

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号
特許第5545723号
(P5545723)

(45) 発行日 平成26年7月9日(2014.7.9)

(24) 登録日 平成26年5月23日(2014.5.23)

(51) Int.Cl.

F I

CO8F 8/12 (2006.01)

CO8F 16/06 (2006.01)

CO8F 8/12

CO8F 16/06

請求項の数 5 (全 10 頁)

(21) 出願番号	特願2010-62768 (P2010-62768)	(73) 特許権者	000003296
(22) 出願日	平成22年3月18日 (2010.3.18)		電気化学工業株式会社
(65) 公開番号	特開2011-195672 (P2011-195672A)		東京都中央区日本橋室町二丁目1番1号
(43) 公開日	平成23年10月6日 (2011.10.6)		日本橋三井タワー
審査請求日	平成24年12月28日 (2012.12.28)	(74) 代理人	100112874
			弁理士 渡邊 薫
		(72) 発明者	小塚 隆弘
			新潟県糸魚川市大字青海2209 電気化学工業株式会社 青海工場内
		審査官	松本 淳

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ポリビニルアルコール樹脂の製造方法及び製造装置

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

ポリビニルエステルと有機溶媒とからなる醗化原料溶液が通流する流路中央部に醗化触媒を導入する導入工程と、

前記醗化原料溶液と導入された醗化触媒とをスタティックミキサーで混合する混合工程と、

を有し、

前記混合工程により得られた混合物をベルト上に載置して醗化反応を進行させるポリビニルアルコール樹脂の製造方法。

【請求項2】

前記醗化原料溶液におけるポリビニルエステル濃度を20～60質量%、粘度を0.01～30Pa・sとし、

該醗化原料溶液に、醗化触媒を、濃度が0.2～10質量%となるように導入する請求項1に記載のポリビニルアルコール樹脂の製造方法。

【請求項3】

ポリビニルエステルと有機溶媒とからなる醗化原料溶液が通流する流路中央部に醗化触媒を導入する触媒導入機構と、

該触媒導入機構よりも下流側に配置され、前記醗化原料溶液と導入された醗化触媒とを混合する1又は2以上のスタティックミキサーと、

一方向に移動するベルトと、

を有し、

前記ベルトに前記スタティックミキサーから排出された混合物を載置して鹸化反応を進行させるポリビニルアルコール樹脂の製造装置。

【請求項 4】

前記スタティックミキサーは、1 エlementあたりの圧力損失が0.05 MPa未満であることを特徴とする請求項3に記載のポリビニルアルコール樹脂の製造装置。

【請求項 5】

前記触媒導入機構は、前記流路の中心部を通り、通流方向に対して垂直に貫通するように配設され、触媒を含む溶液が通流する導入管と、該導入管の前記流路中心部に相当する位置に設けられ、前記スタティックミキサー側に開口する導入口と、を有することを特徴とする請求項3又は4に記載のポリビニルアルコール樹脂の製造装置。

10

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、ポリビニルアルコール樹脂の製造方法及び製造装置に関する。より詳しくは、ポリビニルアルコール樹脂を製造する際の鹸化工程についての技術に関する。

【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。

20

【0003】

その際、ポリビニルエステルの鹸化には、例えばインライン式の混合機を備えたベルト型反応器が使用されている。図4はベルト型反応器を使用した従来の鹸化方法を示す図である。図4に示すように、従来のベルト型反応器を使用し、ポリ酢酸ビニルをメタノール溶媒中でアルカリ触媒により鹸化する場合は、先ず、ポリ酢酸ビニルのメタノール溶液とアルカリ溶液とを混合容器101内に投入し、ローターミキサー(混合機)102などにより所定時間混合する。その後、混合物104をベルト103上に載置して、所定の温度条件下で鹸化反応を進行させる。

30

【0004】

また、従来、ニーダーを使用して、ポリビニルエステル及び有機溶媒からなる鹸化反応原液(スラリー)と鹸化触媒とを混合した後、塔型の鹸化反応器で鹸化反応を進行させる方法も提案されている(特許文献1、2参照)。更に、ポリビニルエステル溶液と鹸化触媒とをインラインミキサーで混合した後、プラネタリー攪拌機付き反応器中で鹸化する方法(特許文献3参照)や、鹸化を行う反応器内にスタティックミキサーを設けた装置(特許文献4参照)も提案されている。

【先行技術文献】

【特許文献】

40

【0005】

【特許文献1】特開2000-355611号公報

【特許文献2】特開2001-55414号公報

【特許文献3】特表2008-510880号公報

【特許文献4】国際公開第2003/033548号パンフレット

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

しかしながら、前述した従来の鹸化方法には、以下に示す問題点がある。即ち、ローターミキサー、ニーダー及びプラネタリー攪拌機などの動力を必要とする混合機を使用する

50

方法は、エネルギー消費量が多いという問題点がある。一方、特許文献4に記載の装置のように、混合機にスタティックミキサーを使用すれば、エネルギー消費量を低減することができるが、反応器内にスタティックミキサーを配設しただけでは、原料を均一に混合することはできない。更に、特許文献4に記載の技術は、超臨界流体や高温高压の流体を用いるため、耐圧性を有する装置が必要となるという問題点もある。

【0007】

そこで、本発明は、品質を低下させずに、消費エネルギー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ことを主目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0008】

本発明に係るポリビニルアルコール樹脂の製造方法は、ポリビニルエステルと有機溶媒とからなる醗化原料溶液が通流する流路中央部に醗化触媒を導入する導入工程と、前記醗化原料溶液と導入された醗化触媒とをスタティックミキサーで混合する混合工程とを有し、前記混合工程により得られた混合物をベルト上に載置して醗化反応を進行させる。

本発明においては、スタティックミキサーで混合しているため、混合に要するエネルギーが不要となる。また、スタティックミキサーでの混合は発熱しないため、混合中に醗化反応が進行することがない。これにより、製造されるポリビニルアルコール樹脂の品質が安定する。更に、醗化原料溶液が通流する流路の中央部に醗化触媒を導入しているため、混合効率に優れ、短時間で醗化原料溶液と触媒とを混合することができる。

この製造方法では、醗化原料溶液におけるポリビニルエステル濃度を20～60質量%、粘度を0.01～30Pa・sとし、この醗化原料溶液に、醗化触媒を、濃度が0.2～10質量%となるように導入してもよい。

【0009】

本発明に係るポリビニルアルコール樹脂の製造装置は、ポリビニルエステルと有機溶媒とからなる醗化原料溶液が通流する流路中央部に醗化触媒を導入する触媒導入機構と、該触媒導入機構よりも下流側に配置され、前記醗化原料溶液と導入された醗化触媒とを混合する1又は2以上のスタティックミキサーと、一方向に移動するベルトとを有し、前記ベルトに前記スタティックミキサーから排出された混合物を載置して醗化反応を進行させるものである。

本発明においては、混合機にスタティックミキサーを使用しているため、混合機を動作させるための動力が不要となる。また、スタティックミキサーは混合熱が発生しないため、混合中に醗化反応が進むことがなく、品質が安定する。更に、触媒導入機構により、触媒を流路中心部に導入しているため、短時間で良好な混合状態にすることができる。

この装置では、スタティックミキサーとして、1エレメントあたりの圧力損失が0.05MPa未満のものを使用することができる。

また、前記触媒導入機構は、前記流路の中心部を通り、通流方向に対して垂直に貫通するように配設され、触媒を含む溶液が通流する導入管と、該導入管の前記流路中心部に相当する位置に設けられ、前記スタティックミキサー側に開口する導入口と、を有していてもよい。

【発明の効果】

【0010】

本発明によれば、ポリビニルエステルと有機溶媒とからなる醗化原料溶液が通流する流路中央部に醗化触媒を導入し、スタティックミキサーで混合しているため、製造されるポリビニルアルコール樹脂の品質を低下させずに、消費エネルギーを低減することができる。

【図面の簡単な説明】

【0011】

【図1】本発明の実施形態に係るポリビニルアルコール樹脂の製造方法で使用する醗化装置の構成を模式的に示す図である。

【図2】(a)は図1に示す醗化装置の触媒導入機構の構成例を示す断面図であり、(b)

10

20

30

40

50

）は（ a ）に示す A - A 線による断面図である。

【図 3】横軸に鹸化度、縦軸に頻度数をとって、実施例 1 及び比較例 1 の P V A 樹脂における鹸化度分布を示すヒストグラムである。

【図 4】ベルト型反応器を使用した従来の鹸化方法を示す図である。

【発明を実施するための形態】

【 0 0 1 2 】

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。本発明の実施形態に係るポリビニルアルコール（ P V A ）樹脂の製造方法では、以下に示す重合工程及び鹸化工程を行って、 P V A 樹脂を製造する。

【 0 0 1 3 】

〔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単量体とを共重合して、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、ピパリン酸ビニル及びパ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。

【 0 0 1 4 】

また、これらビニルエステルと共重合可能な他の単量体は、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 - 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単量体、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単量体、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単量体、アルキルビニルエーテル類などが挙げられる。

【 0 0 1 5 】

〔鹸化工程〕

次に、前述した重合工程で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。

【 0 0 1 6 】

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。

【 0 0 1 7 】

図 1 は本実施形態の P V A 樹脂の製造方法で使用する鹸化装置の構成を模式的に示す図である。また、図 2（ a ）はその触媒導入機構の構成例を示す断面図であり、図 2（ b ）は図 2（ a ）に示す A - A 線による断面図である。本実施形態の P V A 樹脂の製造方法では、例えば図 1，2 に示すように、流路 1 内に、重合工程で得たポリビニルエステルと有機溶媒とからなる鹸化原料溶液を通流させ、その中心部に鹸化触媒を含む溶液を導入する

10

20

30

40

50

。そして、これらを、スタティックミキサー 2 で混合した後、その混合物 4 を、例えばベルト 3 上などに載置して鹸化反応を進行させる。

【0018】

このとき、鹸化原料溶液の粘度は、 $0.01 \sim 30 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ とすることが好ましい。鹸化原料溶液の粘度が $0.01 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ 未満の場合、溶媒使用量が多くなるため、製造コストが増加することがあり、また、鹸化原料溶液の粘度が $30 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ を超えると、移送が難しくなることがあるからである。

【0019】

更に、鹸化原料溶液中のポリビニルエステル濃度は、 $20 \sim 60$ 質量% とすることが好ましい。なお、ポリビニルエステルの濃度が 20 質量% 未満の場合、溶液の粘度が低くなるため反応は容易となるが、その一方でより多くの溶媒を使用することになるため、PVA 樹脂の製造コストが増加してしまう。また、ポリビニルエステルの濃度が 60 質量% を超えると、溶液の粘度が高くなって移送が難しくなることがある。

【0020】

一方、鹸化触媒溶液中の鹸化触媒濃度は、 $0.2 \sim 10$ 質量% とすることが好ましい。鹸化触媒濃度が 0.2 質量% 未満の場合、反応速度が遅くなることがあり、また鹸化触媒濃度が 10 質量% を超えると、反応終了後の中和反応により塩が多量に生成し、洗浄工程で多量の洗浄液が必要となることがあるからである。

【0021】

また、流路 1 の中心部に鹸化触媒溶液を導入する方法としては、例えば、図 2 に示すように、流路 1 に、その通流方向と直交する方向に、導入口 5 a を備えた鹸化触媒導入管 5 を貫通させて、その導入口 5 a を、流路 2 の中心部に通流方向下流側に向けて配置する方法がある。ここで、鹸化触媒導入管 5 を貫通させているのは、流路 1 の通流方向に直交する断面における各位置での流速を極力等しくして、鹸化原料溶液の流れの乱れを最小限に抑えるためである。

【0022】

更に、流路 1 の中心部に鹸化触媒溶液を導入しているのは、混合効率を良好にするためである。なお、流路 1 の中心部から外れた位置に鹸化触媒溶液を導入した場合、通流方向に直交する断面における各位置において濃度むらが生じる。なお、導入口 5 a の大きさは、特に限定されるものではないが、流路 1 の直径に対して、 $0.05 \sim 0.5$ 倍であることが望ましい。触媒導入機構をこのような構成にすることにより、鹸化原料溶液の流れの乱れを抑制し、効率的に原料を混合することができる。

【0023】

なお、鹸化触媒溶液の導入方法は、図 2 に示す方法に限定されるものではなく、装置構成などに応じて適宜選択することができる。例えば、鹸化触媒導入管 5 を L 字状の片持ちとしたり、鹸化触媒導入管 5 を十字状とし、その中心に導入口 5 a を設けたりすることもできる。

【0024】

一方、スタティックミキサー 2 の種類や配設数は、特に限定されるものではなく、流量、流速及び濃度などの条件に応じて適宜選択することができる。その際、スタティックミキサー 2 としては、1 エlement あたりの圧力損失が 0.05 MPa 未満のものを使用することが好ましい。これにより、許容圧力が高い高価なポンプを使用しなくても、複数のエlement を配設することが可能となるため、既存の設備を利用して、従来よりも少ないエネルギーで、良好な混合状態 ($\text{Cov} = 0.01$ 以下) を得ることができる。

【0025】

また、スタティックミキサー 2 の 1 エlement あたりの圧力損失は、 0.03 MPa 未満であることがより好ましく、これにより、スタティックミキサー 2 の配設数を多くすることができるため、混合度をより高めることができる。ただし、スタティックミキサー 2 の配設数 (エlement 数) を多くすると、混合度合いが高くなる一方で圧力損失が大きくなるため、原料供給ポンプや供給配管の許容圧力に応じて、口径を選択することが望まし

10

20

30

40

50

い。

【0026】

更に、本実施形態のPVA樹脂の製造方法で使用する鹼化装置では、圧力損失が異なる複数種のスタティックミキサーを、組み合わせて使用することもできる。せん断速度と圧力損失とは相反する関係にあり、例えば、高いせん断速度を得るためには、スタティックミキサーの口径を小さくする必要があるが、口径が小さいと圧力損失が高くなる。このような場合でも、圧力損失が異なる複数種のスタティックミキサーを使用し、ポンプの許容圧力以下になるように、その配設比率を変えることにより、圧力損失の増加を抑制しつつ、せん断速度を高めることが可能となる。

【0027】

このスタティックミキサー2で混合した混合物4は、所定の温度条件下で所定時間保持し、鹼化反応を進行させる。例えば、図1に示すベルト型反応器の場合は、ベルト3を移動させながら、20～50の温度条件下で保持する。このときの保持時間は、目的とする鹼化度に応じて設定することができ、例えば平均鹼化度を90モル%程度にしたいときは、30分程度保持すればよい。なお、本発明は、ベルト型反応器を使用するものに限定されるものではなく、ベルト型反応器以外に、例えばニーダー型反応器及び塔型反応器などにも適用することができる。

【0028】

この鹼化工程により、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鹼化されて、ビニルアルコール単位となる。なお、前述した鹼化工程により得られるPVA樹脂の鹼化度は、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。

【0029】

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鹼化工程を行った後、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。

【0030】

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、鹼化原料溶液と鹼化触媒溶液とをスタティックミキサーで混合しているため、混合のための動力が不要となる。これにより、鹼化工程におけるエネルギー消費量を大幅に低減することができる。また、スタティックミキサーは、混合熱が発生しないため、混合時に鹼化反応が進行することがない。このため、製造されるPVA樹脂の品質を安定化することができる。

【0031】

更に、本実施形態のPVA樹脂の製造方法では、ポリビニルエステルと有機溶媒とからなる鹼化原料溶液が流通する流路の中心部に、鹼化触媒を含む溶液を導入しているため、スタティックミキサーを使用しても、短時間で良好な混合状態を得ることができる。その結果、製造されるPVA樹脂の品質を低下させることがなく、製造に要するエネルギーを低減することができる。

【実施例】

【0032】

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1に示すスタティックミキサー2を備えるベルト型反応器（実施例）又は図4に示すローターミキサー102を備えるベルト型反応器（比較例）を使用して、重合工程で得たポリ酢酸ビニルを鹼化し、ポリビニルアルコール（PVA）樹脂を得た。

【0033】

具体的には、実施例1～5では、1エレメントあたりの圧力損失が異なる2種類のスタティックミキサーA（圧力損失高）、B（圧力損失低）を使用し、下記表1に示す条件で、鹼化原料溶液であるポリ酢酸ビニル・メタノール溶液（濃度：37.5質量%）と、鹼化触媒溶液である水酸化ナトリウム・メタノール溶液（濃度：3質量%）を混合した。一

10

20

30

40

50

方、比較例 1 では、ケーシングとローターにピンを配置したローターミキサーを使用し、回転数を 650rpm にして、下記表 1 に示す条件で、ポリ酢酸ビニル・メタノール溶液（濃度：37.5 質量％）と、水酸化ナトリウム・メタノール溶液（濃度：1.5 質量％）とを混合した。

【0034】

【表 1】

		比較例	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5
ミキサーの種類		ローターミキサー	スタティックミキサー A	スタティックミキサー B	スタティックミキサー A	スタティックミキサー A	スタティックミキサー A
エレメント数（個）		—	16	20	20	15	10
フィード量 （リットル／時）	鹼化原料溶液	5106	5106	7323	7323	7323	7323
	鹼化触媒溶液	606	606	844	844	844	844
剪断速度（1/s）		—	350	400	500	500	500
鹼化原料溶液入口温度（℃）		35	38	42	42	42	42
混合熱 ΔT（℃）		4	0	0	0	0	0
粘度 （Pa・s）	混合前	5.4	5.4	5.3	5.1	5.1	5.1
	混合後	3.3	3.3	3.2	3.1	3.1	3.1
モーター動力（kW）		33	—	—	—	—	—
CoV		—	0.0075	0.0012	0.0012	0.012	0.12
圧力損失（MPa）		0.51	0.63	0.52	0.94	0.73	0.52
滞留時間（秒）		6.9	2.1	1.7	1.8	1.4	0.9

【0035】

なお、上記表 1 に示す粘度は、CVOレオメーターを使用し、モード：Viscometry Mode マルチ剪断速度測定、温度：40℃、濃度：37.5 質量％、コーン：CP4°/40mm、剪断速度：1～1000s⁻¹、Delay：5～15 秒、Integration：10 秒にして、測定した値である。また、モーター動力は、モーター効率を 0.6 として計算した値である。更に、CoV（Coefficient of Variation）は、ミキサー出口における偏差定数（ σ/μ ）である。

【0036】

次に、前述した方法及び条件で混合した混合物を、ベルト 3，103 上に載置し、40℃の温度条件下で、30 分保持して、鹼化反応を進行させた。その後、濾過・乾燥を行い、実施例 1～5 及び比較例 1 の PVA 樹脂を得た。

【0037】

そして、実施例 1 及び比較例 1 の PVA 樹脂について、赤外分光（IR：Infrared Spectroscopy）法により鹼化度分布を測定した。具体的には、1 回反射形全反射測定装置（ZnSe プリズム）を備えた島津製作所 FT-IR 8400 装置を使用して、任意に抽出した PVA 粒子 50 粒について一粒毎に IR 測定を行い、下記数式 1 に示す計算式を用いて、それぞれの鹼化度を求めた。なお、下記数式 1 における D_{1730} は波数 1730 cm⁻¹ の吸光度であり、 D_{844} は波数 844 cm⁻¹ の吸光度である。

【0038】

【数 1】

$$\text{鹼化度(mol\%)} = \frac{D_{1730}}{D_{844}} \times 3.593$$

【0039】

図3は横軸に鹼化度、縦軸に頻度数をとって、実施例1及び比較例1のPVA樹脂における鹼化度分布を示すヒストグラムである。図3に示すように、混合にスタティックミキサーを使用した場合でも、ローターミキサーを使用した場合と同等の鹼化度分布をもつPVA樹脂が得られた。

10

【0040】

一方、ローターミキサーを使用して、年間で8000時間稼働させると想定した場合、表1に示すようにモーター動力が33kWであるため、年間動力は約260MWHとなる。これに対して、混合機をスタティックミキサーにすることにより、この動力の全てを削減することができる。また、表1に示すように、ローターミキサーで混合した場合、4の混合熱が発生したが、スタティックミキサーで混合すると、混合熱は発生しなかった。

【0041】

以上の結果から、混合機にスタティックミキサーを使用し、鹼化原料溶液が通流する流路の中心部に、鹼化触媒溶液を導入することにより、従来よりも少ないエネルギーで、従来と同等以上の品質のPVA樹脂を製造することが可能であることが確認された。

20

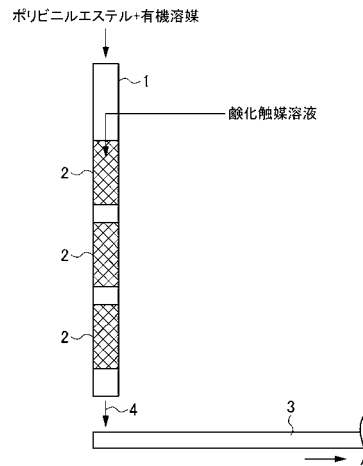
【符号の説明】

【0042】

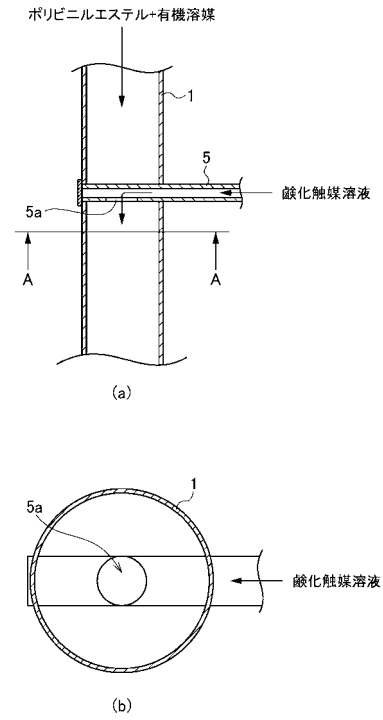
- 1 流路
- 2 スタティックミキサー
- 3、103 ベルト
- 4、104 混合物
- 5 鹼化触媒導入管
- 5a 導入口
- 101 混合容器
- 102 ローターミキサー

30

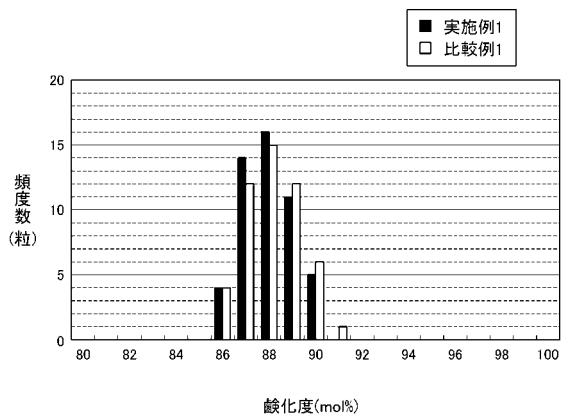
【図 1】



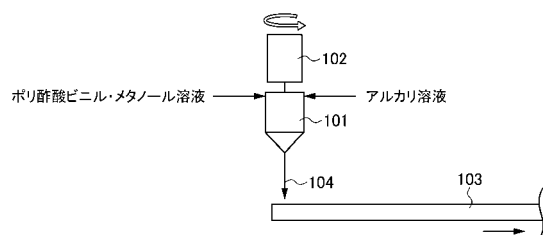
【図 2】



【図 3】



【図 4】



フロントページの続き

(56)参考文献 特開昭57-121006(JP,A)
特表2008-510880(JP,A)
特開昭48-099752(JP,A)
特開昭48-099290(JP,A)
国際公開第2003/033548(WO,A1)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
C08F 6/00-246/00
C08F 301/00