫(WATANABE Kaoru); 〒1080074 東京都港区高輪２丁目２０番２９号サクセス泉岳寺ビル３階薫風国際特許事務所 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, 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, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, 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.

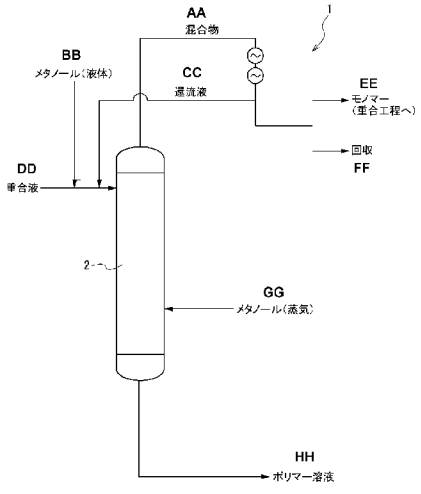
(84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, 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**: PRODUCTION METHOD AND PRODUCTION DEVICE FOR POLYVINYL ALCOHOL

(54) 発明の名称 : ポリビニルアルコールの製造方法及び製造装置

[図1]



AA Mixture
BB Methanol (liquid)
CC Reflux liquid
DD Polymer liquid
EE Monomer (to polymerization process)
FF Recovery
GG Methanol (vapor)
HH Polymer solution

(57) **Abstract**: Provided is a production method and a production device for polyvinyl alcohol, in which unreacted monomers can be eliminated efficiently from a polymer solution and the amount of blown methanol can be reduced. Once the concentration of a polymer solution, which is formed by polymerizing one or more types of vinyl ester or by polymerizing vinyl ester with another monomer that can be copolymerized therewith, is adjusted to a prescribed level by adding liquid methanol thereto, the resulting mixture is brought into countercurrent contact with methanol vapor and the mixture is divided into a polymer solution from which monomers have been eliminated and a mixture of monomers and methanol. Subsequently, the polymer solution from which monomers have been eliminated is subjected to saponification in the presence of a catalyst, thereby yielding polyvinyl alcohol.

(57) 要約: 重合液から効率よく未反応のモノマーを除去することができ、吹き込みメタノール量を低減することができるポリビニルアルコールの製造方法及び製造装置を提供する。 １種若しくは２種以上のビニルエステルを重合するか、又は、ビニルエステルとこれと共重合可能なその他のモノマーとを共重合した重合液に、液体状のメタノールを添加して所定濃度に調節した後、向流でメタノール蒸気を接触させて、モノマーが除去されたポリマー溶液と、モノマーとメタノールとの混合物に分離する。その後、モノマーが除去されたポリマー溶液を触媒の存在下で鹸化して、ポリビニルアルコールを得る。

WO 2011/114586 A1

明　細　書

発明の名称 ： ポリビニルアルコールの製造方法及び製造装置

技術分野

[0001] 本発明は、ポリビニルアルコールの製造方法及び製造装置に関する。より詳しくは、重合工程により得られたペーストから未反応のモノマーを除去する技術に関する。

背景技術

[0002] ポリビニルアルコール（ＰＶＡ）は、水溶性の合成樹脂であり、従来は主に合成繊維の原料として使用されていたが、近年、その特徴を生かして、フィルム材料、乳化分散剤、接着剤及びバインダー樹脂など様々な分野で使用されている。このＰＶＡ樹脂は、一般に、ビニルエステルを重合し、得られたポリビニルエステルを、有機溶媒中において、触媒の存在下で鹸化することにより製造されている。

[0003] また、ＰＶＡ樹脂の製造方法においては、通常、重合工程と鹸化工程との間に、重合液から未反応のモノマーを除去する脱モノマー工程が行われている。その方法としては、例えば、多孔板を複数段有する脱モノマー塔に、重合工程により得られた重合液を導入すると共に、塔下部よりメタノール蒸気を吹き込み、メタノールと重合液とを接触させる方法がある（例えば、特許文献１～３参照。）。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献1：特公昭３２－３５８９号公報

特許文献2：特開２００２－２９３８２３号公報

特許文献3：特開２００７－２４５４３２号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0005] しかしながら、特許文献１～３に記載の従来のＰＶＡ樹脂の製造方法には

、脱モノマー効率が低いという問題点がある。そこで、従来の製造方法では、特許文献１に記載されているように、塔頂の溜出液を一部還流して熱効率の向上を図っているが、近年、より一層の効率化及び省エネルギー化が求められている。

[0006] そこで、本発明は、従来よりも少ないエネルギーで、重合液から効率よく未反応のモノマーを除去することができるポリビニルアルコールの製造方法及び製造装置を提供することを主目的とする。

課題を解決するための手段

[0007] 本発明に係るポリビニルアルコール樹脂の製造方法は、１種若しくは２種以上のビニルエステルを重合するか、又は、ビニルエステルとこれと共重合可能なその他のモノマーとを共重合する重合工程と、該重合工程により得られた重合液にメタノール蒸気を接触させて、未反応のモノマーを除去する脱モノマー工程と、未反応のモノマーを除去した溶液を、有機溶媒中において、アルカリ触媒の存在下で鹸化する鹸化工程と、を少なくとも有し、前記脱モノマー工程において、重合液に液体状のメタノールを添加し、メタノール蒸気を接触させる前に、その濃度を調節する。

本発明においては、重合液に液体状のメタノールを添加しているため、メタノール蒸気の吹き込み量を低減することができる。

この製造方法では、更に、重合液とメタノール蒸気との接触により生じたモノマーとメタノールとの混合物を共沸組成物まで濃縮する工程を有していてもよい。

また、前記濃縮後の溶液から、モノマーを回収することもできる。

[0008] 本発明に係るポリビニルアルコール樹脂の製造装置は、塔本体と、重合液にメタノールを添加するメタノール導入配管を備え、前記塔本体上部に重合液を導入する重合液導入機構と、前記塔本体下部にメタノール蒸気を導入するメタノール蒸気導入機構と、を有し、メタノールで希釈された重合液が前記塔本体に導入されるものである。

本発明においては、塔本体に導入する重合液を、液体状のメタノールで希

釈しているため、メタノール蒸気の吹き込み量を少なくしても、モノマー除去後の溶液を、そのまま鹸化反応に使用することが可能である。

この製造装置では、前記塔本体内部において、重合液とメタノール蒸気とが向流接触する。

また、前記塔本体の頂部から取り出された溜出液を共沸組成まで濃縮する濃縮部を有していてもよい。

発明の効果

[0009] 本発明によれば、重合液に液体状のメタノールを添加しているため、従来よりも少ないエネルギーで、重合液から効率よく未反応のモノマーを除去することができる。

図面の簡単な説明

[0010] [図1]本発明の第２の実施形態に係るＰＶＡ樹脂の製造装置の構成を模式的に示す図である。

[図2]本発明の第３の実施形態に係るＰＶＡ樹脂の製造装置の構成を模式的に示す図である。

[図3]本発明の比較例に係る従来のＰＶＡ樹脂の製造装置の構成を模式的に示す図である。

発明を実施するための形態

[0011] 以下、本発明を実施するための形態について、添付の図面を参照して、詳細に説明する。なお、本発明は、以下に説明する実施形態に限定されるものではない。

[0012] （第１の実施形態）

先ず、本発明の第１の実施形態に係るポリビニルアルコール（ＰＶＡ）樹脂の製造方法について説明する。本実施形態のＰＶＡの製造方法では、重合工程後の重合液（ペースト）から未反応のモノマーを除去する脱モノマー工程において、メタノール蒸気と接触させる前に、重合液に液体状のメタノールを加えて、その濃度を調節する。

[0013] ［重合工程］

本実施形態のポリビニルアルコール樹脂の製造方法では、先ず、１種若しくは２種以上のビニルエステルを重合するか、又は、ビニルエステルとこれと共重合可能なその他のモノマーとを共重合して、ポリビニルエステルを得る。ここで使用するビニルエステルとしては、例えば、蟻酸ビニル、酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、バレリン酸ビニル、カプリン酸ビニル、ラウリン酸ビニル、ステアリン酸ビニル、安息香酸ビニル、ピバリン酸ビニル及びバーサチック酸ビニルなどが挙げられるが、重合安定性の観点から特に酢酸ビニルが好ましい。

[0014] また、これらビニルエステルと共重合可能な他のモノマーは、特に限定されるものではないが、例えば、エチレン及びプロピレンなどのα－オレフィン類、（メタ）アクリル酸メチル、（メタ）アクリル酸エチル、（メタ）アクリル酸ブチル及び（メタ）アクリル酸－２－エチルヘキシルなどの（メタ）アクリル酸アルキルエステル類、（メタ）アクリルアミド及びＮ－メチロールアクリルアミドなどの不飽和アミド類、（メタ）アクリル酸、クロトン酸、マレイン酸、イタコン酸及びフマル酸などの不飽和酸類、不飽和酸のアルキル（メチル、エチル、プロピルなど）エステル、無水マレイン酸などの不飽和酸の無水物、不飽和酸の塩（ナトリウム塩、カリウム塩、アンモニウム塩など）、アリルグリシジルエーテル、グリシジル（メタ）アクリレートなどのグリシジル基含有モノマー、２－アクリルアミド－２－メチルプロパンスルホン酸及びその塩類などのスルホン酸基含有モノマー、アシッドホスホオキシエチルメタアクリレート及びアシッドホスホオキシプロピルメタアクリレートなどのリン酸基含有モノマー、アルキルビニルエーテル類などが挙げられる。

[0015] ［脱モノマー工程］

次に、重合工程後の重合液（ペースト）から、未反応のモノマー（ビニルエステル及びその他のモノマー）を除去する脱モノマー工程を行う。具体的には、例えば蒸留塔内において重合液とメタノール蒸気とを向流接触させて、未反応のモノマーとメタノールとの混合物を重合液から分離する。これに

より、未反応のモノマーをほとんど含まないポリマー溶液を得ることができる。

[0016] また、本実施形態のＰＶＡ樹脂の製造方法においては、メタノール蒸気と接触させる前の重合液に、液体状のメタノールを加えて、その濃度を調節する。従来の製造方法では、メタノール蒸気と接触させる前の重合液に、分離したモノマーとメタノールの混合物の一部を還流液として添加し、その添加量を変えることにより重合液の濃度を調節していたが、この場合、未反応のモノマーの循環量が多くなるため、大量のメタノール蒸気が必要となる。

[0017] これに対して、本実施形態の製造方法では、重合液の濃度調節用として、還流液とは別に、液体状のメタノールを重合液に添加しているため、従来の方法に比べて還流液の添加量を少なくすることができる。これにより、未反応のモノマーの循環量が少なくなるため、メタノール蒸気の吹き込み量を低減して、エネルギーの消費量を抑えることができる。

[0018] なお、本実施形態の製造方法においても、重合液に還流液を添加しているのは、重合液中のモノマー濃度を高めて、分離液を共沸組成物に近い組成にするためである。

[0019] このとき、液体状のメタノールを添加した後の重合液の濃度は、１０～７０質量%であることが望ましい。メタノール蒸気と接触する前の重合液の濃度が１０質量%未満の場合、メタノール蒸気が多量に必要となり、エネルギー消費量が大きくなることがあり、また、７０質量%を超えると、塔内で重合液の流動性が低下し、閉塞が起こることがあるためである。また、重合液の粘度は０．００１～２．０Ｐａ・ｓとすることが望ましい。これにより、高効率で脱モノマー処理することができる。

[0020] ［鹸化工程］

その後、脱モノマー処理したポリマー（ポリビニルエステル）溶液を、有機溶媒中において、触媒の存在下で鹸化する。ここで使用する有機溶媒としては、メタノール、エタノール、プロパノール、エチレングリコール、プロピレングリコール、グリセリン及びジエチレングリコールなどのアルコール

類を使用することができるが、特に、メタノールが好ましい。

[0021] また、鹸化触媒としては、例えば、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、ナトリウムアルコラート及び炭酸ナトリウムなどのアルカリ触媒、硫酸、燐酸及び塩酸などの酸触媒が挙げられる。これら鹸化触媒の中でも、アルカリ触媒を使用することが好ましく、水酸化ナトリウムを使用することがより好ましい。これにより、鹸化速度を早くして、生産性を向上させることができる。

[0022] この鹸化工程により、ポリビニルエステルにおけるビニルエステル単位の一部又は全部が鹸化されて、ビニルアルコール単位となる。なお、鹸化工程により得られるＰＶＡ樹脂の鹸化度は、特に限定されるものではなく、用途などに応じて適宜設定することができる。

[0023] また、本実施形態のＰＶＡ樹脂の製造方法においては、前述した重合工程及び鹸化工程を行った後、必要に応じて、酢酸ナトリウムなどの不純物を除去するための洗浄工程や乾燥工程を行ってもよい。

[0024] 以上詳述したように、本実施形態のＰＶＡ樹脂の製造方法においては、液体状のメタノールを添加することにより重合液の濃度調節を行っているため、従来の方法のように、脱モノマー後のポリマー溶液を鹸化工程で必要とされる濃度にするために、還流液を過剰に添加する必要がない。これにより、メタノール蒸気の吹き込み量を削減することができ、従来よりも少ないメタノール蒸気で、重合液から効率よく未反応のモノマーを除去することができる。

[0025] 更に、本実施形態のＰＶＡ樹脂の製造方法では、重合液に対する還流液の添加量を調整することにより、容易に、分離液の組成をモノマーとメタノールの共沸組成に近づけることができる。

[0026] （第２の実施形態）

次に、本発明の第２の実施形態に係るＰＶＡ樹脂の製造装置について説明する。図１は本実施形態のＰＶＡ樹脂の製造装置の構成を模式的に示す図である。本実施形態のＰＶＡ樹脂の製造装置１は、前述した第１の実施形態の

ＰＶＡ樹脂製造方法を実現するものであり、図１に示すように略筒状の塔本体２を備えている。

[0027] この塔本体２の上部には、重合液を導入するための重合液導入口が設けられており、塔本体２の下部にはメタノール蒸気を導入するためのメタノール導入口が設けられている。また、塔本体２の内部には、多孔板などが多段で配置され、重合液とメタノール蒸気とが、向流で接触するようになっている。

[0028] 更に、塔本体２の頂部には、モノマーとメタノールとの混合ガスを取り出すための脱気口が設けられており、塔本体２の底部には脱モノマーされたポリマー溶液を排出するための排出口が設けられている。

[0029] 一方、塔本体２の重合液導入口には、重合液を通流させる配管が連結されており、この配管には、還流液を導入するための注入配管と、濃度調節用の液体状のメタノールを注入するための注入配管が連結されている。即ち、このＰＶＡ樹脂の製造装置１では、重合缶から排出された重合液は、この配管内で所定濃度に調整され、塔本体２内に導入されるようになっている。

[0030] 次に、このＰＶＡ樹脂の製造装置１の動作について説明する。本実施形態のＰＶＡの製造装置１では、先ず、重合缶（図示せず）から排出された重合液に、還流液と液体状のメタノールとを添加し、その濃度を所定範囲に調節する。そして、濃度調節後の重合液を、重合液導入口から塔本体２内部に導入すると共に、メタノール導入口からメタノール蒸気を導入する。

[0031] そうすると、重合体は塔本体２の上方から下方に向かって移動し、メタノール蒸気は、塔本体２の下方から上方に向かって移動するため、重合液とメタノール蒸気とが向流で接触し、重合液に含まれるモノマーがメタノールと共にガス化する。これにより、重合液に含有されていた未反応のモノマーは、メタノールとの混合物として、塔頂部から排出される。一方、モノマーが除去された重合液（ポリマー溶液）は、塔底部から排出され、後述する鹸化工程に送られる。

[0032] そして、塔頂部から排出されたモノマーとメタノールとの混合物は、その

一部が還流液として重合液が通流する配管に注入され、重合液と共に塔本体２内部に導入される。また、残りの混合物は、一部が重合工程において再利用され、未利用分はモノマーとメタノールとに分離し、回収する溶剤回収系に送られる。

[0033] 本実施形態のＰＶＡ樹脂の製造装置は、重合液に還流液と共に、液体状のメタノールを添加しているため、未反応のモノマーの循環量が少なくなり、従来よりも少ないエネルギーで、重合液から効率よく未反応のモノマーを除去することができる。

[0034] （第３の実施形態）

次に、本発明の第３の実施形態に係るＰＶＡ樹脂の製造装置について説明する。図２は本実施形態のＰＶＡ樹脂の製造装置の構成を模式的に示す図である。図２に示すように、本実施形態のＰＶＡ樹脂の製造装置１１には、塔本体２に加えて、塔本体２から排出したメタノールとモノマーの混合物を、共沸組成物に濃縮する濃縮部３が設けられている。この濃縮部３の構成は、特に限定されるものではないが、塔本体内に、複数のガス噴出部を備えたバルブトレイを、多段に配設した構成とすることが好ましい。

[0035] このＰＶＡ樹脂の製造装置１１では、塔本体２から取り出されたモノマーとメタノールの混合物は、濃縮部３の下部に導入されて共沸組成物まで濃縮される。これにより、濃縮部３の頂部から、モノマー濃度が高められた溜出液が得られる、この溜出液は、その一部が還流液として再度濃縮部３の上部に導入される。そして、溜出液の残りは、重合工程において一部が再利用され、未利用分はモノマーとメタノールに分離・回収する溶剤回収系に送られる。

[0036] 一方、濃縮部３の下部からはモノマー濃度が低いメタノール溶液が取り出され、重合液が通流する配管に、希釈液として注入される。このように、濃縮部３を設け、塔本体２の塔頂部から排出された混合物を共沸組成物まで濃縮することにより、効率的にモノマーを回収することができる。その結果、従来の製造装置に比べて、少ないエネルギーで、効率よく重合液から未反応

のモノマーを、分離し、回収することができる。

[0037] なお、本実施形態のＰＶＡ樹脂の製造装置１１における上記以外の構成及び効果は、前述した第２の実施形態の製造装置１と同様である。

実施例

[0038] 以下、本発明の実施例及び比較例を挙げて、本発明の効果について具体的に説明する。本実施例においては、図２に示す第３の実施形態の製造装置（実施例）と、図３に示す従来の製造装置（比較例）を使用して、重合液から未反応のモノマーを分離し、そのエネルギー効率を比較した。

[0039] 具体的には、重合缶から塔本体２，１０２に、酢酸ビニル濃度が２９質量%、ポリマー濃度が５４質量%の重合液を、流量：３．４ｔ／時間で導入した。その際、図２に示す製造装置１１を使用した実施例では、塔本体２に導入する手前で、重合液に液体のメタノールを、流量：１．０ｔ／時で注入した。一方、図３に示す製造装置１０１を使用した比較例では、塔本体２に導入する手前で、重合液に還流液を、流量：３．３ｔ／時で注入した。

[0040] その結果、比較例の製造装置では、吹き込みメタノール量が３．４ｔ／時、回収されるポリマー溶液が流量５．２ｔ／時で、ポリマー濃度：３６質量%、酢酸ビニル残留量が１５００ｐｐｍ未満であった。また、溜出液中の酢酸ビニル濃度は５８．６質量%、重合工程で再利用された溜出液と回収系に送られた液の合計（流量）は１．６ｔ／時であった。

[0041] これに対して、本発明の実施例の製造装置では、吹き込みメタノール量が２．４ｔ／時、回収されるポリマー溶液が流量５．２ｔ／時で、ポリマー濃度：３６質量%、酢酸ビニル残留量が１５００ｐｐｍ未満であった。また、溜出液中の酢酸ビニル濃度は５８．９質量%、重合工程で再利用された溜出液と回収系に送られた液の合計（流量）は１．６ｔ／時、濃縮部に戻された還流液が１．５ｔ／時であった。

[0042] 以上の結果から、本発明のＰＶＡ樹脂の製造装置を使用することにより、メタノール蒸気の吹き込み量を低減することができるため、メタノール蒸気を発生させるために必要なエネルギーを低減できると共に、効率よく脱モノ

マー処理できることが確認された。

符号の説明

[0043] １、１１、１０１　ＰＶＡ樹脂の製造装置

２　塔本体

３　濃縮部

請求の範囲

[請求項1] １種若しくは２種以上のビニルエステルを重合するか、又は、ビニルエステルとこれと共重合可能なその他のモノマーとを共重合する重合工程と、

該重合工程により得られた重合液にメタノール蒸気を接触させて、未反応のモノマーを除去する脱モノマー工程と、

未反応のモノマーを除去した溶液を、有機溶媒中において、アルカリ触媒の存在下で鹸化する鹸化工程と、を少なくとも有し、

前記脱モノマー工程において、重合液に液体状のメタノールを添加し、メタノール蒸気を接触させる前に、その濃度を調節するポリビニルアルコールの製造方法。

[請求項2] 更に、重合液とメタノール蒸気との接触により生じたモノマーとメタノールとの混合物を共沸組成物まで濃縮する工程を有することを特徴とする請求項１に記載のポリビニルアルコールの製造方法。

[請求項3] 前記濃縮後の溶液から、モノマーを回収することを特徴とする請求項２に記載のポリビニルアルコールの製造方法。

[請求項4] 塔本体と、

重合液にメタノールを添加するメタノール導入配管を備え、前記塔本体上部に重合液を導入する重合液導入機構と、

前記塔本体下部にメタノール蒸気を導入するメタノール蒸気導入機構と、を有し、

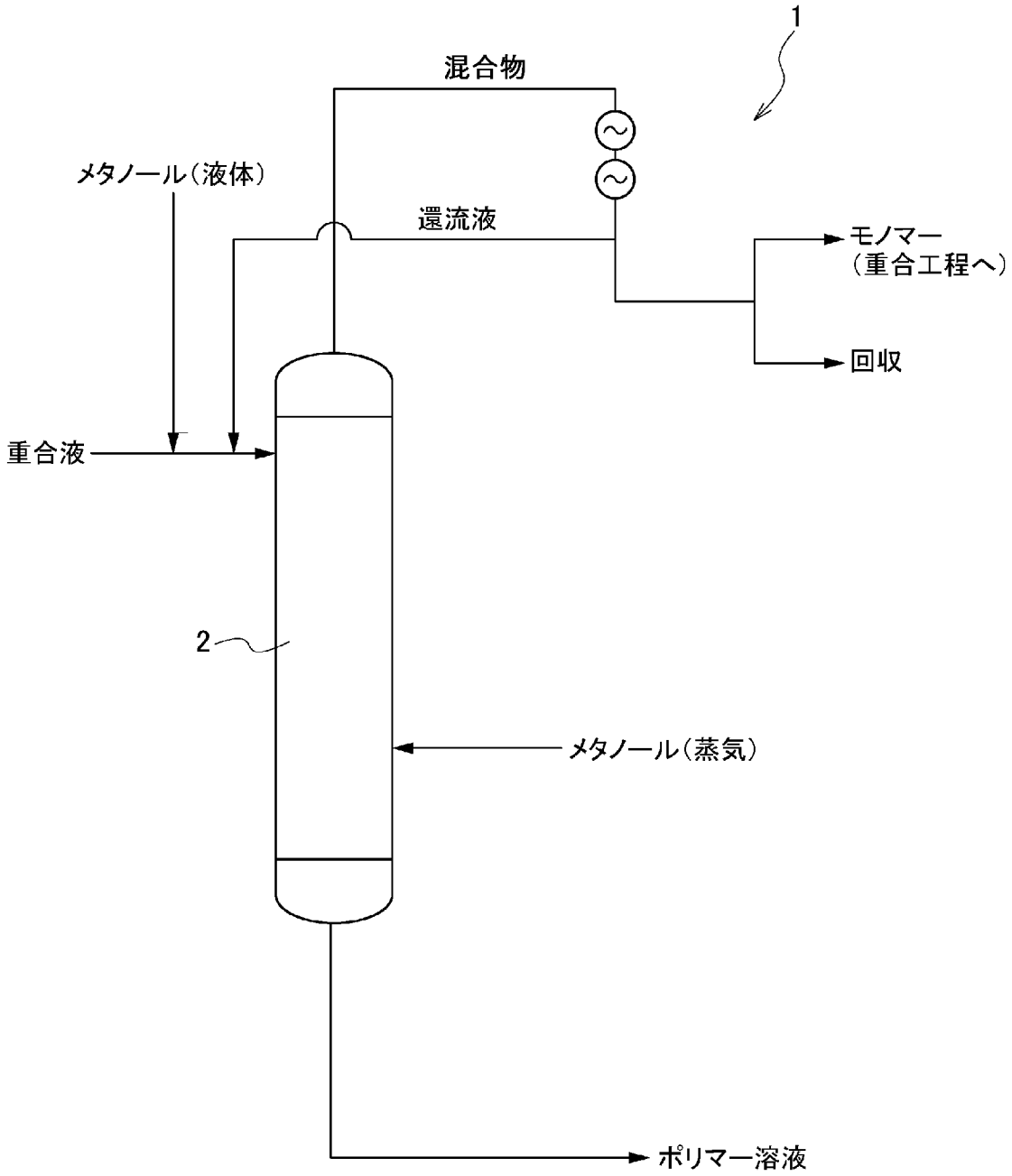
メタノールで希釈された重合液が前記塔本体に導入されるポリビニルアルコールの製造装置。

[請求項5] 前記塔本体内部において、重合液とメタノール蒸気とが向流接触することを特徴とする請求項４に記載のポリビニルアルコールの製造装置。

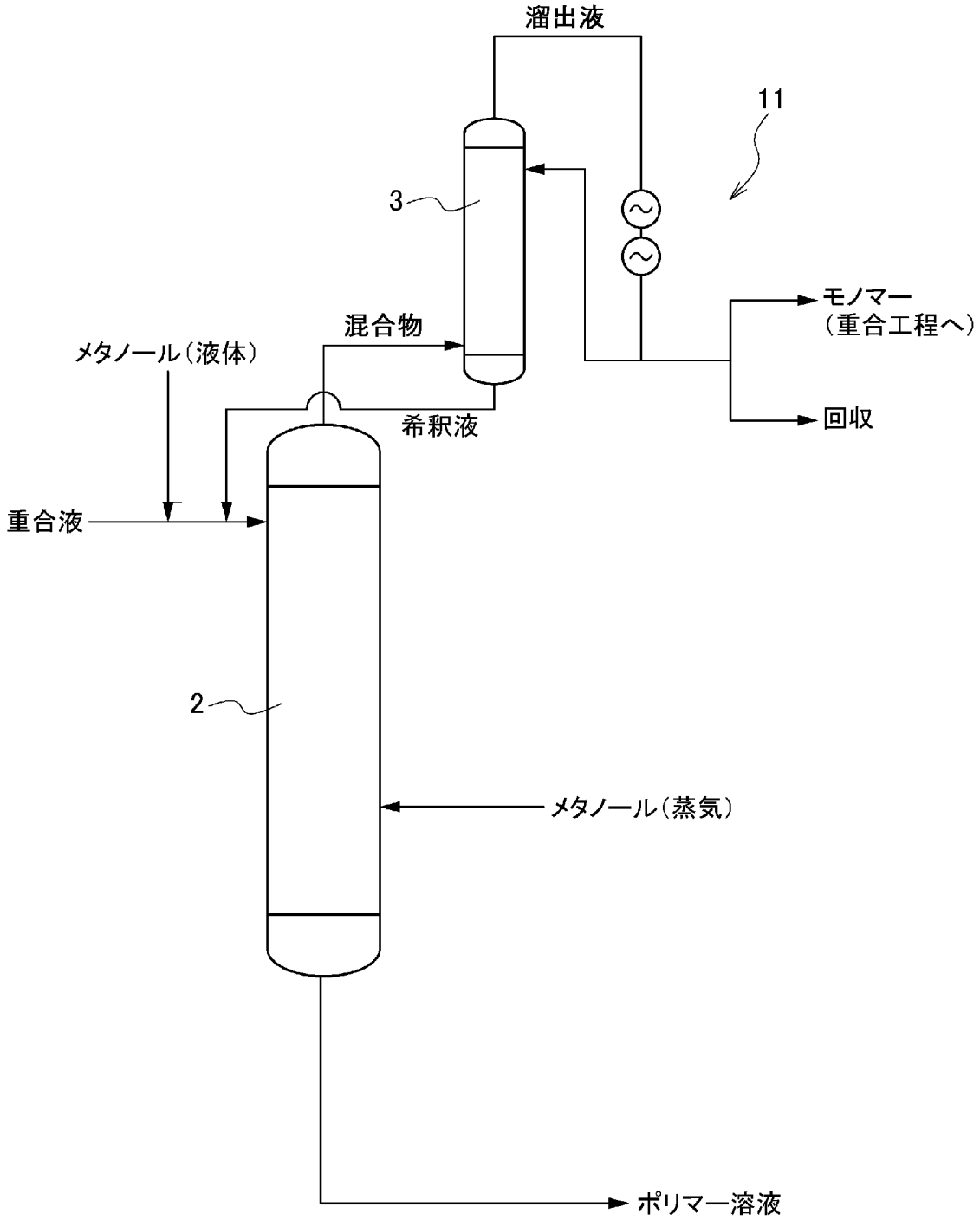
[請求項6] 更に、前記塔本体の頂部から取り出された溜出液を濃縮する濃縮部を有することを特徴とする請求項４又は５に記載のポリビニルアルコ

ールの製造装置。

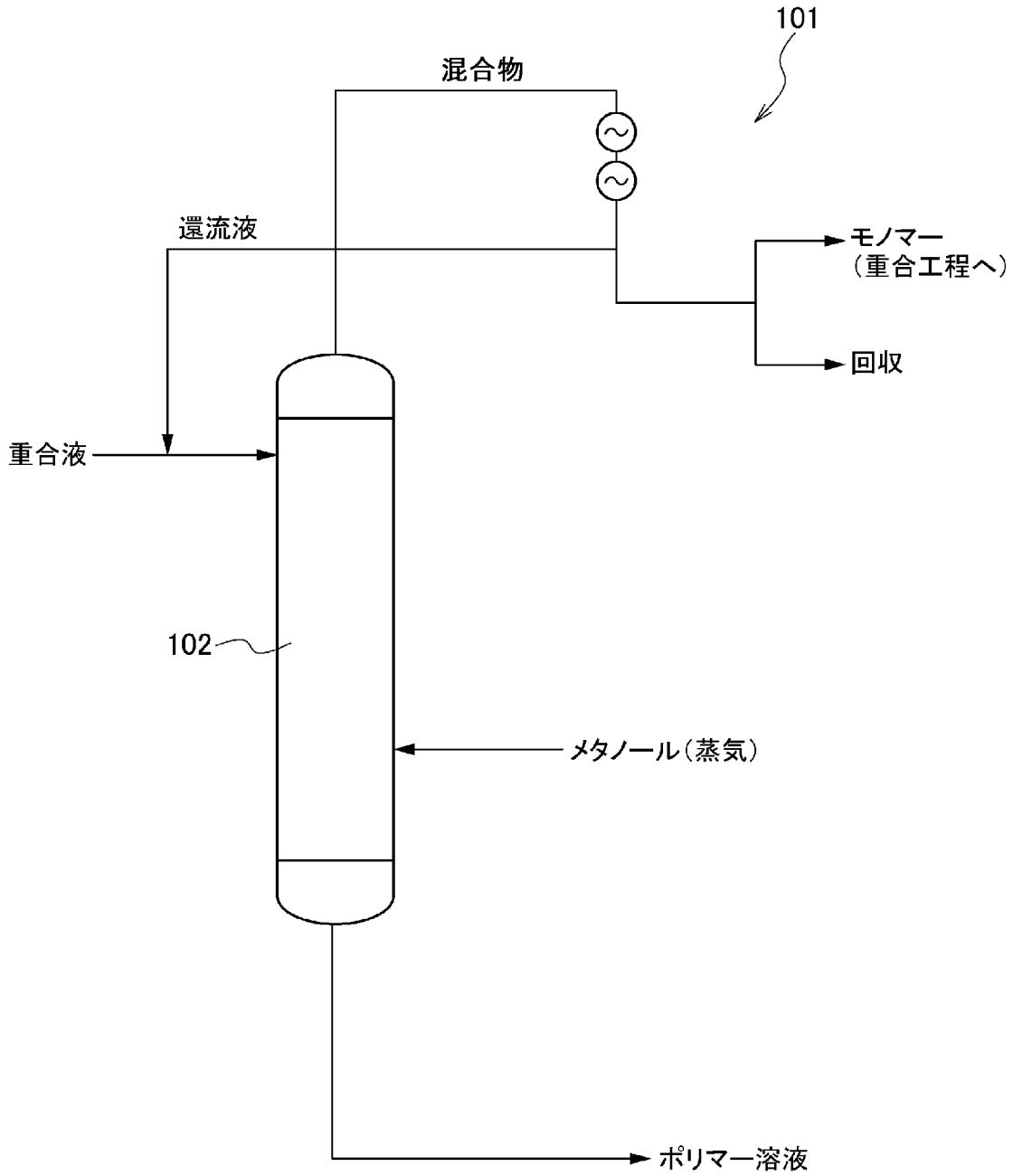
[図1]



[図2]



[図3]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2010/071793

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
C08F8/12(2006.01)i, *C08F6/10*(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)
C08F8/12, C08F6/10

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	1996-2011
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2011	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2011

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	JP 3-287631 A (Kuraray Co., Ltd.), 18 December 1991 (18.12.1991), comparative example 1 (Family: none)	1,4,5 2,3,6
Y A	JP 32-3589 B1 (Kurashiki Rayon Kabushiki Kaisha) 11 June 1957 (11.06.1957), claims; page 1, right column, line 14 to page 2, right column, line 6; examples (Family: none)	2,3,6 1,4,5

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

* Special categories of cited documents:
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date
"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)
"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
"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
"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
"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
"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
19 January, 2011 (19.01.11)	01 February, 2011 (01.02.11)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office Facsimile No.	Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2010/071793

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y A	JP 32-4888 B1 (Kurashiki Rayon Kabushiki Kaisha), 12 July 1957 (12.07.1957), claims; page 1, right column, line 4 to page 2, left column, line 20; examples (Family: none)	2,3,6 1,4,5
Y A	JP 9-87320 A (Shin-Etsu Chemical Co., Ltd.), 31 March 1997 (31.03.1997), paragraphs [0003], [0004] (Family: none)	2,3,6 1,4,5
Y A	JP 2002-12617 A (Kuraray Co., Ltd.), 15 January 2002 (15.01.2002), claims; paragraphs [0001] to [0003] & US 2002/0040107 A1 & EP 1167403 A1	3 1,2,4-6

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2010/071793

Box No. II Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 2 of first sheet)

This international search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

1. ☐ Claims Nos.:
because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:

2. ☐ Claims Nos.:
because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:

3. ☐ Claims Nos.:
because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

Box No. III Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 3 of first sheet)

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:
See extra sheet.

1. ☐ As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.
2. ☒ As all searchable claims could be searched without effort justifying additional fees, this Authority did not invite payment of additional fees.
3. ☐ As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:

4. ☐ No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:

Remark on Protest

☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest and, where applicable, the payment of a protest fee.

☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest but the applicable protest fee was not paid within the time limit specified in the invitation.

☐ No protest accompanied the payment of additional search fees.

Continuation of Box No.III of continuation of first sheet(2)

The invention described in claim 1 is an invention relating to a process, and the invention described in claim 4 relates to an apparatus that is designed specially for achieving the process. Therefore, there is a common technical feature between the invention described in claim 1 and the invention described in claim 4.

However, the technical feature does not make a contribution over the prior art in light of the disclosure of JP 3-287631 A (Kuraray Co., Ltd.). Therefore, the technical feature cannot be regarded as a special technical feature. Further, there is no other same or corresponding special technical feature between these inventions. The claims include the following two (groups of) inventions.

(Invention 1) The inventions described in claims 1-3.

A process for producing polyvinyl alcohol, which comprises a step of polymerizing a vinyl ester, a step of removing monomers from a polymerization solution produced in the polymerization step, and a step of saponifying a solution produced in the monomer removal step, wherein liquid methanol is added to the polymerization solution that is not subjected to the monomer removal step yet to adjust the concentration of methanol.

(Invention 2) The inventions described in claims 4-6.

An apparatus for producing polyvinyl alcohol, which comprises a column main body and a methanol inlet tube through which liquid methanol is added to a polymerization solution, wherein a polymerization solution inlet mechanism through which a polymerization solution is introduced to a top part of the column main body and a methanol vapor inlet mechanism through which methanol vapor is introduced to a lower part of the column main body are provided so that a polymerization solution that has been diluted with liquid methanol is introduced into the column main body.

国際調査報告

国際出願番号　ＰＣＴ／ＪＰ２０１０／０７１７９３

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, C08F6/10(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.　C08F8/12, C08F6/10

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	１９７１－２０１１年
日本国実用新案登録公報	１９９６－２０１１年
日本国登録実用新案公報	１９９４－２０１１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）

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 3-287631 A（株式会社クラレ）1991.12.18, 比較例１（ファミリーなし）	1, 4, 5 2, 3, 6
Y A	JP 32-3589 B1（倉敷レイヨン株式会社）1957.06.11, 特許請求の範囲、１頁右欄１４行－２頁右欄６行、実施例（ファミリーなし）	2, 3, 6 1, 4, 5
Y A	JP 32-4888 B1（倉敷レイヨン株式会社）1957.07.12, 特許請求の範囲、１頁右欄４行－２頁左欄２０行、実施例（ファミリーなし）	2, 3, 6 1, 4, 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
「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の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 １９．０１．２０１１	国際調査報告の発送日 ０１．０２．２０１１
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁（ＩＳＡ／ＪＰ） 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）　４Ｊ　３４４６ 大久保　智之 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
Y	JP 9-87320 A（信越化学工業株式会社）1997.03.31，【０００３】、	2，3，6
A	【０００４】（ファミリーなし）	1，4，5
Y	JP 2002-12617 A（株式会社クラレ）2002.01.15，特許請求の範囲、	3
A	【０００１】－【０００３】 & US 2002/0040107 A1 & EP 1167403 A1	1，2，4-6

国際調査報告

国際出願番号　ＰＣＴ／ＪＰ２０１０／０７１７９３

第Ⅱ欄　請求の範囲の一部の調査ができないときの意見（第１ページの２の続き）

法第8条第3項（ＰＣＴ17条(2)(a)）の規定により、この国際調査報告は次の理由により請求の範囲の一部について作成しなかった。

１．☐ 請求項 _____ は、この国際調査機関が調査をすることを要しない対象に係るものである。
つまり、

２．☐ 請求項 _____ は、有意義な国際調査をすることができる程度まで所定の要件を満たしていない国際出願の部分に係るものである。つまり、

３．☐ 請求項 _____ は、従属請求の範囲であってＰＣＴ規則6.4(a)の第２文及び第3文の規定に従って記載されていない。

第Ⅲ欄　発明の単一性が欠如しているときの意見（第１ページの３の続き）

次に述べるようにこの国際出願に二以上の発明があるとこの国際調査機関は認めた。
特別ページ参照。

１．☐ 出願人が必要な追加調査手数料をすべて期間内に納付したので、この国際調査報告は、すべての調査可能な請求項について作成した。

２．☑ 追加調査手数料を要求するまでもなく、すべての調査可能な請求項について調査することができたので、追加調査手数料の納付を求めなかった。

３．☐ 出願人が必要な追加調査手数料を一部のみしか期間内に納付しなかったので、この国際調査報告は、手数料の納付のあった次の請求項のみについて作成した。

４．☐ 出願人が必要な追加調査手数料を期間内に納付しなかったので、この国際調査報告は、請求の範囲の最初に記載されている発明に係る次の請求項について作成した。

追加調査手数料の異議の申立てに関する注意

☐ 追加調査手数料及び、該当する場合には、異議申立手数料の納付と共に、出願人から異議申立てがあった。

☐ 追加調査手数料の納付と共に出願人から異議申立てがあったが、異議申立手数料が納付命令書に示した期間内に支払われなかった。

☐ 追加調査手数料の納付はあったが、異議申立てはなかった。

請求項１に係る発明、請求項４に係る発明は、請求項１が方法の発明であり、請求項４が当該方法を実施するために特に設計された装置についての発明であるので、共通する技術的特徴を有している。

しかしながら、当該技術的特徴は、JP 3-287631 A(株式会社クラレ)の開示内容に照らして、先行技術に対する貢献をもたらすものではないから、当該技術的特徴は、特別な技術的特徴であるとはいえない。また、これらの発明の間には、ほかに同一の又は対応する特別な技術的特徴は存在しない。そして、請求の範囲には以下に示す２の発明（群）が含まれる。

（発明１）請求項１－３に係る発明

ビニルエステルの重合工程、該重合工程により得られた重合液の脱モノマー工程、脱モノマー工程により得られた溶液の鹸化工程を有するポリビニルアルコールの製造方法であって、脱モノマー工程前の重合液に液体状のメタノールを添加し、その濃度を調整する方法。

（発明２）請求項４－６に係る発明

塔本体と、重合液に液体状のメタノールを添加するメタノール導入管を備え、該塔本体上部に重合液を導入する重合液導入機構と、該塔下部にメタノール蒸気を導入するメタノール蒸気導入機構とを有し、液体状のメタノールで希釈された重合液が該塔本体に導入されるポリビニルアルコールの製造装置。