

(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
2014 年 10 月 2 日(02.10.2014)



(10) 国際公開番号

WO 2014/157617 A1

- (51) 国際特許分類:
C08F 8/22 (2006.01) C08F 14/06 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2014/059116
- (22) 国際出願日: 2014 年 3 月 28 日(28.03.2014)
- (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 2013-074471 2013 年 3 月 29 日(29.03.2013) JP
- (71) 出願人: 株式会社カネカ(KANEKA CORPORATION) [JP/JP]; 〒5308288 大阪府大阪市北区中之島二丁目 3 番 1 8 号 Osaka (JP).
- (72) 発明者: 小原 大知(OHARA, Daichi); 〒6768688 兵庫県高砂市高砂町宮前町 1-8 株式会社カネカ内 Hyogo (JP). 田所 正(TADOKORO, Tadashi); 〒5308288 大阪府大阪市北区中之島二丁目 3 番 1 8 号 株式会社カネカ内 Osaka (JP). 中関 武浩(NAKASEKI, Takehiro); 〒6768688 兵庫県高砂市高砂町宮前町 1-8 株式会社カネカ内 Hyogo (JP).
- (74) 代理人: 特許業務法人HARAKENZO WORLD PATENT & TRADEMA

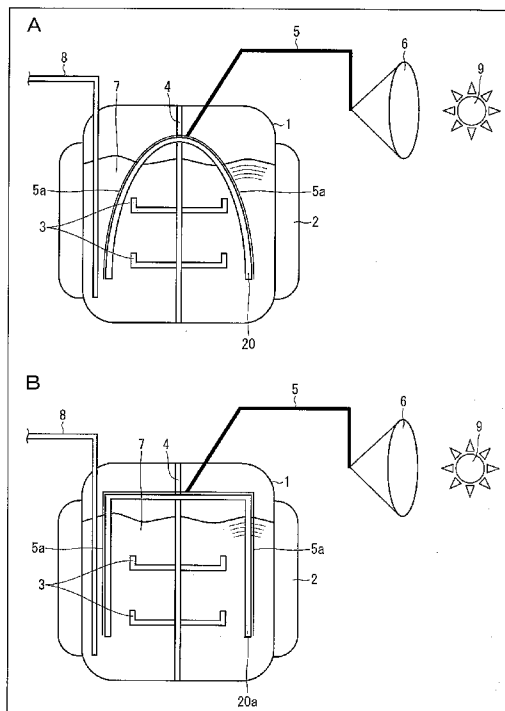
R K (HARAKENZO WORLD PATENT & TRADE-MARK); 〒5300041 大阪府大阪市北区天神橋 2 丁目北 2 番 6 号 大和南森町ビル Osaka (JP).

- (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, LT, 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, 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).

[続葉有]

(54) Title: PRODUCTION DEVICE AND PRODUCTION METHOD FOR CHLORINATED VINYL CHLORIDE-BASED RESIN

(54) 発明の名称: 塩素化塩化ビニル系樹脂の製造装置および製造方法



(57) Abstract: The purpose of the present invention is to provide a production device and a production method for a chlorinated vinyl chloride-based resin which are capable of efficiently producing a chlorinated vinyl chloride-based resin. This production device is provided with a reaction tank (1) into which chlorine and an aqueous suspension (7) of a vinyl chloride-based resin are introduced. The reaction tank (1) has, provided therein, an optical fibre (5a) which radiates ultraviolet rays.

(57) 要約: 塩素化塩化ビニル系樹脂を効率的に製造することができる塩素化塩化ビニル系樹脂の製造装置および製造方法を提供するために、製造装置は、塩化ビニル系樹脂の水性懸濁液 7 と塩素とが導入される反応槽 1 を備え、反応槽 1 は紫外線を照射する光ファイバ 5a を内部に備えている。

WO 2014/157617 A1



添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

明 細 書

発明の名称：塩素化塩化ビニル系樹脂の製造装置および製造方法 技術分野

[0001] 本発明は、塩素化塩化ビニル系樹脂の製造装置および製造方法に関する。
より詳細には、光塩素化法を用いた塩素化塩化ビニル系樹脂の製造装置および製造方法に関する。

背景技術

[0002] 塩素化塩化ビニル系樹脂の耐熱温度は、塩素化されることによって塩化ビニル系樹脂の耐熱温度よりも高くなる。そのため、塩素化塩化ビニル系樹脂は、耐熱パイプ、耐熱工業板、耐熱フィルムおよび耐熱シートなどの種々の分野で使用されている。

[0003] 塩素化塩化ビニル系樹脂は、塩化ビニル系樹脂粒子を水性媒体中に懸濁させて得られた水性懸濁液に、塩素を供給しつつ、塩化ビニル系樹脂を塩素化することによって製造されることが一般的である。通常、塩素化を光塩素化法で行う場合には、塩素ラジカルを生成させるために、水銀灯による紫外線照射が行われている（特許文献1）。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献1：日本国公開特許公報「特開平10-279627号公報（1998年10月20日公開）」

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0005] 上述した塩素化塩化ビニル系樹脂の製造方法では、塩化ビニル系樹脂を分散させた水性懸濁液へ塩素を供給するに際して、当該懸濁液中への塩素溶解量を向上させるために、反応器内を加圧することが一般的である。このとき、反応器の内部圧力を高くし過ぎると、水銀灯を覆うガラス管が破損してしまうという課題がある。一方、ガラス管を厚くすれば耐圧性能は向上するも

の、ガラス管の厚みが増すと水銀灯から照射される紫外線がガラスに吸収され、反応効率が低下するという問題がある。

課題を解決するための手段

[0006] 上記課題を解決するために、本発明者らは鋭意検討した結果、紫外線放出部を有する紫外線導入部を用いて、反応槽外に設けられた光源から照射された紫外線を反応槽内に導入して放出することにより、反応槽内にガラス管を配置する必要が無くなり、このため、反応槽の内圧を高くすることができ、懸濁液中への塩素溶解量を増加させることができ、その結果、塩素化塩化ビニル系樹脂の製造効率等を向上させ得ることを見出し、本発明を完成させるに至った。即ち、本発明の主たる目的は、塩化ビニル系樹脂の例えば懸濁液中への塩素溶解量が向上し、例えば、塩素化塩化ビニル系樹脂を製造する際の反応効率が向上した塩素化塩化ビニル系樹脂の製造装置および製造方法を提供することにある。

[0007] 上記課題を解決するために、本発明に係る塩素化塩化ビニル系樹脂の製造装置は、紫外線を照射することによって塩化ビニル系樹脂を塩素化させて塩素化塩化ビニル系樹脂を製造する装置であって、塩化ビニル系樹脂と塩素とが導入される反応槽と、反応槽外に設けられた光源とを備え、当該反応槽は、光源から照射された紫外線を反応槽内に導入する紫外線導入部を備え、上記紫外線導入部は、反応槽内に紫外線を照射する紫外線放出部を有していることを特徴としている。

[0008] 上記課題を解決するために、本発明に係る塩素化塩化ビニル系樹脂の製造方法は、塩素が導入された塩化ビニル系樹脂に、反応槽内部に備えられた紫外線放出部から紫外線を照射する照射工程を有することを特徴としている。

発明の効果

[0009] 本発明に係る塩素化塩化ビニル系樹脂の製造装置または塩素化塩化ビニル系樹脂の製造方法によれば、塩化ビニル系樹脂の例えば懸濁液中への塩素溶解量が向上し、例えば、塩素化塩化ビニル系樹脂を製造する際の反応効率が向上するという効果を奏する。

図面の簡単な説明

[0010] [図1]参考例1で用いた、紫外線LED光源装置および反応器を含む塩素化塩化ビニル系樹脂の製造装置を模式的に示す側断面図である。

[図2]参考例1で用いた、紫外線LEDの発光スペクトルの一例を示す図である。

[図3]参考例2で用いた、紫外線LED光源装置を模式的に示す側断面図である。

[図4]参考例2で用いた、紫外線LED光源装置および反応器を含む塩素化塩化ビニル系樹脂の製造装置を模式的に示す側断面図である。

[図5]参考例2で用いた、紫外線LED光源装置および反応器を含む塩素化塩化ビニル系樹脂の製造装置を模式的に示す平断面図である。

[図6]参考例3で用いた、紫外線LED光源装置を模式的に示す側断面図である。

[図7]参考例3で用いた、紫外線LED光源装置および反応器を含む塩素化塩化ビニル系樹脂の製造装置を模式的に示す側断面図である。

[図8]参考例4で用いた、紫外線LEDの発光スペクトルの一例を示す図である。

[図9]参考例5で用いた、紫外線LED光源装置および反応器を含む塩素化塩化ビニル系樹脂の製造装置を模式的に示す側断面図である。

[図10] (A) および (B) は、本発明に係る塩素化塩化ビニル系樹脂の製造装置を示すものであり、一実施形態を示す概略の断面図である。

[図11] (A) および (B) は、本発明に係る塩素化塩化ビニル系樹脂の製造装置を示すものであり、他の実施形態を示す概略の断面図である。

[図12] (A) および (B) は、本発明に係る塩素化塩化ビニル系樹脂の製造装置を示すものであり、さらに他の実施形態を示す概略の断面図である。

[図13]本発明に係る塩素化塩化ビニル系樹脂の製造装置を示すものであり、さらに他の実施形態を示す概略の側面図である。

[図14]実施例で用いた、紫外線LED光源装置および反応器を含む塩素化塩

化ビニル系樹脂の製造装置を模式的に示す側断面図である。

[図15]実施例で用いた、ガラス棒を模式的に示す図である。

[図16]比較例で用いた、紫外線LED光源装置および反応器を含む塩素化塩化ビニル系樹脂の製造装置を模式的に示す側断面図である。

発明を実施するための形態

[0011] 以下、本発明に係る塩素化塩化ビニル系樹脂の製造装置および製造方法について詳しく説明するが、本発明の範囲はこれらの説明に拘束されることはなく、以下の例示以外についても、本発明の趣旨を損なわない範囲で適宜変更、実施することができる。具体的には、本発明は下記実施形態に限定されるものではなく、請求項に示した範囲において種々の変更が可能であり、異なる実施形態にそれぞれ開示された技術的手段を適宜組み合わせて得られる実施形態についても、本発明の技術的範囲に含まれる。

[0012] 本発明に係る塩素化塩化ビニル系樹脂の製造装置は、紫外線を照射することによって塩化ビニル系樹脂を塩素化させて塩素化塩化ビニル系樹脂を製造する装置であって、塩化ビニル系樹脂と塩素とが導入される反応槽と、反応槽外に設けられた光源とを備え、当該反応槽は、光源から照射された紫外線を反応槽内に導入する紫外線導入部を備え、上記紫外線導入部は、反応槽内に紫外線を照射する紫外線放出部を有している。また、本発明に係る塩素化塩化ビニル系樹脂の製造方法は、塩素が導入された塩化ビニル系樹脂に、反応槽内部に備えられた紫外線放出部から紫外線を照射する照射工程を有する。

[0013] 本発明において製造される塩素化塩化ビニル系樹脂は、塩素が導入された塩化ビニル系樹脂に紫外線を照射することによって、つまり、光塩素化法を用いて、当該塩化ビニル系樹脂を塩素化して得られるものである。

[0014] <塩素化塩化ビニル系樹脂の製造装置および製造方法>

本発明に係る塩素化塩化ビニル系樹脂の製造装置および製造方法について以下に説明する。尚、以下の説明においては、塩化ビニル系樹脂が懸濁液として導入される場合を例に挙げることにする。

[0015] 図10(A)および(B)に示すように、一実施形態に係る塩素化塩化ビニル系樹脂の製造装置は、紫外線を照射することによって塩化ビニル系樹脂を塩素化させて塩素化塩化ビニル系樹脂を製造する装置であって、密閉が可能で、かつ、内部を真空脱気および窒素置換可能な反応槽1と、反応槽1外に設けられた光源9とを有している。反応槽1は、その周囲に温度調節用のジャケット2を備えている。反応槽1内には、図示しない管を通じて塩化ビニル系樹脂の懸濁液、好ましくは水性懸濁液7が導入されると共に、反応槽1内の底部にまで差し込まれた供給管8を通じて当該水性懸濁液7内に塩素ガスが導入されるようになっている。そして、反応槽1は、攪拌翼3を備えた攪拌軸4と、光源9から照射された紫外線を反応槽1内に導入する紫外線導入部、具体的には光ファイバ群5とを備えている。上記光ファイバ群5は、反応槽1内に紫外線を照射する紫外線放出部、具体的には光ファイバ5aを有している。つまり、製造装置は、反応槽1内部に備えた光ファイバ5aから紫外線を照射するので、光源9を反応槽1の外部に設けることができ、反応槽1内に光源を覆うためのガラス管を配置する必要が無いので、反応槽1の設計の自由度が増し、例えばチタンパラジウム合金で作製することができる。

[0016] 上記紫外線放出部としては、光ファイバの他にガラス棒が挙げられる。つまり、紫外線放出部は、塩素化塩化ビニル系樹脂の製造に耐え得る耐圧性、耐酸性、および耐塩素性を有し、紫外線を反応槽1内部に導入することができる部材であればよく、特に限定されるものではないものの、光ファイバやガラス棒が好ましい。図10(A)および(B)に示す製造装置は、紫外線放出部として光ファイバを用いた例である。

[0017] 塩素化塩化ビニル系樹脂の製造装置に設けられている紫外線放出部（例えば、図10(A)および(B)に記載の光ファイバ5a、図11(A)および(B)のガラス棒10、図12(A)および(B)の光ファイバ5aなど）の数は特に限定されず、1つであってもよいし、複数であってもよい。塩素化反応の反応時間を短縮するという観点からは、塩素化塩化ビニル系樹脂

の製造装置に設けられている紫外線放出部の数は、複数であることが好ましい。

[0018] 更に、紫外線放出部の数が複数である場合、その数は、反応槽 1 内の水性懸濁液 7 の攪拌を妨げない範囲において、多いほど好ましい。紫外線放出部の数が多いほど、塩素化反応の時間をより短縮できる。

[0019] 複数の紫外線放出部を設ける場合、1つの反応槽に設けられる紫外線放出部の数は特に限定されないが、2個以上、3個以上、4個以上、5個以上、6個以上、7個以上、8個以上、9個以上、10個以上、20個以上、30個以上、40個以上、または、50個以上設けられ得る。この場合、1つの反応槽に設けられる紫外線放出部の数の上限値は、特に限定されず、反応槽 1 の容積などに応じて適宜設定され得る。例えば、上述した上限値は、100個、500個または1000個であり得るが、本発明は、これらの上限値に限定されない。

[0020] 複数の紫外線放出部を設ける場合、これら複数の紫外線放出部の反応槽内における配置場所は特に限定されないが、反応槽内に均一に、かつ、分散して配置されていることが好ましい。

[0021] 上記反応槽 1 への水性懸濁液 7 や塩素の供給方法は、特に限定されるものではない。例えば、塩化ビニル系樹脂の水性懸濁液 7 および塩素は、予め混合された後に反応槽 1 に導入されるようになっていてもよい。つまり、反応槽 1 は、塩素が導入された塩化ビニル系樹脂の水性懸濁液 7 が供給される構成となってもよい。また、例えば、反応槽 1 は、粉体または粒子状の塩化ビニル系樹脂と、水と、塩素とが供給される構成となってもよい。つまり、反応槽 1 は、槽内で塩化ビニル系樹脂の水性懸濁液 7 を形成する構成となってもよい。本発明における製造装置は、紫外線を照射する時点で、反応槽 1 内に塩素が導入された塩化ビニル系樹脂の水性懸濁液 7 が存在していればよい。

[0022] 光ファイバ 5 a は、反応槽 1 内における攪拌翼 3 の回転領域以外の領域に配置されている。つまり、光ファイバ 5 a は、反応槽 1 内において、攪拌翼

3の回転動作に支障が無い領域に配置されている。光ファイバ5 aは、反応槽1内において、局所的に配置されていてもよく、例えば図10(A)および(B)に示すように放射状に広がり、攪拌翼3の攪拌軸4を含む面に対してほぼ対称となるように、反応槽1内に配置されていてもよい。即ち、光ファイバ5 aは、反応槽1内において、互いの距離がほぼ均等になるように非局所的に配置されていてもよい。図10(A)および(B)に示す実施形態では、光ファイバ5 aにおける反応槽1内側の端部は、放射状に広がり、攪拌翼3の攪拌軸4を含む面に対してほぼ対称となるように、反応槽1内における攪拌翼3の回転動作に支障が無い領域に、非局所的に配置されている。光ファイバ5 aを攪拌翼3の攪拌軸4を含む面に対してほぼ対称となるように反応槽1内に配置することにより、塩化ビニル系樹脂の水性懸濁液7に紫外線を均一に照射することができる。反応槽1内における攪拌翼3の回転領域以外の領域に配置された複数の光ファイバ5 aは、回転する攪拌翼3に接触しないように、かつ塩化ビニル系樹脂の水性懸濁液7に浸漬されるようにして設けられている。つまり、光ファイバ5 aは、塩化ビニル系樹脂の水性懸濁液7中で紫外線を照射するようになっている。

[0023] 光ファイバ5 aは脆い構成であり、攪拌翼3と接触することによって破損したり、流動する水性懸濁液7から光ファイバ5 aに加わる力により破損したりする場合がある。それ故に、本発明に係る塩素化塩化ビニル系樹脂の製造装置は、光ファイバ5 aを、このような破損から守る構成（例えば、支持体20、支持体20 a）を備えていることが好ましい。

[0024] 光ファイバ5 aを反応槽1内における攪拌翼3の回転領域以外の領域に配置する場合、図10(A)および(B)に示すように、攪拌翼3の回転領域以外の領域に配置されている支持体20であって、攪拌翼3と接触することの無い支持体20（支持体20 a）に、光ファイバ5 aを固定してもよい。当該構成であれば、光ファイバ5 aが攪拌翼3に絡みついて破損すること、および、流動する水性懸濁液7によって光ファイバ5 aに加わる力によって光ファイバ5 aが破損することを防ぐことができる。

- [0025] 支持体 20（支持体 20a）に光ファイバ 5a を固定する場合、支持体 20（支持体 20a）に対する光ファイバ 5a の位置は特に限定されない。例えば、支持体 20（支持体 20a）の内部に光ファイバ 5a を埋め込んでもよいし、支持体 20（支持体 20a）の表面に光ファイバ 5a を固定してもよい。
- [0026] 支持体 20（支持体 20a）は、流動する水性懸濁液 7、および、重力などによって変形し難い（または、変形しない）材料によって形成され得る。例えば、チタンパラジウムなどによって形成され得る。当該構成であれば、支持体 20（支持体 20a）に力が加わっても支持体 20（支持体 20a）が変形しない、換言すれば、光ファイバ 5a が変形しないので、光ファイバ 5a が破損し難くなる。
- [0027] 支持体 20（支持体 20a）の形状は特に限定されず、内部空間を有する形状であって、当該内部空間に攪拌翼 3 を格納できる形状であればよい。支持体 20 の形状として、例えば、釣鐘様の形状、錐体形状（例えば、円錐、または、多角錐）、筒型形状（例えば、円柱、または、多角柱）を挙げることができる。
- [0028] 支持体 20 は、流動している水性懸濁液 7 が通過する孔を備えるものであってもよい。更に具体的に、支持体 20 は、少なくともその一部分が網目構造になったものであってもよい。支持体 20 が孔を備えていれば、流動する水性懸濁液 7 が当該孔を通過することができ、支持体 20 に加わる力を少なくすることができる。つまり、支持体 20（換言すれば、光ファイバ 5a）が変形すること、換言すれば、光ファイバ 5a が変形することをよりよく防ぐことができるので、光ファイバ 5a が破損し難くなる。
- [0029] 反応槽 1 の外部には、紫外線を照射する光源 9、具体的には、例えば、紫外線 LED、有機 EL、無機 EL、紫外線レーザー、および水銀灯（水銀ランプ）、好ましくは、紫外線 LED、有機 EL、無機 EL および紫外線レーザーからなる群より選択される少なくとも 1 種の光源が配設されている。また、上記光ファイバ群 5 は、例えば複数の光ファイバ 5a が束ねられて形成

されている。そして、光ファイバ群5の反応槽1外側の端部には、光源9から照射される紫外線を集光する集光レンズなどの集光部6が設けられている。従って、紫外線導入部である光ファイバ群5は、光源9から照射された紫外線を集光部6で集光して反応槽1内に導入し、紫外線放出部である光ファイバ5aを通じて塩化ビニル系樹脂の水性懸濁液7中に照射するようになっている。これにより、光ファイバ5aは、塩化ビニル系樹脂の水性懸濁液7に紫外線を均一に照射することができる。光ファイバ5aの太さは、攪拌翼3による攪拌に耐え得る強度を維持することができる太さ以上であればよく、特に限定されるものではない。さらに、光ファイバ5aは、その先端から紫外線を照射するだけでなく、切込みなどが形成されることによって側面から紫外線を照射するようになっていてもよい。

[0030] また、上記反応槽1は、例えばチタンパラジウム合金で作製されることにより、耐圧構造となっていることが好ましい。具体的には、反応槽1は、内圧を0.02～2.00MPaの範囲に設定可能な強度を有していることが好ましい。

[0031] 更に、反応槽1は、内圧を0.05～2.00MPaの範囲に設定可能な強度を有していることが好ましく、0.06～1.50MPaの範囲に設定可能な強度を有していることがより好ましく、0.08～1.20MPaの範囲に設定可能な強度を有していることがさらに好ましい。加えて、反応槽1は、内圧を0.10～1.00MPaの範囲に設定可能な強度を有していることがより好ましく、0.12～0.50MPaの範囲に設定可能な強度を有していることが特に好ましい。

[0032] 前記の範囲内であれば、塩素化の反応効率を向上させ得る。

[0033] 本発明に係る製造装置は、反応槽1内部に備えた光ファイバ5aから紫外線を照射するので、光源9を反応槽1の外部に設けることができ、反応槽1内に光源を覆うためのガラス管を配置する必要が無い。これにより、製造装置は、反応槽1内を加圧することができるので、塩化ビニル系樹脂の内部に塩素を十分に吸収させることができ、反応効率を向上させることができる。

[0034] 上記構成の反応槽 1 を用いて塩素化塩化ビニル系樹脂を製造するには、先ず、反応槽 1 内を窒素置換した後、反応槽 1 内部に例えば塩化ビニル系樹脂の懸濁液、好ましくは水性懸濁液 7 を供給し、当該水性懸濁液 7 を攪拌翼 3 によって攪拌しながら、塩素ガスを導入する（導入工程）。このとき、反応槽 1 内は導入した塩素ガスによって加圧されていることが好ましく、例えば、0.02～2.00 MPa に加圧されていてもよい。更に具体的には、0.05～2.00 MPa に加圧されていることが好ましく、0.06～1.50 MPa に加圧されていることがより好ましく、0.08～1.20 MPa に加圧されていることがさらに好ましい。加えて 0.10～1.00 MPa に加圧されていることがより好ましく、0.12～0.50 MPa に加圧されていることが特に好ましい。

[0035] 前記の範囲内であれば、塩素化の反応効率を向上させ得る。

[0036] 次に、塩化ビニル系樹脂の水性懸濁液 7 を攪拌翼 3 によって攪拌しながら、光源 9 から照射された紫外線を光ファイバ群 5 によって反応槽 1 内に導入し、反応槽 1 内部に配置した光ファイバ 5 a を通じて塩化ビニル系樹脂の水性懸濁液 7 に照射する（照射工程）。これにより、塩素化反応が開始される。また、照射工程の間、反応槽 1 内の温度は、ジャケット 2 に温水を通水することにより制御されていることが好ましい。

[0037] 塩素化反応が進行して塩素化塩化ビニル系樹脂の塩素含有量が所望の値に達したとき、光源 9 による紫外線の照射を終了して、塩素化反応を終了させる。その後、窒素ガスを反応槽 1 内に供給し、窒素ガスにて塩素化塩化ビニル系樹脂中の未反応の塩素を追い出した後、残存する塩酸を水洗して除去する（洗浄工程）。続いて、反応槽 1 から塩素化塩化ビニル系樹脂を取り出し、乾燥させる。これにより、塩素化塩化ビニル系樹脂を製造することができる。

[0038] 本発明に係る塩素化塩化ビニル系樹脂の製造装置は、反応槽 1 内に複数の光ファイバ 5 a を局所的または非局所的に備える替わりに、変形例として、図 11（A）および（B）に示すように、反応槽 1 内に挿入されたガラス棒

10を備えた構成となってもよい。尚、ガラス棒10の本数は特に限定されるものではなく、例えば上記光ファイバ5aの本数と同じであってもよく、これより少なくてもよい。

[0039] このとき、図11(A)に示すように、1本の光ファイバ群5が分岐した後、分岐した光ファイバ群5の各々が、ガラス棒10の各々に連結されていてもよい。

[0040] また、図11(B)に示すように、複数の光ファイバ群5の各々が分岐することなく、ガラス棒10の各々に連結されていてもよい。なお、図11(B)では、1つの光源9を示しているが、光源9の数は1つに限定されない。例えば、複数の集光部6の各々に対応する複数の光源9が設けられていてもよい。なお、複数の光源9を設ける場合には、同じ種類の光源9を設けてもよいし、異なる種類の光源9を設けてもよい。異なる種類の光源9を設ければ、波長の異なる紫外線を反応槽1内に導入することができる。

[0041] また、本発明に係る塩素化塩化ビニル系樹脂の製造装置は、反応槽1内に複数の光ファイバ5aを非局所的に備える替わりに、変形例として、図12(A)および(B)に示すように、反応槽1の内壁に複数の光ファイバ5aを這わせて局所的に備える構成となってもよい。この場合には光ファイバ5aが攪拌によって損傷するおそれを低減することができる。この場合、光ファイバ5aは、反応槽1の内壁に固定してもよく、固定しなくてもよい。

[0042] このとき、図12(A)に示すように、1本の光ファイバ群5が分岐した後、分岐した光ファイバ群5の各々によって、光ファイバ5aを形成していてもよい。

[0043] また、図12(B)に示すように、複数の光ファイバ群5の各々が分岐することなく、光ファイバ5aを形成していてもよい。なお、図12(B)では、1つの光源9を示しているが、光源9の数は1つに限定されない。例えば、複数の集光部6の各々に対応する複数の光源9が設けられていてもよい。なお、複数の光源9を設ける場合には、同じ種類の光源9を設けてもよい。

し、異なる種類の光源 9 を設けてもよい。異なる種類の光源 9 を設ければ、波長の異なる紫外線を反応槽 1 内に導入することができる。

[0044] さらに、本発明に係る塩素化塩化ビニル系樹脂の製造装置は、反応槽 1 内に複数の光ファイバ 5 a を局所的または非局所的に備える替わりに、変形例として、図 13 に示すように、反応槽 1 の内壁に複数の光ファイバ 5 a を埋め込んだ構成となってもよい。この場合には光ファイバ 5 a と塩化ビニル系樹脂の水性懸濁液 7 とが接触しないので、光ファイバ 5 a が損傷するおそれを回避することができる。反応槽 1 における光ファイバ 5 a を埋め込んだ箇所は、紫外線を照射することができるように、紫外線を透過する材質（紫外線透過ガラスなど）で作製する。また、反応槽 1 の除熱ができるように、光ファイバ 5 a は、反応槽 1 内壁の全面にわたって埋め込まずに、一部分に、好ましくは埋め込んだ部分と埋め込んでいない部分とが交互になるように埋め込む。

[0045] 本発明に係る塩素化塩化ビニル系樹脂の製造装置においては、上記三つの変形例を、それぞれ単独で採用してもよく、互いに併用してもよい。さらに、反応槽 1 内に複数の光ファイバ 5 a を非局所的に広げて備える構成と、上記三つの変形例のうちの少なくとも一つとを併用してもよい。

[0046] 本発明において用いる塩化ビニル系樹脂は、懸濁液、より好ましくは水性懸濁液として反応槽に導入される。塩化ビニル系樹脂の水性懸濁液は、塩化ビニル系樹脂を水性媒体に懸濁させることにより得ることができる。具体的には、例えば、水性媒体として水を用い、塩化ビニル系樹脂と水とを混合すれば、塩化ビニル系樹脂の水性懸濁液を得ることができる。

[0047] 塩素化塩化ビニル系樹脂の原料として使用される塩化ビニル系樹脂は、塩化ビニル単量体の単独重合体、または、塩化ビニル単量体と他の共重合可能な単量体との共重合体である。他の共重合可能な単量体としては、特に限定されるものではないが、例えば、エチレン、プロピレン、酢酸ビニル、塩化アリル、アリルグリシジルエーテル、アクリル酸エステル、ビニルエーテルなどが挙げられる。

- [0048] 塩化ビニル単量体を単独重合させるとき、または、塩化ビニル単量体と他の共重合可能な単量体とを共重合させるときには、分散剤および油溶性重合開始剤などを用いることができる。尚、上記重合を行うときに、重合調整剤、連鎖移動剤、pH調整剤、帯電防止剤、架橋剤、安定剤、充填剤、酸化防止剤、スケール防止剤などをさらに用いてもよい。
- [0049] 分散剤としては、例えば、部分ケン化ポリ酢酸ビニル、メチルセルロース、ヒドロキシプロピルメチルセルロースなどが挙げられる。油溶性重合開始剤としては、例えば、ラウロイルパーオキサイド、ジー２－エチルヘキシルパーオキシネオデカノエート、ｔ－ブチルパーオキシネオデカノエート、 α ， α' －アゾビス－２，４－ジメチルバレロニトリルなどが挙げられる。
- [0050] 塩化ビニル系樹脂の粒子径は、特に限定されるものではないが、平均粒子径が $0.1 \sim 350 \mu\text{m}$ であることが好ましく、 $80 \sim 200 \mu\text{m}$ であることがより好ましい。本発明において、塩化ビニル系樹脂の平均粒子径は、JIS-K0069に従って測定する。
- [0051] 塩化ビニル系樹脂の水性懸濁液は、特に限定されるものではないが、例えば、塩化ビニル系樹脂と水とを混合して、塩化ビニル系樹脂を水中に懸濁させることによって得ることができる。得られた塩化ビニル系樹脂の水性懸濁液は、反応槽に導入され、反応槽内に配置された攪拌翼によって攪拌される。反応槽内の塩化ビニル系樹脂の水性懸濁液には、攪拌されながら塩素が供給され、必要に応じてさらに塩素が供給されながら、反応槽内に配置された紫外線放出部を介して、例えば紫外線LEDによって紫外線が照射される。紫外線LEDから紫外線の照射を開始することにより、塩化ビニル系樹脂の塩素化反応が開始する。
- [0052] 水性懸濁液中の塩化ビニル系樹脂は所望の塩素含有量になるまで塩素化される。塩素化反応は、紫外線の照射を終了することによって終了する。塩素化反応が終了した後、窒素ガスなどによって塩素化塩化ビニル系樹脂中の未反応の塩素を追い出し、さらに、塩素化塩化ビニル系樹脂のT_g（ガラス転移温度）以下の温度の温水を用いて、塩素化塩化ビニル系樹脂中に残存する

塩酸を除去する。その後、脱水、乾燥工程を経て、塩素化塩化ビニル系樹脂が得られる。

[0053] 生産性、水性懸濁液の粘度安定性および攪拌時の均一混合性の観点から、水性懸濁液中の塩化ビニル系樹脂の濃度は、当該塩化ビニル系樹脂の分子量にもよるが、通常、10重量%以上、40重量%以下であることが好ましく、20重量%以上、35重量%以下であることがより好ましい。

[0054] 反応槽に塩素を供給する場合に、塩素は、気体状および液体状のどちらであってもよいが、取り扱いの容易さの観点から、気体状であることがより好ましい。塩素の供給方法は、水性懸濁液中に塩素を供給できる方法であればよく、特に限定されるものではない。例えば、塩素の供給方法としては、塩素化反応の開始前（初期）に一括で塩素を仕込む方法、塩素化反応中に断続的に塩素を供給する方法、塩素化反応中に連続的に塩素を供給する方法、塩素化反応の開始前（初期）に塩素の一部を仕込み、残りの塩素を塩素化反応中に断続的または連続的に供給する方法、などが挙げられる。上述した通り、本発明においては、塩素化反応は、紫外線の照射を開始することによって開始され、紫外線の照射を終了することによって終了する。

[0055] 塩素化反応時の最高反応温度は、特に限定されるものではないが、90℃以下であることが好ましく、88℃以下であることがより好ましく、86℃以下であることがさらに好ましい。最高反応温度が90℃以下であれば、塩化ビニル系樹脂の劣化が抑制されると共に、得られる塩素化塩化ビニル系樹脂の着色が抑制される。塩素化反応時の最低反応温度は、水性懸濁液の攪拌翼による流動を容易にする観点から、0℃を超えることが好ましい。また、最低反応温度は、反応時間を短縮する観点から、30℃以上であることが好ましく、50℃以上であることがより好ましい。

[0056] 塩素化反応は発熱反応であることから、反応槽の内温を制御するために、例えば、反応槽に冷却用ジャケットが装備されていることが好ましい。冷却用ジャケットで除熱量と発熱量とのバランスを取ることで、反応槽の内温をコントロールすることができる。反応槽内に配置された攪拌翼は、プロペラ

翼などの軸流型であってもよいし、パドル翼、タービン翼などの幅流型であってもよい。

[0057] 塩化ビニル系樹脂の水性懸濁液と塩素とが導入された反応槽内に、紫外線放出部を介して、紫外線を照射する光源 9、具体的には、例えば、紫外線 LED、有機 EL、無機 EL、紫外線レーザー、および水銀灯（水銀ランプ）、好ましくは、紫外線 LED、有機 EL、無機 EL および紫外線レーザーからなる群より選択される少なくとも 1 種の光源を用いて紫外線を照射することにより、塩化ビニル系樹脂が効率的に塩素化されて塩素化塩化ビニル系樹脂が得られる。

[0058] ところで、本発明において、塩素化塩化ビニル系樹脂の加熱成形時の初期着色は、塩素化塩化ビニル系樹脂を加熱成形して作製したサンプルを用い、JIS-K7373 に準拠してイエローインデックスを測定することで評価する。イエローインデックスの値が低いほど加熱成形時の初期着色が抑制されていること、即ち、加熱成形時の初期着色性が良好であることを意味する。また、塩素化塩化ビニル系樹脂の熱安定性は、塩素化塩化ビニル系樹脂を用いて作製したサンプル（シート）を用い、200℃のオーブンにて加熱し、シートが黒化する、即ち、シートの L 値（明度）が 20 以下になるまでの時間を測定することで評価する。黒化するまでの時間が長いほど熱安定性が高いことを意味する。また、塩素化塩化ビニル系樹脂の耐熱性は、JIS-K7206 に従って、B50 法にて、ビカット (Vicat) 軟化点を測定することで評価する。ビカット軟化点の値が高いほど耐熱性が高いことを意味する。尚、塩素化塩化ビニル系樹脂の加熱成形時の初期着色、熱安定性および耐熱性の評価の詳細については、後述する参考例にて説明する。

[0059] 尚、本発明において、塩素化塩化ビニル系樹脂は、上述したように塩化ビニル系樹脂の懸濁液、好ましくは水性懸濁液を用いた塩素化によって得る以外に、気相による塩素化（気相塩素化）などによって得てもよい。気相塩素化は、塩化ビニル系樹脂の粉体に塩素を直接吹き込みつつ、塩化ビニル系樹脂と塩素とに、紫外線放出部を介して、紫外線を照射する光源、具体的には

、例えば、紫外線LED、有機EL、無機EL、紫外線レーザー、および水銀灯（水銀ランプ）、好ましくは、紫外線LED、有機EL、無機ELおよび紫外線レーザーからなる群より選択される少なくとも1種の光源を用いて紫外線を照射し、塩化ビニル系樹脂を塩素化されることをいう。

[0060] <光源>

次に、光源9について詳述する。本発明者らは、紫外線LED、有機EL、無機ELおよび紫外線レーザーからなる群より選択される少なくとも1種の光源を用いて、より好ましくは紫外線LEDを用いて、塩素が導入された塩化ビニル系樹脂の懸濁液に紫外線を照射し、当該塩化ビニル系樹脂を塩素化することにより、塩素化塩化ビニル系樹脂がより効率的に得られることを見出した。また、反応槽内の攪拌性や、塩化ビニル系樹脂に対する紫外線の照射範囲が同程度であれば、紫外線LED、有機EL、無機ELおよび紫外線レーザーからなる群より選択される少なくとも1種の光源を用いて紫外線の照射を行うことで、塩化ビニル系樹脂を塩素化する工程における総消費電力量が小さくなり、生産コストを低減することができることを見出した。そして、紫外線LED、有機EL、無機ELおよび紫外線レーザーからなる群より選択される少なくとも1種の光源、特に紫外線LEDは、水銀灯に比べて、長期間の使用による光度の低下が少ないため、光源の更新（取り替え）回数を少なくすることができ、塩素化塩化ビニル系樹脂の生産性を向上させることができる。また、紫外線LED、有機EL、無機ELおよび紫外線レーザーからなる群より選択される少なくとも1種の光源は、総消費電力量が同程度であれば、水銀灯に比べて、反応時間を短くすることができる。本発明において、総消費電力量は、光源の電流値をI（A）とし、光源の電圧値をV（V）とし、塩素化の反応時間をt（h）とした場合、下記数式（1）によって算出することができる。

[0061] 総消費電力量（W・h）＝I×V×t×（光源の個数）……（1）

紫外線LEDは、紫外線を照射することができるLEDであればよく、その構成は特に限定されるものではない。例えば、紫外線LEDとして、Al

N、AlGa₂N、AlInGa₂Nなどの窒化物半導体材料を発光層に用いた半導体発光素子、または、ダイヤモンド薄膜を発光層に用いた半導体発光素子などが用いられる。より好ましくは、ピーク波長が一つの紫外線LEDを用いる。また、紫外線LEDが照射する紫外線のピーク波長は、発光層の各組成の割合を変えることにより調整することができる。例えば、紫外線LEDの発光層に窒化物半導体材料を用いる場合には、Alの含有量を増やすことによって紫外線のピーク波長を短くすることができる。紫外線の照射には、紫外線LEDの他に、紫外線を照射することができる有機EL、無機ELおよび紫外線レーザーなどの光源を用いることができる。中でも、光源として、紫外線LEDを用いることが好ましい。また、有機EL、無機ELおよび紫外線レーザーなどの光源も、紫外線LEDが照射する紫外線と同様のピーク波長および／または波長範囲の紫外線を照射することができることがより好ましい。紫外線LEDが照射する紫外線のピーク波長や波長範囲は以下の通り。

[0062] 紫外線LEDが照射する紫外線のピーク波長は、加熱成形時の初期着色の抑制および熱安定性の向上の観点からは、290nm以上、400nm以下であることが好ましい。また、紫外線LEDが照射する紫外線のピーク波長は、反応槽の耐久性の観点からは、340nm以上、400nm以下であることが好ましい。尚、ピーク波長が315nm以上、400nm以下の紫外線は、UVAとも称される。本発明においては、ピーク波長が365nmの紫外線を照射する紫外線LEDまたはピーク波長が385nmの紫外線を照射する紫外線LEDを好適に用いることができる。

[0063] 紫外線LEDが照射する紫外線の波長範囲は、260nm以上、430nm以下であることが好ましい。本発明において「紫外線の波長範囲」とは、発光スペクトルにおいて、ピーク波長の相対発光強度に対して2%以上の相対発光強度を有する波長の範囲を意味する。例えば、図2に示す紫外線の発光スペクトルにおいて、波長範囲は350nmから392nmであり、図8に示す紫外線の発光スペクトルにおいて、波長範囲は355nmから415

nmである。

[0064] また、熱安定性の観点から、波長範囲が300nm以上、430nm以下であり、ピーク波長が350nm以上、400nm以下である紫外線を照射する紫外線LEDを用いることが好ましい。或いは、塩素化の反応効率が低いという観点から、波長範囲が350nm以上、392nm以下であり、ピーク波長が365nmである紫外線を照射する紫外線LEDが好ましい。本発明における塩素化の反応効率は、同程度の組成の塩化ビニル系樹脂を用いて同程度の塩素含有量の塩素化塩化ビニル系樹脂を製造する場合において、必要な総光量および／または反応時間で評価することができる。従って、必要な総光量が少ないほど、また、反応時間が短いほど、塩素化の反応効率が低いことになる。

[0065] 本発明において、「総光量」は、以下の方法により測定・算出される値である。光量測定器（TOPCON社製、品番「UVR-2」）にセンサー（TOPCON社製、品番「UD-36」）を装着し、塩素化反応を行うときに反応槽内に存在する塩化ビニル系樹脂と光源との距離が最も近くなる位置で、光源から照射される紫外線の単位面積当たりの光量を測定する。また、塩素化反応を行うときに反応槽内に存在する塩化ビニル系樹脂と光源との距離が最も近くなる位置で、光源から照射される紫外線が塩素化ビニル系樹脂に当たる照射面積を測定する。そして、上記測定で得られる照射面積の値に単位面積当たりの光量の値を乗じた値を総光量とする。例えば、塩素化塩化ビニル系樹脂の製造に、参考例としての図1に示す製造装置を用いる場合は、反応器600の内壁の位置で単位面積当たりの光量および照射面積を測定し、また、塩素化塩化ビニル系樹脂の製造に、参考例としての図7に示す製造装置を用いる場合は、紫外線LED光源装置が挿入されている円筒状容器300bの外壁の位置で単位面積当たりの光量および照射面積を測定する。尚、上記測定において、単位面積当たりの光量および照射面積の測定は、空気雰囲気下、かつ反応器内が空の状態で行う。

[0066] ここで、「紫外線LED」とは、紫外線LED素子、複数の紫外線LED

素子を有する紫外線LED光源装置の両方を指す。尚、紫外線LED、有機EL、無機ELおよび紫外線レーザーからなる群より選択される少なくとも1種の光源を用いる替わりに、必要に応じて、水銀灯（水銀ランプ）を光源として用いてもよい。

[0067] 本発明は、以下の発明を包含する。

[0068] (1) 紫外線を照射することによって塩化ビニル系樹脂を塩素化させて塩素化塩化ビニル系樹脂を製造する装置であって、塩化ビニル系樹脂と塩素とが導入される反応槽と、反応槽外に設けられた光源とを備え、当該反応槽は、光源から照射された紫外線を反応槽内に導入する紫外線導入部を備え、上記紫外線導入部は、反応槽内に紫外線を照射する紫外線放出部を有していることを特徴とする塩素化塩化ビニル系樹脂の製造装置。

[0069] (2) 上記塩化ビニル系樹脂が懸濁液であることを特徴とする(1)に記載の塩素化塩化ビニル系樹脂の製造装置。

[0070] (3) 上記反応槽が耐圧構造であることを特徴とする(1)または(2)に記載の塩素化塩化ビニル系樹脂の製造装置。

[0071] (4) 上記反応槽は、内圧を0.02～2.00MPaに設定可能な強度を有していることを特徴とする(3)に記載の塩素化塩化ビニル系樹脂の製造装置。

[0072] (5) 上記反応槽は攪拌翼を備え、上記紫外線放出部は、反応槽内における攪拌翼の回転領域以外の領域に配置されていることを特徴とする(1)～(4)の何れかに記載の塩素化塩化ビニル系樹脂の製造装置。

[0073] (6) 上記光源が、紫外線LED、有機EL、無機ELおよび紫外線レーザーからなる群より選択される少なくとも1種の光源であることを特徴とする(1)～(5)の何れかに記載の塩素化塩化ビニル系樹脂の製造装置。

[0074] (7) 上記紫外線放出部が光ファイバであることを特徴とする(1)～(6)の何れかに記載の塩素化塩化ビニル系樹脂の製造装置。

[0075] (8) 上記紫外線放出部を、複数有していることを特徴とする(1)～(7)の何れかに記載の塩素化塩化ビニル系樹脂の製造装置。

- [0076] (9) 塩素が導入された塩化ビニル系樹脂に、反応槽内部に備えられた紫外線放出部から紫外線を照射する照射工程を有することを特徴とする塩素化塩化ビニル系樹脂の製造方法。
- [0077] (10) 上記塩化ビニル系樹脂が懸濁液であることを特徴とする(9)に記載の塩素化塩化ビニル系樹脂の製造方法。
- [0078] (11) 上記照射工程の前に、反応槽内部の塩化ビニル系樹脂に塩素を導入する導入工程を有することを特徴とする(9)または(10)に記載の塩素化塩化ビニル系樹脂の製造方法。
- [0079] (12) 上記導入工程で反応槽内を加圧することを特徴とする(11)に記載の塩素化塩化ビニル系樹脂の製造方法。
- [0080] (13) 上記反応槽内を0.02～2.00MPaに加圧することを特徴とする(12)に記載の塩素化塩化ビニル系樹脂の製造方法。
- [0081] (14) 上記照射工程では、紫外線LED、有機EL、無機ELおよび紫外線レーザーからなる群より選択される少なくとも1種の光源から紫外線を照射して上記紫外線放出部に供給することを特徴とする(9)～(13)の何れかに記載の塩素化塩化ビニル系樹脂の製造方法。
- [0082] (15) 上記紫外線放出部が光ファイバであることを特徴とする(9)～(14)の何れかに記載の塩素化塩化ビニル系樹脂の製造方法。
- [0083] (16) 上記照射工程では、塩素が導入された塩化ビニル系樹脂に、反応槽内部に備えられた複数の紫外線放出部から紫外線を照射することを特徴とする(9)～(15)の何れかに記載の塩素化塩化ビニル系樹脂の製造方法。
- [0084] 本発明は上述した各実施形態に限定されるものではなく、請求項に示した範囲で種々の変更が可能であり、異なる実施形態にそれぞれ開示された技術的手段を適宜組み合わせて得られる実施形態についても本発明の技術的範囲に含まれる。
- [0085] <塩素化塩化ビニル系樹脂の作製>
(実施例1)

図14に示すように、ジャケット付きの反応器600cに、長さ600mm、直径90mmの円筒状のガラス棒10aを2本挿入した。

[0086] 図15に示すように、ガラス棒10aは、反応器600cの内部に配置される側の末端から5cmの範囲以外の部分は金属によって被覆されている。つまり、ガラス棒の全長50のうち、ガラス棒10aの部分長40のみが、金属によって被覆されている。そして、ガラス棒10aは、金属によって被覆されていない部分以外からは、光が漏れない構造となっている。なお、ガラス棒10aの横断面60は、直径が略9cmの円形である。

[0087] ガラス棒10aの、反応器600cの内部に配置されない側の末端には、紫外線導入部として機能する光ファイバ群5bが接続されている。

[0088] 2本のガラス棒10aの各々に接続されている光ファイバ群5bは、1本にまとまっており、1台の紫外線LED光源装置100c（UV-LED光源ユニット（株式会社センテック製、型番「OX223」））の紫外線射出口120に接続されている。紫外線LED光源装置100cは、内部に装備されている紫外線LEDから照射される紫外光の全てを、紫外線射出口120から光ファイバ群5bへ照射する構造になっている。

[0089] 実施例1で用いた紫外線LED素子の発光スペクトルは、図2に示す通りである。図2に示すように、紫外線LED素子が照射する紫外線は、波長範囲が350nmから392nmであり、ピークが一つであり、ピーク波長が365nmであった。ここで、波長範囲は、発光スペクトルにおいて、ピーク波長の相対発光強度に対して2%以上の相対発光強度を有する波長の範囲を意味する。

[0090] 次に、反応器600cに、純水40kgと、K値が66.7、平均粒子径が170 μ m、見かけ密度が0.568g/m³である塩化ビニル系樹脂（株式会社カネカ製）10kgとを投入し、蓋620cで反応器600c内を密閉した。尚、塩化ビニル系樹脂のK値はJIS-K7367-2に準拠して求めた値であり、平均粒子径はJIS-K0069に従って求めた値であり、見かけ密度はJIS-K7365に従って求めた値である（以下の値に

についても同様)。そして、純水と塩化ビニル系樹脂との混合液である塩化ビニル系樹脂の水性懸濁液 700 c を、反応器 600 c のタービン翼 610 b (直径 180 mm) を用いて、回転数 590 rpm で攪拌した。

[0091] 反応器 600 c 内を真空脱気および窒素置換した後、再度真空脱気した。その後、塩素ガスを塩化ビニル系樹脂の水性懸濁液 700 c 中に吹き込んだ。同時に、塩化ビニル系樹脂の水性懸濁液 700 c をタービン翼 610 b で攪拌しつつ、紫外線 LED 光源装置 100 c を起動させ (出力: ガラス棒 10 a の各々に対し、0.25 Amp)、光ファイバ群 5 b、および、ガラス棒 10 a を介して反応器 600 c 中の水性懸濁液 700 c に紫外線を照射して、塩素化反応を開始させた。

[0092] 反応器 600 c 内の温度は、窒素置換の開始後 25 分間で 50℃ にまで昇温させ、塩素化反応開始 (紫外線照射開始) から 100 分間で 85℃ にまで加温して、その後の塩素化反応中 (紫外線照射中) は 85℃ に維持した。

[0093] また、塩素化反応中の反応器 600 c 内部の圧力を、0.02 MPa とした。

[0094] 塩素化塩化ビニル系樹脂の塩素含有量が 67.1% に達したとき、ガラス棒 10 a による紫外線の照射を終了して、塩素化反応を終了させた。塩素化塩化ビニル系樹脂の塩素含有量は、塩素化反応で副生する塩酸の中和滴定値により算出した (以下の値についても同様)。塩素化塩化ビニル系樹脂の塩素含有量が 67.1% に達するまでに要する時間である塩素化反応の反応時間、即ち、紫外線の照射開始から照射終了までの時間は、144 分間であった。そして、窒素ガスにて塩素化塩化ビニル系樹脂中の未反応の塩素を追いつ出した後、残存する塩酸を水洗にて除去してから塩素化塩化ビニル系樹脂を乾燥させた。これにより、塩素化塩化ビニル系樹脂を得た。

[0095] (実施例 2)

図 14 に示す 2 本のガラス棒 10 a のうちの 1 本について、光ファイバ群 5 b との接続を切り、塩素化反応に用いる紫外線が 1 本のガラス棒 10 a のみから照射されるとした以外は、実施例 1 と同様にして、塩素化塩化ビニル系

樹脂を得た。なお、紫外線LED光源装置100cの出力の合計も、実施例1と同じである（出力：ガラス棒10aに対し、0.50Amp）。つまり、実施例1において2本のガラス棒10aによって照射されていた紫外線と同じ強度の紫外線を、実施例2では、1本のガラス棒10aによって照射によって照射した。

[0096] また、塩素化反応中の反応器600c内部の圧力を、0.02MPaとした。

[0097] 実施例2において、塩素化塩化ビニル系樹脂の塩素含有量が67.1%に達するまでに要する時間である塩素化反応の反応時間、即ち、紫外線の照射開始から照射終了までの時間は、162分間であった。

[0098] [表1]

	実施例1	実施例2
塩素化反応に寄与するガラス棒の本数 [本]	2	1
塩素化反応の時間 [min]	144	162

[0099] 上記表1のデータから分かるように、ガラス棒（換言すれば、紫外線放出口）の数が多いほど、塩素化反応の反応時間を短縮できることが明らかになった。

[0100] （実施例3）

塩素化反応中の反応器600c内部の圧力を0.06MPaとした以外は、実施例1と同様にして、塩素化塩化ビニル系樹脂を得た。

[0101] 実施例3において、塩素化塩化ビニル系樹脂の塩素含有量が67.1%に達するまでに要する時間である塩素化反応の反応時間、即ち、紫外線の照射開始から照射終了までの時間は、137分間であった。

[0102] （実施例4）

塩素化反応中の反応器600c内部の圧力を0.10MPaとした以外は、実施例1と同様にして、塩素化塩化ビニル系樹脂を得た。

[0103] 実施例4において、塩素化塩化ビニル系樹脂の塩素含有量が67.1%に達するまでに要する時間である塩素化反応の反応時間、即ち、紫外線の照射

開始から照射終了までの時間は、128分間であった。

[0104] (実施例5)

塩素化反応中の反応器600c内部の圧力を0.12MPaとした以外は、実施例1と同様にして、塩素化塩化ビニル系樹脂を得た。

[0105] 実施例5において、塩素化塩化ビニル系樹脂の塩素含有量が67.1%に達するまでに要する時間である塩素化反応の反応時間、即ち、紫外線の照射開始から照射終了までの時間は、123分間であった。

[0106] (実施例6)

塩素化反応中の反応器600c内部の圧力を0.14MPaとした以外は、実施例1と同様にして、塩素化塩化ビニル系樹脂を得た。

[0107] 実施例6において、塩素化塩化ビニル系樹脂の塩素含有量が67.1%に達するまでに要する時間である塩素化反応の反応時間、即ち、紫外線の照射開始から照射終了までの時間は、125分間であった。

[0108] (比較例4)

図16に示すとおり、ガラス製の円筒状容器300cをジャケット付き反応器600d中に1台配置した。実施例1と同様に、反応器600dへ、水と、塩化ビニル系樹脂とを投入し、蓋620dで反応器600d内を密閉した。そして、純水と塩化ビニル系樹脂との混合液である塩化ビニル系樹脂の水性懸濁液700dを、反応器600dのタービン翼610c（直径180mm）を用いて、回転数590rpmで攪拌した。

[0109] 反応器600d内を塩素にて0.02MPaまで加圧したところ、円筒状容器300cが破損した為、実験は困難であると判断した。

[0110] (比較例5)

塩素化反応中のジャケット付き反応器600d内部の圧力を0.01MPaとした以外は、実施例1と同様にして、塩素化塩化ビニル系樹脂を得た。本比較例において、塩素化塩化ビニル系樹脂の塩素含有量が67.1%に達するまでに要した時間は、155分間であった。

[0111]

[表2]

	実施例 3	実施例 4	実施例 5	実施例 6	実施例 1	比較例 4	比較例 5
反応器の内部圧力 [MPa]	0.06	0.10	0.12	0.14	0.02	0.02	0.01
反応時間 [min]	137	128	123	125	144	容器破損	155

[0112] 上記表2のデータから分かるように、塩素化反応中の反応器の内部圧力が高いほど、塩素化反応の反応時間を短縮できることが明らかになった。

[0113] (実施例7)

原料として用いる塩化ビニル系樹脂を、K値が58.4、平均粒子径が150 μ m、見かけ密度が0.574g/m³である塩化ビニル系樹脂（株式会社カネカ製）に変更し、塩素化反応中の反応器600c内部の圧力を0.04MPaとした以外は、実施例1と同様にして、塩素化塩化ビニル系樹脂を得た。

[0114] 実施例8において、塩素化塩化ビニル系樹脂の塩素含有量が67.1%に達するまでに要する時間である塩素化反応の反応時間、即ち、紫外線の照射開始から照射終了までの時間は、140分間であった。

[0115] (実施例8)

塩素化反応中の反応器600c内部の圧力を0.06MPaとした以外は、実施例7と同様にして、塩素化塩化ビニル系樹脂を得た。

[0116] 実施例9において、塩素化塩化ビニル系樹脂の塩素含有量が67.1%に達するまでに要する時間である塩素化反応の反応時間、即ち、紫外線の照射開始から照射終了までの時間は、135分間であった。

[0117] (実施例9)

塩素化反応中の反応器600c内部の圧力を0.08MPaとした以外は、実施例7と同様にして、塩素化塩化ビニル系樹脂を得た。

[0118] 実施例10において、塩素化塩化ビニル系樹脂の塩素含有量が67.1%に達するまでに要する時間である塩素化反応の反応時間、即ち、紫外線の照射開始から照射終了までの時間は、128分間であった。

[0119] (実施例10)

塩素化反応中の反応器 600 c 内部の圧力を 0.02 MPa とした以外は、実施例 7 と同様にして、塩素化塩化ビニル系樹脂を得た。

[0120] 実施例 11 において、塩素化塩化ビニル系樹脂の塩素含有量が 67.1% に達するまでに要した時間である塩素化反応の反応時間、即ち、紫外線の照射開始から照射終了までの時間は、153 分間であった。

[0121] [表3]

	実施例 7	実施例 8	実施例 9	実施例 10
反応器の内部圧力 [MPa]	0.04	0.06	0.08	0.02
反応時間 [min]	140	135	128	153

[0122] 上記表 3 のデータから分かるように、塩素化反応中の反応器の内部圧力が高いほど、塩素化反応の反応時間を短縮できることが明らかになった。

[0123] [参考例]

ここで、水銀灯（水銀ランプ）を光源として用いる替わりに、紫外線 LED、有機 EL、無機 EL および紫外線レーザーからなる群より選択される少なくとも 1 種の光源、具体的には紫外線 LED を光源として用いた場合の効果、即ち、光源として紫外線 LED を用いた場合の効果を、参考例として示す。下記参考例および比較例において、「部」および「%」は、特に断りが無い限り、重量基準である。

[0124] (参考例 1)

<塩素化塩化ビニル系樹脂の作製>

図 1 に示すように、紫外線 LED 光源装置 100 として、UV-LED 光源ユニット（株式会社センテック製、型番「OX223」）を準備した。紫外線 LED 光源装置 100 は、ピーク波長が 365 nm である紫外線 LED 素子 110（日亜化学工業株式会社製、品番「NC4U133」、順電流 500 mA、順電圧 14.9 V）を 3 個有している。

[0125] 参考例 1 で用いた紫外線 LED 素子の発光スペクトルは、図 2 に示す通りである。図 2 に示すように、紫外線 LED 素子 110 が照射する紫外線は、波長範囲が 350 nm から 392 nm であり、ピークが一つであり、ピーク

波長が365 nmであった。ここで、波長範囲は、上述した通り、発光スペクトルにおいて、ピーク波長の相対発光強度に対して2%以上の相対発光強度を有する波長の範囲を意味する。

[0126] 紫外線LED光源装置100を、縦20 mm、横20 mm、高さ300 mmのアルミニウム製の支持体200に配置した後、内径75 mm、高さ400 mm、厚さ2.5 mmの透明なガラス製の円筒状容器300（PYREX（登録商標））中に挿入した。

[0127] 60℃の温水400が入ったウォーターバス500中に、円筒状容器300に入れられた紫外線LED光源装置100と、厚さ3.6 mmの透明なガラス製の容器である反応器600（容量3 L、PYREX（登録商標））とを配置した。具体的には、ウォーターバス500に配置された紫外線LED光源装置100は、反応器600と対向し、3個の紫外線LED素子110が15 mmの等間隔で高さ方向に1列に並べられた状態で配置されている。このとき、反応器600と紫外線LED素子110との距離Aは80 mmとした。尚、ウォーターバス500には、温水400を所定の温度に維持するための熱源（図示せず）を設けた。

[0128] 次に、反応器600に、純水1.8 kgと、K値が66.7、平均粒子径が170 μm、見かけ密度が0.568 g/m³である塩化ビニル系樹脂（株式会社カネカ製）0.2 kgとを投入し、蓋620で反応器600内を密閉した。尚、塩化ビニル系樹脂のK値はJIS-K7367-2に準拠して求めた値であり、平均粒子径はJIS-K0069に従って求めた値であり、見かけ密度はJIS-K7365に従って求めた値である（以下の値についても同様）。そして、純水と塩化ビニル系樹脂との混合液である塩化ビニル系樹脂の水性懸濁液700を、反応器600のタービン翼610を用いて、回転数340 rpmで攪拌した。

[0129] 反応器600内を真空脱気および窒素置換した。その後、塩素ガスを塩化ビニル系樹脂の水性懸濁液700中に吹き込んだ。同時に、塩化ビニル系樹脂の水性懸濁液700をタービン翼610で攪拌しつつ、紫外線LED素子

110から紫外線を塩化ビニル系樹脂の水性懸濁液700に照射して、塩素化反応を開始させた。尚、塩素ガスを吹き込むときは、反応器600内が減圧しないように注意した。塩素化反応中は、ウォーターバス500中の温水400の温度を60℃に維持した。

[0130] 塩素化塩化ビニル系樹脂の塩素含有量が66.3%に達したとき、紫外線LED素子110による紫外線の照射を終了して、塩素化反応を終了させた。塩素化塩化ビニル系樹脂の塩素含有量は、塩素化反応で副生する塩酸の中和滴定値により算出した（以下の値についても同様）。塩素化塩化ビニル系樹脂の塩素含有量が66.3%に達するまでに要する時間である塩素化反応の反応時間、即ち、紫外線の照射開始から照射終了までの時間は、96分間であった。そして、窒素ガスにて塩素化塩化ビニル系樹脂中の未反応の塩素を追い出した後、残存する塩酸を水洗して除去してから塩素化塩化ビニル系樹脂を乾燥させた。これにより、塩素化塩化ビニル系樹脂を得た。

[0131] （比較例1）

支持体200で支持された1台の紫外線LED光源装置100に替えて、100Wの高圧水銀灯（東芝ライテック株式会社製、電流値1.3A、電圧値100V）を1灯用いた以外は、参考例1と同様にして、塩素化塩化ビニル系樹脂を得た。

[0132] 比較例1において、塩素化塩化ビニル系樹脂の塩素含有量が66.3%に達するまでに要する時間である塩素化反応の反応時間、即ち、紫外線の照射開始から照射終了までの時間は、120分間であった。

[0133] 参考例1および比較例1で得られた塩素化塩化ビニル系樹脂の加熱成形時の初期着色、熱安定性測定および評価は、以下の通りに行った。また、以下の通りにピカット軟化点を測定および評価することにより、耐熱性の測定および評価を行った。

[0134] ＜加熱成形時の初期着色＞

塩素化塩化ビニル系樹脂100重量部に対して、メチルメタクリレート・ブタジエン・スチレン（MBS）樹脂（株式会社カネカ製、品番「カネエー

ス（登録商標）B 3 1」）を 1 0 重量部、液状の錫系安定剤（日東化成株式会社製、品番「T V S # 8 8 3 1」）を 1 重量部、粉末状の錫系安定剤（日東化成株式会社製、品番「T V S # 8 8 1 3」）を 1 重量部、滑剤であるステアリン酸（花王株式会社製、品番「ルナック（登録商標）S - 9 0 V」）を 1 重量部、およびポリエチレンワックス（三井化学株式会社製、品番「H i w a x 2 2 0 M P」）を 0. 3 重量部配合した後、8 インチロールにて、1 9 5 °C で 5 分間混練し、厚さ 0. 6 m m のシートを作製した。

[0135] 得られたシートを 1 5 枚重ね合わせたものを、鋼板にクロームメッキを施して鏡面仕上げしたフェロ板間に挟んだ後、2 0 0 °C の条件下、圧力を 3 M P a ~ 5 M P a の範囲に調整して 1 0 分間プレスし、厚さ 5 m m の板を作製した。得られた板のイエローインデックス（以下、「Y I」ともいう）を、色差計（日本電色工業株式会社製、品番「Z E - 2 0 0 0」）を使用し、J I S - K 7 3 7 3 に準拠して測定した。

[0136] <熱安定性>

塩素化塩化ビニル系樹脂 1 0 0 重量部に対して、メチルメタクリレート・ブタジエン・スチレン（M B S）樹脂（株式会社カネカ製、品番「カネエース（登録商標）B 3 1」）を 1 0 重量部、液状の錫系安定剤（日東化成株式会社製、品番「T V S # 8 8 3 1」）を 1 重量部、粉末状の錫系安定剤（日東化成株式会社製、品番「T V S # 8 8 1 3」）を 1 重量部、滑剤であるステアリン酸（花王株式会社製、品番「ルナック（登録商標）S - 9 0 V」）を 1 重量部、およびポリエチレンワックス（三井化学株式会社製、品番「H i w a x 2 2 0 M P」）を 0. 3 重量部配合した後、8 インチロールにて、1 9 5 °C で 5 分間混練し、厚さ 0. 6 m m のシートを作製した。

[0137] 得られたシートを縦 3 c m、横 5 c m に切り取り、2 0 0 °C のオーブンにて加熱し、シートが黒化するまでの時間を測定した。黒化とは、シートの L 値が 2 0 以下であることをいう。L 値は色差計（日本電色工業株式会社製、品番「Z E - 2 0 0 0」）を使用して測定した。

[0138] <ビカット(Vicat) 軟化点>

塩素化塩化ビニル系樹脂 100 重量部に対して、メチルメタクリレート・ブタジエン・スチレン (MBS) 樹脂 (株式会社カネカ製、品番「カネエース (登録商標) B31」) を 10 重量部、液状の錫系安定剤 (日東化成株式会社製、品番「TVS#8831」) を 1 重量部、粉末状の錫系安定剤 (日東化成株式会社製、品番「TVS#8813」) を 1 重量部、滑剤であるステアリン酸 (花王株式会社製、品番「ルナック (登録商標) S-90V」) を 1 重量部、およびポリエチレンワックス (三井化学株式会社製、品番「Hiwax 220MP」) を 0.3 重量部配合した後、8 インチロールにて、195℃で 5 分間混練し、厚さ 0.6 mm のシートを作製した。

[0139] 得られたシートを 15 枚重ね合わせたものを、鋼板にクロームメッキを施して鏡面仕上げしたフェロ板間に挟んだ後、200℃の条件下、圧力を 3 MPa ~ 5 MPa の範囲に調整して 10 分間プレスし、厚さ 5 mm の板を作製した。得られた板を用い、JIS-K7206 に従って、塩素化塩化ビニル系樹脂のビカット軟化点 (Vicat 軟化点) の測定を行った。但し、荷重を 5 kg とし、昇温速度は 50℃/h (B50 法) とした。

[0140] 上記測定を行った結果、参考例 1 で得られた塩素化塩化ビニル系樹脂の YI は 136 であり、黒化に要した時間は 40 分間であり、ビカット軟化点は 112.3℃であった。これに対して、比較例 1 で得られた塩素化塩化ビニル系樹脂の YI は 142 であり、黒化に要した時間は 30 分間であり、ビカット軟化点は 111.6℃であった。これらの結果を下記表 4 にまとめて示した。

[0141]

[表4]

		参考例 1	比較例 1
実験条件	光源	紫外線 LED	水銀灯
	ピーク波長 (nm)	365	—
	LED 素子数 (個)	3	—
	塩素化反応の反応時間 (分)	96	120
	総消費電力量 (W・h)	35.8	260
塩素化塩化 ビニル系樹脂	塩素含有量 (%)	66.3	66.3
	加熱成形時の初期着色 (YI)	136	142
	熱安定性 (分)	40	30
	ビカット軟化点 (°C)	112.3	111.6

[0142] 上記表 4 のデータから分かるように、参考例 1 で得られた塩素化塩化ビニル系樹脂は、比較例 1 で得られた塩素化塩化ビニル系樹脂に比べて、YI が低いので加熱成形時の初期着色性が良好であり、黒化に要する時間が長いので熱安定性も良好であった。また、参考例 1 で得られた塩素化塩化ビニル系樹脂は、比較例 1 で得られた塩素化塩化ビニル系樹脂に比べて、ビカット軟化点が高いので耐熱性も良好であった。塩素含有量が同程度の塩素化塩化ビニル系樹脂を製造する場合に、紫外線 LED を用いて紫外線の照射を行った参考例 1 では、水銀灯を用いて紫外線の照射を行った比較例 1 よりも、塩素化反応に必要な総消費電力量が格段に少なく、省エネの効果があり、コストが低減された。

[0143] (参考例 2)

＜塩素化塩化ビニル系樹脂の作製＞

図 3 に示すように、紫外線 LED 光源装置 100a として、UV-LED 光源ユニット（株式会社センテック製、型番「OX224」）を準備した。紫外線 LED 光源装置 100a は、ピーク波長が 365 nm である紫外線を照射する紫外線 LED 素子 110a（日亜化学工業株式会社製、品番「NC4U133」、順電流 500 mA、順電圧 14.9 V）を 12 個有している。尚、参考例 2 で用いた紫外線 LED 素子の発光スペクトルは、図 2 に示す

通りである。

[0144] 図3に示すように、紫外線LED光源装置100aを、支持体200aに支持して配置した後、内径74mm、高さ600mm、厚さ7mmの透明なガラス製の円筒状容器300a（PYREX（登録商標））中に挿入した。

[0145] 図4，図5に示すように、円筒状容器300aに入れられた紫外線LED光源装置100aをジャケット付き反応器600a（容量100L）中に1台配置した。具体的には、紫外線LED光源装置100aは、上面視において円筒状の反応器600aの中心と円筒状容器300aの中心との距離、即ち、図5において一点鎖線で表されるBの長さが210mmとなるように配置した。このとき、12個の紫外線LED素子110aは、15mmの等間隔で高さ方向に1列に並べられた状態である。また、最も低い位置に配置された紫外線LED素子110aは、反応器600aの底面からの距離が132mmの位置にあった。そして、紫外線LED素子110aを、紫外線の照射方向が攪拌の流れ方向（図5の矢印Cの方向）と対向する向きに配置した。

[0146] 次に、反応器600aに、純水45kgと、K値が57.1であり、平均粒子径が125 μ mであり、見かけ密度が0.496g/mlである塩化ビニル系樹脂（株式会社カネカ製）5kgとを投入し、蓋620aをして反応器600a内を密閉した。そして、純水と塩化ビニル系樹脂との混合液である塩化ビニル系樹脂の水性懸濁液700aを、反応器600aのタービン翼610a（直径180mm）を用いて、回転数590rpmで攪拌した。

[0147] 反応器600a内を真空脱気および窒素置換した後、再度真空脱気した。次いで、塩素ガスを塩化ビニル系樹脂の水性懸濁液700a中に吹き込んだ。同時に、タービン翼610aで塩化ビニル系樹脂の水性懸濁液700aを攪拌しつつ、紫外線LED素子110aから紫外線を塩化ビニル系樹脂の水性懸濁液700aに照射させて塩素化反応を開始した。反応器600a内の温度は、窒素置換の開始後25分間で50℃まで昇温させ、塩素化反応開始（紫外線照射開始）から15分間で40℃まで冷却して、その後の塩素化反

応中（紫外線照射中）は40℃に維持した。

[0148] 塩素化塩化ビニル系樹脂の塩素含有量が64.4%に達したとき、紫外線LED素子110aによる紫外線の照射を終了して、塩素化反応を終了させた。塩素化塩化ビニル系樹脂の塩素含有量が64.4%に達するまでに要した時間である塩素化反応の反応時間、即ち、紫外線の照射開始から照射終了までの時間は、147分間であった。そして、窒素ガスにて塩素化塩化ビニル系樹脂中の未反応の塩素を追い出した後、残存する塩酸を水洗にて除去して塩素化塩化ビニル系樹脂を乾燥させた。これにより、塩素化塩化ビニル系樹脂を得た。

[0149] （比較例2）

支持体200aに支持された1台の紫外線LED光源装置100aに代えて、100Wの高圧水銀灯（サンエナジー株式会社製、品番「SEH1002J01」、順電流1.1±0.1A、順電圧110±10V）を1灯用いた以外は、参考例2と同様にして、塩素化塩化ビニル系樹脂を得た。

[0150] 比較例2において、塩素化塩化ビニル系樹脂の塩素含有量が64.4%に達するまでに要した時間である塩素化反応の反応時間、即ち、紫外線の照射開始から照射終了までの時間は、234分間であった。

[0151] 参考例2および比較例2で得られた塩素化塩化ビニル系樹脂の加熱成形時の初期着色、熱安定性、耐熱性（ビカット軟化点）の測定および評価は、以下の通りに行った。

[0152] ＜加熱成形時の初期着色＞

塩素化塩化ビニル系樹脂100重量部に対して、メチルメタクリレート・ブタジエン・スチレン（MBS）樹脂（株式会社カネカ製、品番「カネエース（登録商標）B11A」）を5重量部、液状の錫系安定剤（日東化成株式会社製、品番「N2000C」）を3重量部、PMMA樹脂（株式会社カネカ製、品番「カネエース（登録商標）PA-20」）を1重量部、複合滑剤（川研ファインケミカル株式会社製、品番「VLTN-4」）を1重量部配合して、8インチロールにて、180℃で3分間混練し、厚さ0.6mmの

シートを作製した。

[0153] 得られたシートを15枚重ね合わせたものを、鋼板にクロームメッキを施して鏡面仕上げされたフェロ板間に挟んだ後、190℃の条件で、圧力を3MPa～5MPaの範囲に調整して10分間プレスし、厚さ5mmの板を作製した。得られた板を、色差計（日本電色工業株式会社製、品番「ZE-2000」）を使用し、JIS-K7373に準拠して、YIを測定した。

[0154] <熱安定性>

塩素化塩化ビニル系樹脂100重量部に対して、メチルメタクリレート・ブタジエン・スチレン（MBS）樹脂（株式会社カネカ製、品番「カネエース（登録商標）B11A」）を5重量部、液状の錫系安定剤（日東化成株式会社製、品番「N2000C」）を3重量部、PMMA樹脂（株式会社カネカ製、品番「カネエース（登録商標）PA-20」）を1重量部、複合滑剤（川研ファインケミカル株式会社製、品番「VLTN-4」）を1重量部配合して、8インチロールにて、180℃で3分間混練し、厚さ0.6mmのシートを作製した。得られたシートを縦3cm、横3.5cmに切り取り、200℃のオーブンにて加熱し、シートが黒化するまでの時間を測定した。黒化とは、シートのL値が20以下であることをいう。L値は色差計（日本電色工業株式会社製、品番「ZE-2000」）を使用して測定した。

[0155] <ビカット軟化点>

塩素化塩化ビニル系樹脂100重量部に対して、メチルメタクリレート・ブタジエン・スチレン（MBS）樹脂（株式会社カネカ製、品番「カネエース（登録商標）B11A」）を5重量部、液状の錫系安定剤（日東化成株式会社製、品番「N2000C」）を3重量部、PMMA樹脂（株式会社カネカ製、品番「カネエース（登録商標）PA-20」）を1重量部、複合滑剤（川研ファインケミカル株式会社製、品番「VLTN-4」）を1重量部配合して、8インチロールにて、180℃で3分間混練し、厚さ0.6mmのシートを作製した。得られたシートを15枚重ね合わせたものを、鋼板にクロームメッキを施して鏡面仕上げされたフェロ板間に挟んだ後、200℃の

条件で、圧力を3 MPa～5 MPaの範囲に調整して10分間プレスし、厚さ5 mmの板を作製した。得られた板を用い、JIS-K7206に従って、塩素化塩化ビニル系樹脂のビカット軟化点の測定を行った。但し、荷重を5 kgとし、昇温速度は50℃/h（B50法）とした。

[0156] 上記の測定を行った結果、参考例2で得られた塩素化塩化ビニル系樹脂のYIは77.6であり、黒化に要した時間は80分間であり、ビカット軟化点は98.6℃であった。比較例2で得られた塩素化塩化ビニル系樹脂のYIは87.1であり、黒化に要した時間は70分間であり、ビカット軟化点は97.2℃であった。これらの結果を下記表5にまとめて示した。

[0157] [表5]

		参考例2	比較例2
実験条件	光源	紫外線LED	水銀灯
	ピーク波長 (nm)	365	—
	LED素子数 (個)	12	—
	塩素化反応の反応時間 (分)	147	234
	総消費電力量 (W・h)	219	429
塩素化塩化 ビニル系樹脂	塩素含有量 (%)	64.4	64.4
	加熱成形時の初期着色 (YI)	77.6	87.1
	熱安定性 (分)	80	70
	ビカット軟化点 (℃)	98.6	97.2

[0158] 上記表5のデータから分かるように、参考例2で得られた塩素化塩化ビニル系樹脂は、比較例2で得られた塩素化塩化ビニル系樹脂に比べ、YIが低いので加熱成形時の初期着色性が良好であり、黒化に要した時間が長いので熱安定性も良好であった。また、参考例2で得られた塩素化塩化ビニル系樹脂は、比較例2で得られた塩素化塩化ビニル系樹脂に比べ、ビカット軟化点が高いので耐熱性も良好であった。塩素含有量が同程度の塩素化塩化ビニル系樹脂を製造するに際し、紫外線LEDを用いて紫外線照射を行った参考例2では、水銀灯を用いて紫外線照射を行った比較例2よりも塩素化反応に必要な総消費電力量が格段に少なく、省エネの効果があり、コストが低減された。

[0159] (参考例3)

＜塩素化塩化ビニル系樹脂の作製＞

図6に示すように、紫外線LED光源装置100bとして、UV-LED光源ユニット（株式会社センテック製、型番「OX558」）を準備した。紫外線LED光源装置100bは、ピーク波長が365nmである紫外線LED素子110b（日亜化学工業株式会社製、品番「NC4U133A」、順電流500mA、順電圧14.9V）を3個有している。

[0160] 参考例3で用いた紫外線LED素子の発光スペクトルは、図2に示す通りである。図2に示すように、紫外線LED素子110bが照射する紫外線は、波長範囲が350nmから392nmであり、ピークが一つであり、ピーク波長が365nmであった。

[0161] 紫外線LED光源装置100bを内径25mm、高さ360mm、厚さ2.5mmの透明なガラス製の円筒状容器300b（PYREX（登録商標））中に挿入した。

[0162] 図7に示すように、25℃の温水400aが入ったウォーターバス500a中に、透明なガラス製の容器である反応器600b（容量10L、PYREX（登録商標））を配置し、円筒状容器300bに入れられた紫外線LED光源装置100bを反応器600b中に一台配置した。このとき、3個の紫外線LED素子110bは、15mmの等間隔で高さ方向に1列に並べられた状態であった。また、最も低い位置に配置された紫外線LED素子110bは、反応器600bの底面から90mmの位置にあった。そして、紫外線LED素子110bを、紫外線の照射方向が攪拌の流れ方向と対向する向きに配置した。尚、ウォーターバス500aには、温水400aを所定の温度に維持するための熱源（図示せず）を設けた。

[0163] 次に、反応器600bに、純水5.4kgと、K値が66.7、平均粒子径が $170\mu\text{m}$ 、見かけ密度が $0.568\text{g}/\text{ml}$ である塩化ビニル系樹脂（株式会社カネカ製）0.6kgとを投入し、蓋620bをして反応器600b内を密閉した。そして、純水と塩化ビニル系樹脂との混合液である塩化

ビニル系樹脂の水性懸濁液 700b を、反応器 600b のタービン翼 610 を用いて、回転数 800 rpm で攪拌した。

[0164] 反応器 600b 内を真空脱気および窒素置換した後、塩素ガスを塩化ビニル系樹脂の水性懸濁液 700b 中に吹き込んだ。同時に、塩化ビニル系樹脂の水性懸濁液 700b をタービン翼 610 で攪拌しつつ、紫外線 LED 素子 110b から紫外線を水性懸濁液 700b に照射させて、塩素化反応を開始した。尚、塩素ガスを吹き込むときは、反応器 600b 内が減圧にならないように注意した。塩素化反応中は、ウォーターバス 500a 中の温水 400a を 70℃ に維持した。

[0165] 塩素化塩化ビニル系樹脂の塩素含有量が 67.1% に達したとき、紫外線 LED 素子 110b による紫外線の照射を終了して、塩素化反応を終了させた。塩素化塩化ビニル系樹脂の塩素含有量が 67.1% に達するまでに要した時間である塩素化反応の反応時間、即ち、紫外線の照射開始から照射終了までの時間は、120 分間であった。そして、窒素ガスにて塩素化塩化ビニル系樹脂中の未反応の塩素を追い出した後、残存する塩酸を水洗にて除去してから塩素化塩化ビニル系樹脂を乾燥させた。これにより、塩素化塩化ビニル系樹脂を得た。

[0166] (参考例 4)

紫外線 LED 光源装置 100b に代えて、紫外線 LED 光源装置として UV-LED 光源ユニット (株式会社センテック製、型番「OX559」) を 1 灯用いた以外は、参考例 3 と同様にして、塩素化塩化ビニル系樹脂を得た。紫外線 LED 光源装置は、ピーク波長が 385 nm である紫外線 LED 素子 (日亜化学工業株式会社製、品番「NC4U134A」、順電流 500 mA、順電圧 14.8 V) を 3 個有している。

[0167] 参考例 4 で用いた紫外線 LED の発光スペクトルは、図 8 に示す通りである。図 8 に示すように、紫外線 LED 素子が照射する紫外線は、波長範囲が 355 nm から 415 nm であり、ピークが一つであり、ピーク波長が 385 nm であった。ここで、波長範囲は、上述した通り、発光スペクトルにお

いて、ピーク波長の相対発光強度に対して2%以上の相対発光強度を有する波長の範囲を意味する。

[0168] 参考例4において、塩素化塩化ビニル系樹脂の塩素含有量が67.2%に達するまでに要した時間である塩素化反応の反応時間、即ち、紫外線の照射開始から照射終了までの時間は、135分間であった。

[0169] (比較例3)

紫外線LED光源装置100bに代えて、100Wの高圧水銀灯（東芝ライテック株式会社製、順電流1.3A、順電圧100V）を1灯用いた以外は、参考例3と同様にして、塩素化塩化ビニル系樹脂を得た。

[0170] 比較例3において、塩素化塩化ビニル系樹脂の塩素含有量が67.1%に達するまでに要した時間である塩素化反応の反応時間、即ち、紫外線の照射開始から照射終了までの時間は、93分間であった。

[0171] 参考例3、参考例4および比較例3で得られた塩素化塩化ビニル系樹脂について、参考例1と同様にして、塩素化塩化ビニル系樹脂の加熱成形時の初期着色、熱安定性、ビカット軟化点の測定および評価を行った。

[0172] その結果、参考例3で得られた塩素化塩化ビニル系樹脂のYIは91.1であり、黒化に要した時間は60分間であり、ビカット軟化点は117.8℃であった。参考例4で得られた塩素化塩化ビニル系樹脂のYIは93.3であり、黒化に要した時間は50分間であり、ビカット軟化点は115.2℃であった。比較例3で得られた塩素化塩化ビニル系樹脂のYIは132.3であり、黒化に要した時間は20分間であり、ビカット軟化点は114.3℃であった。これらの結果を下記表6にまとめて示した。

[0173] また、参考例3、参考例4および比較例3における総光量を、以下のように測定・算出した。光量測定器（TOPCON社製、品番「UVR-2」）にセンサー（TOPCON社製、品番「UD-36」）を装着し、塩素化反応を行うときに反応器内に存在する塩化ビニル系樹脂と光源との距離が最も近くなる位置で、光源から照射された紫外線の単位面積当たりの光量を測定した。また、塩素化反応を行うときに反応器内に存在する塩化ビニル系樹脂

と光源との距離が最も近くなる位置で、光源から照射された紫外線が塩素化ビニル系樹脂に当たる照射面積を測定した。上記測定で得られる照射面積の値に単位面積当たりの光量の値を乗じた値を総光量とした。尚、上記測定において、単位面積当たりの光量と照射面積の測定は、空気雰囲気下、かつ反応器内が空の状態で行った。その結果を下記表 6 に示した。

[0174] [表6]

		参考例 3	参考例 4	比較例 3
実験 条件	光源	紫外線 LED		水銀灯
	ピーク波長 (nm)	365	385	—
	LED 素子数 (個)	3	3	—
	塩素化反応の反応時間 (分)	120	135	93
	総光量 (mW)	2569	3049	2798
	総消費電力量 (W・h)	44.7	50.0	201.5
塩素化 塩化 ビニル 系樹脂	塩素含有量 (%)	67.1	67.2	67.1
	加熱成形時の初期着色 (YI)	91.1	93.3	132.3
	熱安定性 (分)	60	50	20
	ビカット軟化点 (°C)	117.8	115.2	114.3

[0175] 上記表 6 のデータから分かるように、参考例 3、参考例 4 で得られた塩素化塩化ビニル系樹脂は、比較例 3 で得られた塩素化塩化ビニル系樹脂に比べ、YI 値が低いので加熱成形時の初期着色性が良好であり、黒化に要した時間が長いので熱安定性も良好であった。また、参考例 3、参考例 4 で得られた塩素化塩化ビニル系樹脂は、比較例 3 で得られた塩素化塩化ビニル系樹脂に比べ、ビカット軟化点が高いので耐熱性も良好であった。塩素含有量が同程度の塩素化塩化ビニル系樹脂を製造するに際し、紫外線 LED を用いて紫外線照射を行った参考例 3、参考例 4 では、水銀灯を用いて紫外線照射を行った比較例 3 よりも塩素化反応に必要な総消費電力量が格段に少なく、省エネの効果があり、コストが低減された。

[0176] 表 6 のデータから分かるように、ピーク波長が 385 nm の紫外線を照射する紫外線 LED を用いた参考例 4 に対し、ピーク波長が 365 nm の紫外線を照射する紫外線 LED を用いた参考例 3 の方が、加熱成形時の初期着色

性および熱安定性がより向上した塩素化塩化ビニル系樹脂が得られた。また、塩素含有量が同程度の塩素化塩化ビニル系樹脂を製造する際に、ピーク波長が385 nmの紫外線を照射する紫外線LEDを用いた参考例4に対し、ピーク波長が365 nmの紫外線を照射する紫外線LEDを用いた参考例3の方が、必要な総光量が少ない上、反応時間も短く、反応効率が高いことが分かった。

[0177] (参考例5)

＜塩素化塩化ビニル系樹脂の作製＞

参考例3と同様に、紫外線LED光源装置100bを用いた。

[0178] 図9に示すように、紫外線LED光源装置100bを内径75 mm、高さ400 mm、厚さ2.5 mmの透明なガラス製の円筒状容器300 (PYREX (登録商標)) 中に挿入した。図示しないが、集光を目的としてLED光源装置100bの周りをアルミホイルで囲み、紫外線LED素子110bの正面を縦50 mm、横50 mmに切り抜き、その部分以外からは光が漏れないようにした。

[0179] 図9に示すように、25℃の温水400aが入ったウォーターバス500a中に、円筒状容器300に入れられた紫外線LED光源装置100bと、透明なガラス製の容器である反応器600b (容量10 L、PYREX (登録商標)) とを配置した。具体的に、ウォーターバス500aに配置された紫外線LED光源装置100bは、反応器600bと対向し、3個の紫外線LED素子110bが15 mmの等間隔で高さ方向に1列に並べられた状態で配置された。このとき、反応器600bと紫外線LED素子110bとの距離Aは60 mmとした。尚、ウォーターバス500aには、温水400aを所定の温度に維持するための熱源 (図示せず) を設けた。

[0180] 次に、反応器600bに、純水5.4 kgと、K値が66.7、平均粒子径が170 μm、見かけ密度が0.568 g/mlである塩化ビニル系樹脂 (株式会社カネカ製) 0.6 kgとを投入し、蓋620bをして反応器600b内を密閉した。そして、純水と塩化ビニル系樹脂との混合液である塩化

ビニル系樹脂の水性懸濁液 700b を、反応器 600b のタービン翼 610 を用いて、回転数 800rpm で攪拌した。

[0181] 反応器 600b 内を真空脱気および窒素置換した後、塩素ガスを塩化ビニル系樹脂の水性懸濁液 700b 中に吹き込んだ。同時に、塩化ビニル系樹脂の水性懸濁液 700b をタービン翼 610 で攪拌しつつ、紫外線 LED 素子 110b から紫外線を水性懸濁液 700b に照射して、塩素化反応を開始した。尚、塩素ガスを吹き込むときは、反応器 600b 内が減圧にならないように注意した。塩素化反応中は、ウォーターバス 500a 中の温水 400a を 70℃ に維持した。

[0182] 塩素化塩化ビニル系樹脂の塩素含有量が 67.2% に達したとき、紫外線 LED 素子 110b による紫外線の照射を終了して、塩素化反応を終了させた。塩素化塩化ビニル系樹脂の塩素含有量が 67.2% に達するまでに要した時間である塩素化反応の反応時間、即ち、紫外線の照射開始から照射終了までの時間は、309 分間であった。そして、窒素ガスにて塩素化塩化ビニル系樹脂中の未反応の塩素を追い出した後、残存する塩酸を水洗にて除去してから塩素化塩化ビニル系樹脂を乾燥させた。これにより、塩素化塩化ビニル系樹脂を得た。

[0183] (参考例 6)

紫外線 LED 光源装置として、参考例 4 と同様の紫外線 LED 光源装置を 1 灯用いた以外は、参考例 5 と同様にして、塩素化塩化ビニル系樹脂を得た。

[0184] 参考例 6 において、塩素化塩化ビニル系樹脂の塩素含有量が 67.2% に達するまでに要した時間である塩素化反応の反応時間、即ち、紫外線の照射開始から照射終了までの時間は、300 分間であった。

[0185] 参考例 5 および参考例 6 で得られた塩素化塩化ビニル系樹脂について、参考例 1 と同様にして、塩素化塩化ビニル系樹脂の加熱成形時の初期着色、熱安定性、ピカット軟化点の測定および評価を行った。

[0186] その結果、参考例 5 で得られた塩素化塩化ビニル系樹脂の YI は 91.9

であり、黒化に要した時間は90分間であり、ビカット軟化点は117.1℃であった。参考例6で得られた塩素化塩化ビニル系樹脂のYIは93.8であり、黒化に要した時間は90分間であり、ビカット軟化点は117.1℃であった。これらの結果を下記表7にまとめて示した。

[0187] また、参考例3と同様にして、参考例5および参考例6における総光量を測定・算出した。その結果を下記表7に示した。

[0188] [表7]

		参考例5	参考例6
実験条件	光源	紫外線LED	
	ピーク波長 (nm)	365	385
	LED素子数 (個)	3	3
	塩素化反応の反応時間 (分)	309	300
	総光量 (mW)	200	390
	総消費電力量 (W・h)	115	111
塩素化塩化 ビニル系樹脂	塩素含有量 (%)	67.2	67.2
	加熱成形時の初期着色 (YI)	91.9	93.8
	熱安定性 (分)	90	90
	ビカット軟化点 (℃)	117.1	117.1

[0189] 表7のデータから分かるように、ピーク波長が385nmの紫外線を照射する紫外線LEDを用いた参考例6に対し、ピーク波長が365nmの紫外線を照射する紫外線LEDを用いた参考例5の方が、加熱成形時の初期着色性がより良好な塩素化塩化ビニル系樹脂が得られた。また、塩素含有量が同程度の塩素化塩化ビニル系樹脂を製造する際に、ピーク波長が385nmの紫外線を照射する紫外線LEDを用いた参考例6に対し、ピーク波長が365nmの紫外線を照射する紫外線LEDを用いた参考例5の方が、反応時間はほぼ同様であるが、必要な総光量がほぼ半分であり、反応効率が高いことが分かった。総消費電力量では参考例5と参考例6とに差異はなかった。

産業上の利用可能性

[0190] 本発明によれば、塩化ビニル系樹脂の例えば懸濁液中への塩素溶解量が向

上し、例えば、塩素化塩化ビニル系樹脂を製造する際の反応効率が向上した塩素化塩化ビニル樹脂を製造することができる。本発明により得られる塩素化塩化ビニル系樹脂は、塩化ビニル系樹脂の高い機械的強度、耐候性、耐薬品性等の優れた特徴を有する上、さらに塩化ビニル系樹脂よりも耐熱性に優れることから、種々の産業分野で利用可能である。具体的には、塩素化塩化ビニル系樹脂は、耐熱パイプ、耐熱工業板、耐熱フィルムおよび耐熱シートなどの種々の用途に使用することができる。

符号の説明

- [0191]
- 1 反応槽
 - 2 ジャケット
 - 3 攪拌翼
 - 4 攪拌軸
 - 5、5 b 光ファイバ群（紫外線導入部）
 - 5 a 光ファイバ（紫外線放出部）
 - 6 集光部
 - 7 塩化ビニル系樹脂の水性懸濁液
 - 8 供給管
 - 9 光源
 - 10、10 a ガラス棒（紫外線放出部）
 - 20 支持体
 - 40 部分長
 - 50 全長
 - 60 横断面
 - 100、100 a、100 b、100 c 紫外線LED光源装置
 - 110、110 a、110 b 紫外線LED素子
 - 120 紫外線射出口
 - 200、200 a 支持体
 - 300、300 a、300 b、300 c 円筒状容器

400、400a 温水
500、500a ウォーターバス
600、600a、600b、600c、600d 反応器
610、610a、610b、610c タービン翼
620、620a、620b、620c、620d 蓋
700、700a、700b、700c、700d 塩化ビニル系樹脂
の水性懸濁液

請求の範囲

- [請求項1] 紫外線を照射することによって塩化ビニル系樹脂を塩素化させて塩素化塩化ビニル系樹脂を製造する装置であって、
- 塩化ビニル系樹脂と塩素とが導入される反応槽と、反応槽外に設けられた光源とを備え、当該反応槽は、光源から照射された紫外線を反応槽内に導入する紫外線導入部を備え、上記紫外線導入部は、反応槽内に紫外線を照射する紫外線放出部を有していることを特徴とする塩素化塩化ビニル系樹脂の製造装置。
- [請求項2] 上記塩化ビニル系樹脂が懸濁液であることを特徴とする請求項1に記載の塩素化塩化ビニル系樹脂の製造装置。
- [請求項3] 上記反応槽が耐圧構造であることを特徴とする請求項1または2に記載の塩素化塩化ビニル系樹脂の製造装置。
- [請求項4] 上記反応槽は、内圧を0.02～2.00MPaに設定可能な強度を有していることを特徴とする請求項3に記載の塩素化塩化ビニル系樹脂の製造装置。
- [請求項5] 上記反応槽は攪拌翼を備え、上記紫外線放出部は、反応槽内における攪拌翼の回転領域以外の領域に配置されていることを特徴とする請求項1～4の何れか一項に記載の塩素化塩化ビニル系樹脂の製造装置。
- [請求項6] 上記光源が、紫外線LED、有機EL、無機ELおよび紫外線レーザーからなる群より選択される少なくとも1種の光源であることを特徴とする請求項1～5の何れか一項に記載の塩素化塩化ビニル系樹脂の製造装置。
- [請求項7] 上記紫外線放出部が光ファイバであることを特徴とする請求項1～6の何れか一項に記載の塩素化塩化ビニル系樹脂の製造装置。
- [請求項8] 上記紫外線放出部を、複数有していることを特徴とする請求項1～7の何れか1項に記載の塩素化塩化ビニル系樹脂の製造装置。
- [請求項9] 塩素が導入された塩化ビニル系樹脂に、反応槽内部に備えられた紫

外線放出部から紫外線を照射する照射工程を有することを特徴とする塩素化塩化ビニル系樹脂の製造方法。

[請求項10] 上記塩化ビニル系樹脂が懸濁液であることを特徴とする請求項9に記載の塩素化塩化ビニル系樹脂の製造方法。

[請求項11] 上記照射工程の前に、反応槽内部の塩化ビニル系樹脂に塩素を導入する導入工程を有することを特徴とする請求項9または10に記載の塩素化塩化ビニル系樹脂の製造方法。

[請求項12] 上記導入工程で反応槽内を加圧することを特徴とする請求項11に記載の塩素化塩化ビニル系樹脂の製造方法。

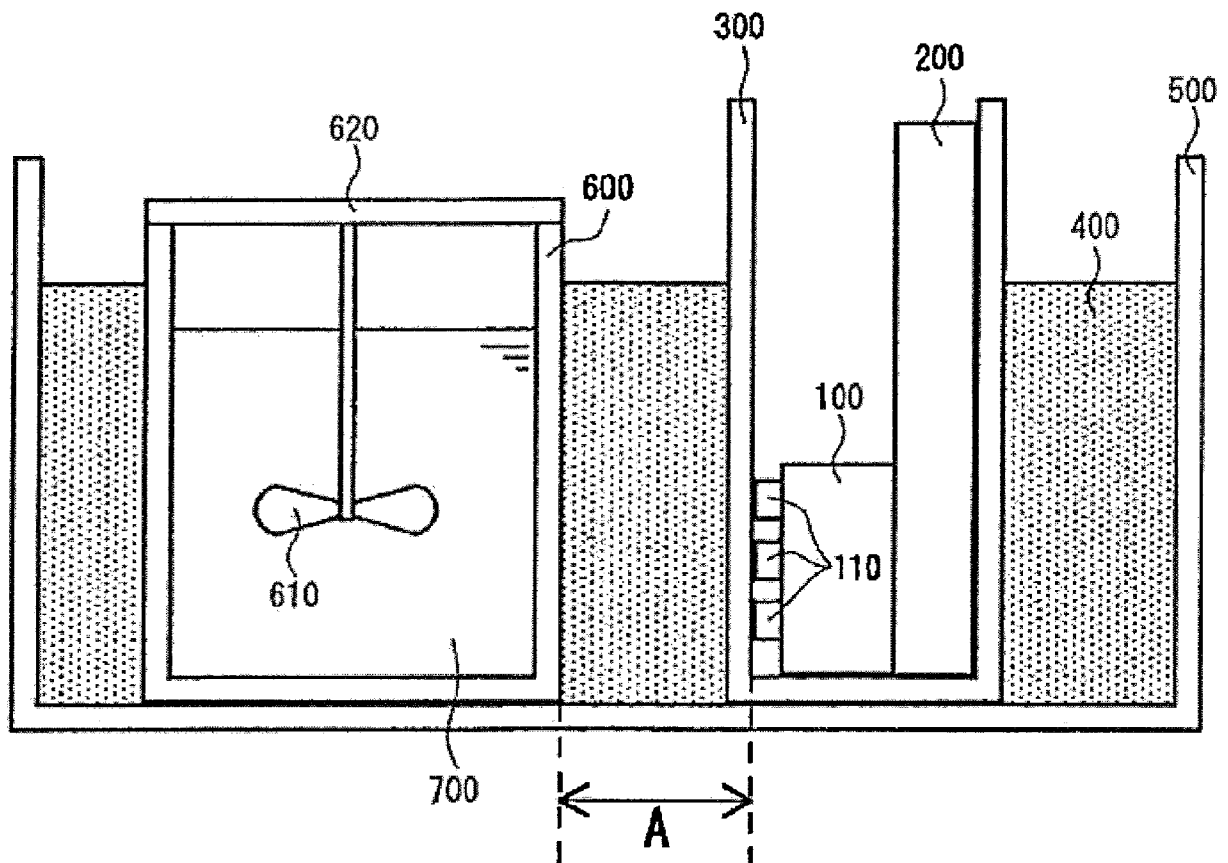
[請求項13] 上記反応槽内を0.02～2.00MPaに加圧することを特徴とする請求項12に記載の塩素化塩化ビニル系樹脂の製造方法。

[請求項14] 上記照射工程では、紫外線LED、有機EL、無機ELおよび紫外線レーザーからなる群より選択される少なくとも1種の光源から紫外線を照射して上記紫外線放出部に供給することを特徴とする請求項9～13の何れか一項に記載の塩素化塩化ビニル系樹脂の製造方法。

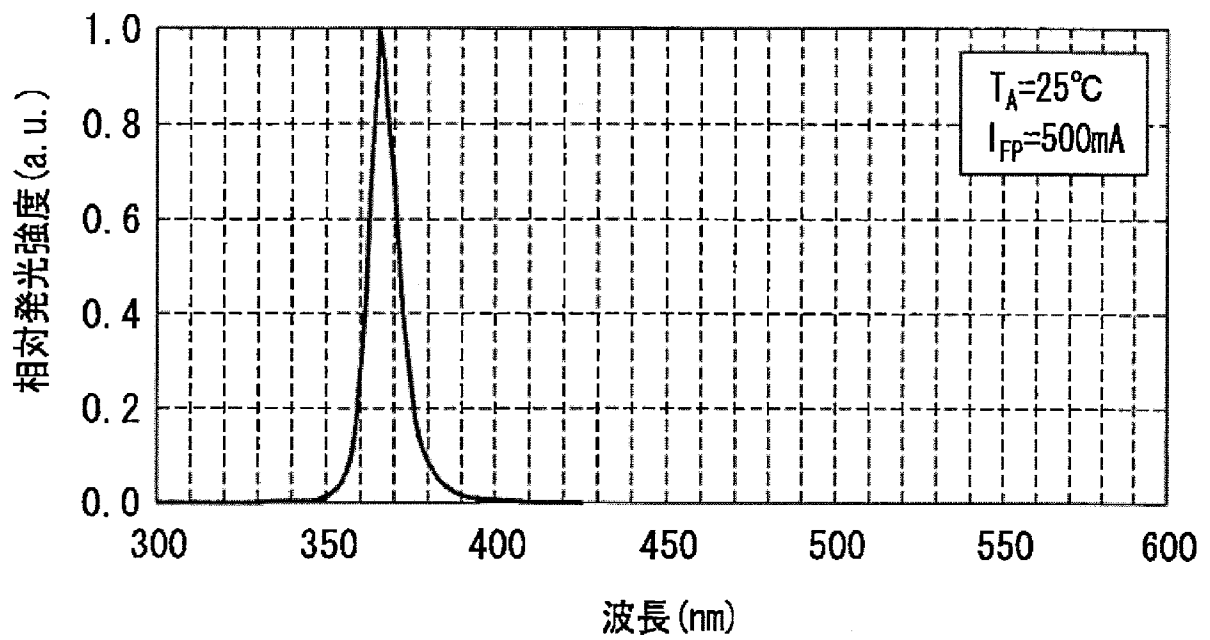
[請求項15] 上記紫外線放出部が光ファイバであることを特徴とする請求項9～14の何れか一項に記載の塩素化塩化ビニル系樹脂の製造方法。

[請求項16] 上記照射工程では、塩素が導入された塩化ビニル系樹脂に、反応槽内部に備えられた複数の紫外線放出部から紫外線を照射することを特徴とする請求項9～15の何れか一項に記載の塩素化塩化ビニル系樹脂の製造方法。

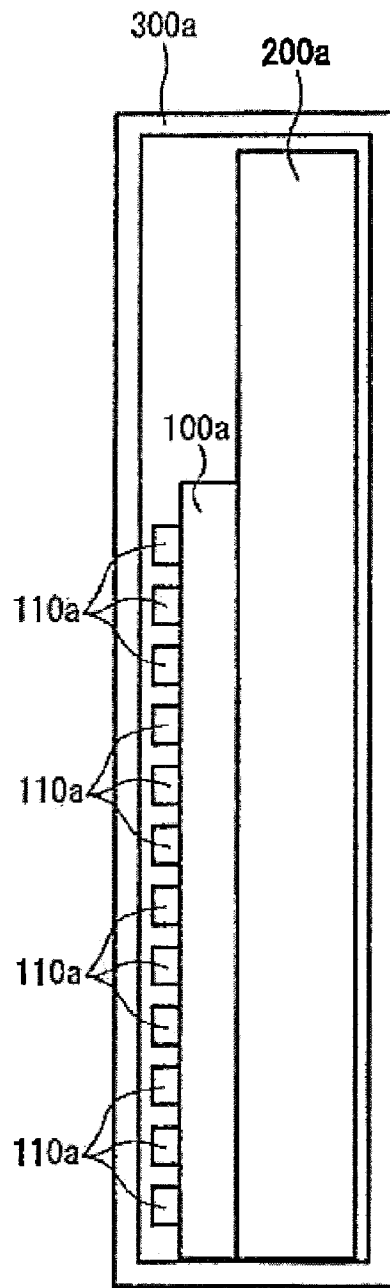
[図1]



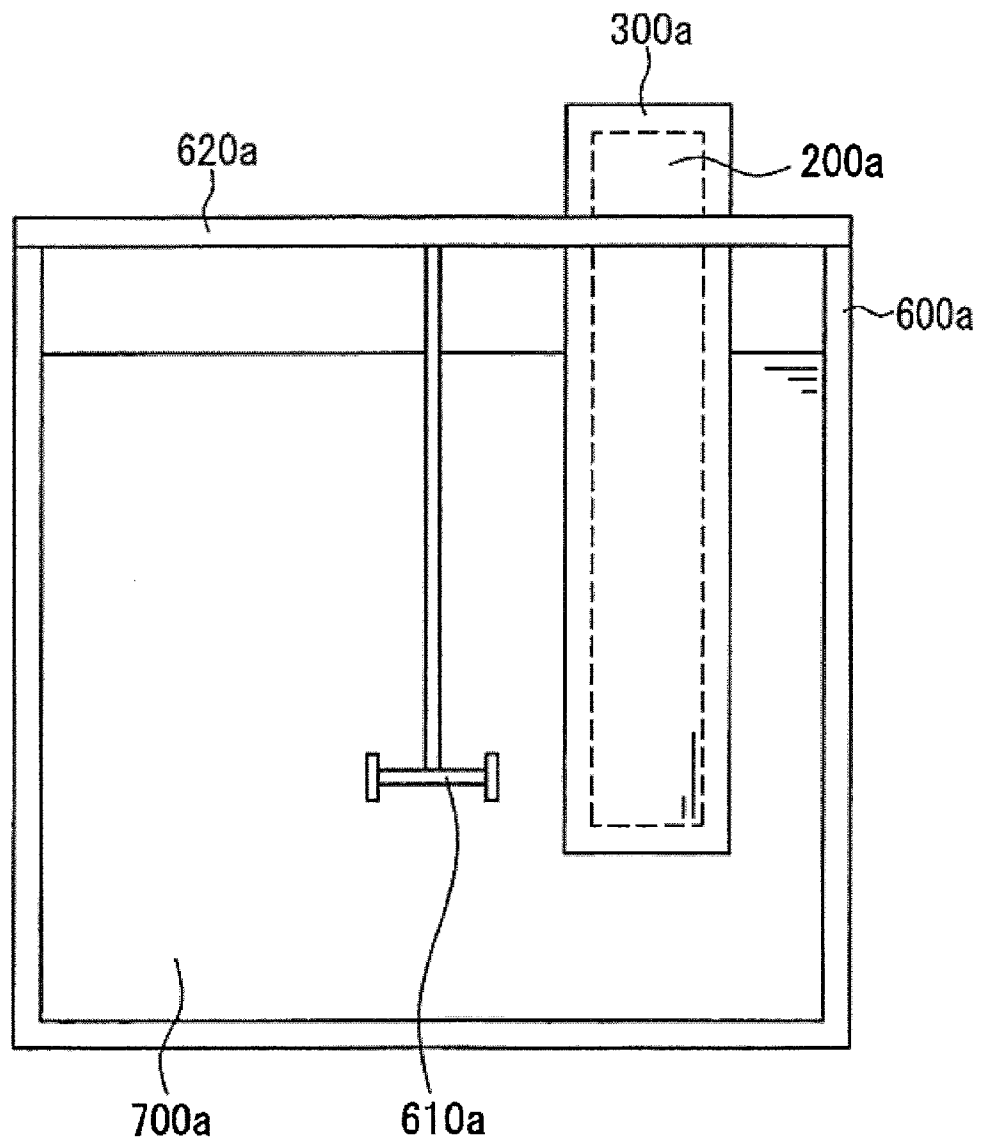
[図2]



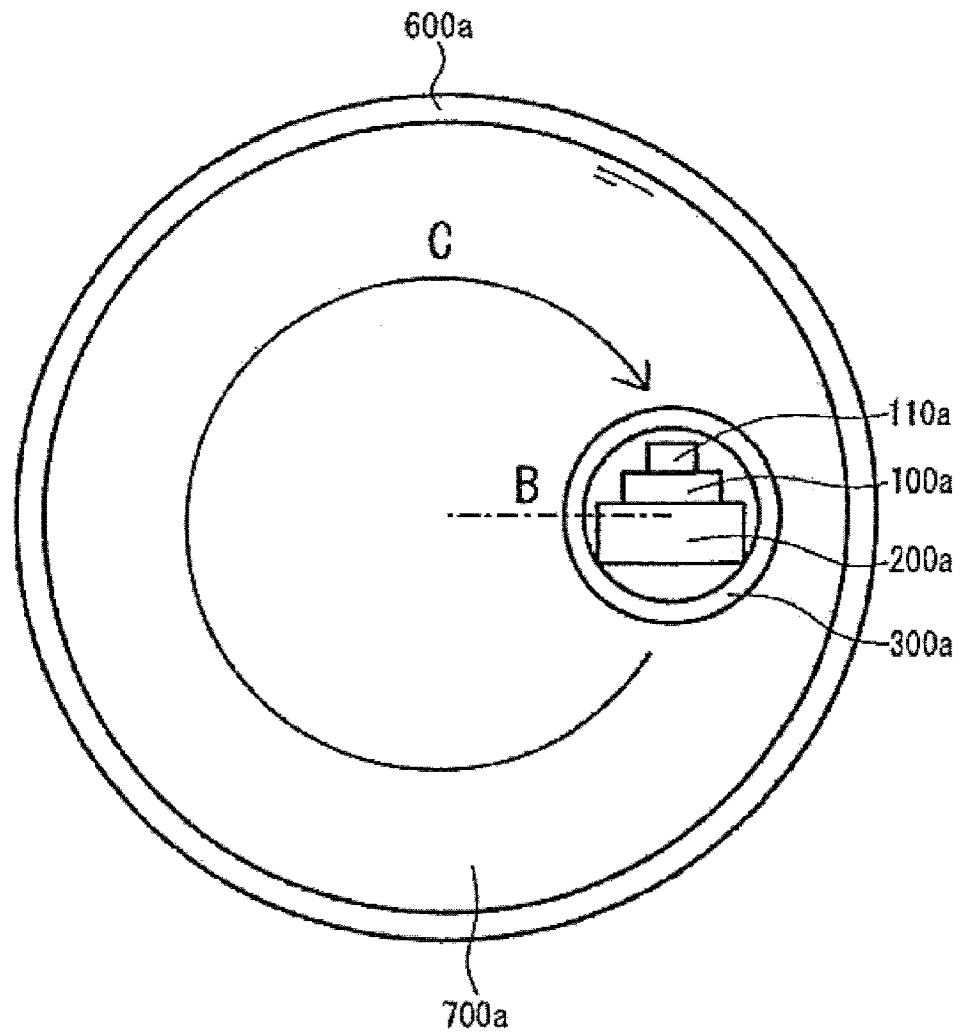
[図3]



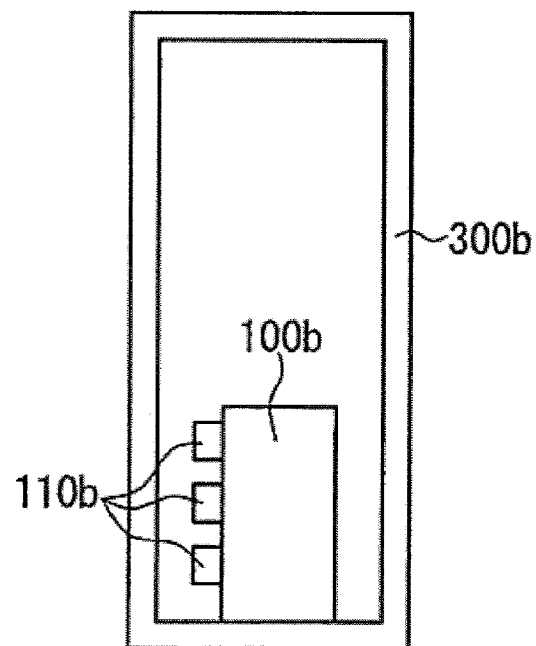
[図4]



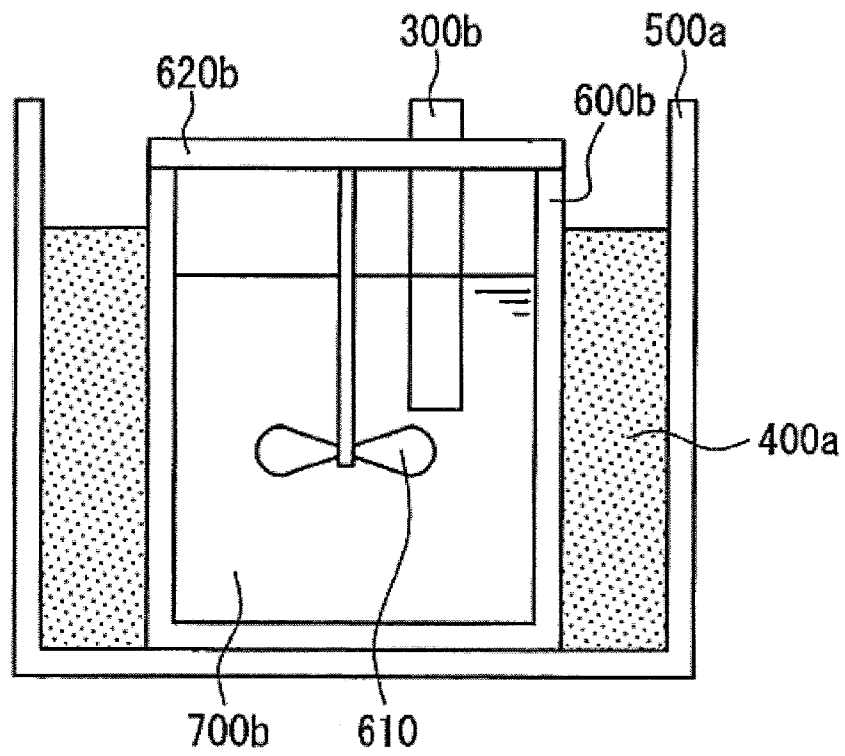
[図5]



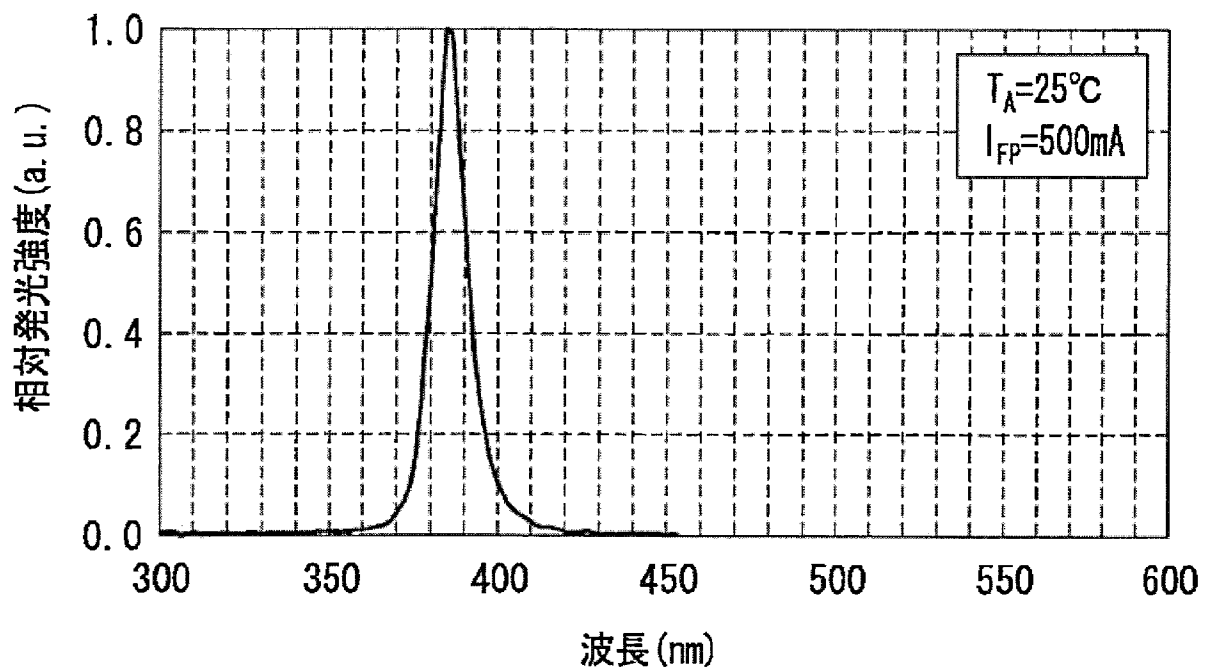
[図6]



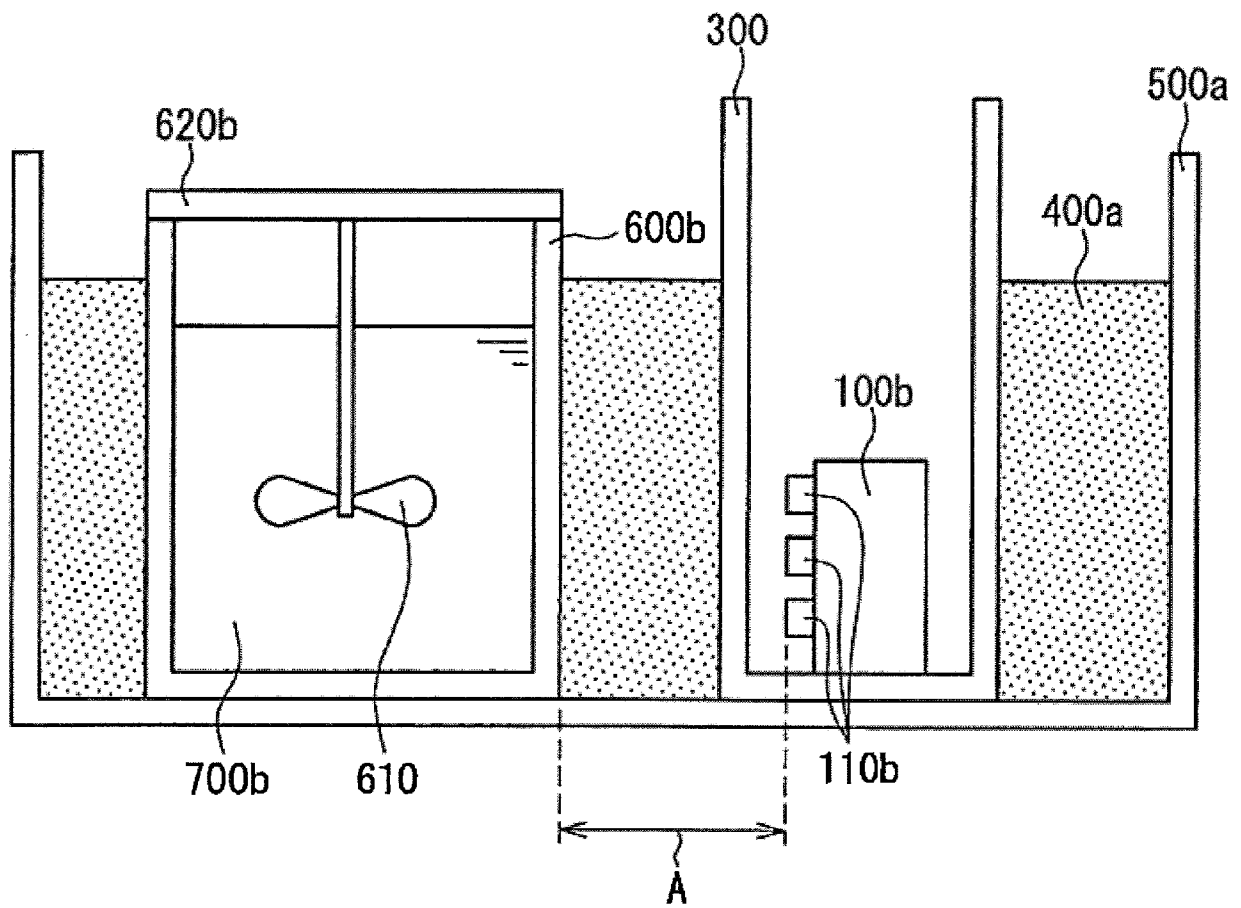
[図7]



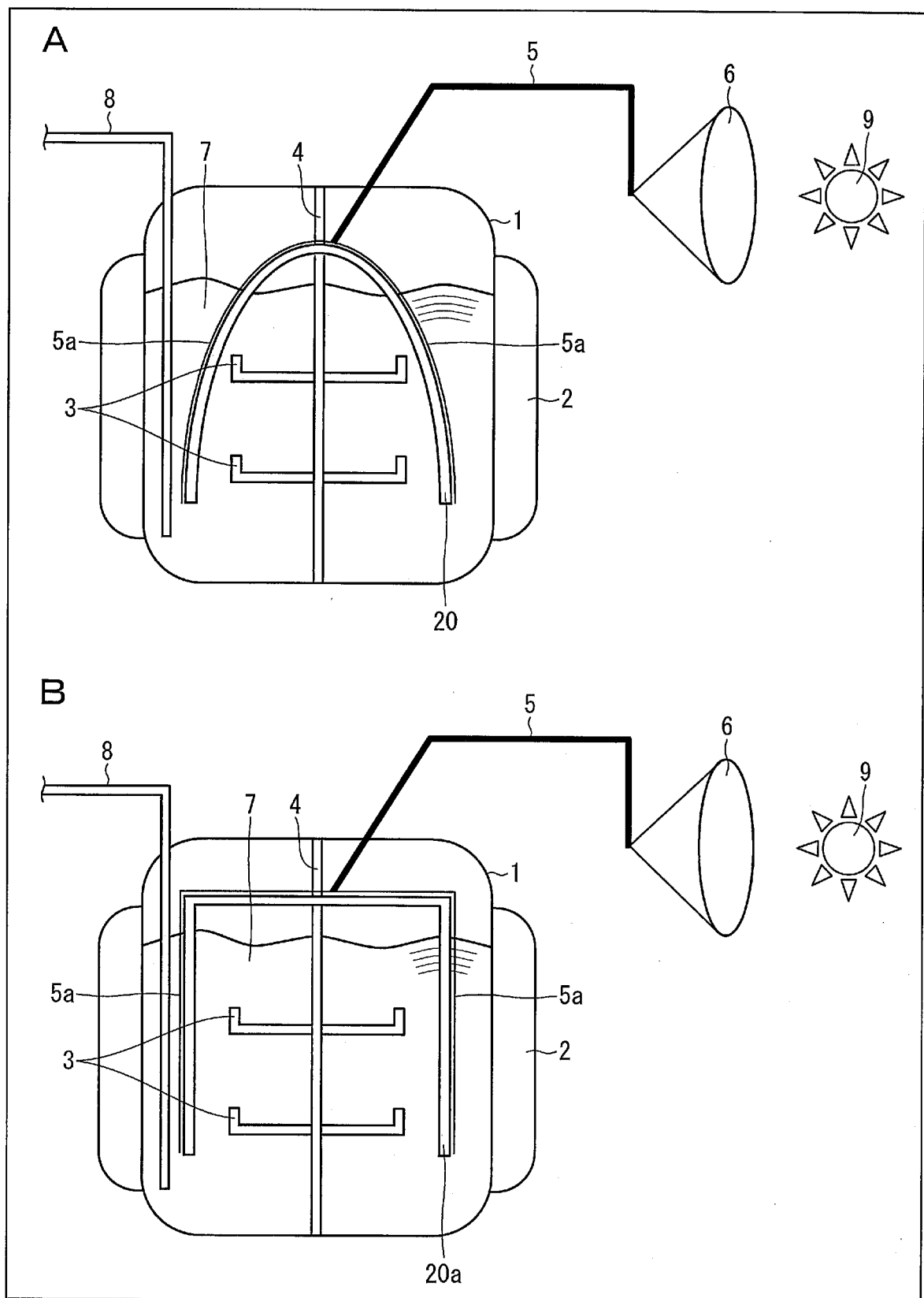
[図8]



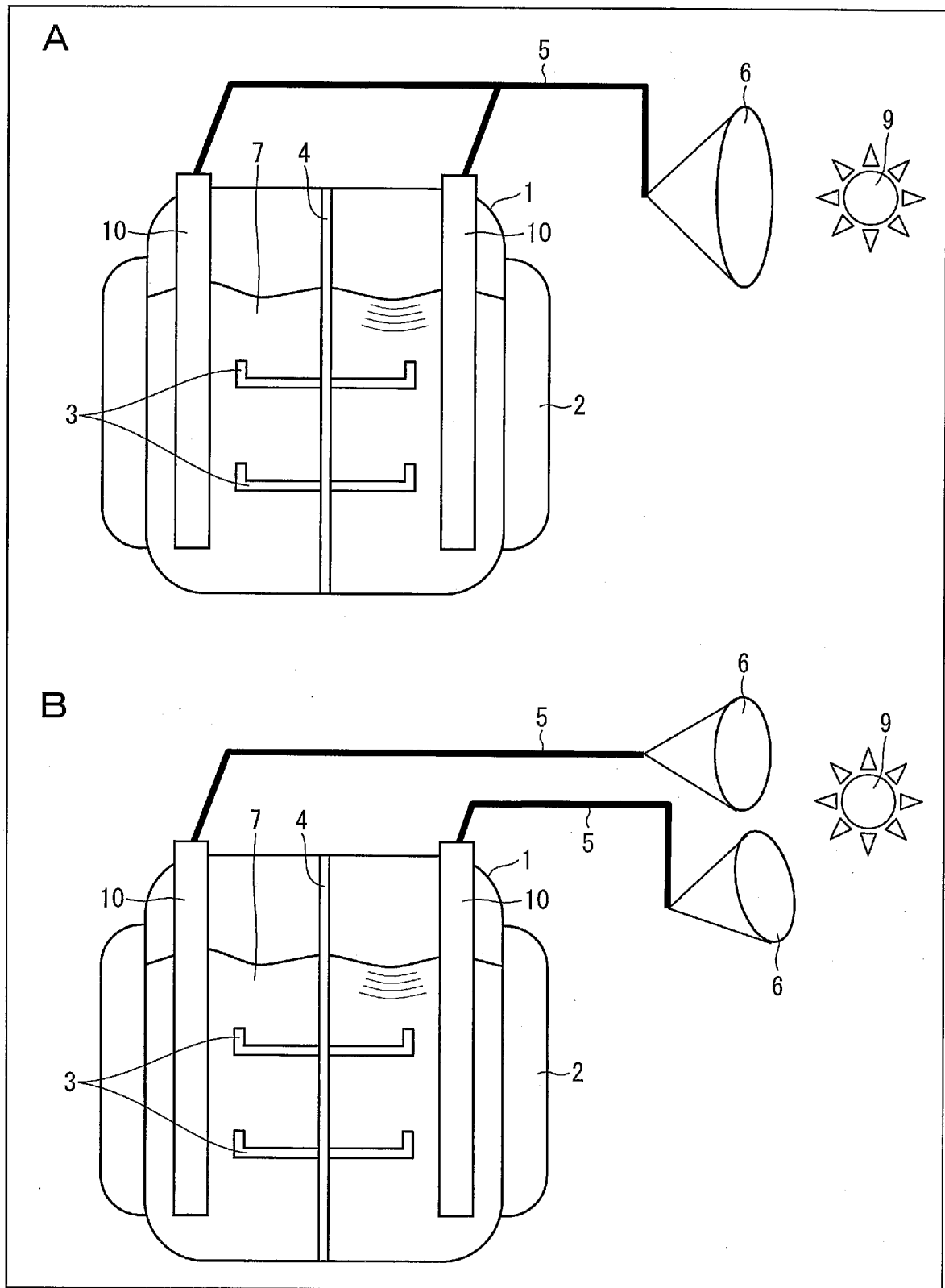
[図9]



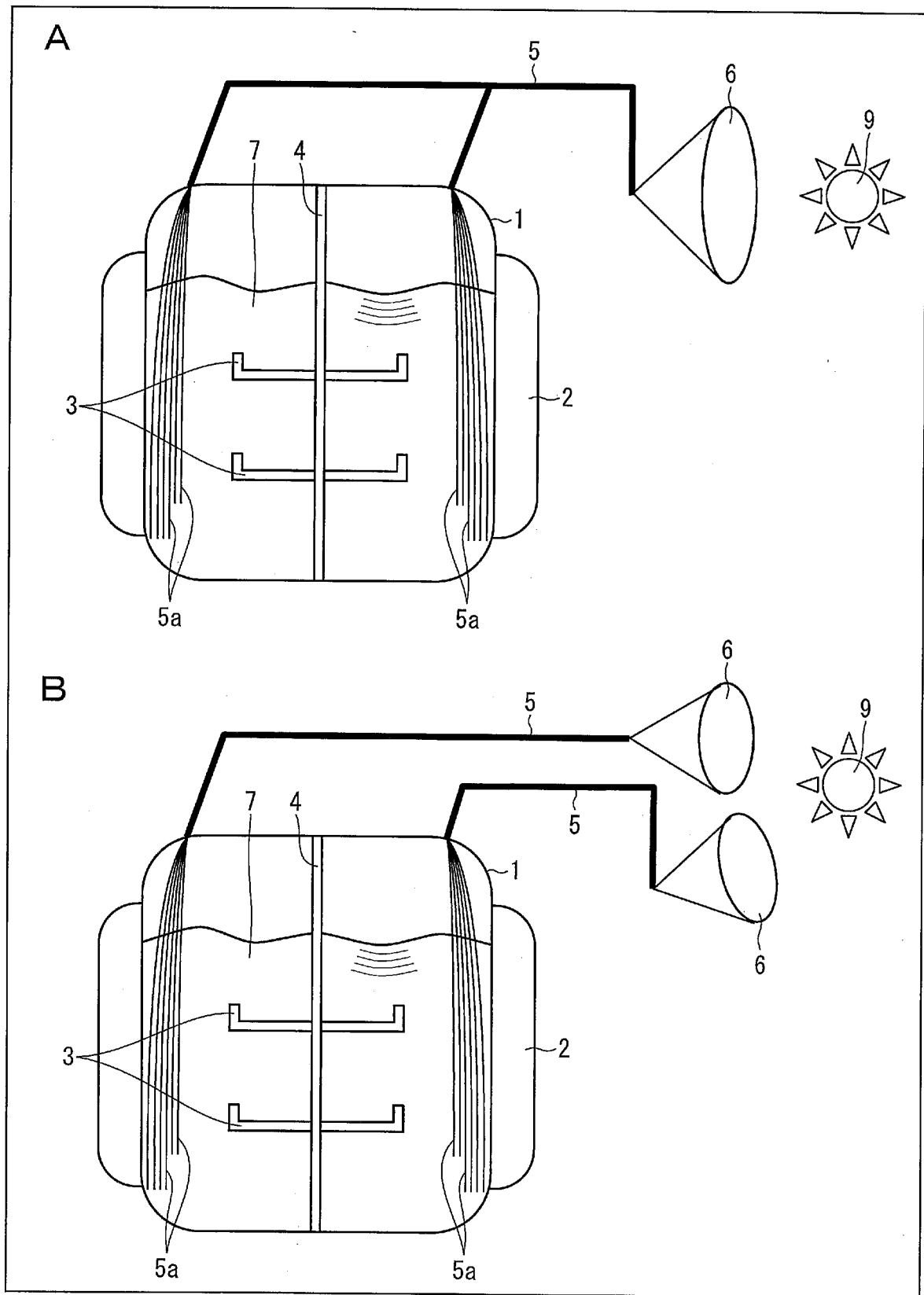
[図10]



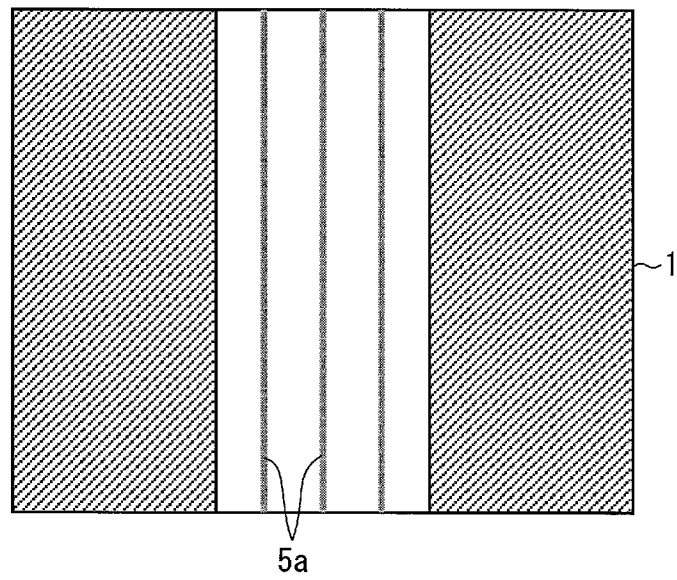
[図11]



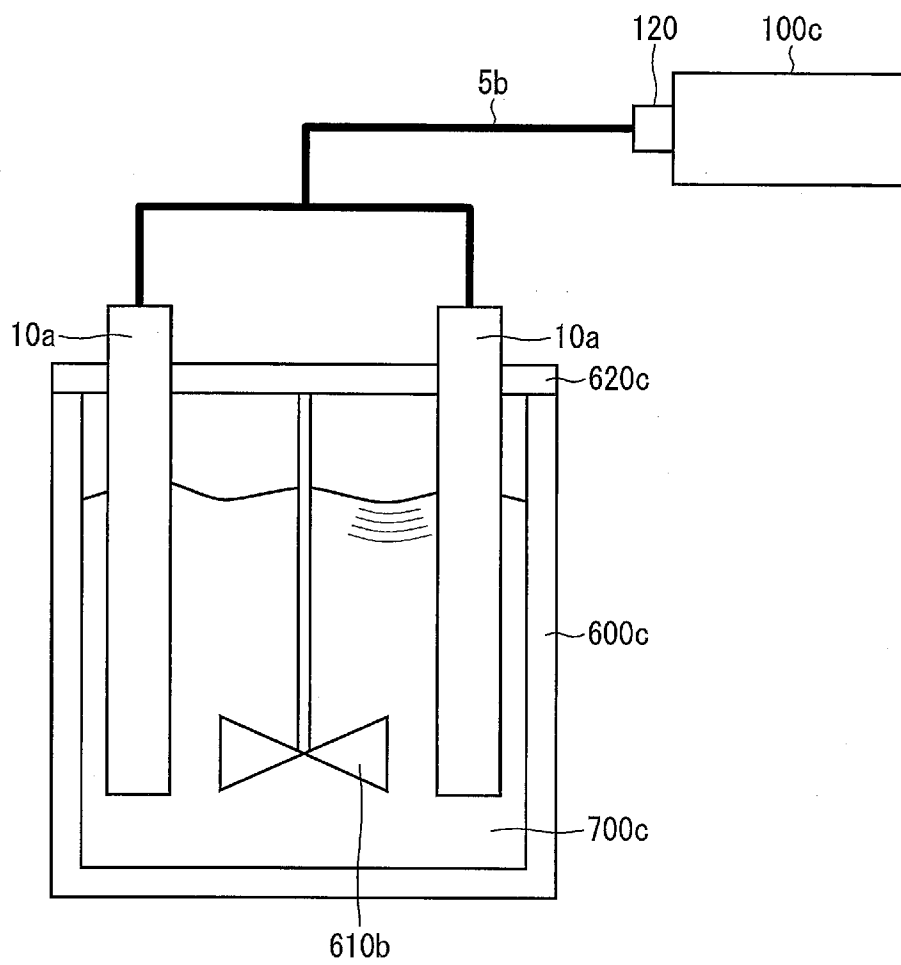
[図12]



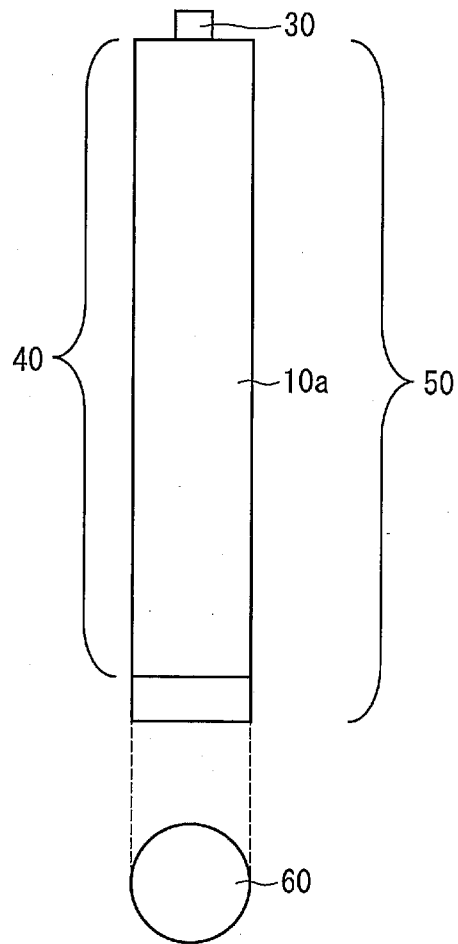
[図13]



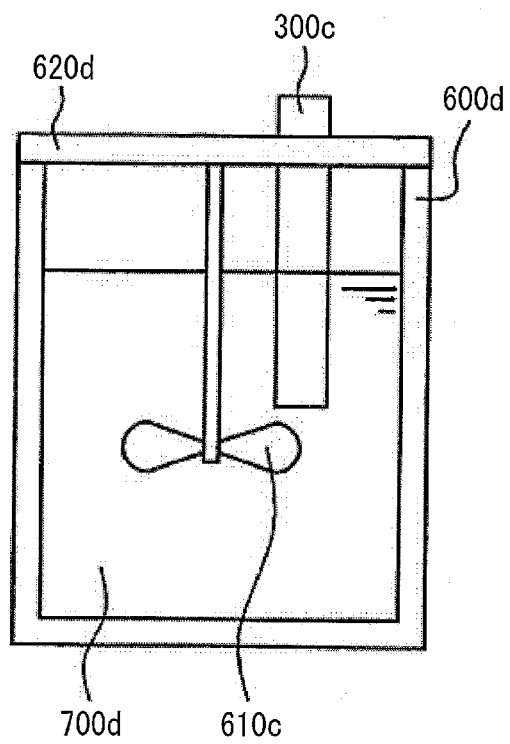
[図14]



[図15]



[図16]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2014/059116

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08F8/22(2006.01)i, C08F14/06(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)

C08F6/00-246/00, C08F301/00

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	1996-2014
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2014	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2014

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

JSTPlus/JST7580 (JDreamIII)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y A	JP 2002-275213 A (Kaneka Corp.), 25 September 2002 (25.09.2002), claims; paragraphs [0014], [0018], [0038] to [0040]; examples & US 2004/0048945 A1 & EP 1361231 A1 & WO 2002/055565 A1 & CA 2434919 A & CN 1486334 A	1, 5, 7-9, 11, 15-16 1-8, 12-15 10
X Y	JP 63-145305 A (Tokuyama Sekisui Co., Ltd.), 17 June 1988 (17.06.1988), claims; page 2, upper right column, lines 14 to 16; page 3, upper left column, line 4 to lower right column, line 5; examples (Family: none)	9-11, 14, 16 1-8, 12-15

☒ 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
06 June, 2014 (06.06.14)

Date of mailing of the international search report
17 June, 2014 (17.06.14)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2014/059116

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 2000-344830 A (Tokuyama Sekisui Co., Ltd.), 12 December 2000 (12.12.2000), claims; paragraphs [0015], [0023]; examples (Family: none)	3-4, 12-13
A	JP 58-103507 A (Nippon Carbide Industries Co., Inc.), 20 June 1983 (20.06.1983), claims; examples (Family: none)	1-16
P, A	WO 2013/069542 A1 (Kaneka Corp.), 16 May 2013 (16.05.2013), claims; examples & TW 201323464 A	1-16

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））

Int.Cl. C08F8/22(2006.01)i, C08F14/06(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, C08F301/00

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	1971-2014年
日本国実用新案登録公報	1996-2014年
日本国登録実用新案公報	1994-2014年

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

JSTPlus/JST7580(JDreamII)

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 A	JP 2002-275213 A（鐘淵化学工業株式会社）2002.09.25, 特許請求の範囲、【0014】、【0018】、【0038】～【0040】、実施例 & US 2004/0048945 A1 & EP 1361231 A1 & WO 2002/055565 A1 & CA 2434919 A & CN 1486334 A	1, 5, 7-9, 11, 15-16 1-8, 12-15 10
X Y	JP 63-145305 A（徳山積水工業株式会社）1988.06.17, 特許請求の範囲、第2頁右上欄第14行～第16行、 第3頁左上欄第4行～右下欄第5行、実施例（ファミリーなし）	9-11, 14, 16 1-8, 12-15

☒ 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

06.06.2014

国際調査報告の発送日

17.06.2014

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）

松本 淳

4 J

4675

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 2000-344830 A (徳山積水工業株式会社) 2000. 12. 12, 特許請求の範囲、【0015】、【0023】、実施例 (ファミリーなし)	3-4, 12-13
A	JP 58-103507 A (日本カーバイド工業株式会社) 1983. 06. 20, 特許請求の範囲、実施例 (ファミリーなし)	1-16
P, A	WO 2013/069542 A1 (株式会社カネカ) 2013. 05. 16, 特許請求の範囲、実施例 & TW 201323464 A	1-16