

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2006 年 5 月 11 日 (11.05.2006)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2006/049214 A1

- (51) 国際特許分類:
C08J 3/12 (2006.01) C08L 39/00 (2006.01) (FUJISE, Keiichi) [JP/JP]; 〒5250032 滋賀県草津市大路 3 丁目 5 番 4 - 9 0 8 号 Shiga (JP).
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2005/020220 (74) 代理人: 植木 久一, 外(UEKI, Kyuichi et al.); 〒5300003 大阪府大阪市北区堂島 2 丁目 1 番 1 6 号 フジタ東洋紡ビル 9 階 Osaka (JP).
- (22) 国際出願日: 2005 年 11 月 2 日 (02.11.2005)
- (25) 国際出願の言語: 日本語 (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, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.
- (26) 国際公開の言語: 日本語 (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, 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 (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- (30) 優先権データ:
特願2004-322770 2004 年 11 月 5 日 (05.11.2004) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 株式会社日本触媒 (NIPPON SHOKUBAI CO., LTD.) [JP/JP]; 〒5410043 大阪府大阪市中央区高麗橋 4 丁目 1 番 1 号 Osaka (JP). 第一工業製薬株式会社 (DAI-ICHI KOGYO SEIYAKU CO., LTD.) [JP/JP]; 〒6008873 京都府京都市下京区西七条東久保町 5 5 番地 Kyoto (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 岡村 一弘 (OKA-MURA, Kazuhiro) [JP/JP]; 〒6691324 兵庫県三田市ゆりのき台 2 丁目 3 1 - 4 Hyogo (JP). 若尾 典弘 (WAKAO, Norihiro) [JP/JP]; 〒2300062 神奈川県横浜市鶴見区豊岡町 1 1 - 1 - 3 2 5 Kanagawa (JP). 渡辺 恵児 (WATANABE, Keiji) [JP/JP]; 〒9420041 新潟県上越市安江 2 丁目 1 8 - 5 Niigata (JP). 藤瀬 圭一
- 添付公開書類:
— 国際調査報告書
- 2 文字コード及び他の略語については、定期発行される各 PCT ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: VINYLPIRROLIDONE POLYMER POWDER AND PROCESS FOR PRODUCTION THEREOF

(54) 発明の名称: ビニルピロリドン系重合体粉体およびその製造方法

(57) Abstract: A vinylpyrrolidone polymer powder having a K value of less than 50, characterized by a content of particles having sizes of 106 μ m or below of 10 % by mass or below and a content of particles having sizes exceeding 1000 μ m of 5% by mass or below; and a process for the production of vinylpyrrolidone polymer powder which is characterized by preparing a 30 to 70 % by mass solution of a vinylpyrrolidone polymer having a K value of less than 50, drying the solution by the use of a dryer of heating-surface adhesion type, and then pulverizing the dried polymer in such a way as to give a content of particles having sizes of 106 μ m or below of 10 % by mass or below and a content of particles having sizes exceeding 1000 μ m of 5% by mass or below. Thus, the invention provides a vinylpyrrolidone polymer powder which has excellent solubility in spite of its being one having a low K value as determined by the Fikentscher method and which can be converted into solutions with good handleability without dusting, and a process for the production thereof.

(57) 要約: 本発明は、K 値が 50 未満であるビニルピロリドン系重合体の粉体であって、106 μ m 以下の粒子の含有率が 10 質量%以下、1000 μ m を超える粒子の含有率が 5 質量%以下であるところに特徴を有する。本発明にかかるビニルピロリドン系重合体粉体の製造方法は、K 値が 50 未満であるビニルピロリドン系重合体を濃度 30 ~ 70 質量%の溶液とし、該溶液を加熱面密着型乾燥機を用いて乾燥したのち、106 μ m 以下の粒子の含有率が 10 質量%以下、1000 μ m を超える粒子の含有率が 5 質量%以下となるように粉砕するところに特徴を有する。これにより、フィケンチャー法による K 値が低いビニルピロリドン系重合体でありながら、優れた溶解性を有し、しかも粉塵が舞うことのない良好な取り扱い性で溶液にすることができるビニルピロリドン系重合体粉体およびその製造方法を提供できる。

WO 2006/049214 A1

明 細 書

ビニルピロリドン系重合体粉体およびその製造方法

技術分野

- [0001] 本発明は、フィケンチャー法によるK値が低いビニルピロリドン系重合体の粉体であつて、溶媒に溶解させることにより溶液として使用されるビニルピロリドン系重合体粉体およびその製造方法に関するものである。

背景技術

- [0002] 従来から、ポリビニルピロリドンやビニルピロリドン共重合体などのビニルピロリドン系重合体は、生体適合性、安全性、親水性等の長所や利点があることから、医薬品、化粧品、粘接着剤、塗料、分散剤、インキ、電子部品等の種々の用途で広く用いられている。その際、用いるビニルピロリドン系重合体の分子量は、用途に応じ、それぞれ最適な範囲があり、例えば、スティック糊用粘接着剤、保湿剤や整髪剤等の化粧品原料、錠剤バインダー等の用途においては、分子量が低い、言い換えればフィケンチャー法によるK値(以下、単に「K値」と称することもある。)が低い重合体が適している。
- [0003] ところで、ビニルピロリドン系重合体を各種用途に用いる場合、重合体を得る際の重合で使用した溶媒が重合体に残留しないようにするため、もしくは輸送・貯蔵の際の利便性を考慮して、一旦粉体の状態にしたのちに、所望の溶媒に溶解させ、溶液として使用されることが多い。
- [0004] ビニルピロリドン系重合体の粉体を工業的に得るには、
- i) ビニルピロリドン系重合体を含む溶液(通常は、ビニルピロリドン系重合体を合成する際の重合で得られた重合液)をスプレードライヤー等の噴霧型乾燥機で乾燥して粉体化する方法、もしくは、
 - ii) ビニルピロリドン系重合体を含む溶液(通常は、ビニルピロリドン系重合体を合成する際の重合で得られた重合液)をディスク回転式ドライヤー、ドラム回転式ドライヤー、ベルトドライヤー等の加熱面密着型乾燥機で乾燥させてシート状もしくは薄いチップ状の乾燥物としたのち粉碎する方法、

が一般的であり、i) および ii) のいずれを採用するかは、これまで、ビニルピロリドン系重合体のK値によって決定されていた。

[0005] 具体的には、K値が低い場合には前記i)の方法を採用し、K値が高い場合には前記ii)の方法を採用するのが一般的であった(特開2002-146033号公報や特開昭62-62804号公報参照)。これは、工業的には、通常、ビニルピロリドン系重合体を合成する際の重合で得られた重合液をそのままビニルピロリドン系重合体を含む溶液として用い、これを乾燥させるのであるが、K値が低い、言い換えれば分子量が低いビニルピロリドン系重合体の場合には、乾燥に供する溶液の粘度が低くなるため、ディスク回転式ドライヤー、ドラム回転式ドライヤー、ベルトドライヤー等の加熱面密着型乾燥機では上手くシート状もしくは薄いチップ状の乾燥物にすることができず適用が困難となり、一方、K値が高い、言い換えれば分子量が高いビニルピロリドン系重合体の場合には、乾燥に供する溶液の粘度が高くなるため、スプレードライヤー等の噴霧型乾燥機では上手く噴霧することができず適用が困難となるからである。例えば、K値が50未満といった低K値のビニルピロリドン系重合体の溶液をディスク回転式ドライヤー、ドラム回転式ドライヤー、ベルトドライヤー等の加熱面密着型乾燥機で乾燥した例は、これまでに報告されていない。

[0006] しかしながら、前記i)の噴霧型乾燥機で乾燥して粉体化する方法で得られた粉体は、必然的にその大半が粒子径の小さな微粒となるため、使用の際、所望の溶媒に溶解させて溶液とするときに、粉塵が舞いやすく取り扱い性が悪いという問題があった。しかも、一般的には、粉体はその粒子径が小さければ小さいほど溶解させやすい、と考えられるが、この常識に反し、前記i)の噴霧型乾燥機で乾燥して粉体化する方法で得られた粉体は非常に溶解性が悪く、使用の際、所望の溶媒に溶解させて溶液とするときに非常に煩雑な操作や長時間の溶解操作が必要となってしまうという問題があった。前述したように、K値が低いビニルピロリドン系重合体の粉体は、従来は前記i)の噴霧型乾燥機で乾燥することによって得られたものであり、K値が低いビニルピロリドン系重合体の粉体であって前述した溶媒に溶解させるときの取り扱い性や溶解性の問題を解決しうる粉体は、これまで知られていなかった。

[0007] そこで本発明が解決しようとする課題は、フィケンチャー法によるK値が低いビニル

ピロリドン系重合体でありながら、優れた溶解性を有し、しかも粉塵が舞うことのない良好な取り扱い性で溶液にすることができるビニルピロリドン系重合体粉体およびその製造方法を提供することにある。

発明の開示

[0008] 本発明者は、上記課題を解決するべく鋭意検討を行った。その結果、本発明者は、溶解性に関しては、粒子径が大きい粒子が多いと溶解させにくくなるという従来の知見に加え、これまで一般に考えられていた常識に反し、粒子径が小さすぎる粒子が多くても溶解させにくくなるという知見を新たに見出した。また、粉塵が舞いやすく取り扱い性が悪いという問題に関しては、粒子径が特定以下の粒子の割合が一定以下となるようにすることにより、解決できることを見出した。そして、これらの知見に基づき、 $106\ \mu\text{m}$ 以下の粒子と $1000\ \mu\text{m}$ を超える粒子の含有率がそれぞれ特定量以下であるような粉体であれば、前記課題を一挙に解決しうることを見出したのである。また、このような粉体を得るためには、K値が50未満といった低K値のビニルピロリドン系重合体であっても、ビニルピロリドン系重合体溶液を加熱面密着型乾燥機を用いて乾燥したのち粉砕する方法を適用することが重要であり、これを可能とするためには、乾燥に供する溶液濃度を特定範囲に調製しておけばよいことを見出した。本発明は、これらの知見により完成したものである。

[0009] すなわち、本発明にかかるビニルピロリドン系重合体粉体は、フィケンチャー法によるK値が50未満であるビニルピロリドン系重合体の粉体であって、 $106\ \mu\text{m}$ 以下の粒子の含有率が10質量%以下、 $1000\ \mu\text{m}$ を超える粒子の含有率が5質量%以下であることを特徴とする。

[0010] 本発明にかかるビニルピロリドン系重合体粉体の製造方法は、フィケンチャー法によるK値が50未満であるビニルピロリドン系重合体を濃度30～70質量%の溶液とし、該溶液を加熱面密着型乾燥機を用いて乾燥したのち、 $106\ \mu\text{m}$ 以下の粒子の含有率が10質量%以下、 $1000\ \mu\text{m}$ を超える粒子の含有率が5質量%以下となるように粉砕する。

発明を実施するための最良の形態

[0011] 以下、本発明にかかるビニルピロリドン系重合体粉体およびその製造方法について

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し得る。

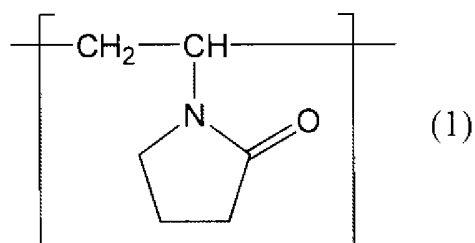
[0012] [ビニルピロリドン系重合体粉体]

本発明のビニルピロリドン系重合体粉体は、フィケンチャー法によるK値が50未満であるビニルピロリドン系重合体の粉体である。

[0013] 本発明において、ビニルピロリドン系重合体とは、下記一般式(1)で表される構造単位を有する化合物であり、具体的には、ポリビニルピロリドンおよび／またはビニルピロリドン共重合体を意味する。

[0014] ポリビニルピロリドンは、ビニルピロリドンを後述するような任意の方法で重合することによって得られ、ビニルピロリドン共重合体は、ビニルピロリドンおよびこれと共重合可能な単体を後述するような任意の方法で重合することによって得られる。なお、本発明において、ビニルピロリドン系重合体は、1種のみであってもよいし2種以上であってもよい。

[0015] [化1]



[0016] 前記ビニルピロリドンと共重合可能な単体としては、特に限定されることなく、具体的には、例えば、

- 1) (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、(メタ)アクリル酸シクロヘキシル、(メタ)アクリル酸ヒドロキシエチル等の(メタ)アクリル酸エステル類；
- 2) (メタ)アクリルアミド、及び、N-モノメチル(メタ)アクリルアミド、N-モノエチル(メタ)アクリルアミド、N, N-ジメチル(メタ)アクリルアミド等の(メタ)アクリルアミド誘導体類；
- 3) (メタ)アクリル酸ジメチルアミノエチル、ジメチルアミノエチル(メタ)アクリルアミド、

ビニルピリジン、ビニルイミダゾール等の塩基性不飽和単量体；

4) ビニルホルムアミド、ビニルアセトアミド、ビニルオキサゾリドン等のビニルアミド類；

5) (メタ)アクリル酸、イタコン酸、マレイン酸、フマル酸等のカルボキシル基含有不飽和単量体；

6) 無水マレイン酸、無水イタコン酸等の不飽和酸無水物類；

7) 酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル等のビニルエステル類；

8) ビニルエチレンカーボネート及びその誘導体；

9) スチレンおよびその誘導体；

10) (メタ)アクリル酸-2-スルホン酸エチルおよびその誘導体；

11) ビニルスルホン酸およびその誘導体；

12) メチルビニルエーテル、エチルビニルエーテル、ブチルビニルエーテル等のビニルエーテル類；

13) エチレン、プロピレン、オクテン、ブタジエン等のオレフィン類；

等が挙げられる。これら単量体のうち、ビニルピロリドンとの共重合性等の点からは、1)～8)が特に好適である。前記ビニルピロリドンと共重合可能な単量体は、1種のみであってもよいし2種以上であってもよい。

[0017] 前記ビニルピロリドン共重合体を得るに際し、全単量体成分に占めるビニルピロリドンの割合は、特に限定されないが、全単量体成分に対して5モル%以上が好ましく、20モル%以上がさらに好ましく、50モル%以上が最も好ましい。全単量体成分に占めるビニルピロリドンの割合が5モル%未満であると、ビニルピロリドンに由来する種々の特性を十分に発揮し得えない恐れがある。

[0018] ビニルピロリドン系重合体を得る際の重合反応は、例えば、バルク重合、溶液重合、乳化重合、懸濁重合、沈殿重合など従来公知の重合方法によって行うことができる。

[0019] ビニルピロリドン系重合体を得る際の重合反応において用いることのできる重合開始剤としては、特に限定はなく、例えば、2, 2'-アゾビスイソブチロニトリルや2, 2'-アゾビス(2-メチルプロピオンアミジン)二塩酸塩等のアゾ化合物、ベンゾイルパーオキシドや過酸化水素等の過酸化物等のラジカル重合系重合開始剤；三フッ化ホ

ウ素またはその錯体、塩化鉄(II)、ジエチル塩化アルミニウム、ジエチル亜鉛、ヘテロポリ酸、活性白土等のカチオン重合系重合開始剤;等の従来公知の重合開始剤が挙げられる。これら重合開始剤は、1種のみであってもよいし2種以上であってもよい。重合反応における重合開始剤の使用量については、特に限定されないが、単量体成分に対して、0.001~10質量%が好ましく、0.01~5質量%がさらに好ましく、0.05~3質量%が最も好ましい。重合反応を行う際には、重合開始剤のほかに、適宜必要に応じて任意の連鎖移動剤、助触媒、pH調節剤、緩衝剤等を用いることもできる。

[0020] ビニルピロリドン系重合体を得る際の重合反応に用いることのできる溶媒としては、特に限定はなく、例えば、水;メチルアルコール、エチルアルコール、イソプロピルアルコール、ジエチレングリコール等のアルコール類;プロピレングリコールモノメチルアセテート、ジエチレングリコールモノメチルエーテルアセテート等のアルキレングリコールのエーテル(アセテート)類;ジメチルホルムアミド、N-メチルピロリドン等のアミド類;酢酸エチル、酢酸ブチル、 γ -ブチロラクトン等のエステル類;ヘキサン、オクタン等の脂肪族炭化水素類;シクロヘキサン等の脂環式飽和炭化水素類;シクロヘキセン等の脂環式不飽和炭化水素類;ベンゼン、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素類;アセトン、メチルエチルケトン等のケトン類;ジクロロエタン、クロロホルム、四塩化炭素等のハロゲン化炭化水素類;ジエチルエーテル、ジオキサン、テトラヒドロフラン等のエーテル類;ジメチルスルホキシド等のスルホン酸エステル類;ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート等の炭酸エステル類;エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート等の脂環式炭酸エステル類;等が挙げられる。これらのなかでも特に、エーテル(アセテート)類およびアミド類が好ましく、水およびアルコール類がさらに好ましい。これら溶媒は、1種のみであってもよいし2種以上であってもよい。重合反応における溶媒の使用量については、特に限定はなく、適宜設定すればよいが、重合反応で得られる重合液に占めるビニルピロリドン系重合体の濃度が後述するビニルピロリドン系重合体含有溶液の濃度範囲となるように設定すれば、重合液をそのままビニルピロリドン系重合体含有溶液として用いることができるので、生産効率の点で好ましい。

[0021] 本発明におけるビニルピロリドン系重合体は、フィケンチャー法によるK値が50未満である。前記ビニルピロリドン系重合体のK値は、50未満の範囲で用途に応じて適宜設定すればよいのであるが、本発明のビニルピロリドン系重合体粉体を溶液とする際の溶解時間の短さの点では、K値は45以下であることが好ましく、K値は40以下であることがより好ましい。なお、本発明において、K値とは、ビニルピロリドン系重合体を、ビニルピロリドン系重合体が溶解する任意の溶媒に10質量%以下の濃度で溶解させ、その溶液の粘度を25℃において毛細管粘度計によって測定し、これらの測定値を用いてフィケンチャー式により示される値である。フィケンチャー式は以下の通りである。

$$(\log \eta_{\text{rel}}) / C = [(75 \times K_0^2) / (1 + 1.5 \times K_0 \times C)] + K_0$$

$$K = 1000 \times K_0$$

但し、Cは、溶液100mL中のビニルピロリドン系重合体の質量(g数)を示し、 η_{rel} は、溶媒に対する溶液の粘度を示す。

[0022] 本発明のビニルピロリドン系重合体粉体は、106 μm 以下の粒子(粒子径が106 μm 以下の粒子)の含有率が10質量%以下、1000 μm を超える粒子(粒子径が1000 μm を超える粒子)の含有率が5質量%以下であることが重要である。これにより、本発明のビニルピロリドン系重合体粉体は、優れた溶解性を有し、しかも粉塵が舞うことのない良好な取り扱い性で溶液にすることができるものとなる。106 μm 以下の粒子の含有率が10質量%を超えると、溶解性が著しく低下するとともに、粉塵が舞いやすく取り扱い性を損なう。一方、1000 μm を超える粒子の含有率が5質量%を超えると、溶解性が低下する。106 μm 以下の粒子の含有率は、好ましくは8質量%以下、より好ましくは5質量%以下であるのがよい。一方、1000 μm を超える粒子の含有率は、好ましくは3質量%以下、より好ましくは1質量%以下、更に好ましくは0.5質量%以下、特に0.3質量%以下であるのがよい。

[0023] なお、本発明において粒子径は、JIS規格のZ8801-1に規定されている篩(JIS目開き106 μm または1000 μm)を用いて篩分級して測定すればよい。粒子径が106 μm 以下の粒子の含有率は、下記(1)式から求めることができ、粒子径が1000 μm を超える粒子の含有率は、下記(2)式から求めることができる。

粒子径が $106\mu\text{m}$ 以下の粒子の含有率(質量%) = (JIS目開き $106\mu\text{m}$ の篩を通過した粉末の質量/篩分級に供した粉末の質量) $\times 100$ …(1)

粒子径が $1000\mu\text{m}$ を超える粒子の含有率(質量%) = (JIS目開き $1000\mu\text{m}$ の篩上に残った粉末の質量/篩分級に供した粉末の質量) $\times 100$ …(2)

本発明のビニルピロリドン系重合体粉体は、例えば、後述する本発明のビニルピロリドン系重合体粉体の製造方法により容易に得ることができる。

[0024] 本発明のビニルピロリドン系重合体粉体は、後述する酸化防止剤や各種添加剤を本発明の効果や目的を損なわない範囲で適宜含有するものであってもよい。

[0025] 本発明のビニルピロリドン系重合体粉体は、溶解性に優れたものであり、その好ましい態様においては、 1g の粉体を 500rpm の攪拌下で 100g の水に溶解させたときの溶解時間が 250 秒以下である。なお、該溶解時間の具体的な測定方法は、実施例で後述する方法で行うことができる。

[0026] [ビニルピロリドン系重合体粉体の製造方法]

本発明のビニルピロリドン系重合体粉体の製造方法においては、まず、フィケンチャー法によるK値が 50 未満であるビニルピロリドン系重合体を濃度 $30\sim 70$ 質量%の溶液とする(以下、濃度 $30\sim 70$ 質量%としたK値 50 未満のビニルピロリドン系重合体の溶液を「ビニルピロリドン系重合体含有溶液」と称することもある。)。このように、濃度 $30\sim 70$ 質量%の溶液とすることにより、K値が 50 未満のビニルピロリドン系重合体であっても、加熱面密着型乾燥機を用いてシート状もしくは薄いチップ状の乾燥物に乾燥することが可能となるのである。好ましくは濃度 $30\sim 60$ 質量%の溶液とするのがよく、より好ましくは濃度 $30\sim 55$ 質量%の溶液とするのがよい。なお、フィケンチャー法によるK値が 50 未満であるビニルピロリドン系重合体については、[ビニルピロリドン系重合体粉体]の項で前述した通りである。

[0027] 前記ビニルピロリドン系重合体含有溶液は、その濃度が前記範囲になっていれば、前述したビニルピロリドン系重合体を得る際の重合反応における重合後の重合液そのものであってもよいし、ビニルピロリドン系重合体の乾燥物等を適当な溶媒に溶解させて得られる溶液であってもよい。後者の場合、用いることのできる溶媒としては、ビニルピロリドン系重合体を得る際の重合反応で用いることのできる溶媒として前述し

たものと同様のものが挙げられる。なお、前記ビニルピロリドン系重合体含有溶液において、乾燥物等は全量溶解している必要はなく、一部溶け残りがあってもよい。

[0028] 前記ビニルピロリドン系重合体含有溶液には、少なくとも1種の酸化防止剤を配合しておくことが好ましい。これにより、続く乾燥で生じうるK値の変化や着色が抑制されるとともに、ビニルピロリドン系重合体の貯蔵安定性等を向上させることができる。用いることのできる酸化防止剤としては、例えば、サリチル酸ナトリウム、メチルベンゾトリアゾールカリウム塩等のフェノール系酸化防止剤; 2, 2'-メチレンビス(4-メチル-6-tert-ブチルフェノール)等のビスフェノール系酸化防止剤; 1, 1, 3-トリス(2-メチル-4-ヒドロキシ-5-tert-ブチルフェニル)ブタン等の高分子型フェノール系酸化防止剤; ジラウリル 3, 3'-チオジプロピオネート等の硫黄系酸化防止剤; トリフェニルホスファイト等のリン系酸化防止剤; エリソルビン酸等のアルコール系酸化防止剤; メチル化ジフェニルアミン等のアミン系酸化防止剤; 4-ベンゾイルオキシ-2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン等のヒンダードアミン系酸化防止剤; 等が挙げられる。これら酸化防止剤は、1種のみであってもよいし2種以上であってもよい。酸化防止剤の使用量は、特に限定されないが、ビニルピロリドン系重合体に対し、好ましくは0.0001~30質量%、より好ましくは0.01~3質量%とするのがよい。

[0029] 前記ビニルピロリドン系重合体含有溶液には、さらに必要に応じて、例えば、加工安定剤、可塑剤、分散剤、充填剤、老化防止剤、顔料、硬化剤等の各種添加剤を、本発明の目的と効果を損なわない範囲で適宜含有させることもできる。

[0030] 本発明のビニルピロリドン系重合体粉体の製造方法においては、前記ビニルピロリドン系重合体含有溶液を加熱面密着型乾燥機を用いて乾燥したのち、(a) 106 μm 以下の粒子(粒子径が106 μm 以下の粒子)の含有率が10質量%以下、1000 μm を超える粒子(粒子径が1000 μm を超える粒子)の含有率が5質量%以下となるように粉砕するか、或いは(b)粉砕し、次いで106 μm 以下の粒子の含有率が10質量%以下、1000 μm を超える粒子の含有率が5質量%以下となるように分級すればよい。以下、製造方法について説明する。

[0031] 本発明において、前記加熱面密着型乾燥機とは、熱媒体により加熱された面、すなわち伝熱面からの熱伝導によって材料を加熱して乾燥を行う装置であり、該伝熱

面上に前記ビニルピロリドン系重合体含有溶液を塗布することによりシート状の乾燥物を得ることができる。なお、前記加熱面密着型乾燥機は、原液供給機を含んでなるものであり、そのほかに、乾燥物剥離装置・器具や粗碎機、搬送機等を含んでいてもよい。

[0032] 前記伝熱面とは、内部に熱媒体が存在し、材料の加熱源となるものであれば良く、可動式であっても固定されたものであってもよい。また、伝熱面の形状については特に限定はなく、平面状でも、凸面、凹面等のように湾曲していても、これら以外の形状であってもよい。伝熱面の材質は、特に限定されるものではなく、例えば、ステンレス鋼、鉄、チタン、テフロン(登録商標)、ゴム等の任意のものを適用できるが、なかでもステンレス鋼等の金属製のものが、伝熱効率が高く、好ましい。なお、前記伝熱面については、熱媒体により加熱された面のみでなく、搬送ベルトや材料を充填したトレイ等も含まれる。前記熱媒体としては、特に限定されるものではなく、従来公知の種々のものが使用でき、その具体例としては、ダウサーム(ダウ・ケミカル社製)等の有機熱媒油、温水、水蒸気、シリコンオイル、電気ヒーター等が挙げられる。なお、前記伝熱面からの加熱だけでなく、補助的に、例えば、赤外線、マイクロ波、熱風等を1種もしくは複数併用して乾燥効率をさらに上げることも可能である。

[0033] 前記原液供給機については、特に限定されるものではなく、従来公知の種々の形式が使用でき、例えば、首振式ノズル、ヘッダー型ノズル、スプレー、ローラー、ブレード、浸せき浴等が挙げられる。前記乾燥物剥離装置・器具についても、特に限定されるものではなく、従来公知の種々の形式が使用でき、例えば、ドクターナイフ等のスクレーパー、バドル、スパチュラ等が挙げられる。前記粗碎・粉碎機については、特に限定されるものではなく、後述する任意のものを適用できる。

[0034] 前記加熱面密着型乾燥機としては、従来公知の種々の乾燥機が使用でき、例えば、ディスク回転式ドライヤー、ドラム回転式ドライヤー(シングル、ダブル、ツイン等)、ベルトドライヤー、棚段式乾燥機、多円筒シリンダー型ドライヤー等が挙げられる。これらの中でも、ディスク回転式ドライヤー、ドラム回転式ドライヤー、ベルトドライヤー、棚段式乾燥機が好ましい。とりわけ、熱効率、迅速性、連続操作性等の観点からは、ディスク回転式ドライヤー、ドラム回転式ドライヤーが好ましい。ディスク回転式ドライ

ヤーやドラム回転式ドライヤーは、水蒸気その他の熱媒体で内側より加熱された回転ディスクもしくは回転ドラムの表面に、前記ビニルピロリドン系重合体含有溶液を薄い膜状に塗布して一回転する間に蒸発乾燥させ、ドクターナイフ等の掻取装置(スクレーパー)で乾燥物を掻き取る装置である。ディスクもしくはドラムが一回転する間に、溶液の供給(塗布)・乾燥を繰り返すようにすることもできる。

[0035] 前記ビニルピロリドン系重合体含有溶液を加熱面密着型乾燥機を用いて乾燥するに際しては、乾燥機の伝熱面の温度は、特に限定されないが、ビニルピロリドン系重合体含有溶液の溶媒の沸点以上とすることが好ましく、沸点より10℃以上高い温度とすることがより好ましい。具体的には、ビニルピロリドン系重合体含有溶液(温度等)、該溶液の供給方法などにもよるが、好ましくは80℃～180℃、より好ましくは100℃～170℃、さらに好ましくは120℃～160℃の範囲で行う。

[0036] 前記ビニルピロリドン系重合体含有溶液を加熱面密着型乾燥機を用いて乾燥する際の乾燥時間については、ビニルピロリドン系重合体含有溶液(濃度等)、該溶液の供給方法、乾燥機などに応じて任意の時間を設定できるが、通常、0.1分～120分の範囲で行うことが好ましい。

[0037] 前記ビニルピロリドン系重合体含有溶液を加熱面密着型乾燥機を用いて乾燥する際の溶液の塗布厚みについては、ビニルピロリドン系重合体含有溶液(濃度等)、該溶液の供給方法、乾燥機などにもよるが、0.05mm～10mm程度にすることが好ましく、0.1mm～5mm程度にすることがより好ましい。塗布厚みを調整する方法は、特に制限されるものではなく、カレンダー、ブレード、ローラー等と伝熱面とのクリアランスを調整したり、溶液の粘度を調整したり、溶液の供給速度を調整する等、任意の方法を適用できる。

[0038] 前記ビニルピロリドン系重合体含有溶液を加熱面密着型乾燥機を用いて乾燥する際の溶液の供給速度については、特に制限はなく、生産性や乾燥性等を考慮して適宜設定すればよい。

[0039] 本発明のビニルピロリドン系重合体粉体の製造方法においては、前記乾燥ののち、(a)106 μ m以下の粒子の含有率が10質量%以下、1000 μ mを超える粒子の含有率が5質量%以下となるように粉碎するか、或いは(b)粉碎し、次いで106 μ m以

下の粒子の含有率が10質量%以下、1000 μ mを超える粒子の含有率が5質量%以下となるように分級することが重要である。これにより優れた溶解性を有し、しかも粉塵が舞うことのない良好な取り扱い性で溶液にすることができる本発明のビニルピロリドン系重合体粉体を得ることができる。

[0040] 粉砕に用いることのできる機器としては、特に限定されるものではなく、例えば、パドルタイプ、ハンマーミル、ピンミル、ボールミル、うす式ミル、振動ミル等が挙げられる。

[0041] 分級に用いることのできる機器としては、特に限定されるものではなく、例えば、气流分級機や篩分級機等が挙げられる。

[0042] なお、前記乾燥、粉砕および分級の各操作は、製品粉体の性質(吸湿性等)によっては、除湿された雰囲気のもとで行ってもよい。

[0043] 本発明によれば、フィケンチャー法によるK値が低いビニルピロリドン系重合体でありながら、優れた溶解性を有し、しかも粉塵が舞うことのない良好な取り扱い性で溶液にすることができるビニルピロリドン系重合体粉体およびその製造方法を提供することができる。

実施例

[0044] 以下に、実施例によって本発明を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。以下では、特に断りのない限り、「質量部」を単に「部」と、「質量%」を単に「%」と記すものとする。

[0045] 実施例、比較例で得られたビニルピロリドン系重合体粉体は、下記の方法で評価した。

[0046] <溶解性>

内径8cmの100ccビーカーに円筒状スターラーチップ(直径8mm、長さ4cm)とイオン交換水100gとを入れ、回転数をデジタル表示で確認できるマグネチックスターラーにより500rpmで攪拌させておき、ヴォルデックス(攪拌によりできる渦)の傾斜部分に得られた粉体1gを一括して投入し、投入してから粉体が完全に溶けきるまでの溶解時間(秒)を測定した。なお、粉体が完全に溶けきったか否かは目視にて判定した。

[0047] <耐発塵性>

内径3.5cm、高さ12cmのガラス製スクリー管(マルエム社製No. 8)に得られた粉体4gを入れて栓をし、粉体が栓にぶつかる程度に該スクリー管を上下に3回振ったのち、直ちに、静置した状態で気相部の曇り具合を目視にて観察し、粉塵が舞うことなく気相部に曇りが認められない場合を「○(合格)」、粉塵が舞い気相部に曇りが認められる場合を「×(不合格)」と評価した。

[0048] [製造例ーポリビニルピロリドン水溶液の製造]

硫酸銅0.23部と水426.3部とを反応容器に仕込み、80℃まで昇温した。次いで、80℃を維持しながら、N-ビニルピロリドン450部、25%アンモニア水3.6部、および35%過酸化水素水15部を、別々にそれぞれ180分間かけて滴下した。滴下終了後、35%過酸化水素水4.5部を5回に均等に分けて1時間間隔で添加し、5回目の添加後、さらに80℃で1時間保持して、ポリビニルピロリドン濃度が50%であるポリビニルピロリドン水溶液を得た。該水溶液中のポリビニルピロリドンのK値は30、該水溶液中の残存N-ビニルピロリドン量はポリビニルピロリドンに対して10ppm以下であった。

[0049] [実施例1]

上記製造例で得られたポリビニルピロリドン水溶液を、加熱面密着型乾燥機であるディスク回転式ドライヤー(西村織工所社製「CDドライヤー」;ディスク径50cm)を用いて、ディスク温度120℃、回転速度5rpmで乾燥して、薄いチップ状の乾燥物を得た。不揮発分は96.2%であった。

[0050] 該乾燥物をハンマータイプ粉碎機(ホソカワミクロン社製「ヴィクトリーミルVP-1型」)を用いて、スクリーン目開き1.2mm、回転数4000rpm、供給速度121kg/時で粉碎したのち、気流分級機(ホソカワミクロン社製「ミクロンセパレーターMS-1型」)を用いて、分級回転数1600rpm、1次風量8.7m³/分、2次風量6.3m³/分で分級し、微粉末と粗大粉末を除いた。

[0051] 得られた粉体を、篩分級して粒子径が106μm以下の粒子の含有率と、粒子径が1000μmを超える粒子の含有率を夫々測定した。粒子の含有率の測定は、次の手順で行った。

[0052] 卓上型篩分級機(筒井理化学器械社製「マイクロ型電磁振動篩機M-2型」)に、JIS

規格のZ8801-1に規定されている篩(JIS目開き $106\mu\text{m}$ および $1000\mu\text{m}$)と受け皿を取り付け、分級して得られた粉末5gを、目開きが $1000\mu\text{m}$ の篩上に装入し、振動度目盛りを5に合わせて10分間篩分級した。

- [0053] 10分経過後、目開き $1000\mu\text{m}$ の篩上に残った粉体の質量($W_1\text{g}$)、目開き $106\mu\text{m}$ の篩上に残った粉体の質量($W_2\text{g}$)、および目開き $106\mu\text{m}$ の篩を通過して受け皿上に堆積した粉体の質量($W_3\text{g}$)を夫々測定した。測定した質量から粒子径が $1000\mu\text{m}$ を超える粒子の含有率と $106\mu\text{m}$ 以下の粒子の含有率を下記(3)式と(4)式から算出した。

$$\text{粒子径が } 1000\mu\text{m} \text{ を超える粒子の含有率 (質量\%)} = W_1 / (W_1 + W_2 + W_3) \times 100 \quad \dots (3)$$

$$\text{粒子径が } 106\mu\text{m} \text{ 以下の粒子の含有率 (質量\%)} = W_3 / (W_1 + W_2 + W_3) \times 100 \quad \dots (4)$$

結果、 $106\mu\text{m}$ 以下の粒子の含有率が9%、 $1000\mu\text{m}$ を超える粒子の含有率が0.3%であり、平均粒子径が $270\mu\text{m}$ のポリビニルピロリドン粉体を得た。

- [0054] 得られたポリビニルピロリドン粉体を用いて前記評価を行ったところ、溶解時間は100秒であり、耐発塵性は○であった。

- [0055] [実施例2]

上記製造例で得られたポリビニルピロリドン水溶液を、加熱面密着型乾燥機であるドラム回転式ドライヤー(カツラギ工業社製「ドラムドライヤー」)を用いて、ドラム温度 120°C 、回転速度3rpmで乾燥して、薄いチップ状の乾燥物を得た。不揮発分は95.6%であった。

- [0056] 該乾燥物を卓上粉砕機(大阪ケミカル社製「Wonder Brender」)を用いて2秒間粉砕したのち、卓上型篩分級機(筒井理化学器械社製「マイクロ型電磁振動篩機M-2型」)を用いて、振動度目盛り5として10分間分級した。

- [0057] なお、卓上型篩分級機には、JIS規格のZ8801-1に規定されている篩(JIS目開き $106\mu\text{m}$ および $1000\mu\text{m}$)と受け皿を取り付け、粉砕して得られた粉体5gを、目開きが $1000\mu\text{m}$ の篩上に装入して分級した。

- [0058] 分級して得られた粉体を、上記実施例1と同じ条件で篩分級し、粒子の含有率を算

出した。

[0059] 結果、106 μm 以下の粒子の含有率が1%、1000 μm を超える粒子の含有率が0.5%であり、平均粒子径が450 μm のポリビニルピロリドン粉体を得た。

[0060] 得られたポリビニルピロリドン粉体を用いて前記評価を行ったところ、溶解時間は90秒であり、耐発塵性は○であった。

[0061] [実施例3]

上記製造例で得られたポリビニルピロリドン水溶液を、加熱面密着型乾燥機であるドラム回転式ドライヤー(カツラギ工業社製「ドラムドライヤー」)を用いて、上記実施例2と同じ条件で乾燥して、薄いチップ状の乾燥物を得た。不揮発分は96.0%であった。

[0062] 該乾燥物をハンマータイプの粉砕機(ホソカワミクロン社製「フェザーミルFM-1型」)を用いて、スクリーン目開き3mm、回転数2900rpm、供給速度108kg/時で粉砕した。

[0063] 粉砕して得られた粉体を、上記実施例1と同じ条件で篩分級し、粒子の含有率を算出した。

[0064] 結果、106 μm 以下の粒子の含有率が3%、1000 μm を超える粒子の含有率が4.2%であり、平均粒子径が514 μm のポリビニルピロリドン粉体を得た。

[0065] 得られたポリビニルピロリドン粉体を用いて前記評価を行ったところ、溶解時間は200秒であり、耐発塵性は○であった。

[0066] [比較例1]

上記製造例で得られたポリビニルピロリドン水溶液を、濃度30%となるように水で希釈したのち(希釈しなければ噴霧できなかったため)、噴霧乾燥機であるスプレードライヤー(大河原製作所製「OD-22G」)を用いて、熱風入口温度180℃、噴霧圧力4.2MPa、原液処理量48.9kg/時で乾燥して、不揮発分が95.0%の粉体を得た。

[0067] この粉体を、上記実施例1と同じ条件で篩分級し、粒子の含有率を算出した。

[0068] 結果、106 μm 以下の粒子の含有率が47.1%、1000 μm を超える粒子の含有率が0%であり、平均粒子径が104 μm の比較ポリビニルピロリドン粉体を得た。

[0069] 得られた比較ポリビニルピロリドン粉体を用いて前記評価を行ったところ、溶解時間

は400秒であり、耐発塵性は×であった。

産業上の利用可能性

- [0070] 本発明にかかるビニルピロリドン系重合体粉体は、例えば、スティック糊用粘接着剤、保湿剤や整髪剤等の化粧品原料、錠剤バインダー等の用途に好適なK値50未満のビニルピロリドン系重合体を、溶媒に溶解させて使用する際に好ましく適用できる。

請求の範囲

- [1] フィケンチャー法によるK値が50未満であるビニルピロリドン系重合体の粉体であって、
106 μ m以下の粒子の含有率が10質量%以下、1000 μ mを超える粒子の含有率が5質量%以下であることを特徴とするビニルピロリドン系重合体粉体。
- [2] 前記1000 μ mを超える粒子の含有率が1質量%以下である請求項1に記載のビニルピロリドン系重合体粉体。
- [3] 1gの粉体を500rpmの攪拌下で100gの水に溶解させたときの溶解時間が250秒以下である請求項1または2に記載のビニルピロリドン系重合体粉体。
- [4] フィケンチャー法によるK値が50未満であるビニルピロリドン系重合体を濃度30～70質量%の溶液とし、該溶液を加熱面密着型乾燥機を用いて乾燥したのち、106 μ m以下の粒子の含有率が10質量%以下、1000 μ mを超える粒子の含有率が5質量%以下となるように粉砕することを特徴とするビニルピロリドン系重合体粉体の製造方法。
- [5] 前記1000 μ mを超える粒子の含有率が1質量%以下となるように粉砕する請求項4に記載の製造方法。
- [6] フィケンチャー法によるK値が50未満であるビニルピロリドン系重合体を濃度30～70質量%の溶液とし、該溶液を加熱面密着型乾燥機を用いて乾燥したのち、これを粉砕し、次いで106 μ m以下の粒子の含有率が10質量%以下、1000 μ mを超える粒子の含有率が5質量%以下となるように分級することを特徴とするビニルピロリドン系重合体粉体の製造方法。
- [7] 前記1000 μ mを超える粒子の含有率が1質量%以下となるように分級する請求項6に記載の製造方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2005/020220

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08J3/12(2006.01), **C08L39/00**(2006.01)

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)

C08J3/12-3/16(2006.01)

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	1996-2005
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2005	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2005

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.
A	EP 1130045 A2 (NIPPON SHOKUBAI CO., LTD.), 05 September, 2001 (05.09.01), Claim 1; Par. Nos. [0033] to [0053] & JP 2002-121291 A Claim 1; Par. Nos. [0018], [0019] & US 2001/25093 A1	1-7
A	JP 11-349687 A (NIPPON SHOKUBAI CO., LTD.), 21 December, 1999 (21.12.99), Claim 5; Par. Nos. [0025], [0028] (Family: none)	1-7

☐ 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
15 November, 2005 (15.11.05)

Date of mailing of the international search report
29 November, 2005 (29.11.05)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. C08J3/12 (2006.01), C08L39/00 (2006.01)

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. C08J3/12-3/16 (2006.01)

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	1971-2005年
日本国実用新案登録公報	1996-2005年
日本国登録実用新案公報	1994-2005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 請求の範囲の番号
A	EP 1130045 A2 (NIPPON SHOKUBAI CO., LTD.) 2001.09.05、請求項1、段落 [0033] - [0035] & JP 2002-121291 A、【請求項1】、段落【0018】、【0019】& US 2001/25093 A1	1-7
A	JP 11-349687 A (株式会社日本触媒) 1999.12.21、【請求項5】、段落【0025】、【0028】(ファミリーなし)	1-7

☐ 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

15.11.2005

国際調査報告の発送日

29.11.2005

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)

森川 聡

電話番号 03-3581-1101 内線 3457

4 J

9268