

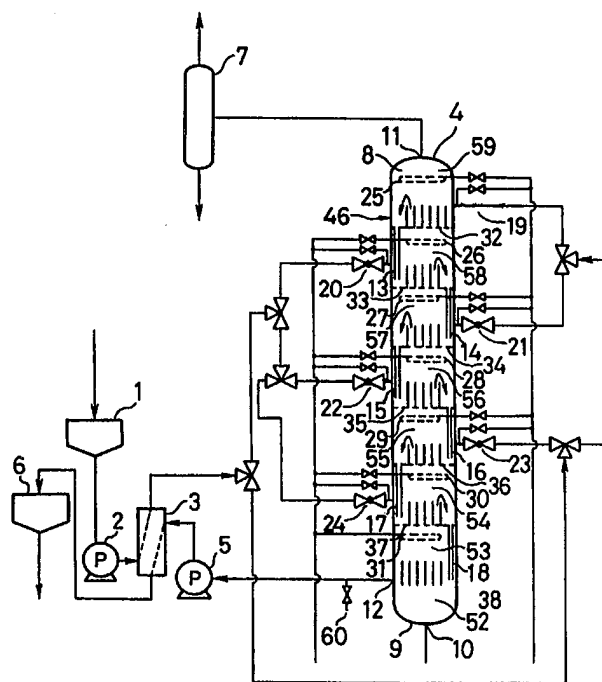
(51) 国際特許分類6 C08F 6/24	A1	(11) 国際公開番号 WO98/29460 (43) 国際公開日 1998年7月9日(09.07.98)
(21) 国際出願番号 PCT/JP97/04789 (22) 国際出願日 1997年12月24日(24.12.97) (30) 優先権データ 特願平8/348272 1996年12月26日(26.12.96) JP (71) 出願人 (米国を除くすべての指定国について) チッソ株式会社(CHISSO CORPORATION)[JP/JP] 〒530 大阪府大阪市北区中之島三丁目6番32号 Osaka, (JP) (72) 発明者 ; および (75) 発明者 / 出願人 (米国についてのみ) 松田悦郎(MATSUDA, Etsuro)[JP/JP] 〒867 熊本県水俣市築地1-27 Kumamoto, (JP) 伊藤雄一(ITO, Yuichi)[JP/JP] 〒867 熊本県水俣市陣内2-10-16 Kumamoto, (JP) 蔵菌敏信(KURAZONO, Toshinobu)[JP/JP] 〒867 熊本県水俣市白浜町13-33 Kumamoto, (JP) (74) 代理人 弁理士 川北武長(KAWAKITA, Takenaga) 〒103 東京都中央区日本橋茅場町二丁目3番6号 宗和ビルディング Tokyo, (JP)		(81) 指定国 CA, CN, ID, KR, SG, US, 欧州特許 (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE). 添付公開書類 国際調査報告書

(54) Title: METHODS AND APPARATUS FOR REMOVING RESIDUAL MONOMERS

(54) 発明の名称 残留モノマー除去方法および装置

(57) Abstract

A method and an apparatus for removing residual monomers from a slurry containing polyvinyl chloride while preventing degradation of polyvinyl chloride and the drop of its quality. The apparatus comprises a cylindrical column main body (46), a plurality of porous plates (32 to 38) disposed in a vertical direction inside the column main body, a plurality of chambers defined on the porous plates by using these porous plates as their bottom surfaces, slurry introduction portions (19 to 24) provided to at least two of these chambers, flow-down portions (13 to 18) disposed between the porous plates so as to allow the slurry to sequentially flow down from the porous plates of the upper chambers to the porous plates of the lower chambers, a steam inlet (10) disposed at the bottom of the column main body, a vent (11) disposed at the top of the column main body, a slurry discharge port (12) disposed in a chamber below a chamber having a slurry inlet, and hot water injection means (25 to 31) disposed immediately below the porous plates in such a manner as to face at least the lower surfaces of the porous plates, wherein a slurry introduction pipe (48) is connected to the slurry inlet (50) through an on/off valve (49) and the inner diameter of the slurry introduction pipe (48) is progressively expanded towards the slurry inlet (50) up to at least 1.2 times.



(57) 要約

ポリ塩化ビニルの劣化および品質低下を防止したポリ塩化ビニル含有スラリーの残留モノマー除去装置および方法を提供する。

筒状の塔本体 46 と、該塔本体内の垂直方向に設けられた複数の多孔板 32 ～ 38 と、該多孔板をそれぞれ底面としてその上に形成された複数の室と、前記室の少なくとも 2 室にそれぞれ設けられたスラリー導入部 19 ～ 24 と、上方の室の多孔板から下方の室の多孔板へスラリーを順次流下させるように該多孔板間に設けられた流下部 13 ～ 18 と、塔本体の底部に設けられた水蒸気導入口 10 と、塔本体の頂部に設けられた脱気孔 11 と、前記スラリー導入口を有する室よりも下方の室に設けられたスラリー排出口 12 と、前記多孔板の直下に、少なくとも前記多孔板の下面に向けて設置された温水噴射手段 25 ～ 31 とを有し、前記スラリー導入管 48 は、スラリー導入口 50 に開閉弁 49 を介して接続され、かつ該スラリー導入管 48 の管内径はスラリー導入口 50 に向かって 1.2 倍以上になるように漸次拡張するように構成されている。

PCT に基づいて公開される国際出願のパンフレット第一頁に掲載された PCT 加盟国を同定するために使用されるコード (参考情報)

AL	アルバニア	FI	フィンランド	LT	リトアニア	SN	セネガル
AM	アルメニア	FR	フランス	LU	ルクセンブルグ	SZ	スワジランド
AT	オーストリア	GB	英国	LV	ラトヴィア	TD	チャード
AU	オーストラリア	GE	グルジア	MC	モナコ	TG	トーゴ
AZ	アゼルバイジャン	GH	ガーナ	MD	モルドヴァ	TJ	タジキスタン
BA	ボスニア・ヘルツェゴビナ	GN	ギニア	MG	マダガスカル	TM	トルクメニスタン
BB	バルバドス	GM	ガンビア	MK	マケドニア旧ユーゴスラヴィア共和国	TR	トルコ
BE	ベルギー	GW	ギニア・ビサウ	ML	マリ	TT	トリニダード・トバゴ
BG	ブルガリア	GR	ギリシャ	MN	モンゴル	UA	ウクライナ
BJ	ベナン	HU	ハンガリー	MR	モーリタニア	UG	ウガンダ
BR	ブラジル	ID	インドネシア	MW	マラウイ	US	米国
BY	ベラルーシ	IE	アイランド	MX	メキシコ	UZ	ウズベキスタン
CA	カナダ	IL	イスラエル	NE	ニジェール	VN	ベトナム
CF	中央アフリカ共和国	IS	アイスランド	NL	オランダ	YU	ユーゴスラヴィア
CG	コンゴ共和国	IT	イタリア	NO	ノルウェー	ZW	ジンバブエ
CH	スイス	JP	日本	NZ	ニュージーランド		
CI	コートジボアール	KE	ケニア	PL	ポーランド		
CM	カメルーン	KG	キルギス	PT	ポルトガル		
CN	中国	KP	北朝鮮	RO	ルーマニア		
CU	キューバ	KR	韓国	RU	ロシア		
CY	キプロス	KZ	カザフスタン	SD	スーダン		
CZ	チェコ	LC	セントルシア	SE	スウェーデン		
DE	ドイツ	LI	リヒテンシュタイン	SG	シンガポール		
DK	デンマーク	LK	スリランカ	SI	スロベニア		
EE	エストニア	LR	リベリア	SK	スロヴァキア		
ES	スペイン	LS	レソト	SL	シエラ・レオネ		

明 細 書

残留モノマー除去方法および装置

技術分野

本発明は、残留モノマー除去方法およびそれを用いる残留モノマー除去装置に
5 関し、特に塩化ビニル系樹脂（以下、PVCと略称する。）を製造する際に、PVC粒子内部および水性媒体中に残存する塩化ビニルモノマー（以下、VCMと略称する。）等を主とする未反応の残留モノマーを除去する残留モノマー除去方法、および装置に関する。

背景技術

10 一般に、PVCは、懸濁重合法、乳化重合法および塊状重合法等によって製造されるが、反応熱を除去しやすく、不純物の少ない製品を得ることができるという利点から、特に懸濁重合法や乳化重合法が広く用いられている。

懸濁重合法や乳化重合法は、通常、VCMを、水性媒体、分散剤または乳化剤、および重合開始剤等と共に攪拌機付き重合器内に仕込み、所定温度に保ちながら
15 攪拌下に重合することによって行われる。

重合反応は、通常、VCMが100%転化してPVCとなるまで実施されることはなく、製造効率の良い段階、すなわち重合転化率80～95%の段階で停止される。重合反応終了後、重合器内の残留モノマーはPVCスラリー（主としてPVC粒子と水性媒体の混合分散液）と分離、回収されるが、PVCスラリーは
20 数%の未反応残留モノマーを含有しているのが普通である。

次にPVCスラリーは水性媒体を機械的に分離され、熱風乾燥その他種々の方法で乾燥されてPVC粉末となる。この際、前記分離された水性媒体、熱風乾燥による排気、またPVC粉末には環境衛生上の理由で問題とされる、または明らかに有害と認められる程度のVCMが含まれる。

25 このような製造上生じる排出物およびPVC粉末中のVCMを完全に除去し、もしくは環境衛生上無害な程度までその含有量を低下させるために種々の方法が提案された。

より良く未反応の残留モノマーを除去および回収する方法として、内部に複数の多孔板製棚段と底部に水蒸気噴入口を装着した処理塔を用いて、PVCスラリ

ーから残留モノマーを除去回収する方法が提案された（特開昭54-8693号および特開昭56-22305号公報参照）。

これらの方法の特徴は、底面が多孔板で構成され、該多孔板上に千鳥状の処理通路をなすように区画壁が設置された多孔板製棚段であり、PVCスラリーが、
5 この多孔板製棚段上の処理通路に沿って流れる間、PVCスラリーは、多孔板の細孔を通じて、下から噴入してくる水蒸気に曝され、PVCスラリーに含有している残留モノマーが蒸発分離されるのである。

さらに、処理塔上部の塔径を下部のそれより拡大することにより塔上部に生じる泡立ちを抑制して安定した運転と泡立ちにより生じる劣化粒子の混入を未然に
10 防止することを可能にした残留モノマー除去方法および装置が提案された（特開平07-224109号公報参照）。

PVCスラリー中VCMの除去に要する水蒸気との接触時間は、PVCのグレードによって異なる。一般的に低重合度PVCスラリーは脱モノマーしにくく、高重合度品PVCスラリーは脱モノマーしやすい。

しかし、上記の方法は、PVCスラリーの滞留時間を、多孔板製棚段上の処理通路と仕切板によって一定に保っているため、品種が異なり残留モノマーの除去に必要な水蒸気との接触時間の異なるPVCスラリーを同一設備内で効率よく処理することができない。

つまり、残留モノマーの除去が容易なPVCスラリーを処理するように設計された装置では、残留モノマーの除去の困難なPVCスラリーを処理する場合には、
20 水蒸気との接触時間が不足してPVCスラリーより十分に未反応残留モノマーを除去できない。また逆に、残留モノマーの除去が困難なPVCスラリーを処理するように設計された装置では、残留モノマーの除去が容易なPVCスラリーを処理する場合には、モノマーが除去された後も、PVC粒子が必要以上に水蒸気と
25 接触することにより熱劣化を招き、PVC製品の品質を損なう。

また、PVC製造工場においては通常、複数の品種を同一設備で製造する場合が多い。そこで、製造品種を異品種に切替る場合に、設備内にPVC粉末が残留すると、品種の異なるPVC粒子が混入し、フィッシュアイ等の不具合の原因となり製品価値を低下させる。

さらに、同一品種の処理の場合でも、PVC粒子が残留モノマー除去塔内に付着して、長期滞留すると水蒸気により熱劣化を起こし、粒子が茶色く変色してしまう（粒子が熱劣化により変色することを、以下着色と言う）。塔内に付着した着色PVC粒子が、器壁より剥離し、PVCスラリー中に混入すると製品の加工時に製品価値を低下させる。

加えて、後記の泡立ちを抑制した脱モノマー法では、泡立ちによる一部PVCの滞留劣化は防げるものの、PVCスラリーが導入部より塔内に導かれる際に飛散し、塔内部の器壁に付着し、前記のような着色PVC粒子の問題を引き起こす。

発明の開示

本発明の目的は、同一の設備で性質の異なる複数の製品を順次製造する場合に、重合反応終了時のPVCスラリーに含有されている残留モノマーを水蒸気処理によって除去する際、残留モノマー除去塔内で起こるスラリーの飛散を防止することにより塔内部の器壁へのPVC粒子の付着を防止するとともに、その処理時間を各被処理PVCスラリーに適した時間に調節することにより、処理不足による高残留モノマー濃度の製品となることを防止し、また過剰の処理によるPVCの劣化を防止し、さらに異品種混入による品質低下を防止できる残留モノマー除去装置および方法を提供することにある。

本発明者らは、上記問題を鋭意研究した結果、複数品種のPVCスラリーに適するように、残留モノマー除去装置内の滞留時間を調節することができ、PVCスラリー導入部での飛散を防止するとともに、異品種切替時に処理装置内にPVC粉末が残留せず、該装置内の器壁、死角となりがちな導入口から開閉弁にいたるまでの導入管内、さらには開閉弁、および、スラリー導入口にPVC粒子が付着することのない残留モノマー除去方法、および装置に到達した。

すなわち、本願により特許請求される発明は以下のとおりである。

(1) 筒状の塔本体と、該塔本体内の垂直方向に設けられた複数の多孔板と、該多孔板をそれぞれ底面としてその上に形成された複数の室と、前記室の少なくとも2室にそれぞれ設けられたスラリー導入部と、上方の室の多孔板から下方の室の多孔板へスラリーを順次流下させるように該多孔板間に設けられた流下部と、塔本体の底部に設けられた水蒸気導入口と、塔本体の頂部に設けられた脱気孔と、

前記スラリー導入口を有する室よりも下方の室に設けられたスラリー排出口と、前記多孔板の直下に、少なくとも前記多孔板の下面に向けて設置された温水噴射手段とを有する装置を用いて重合終了後の残留モノマーを含むポリ塩化ビニル含有スラリーから残留モノマーを除去する方法において、前記室のスラリー導入部からスラリーを導入する際に、スラリー導入量が、前記室の底面をなす多孔板の面積 1 m^2 あたり $0.1 \sim 300 \text{ m}^3 / \text{h}$ であり、かつ該室のスラリー導入口におけるスラリーの線速度が $6 \text{ m} / \text{sec}$. 以下であることを特徴とする残留モノマーの除去方法。

(2) 重合終了後の残留モノマーを含むポリ塩化ビニル含有スラリーから残留モノマーを除去する装置であって、該装置は、筒状の塔本体と、該塔本体内の垂直方向に設けられた複数の多孔板と、該多孔板をそれぞれ底面としてその上に形成された複数の室と、前記室の少なくとも2室にそれぞれ設けられたスラリー導入部と、上方の室の多孔板から下方の室の多孔板へスラリーを順次流下させるように該多孔板間に設けられた流下部と、塔本体の底部に設けられた水蒸気導入口と、塔本体の頂部に設けられた脱気孔と、前記スラリー導入口を有する室よりも下方の室に設けられたスラリー排出口と、前記多孔板の直下に、少なくとも前記多孔板の下面に向けて設置された温水噴射手段とを有し、かつ、前記スラリー導入部は、前記塔本体に設けられたスラリー導入口と、該スラリー導入口に連結されたスラリー導入管からなり、該スラリー導入管は、スラリー導入口へ向かってその内径が1.2倍以上に拡張されていることを特徴とする、残留モノマー除去装置。

(3) 最上部の室より下方に位置する室に設けられたスラリー導入部に、開閉弁が設置されていることを特徴とする(2)記載の残留モノマー除去装置。

(4) スラリー導入部の開閉弁が、ボール弁であることを特徴とする(3)記載の残留モノマー除去装置。

(5) スラリー導入部のスラリー導入口と開閉弁の間に該開閉弁に向かって温水噴射手段が設けられている(3)記載の残留モノマー除去装置。

本発明においては、多孔板製棚段を設置した残留モノマー除去装置の2室以上の任意の室にPVCスラリー導入部を設けたことにより、残留モノマーの蒸発分離に長い時間を要するPVCスラリーを処理する場合には、上方の室のスラリー

導入部よりPVCスラリーを導入して、滞留時間を確保し、残留モノマーを十分に分離除去でき、一方、残留モノマーを短時間で蒸発分離できるPVCスラリーを処理する場合には、下方の室のスラリー導入部よりPVCスラリーを導入し、短い滞留時間で十分にVCMを蒸発分離するので、PVC樹脂の熱劣化を防止できる。

5 本発明では、スラリー導入口におけるスラリーの線速度が 6 m/sec 以下であるようにスラリーを導入して、残留モノマーの除去を行う。このための好適な装置としては、そのスラリー導入部が、スラリー導入管と塔本体に設けられたスラリー導入口に向けてその内径が大となり、スラリー導入管からスラリー導入口に到るスラリー導入管の管径比を、スラリー導入管から塔本体内にスラリーが導入される時の温度差および圧力差によるスラリーの体積膨張によってもスラリー導入口におけるスラリーの線速度が 6 m/sec 以下（好ましくは 5 m/sec 以下）を保てるように拡張することが好ましい。このような管径比は1.2以上、好ましくは1.5～3.5、より好ましくは1.5～2.0である。すなわち、スラリー導入部より導入されるスラリー（温度 $50\sim150^{\circ}\text{C}$ ）は、ポンプにより加圧状態（ $0.5\sim10\text{ Kg/cm}^2$ ）にあるが、スラリー導入管内のスラリーの温度よりも、塔内の温度が高いため（通常温度差 $5\sim50^{\circ}\text{C}$ ）、スラリー導入時にスラリー中に含有されているVCMが気化し、体積が急激に膨張する。このとき、スラリー導入管と塔本体のスラリー導入口の径が同一であると、体積膨張と、ポンプ移送による流速により塔内の器壁にスラリーが飛散してしまう。これを防ぐために、体積膨張に見合った容量を、スラリー導入口に到る管径を増大したスペースで確保し、スラリー導入口での線速度が 6 m/sec 以下、好ましくは $5\sim1\text{ m/sec}$ にする。これにより、瞬間的な溶存気体の体積膨張によるスラリーの飛散を防止すると共に、塔内壁に付着した粒子が長時間水蒸気に曝されることによる着色を防止することができる。塔本体に設けられるスラリー導入口は、該スラリー導入口が設けられる室のスラリー面よりも上部に位置することが望ましい。スラリー導入管の拡張は、スラリーの流動を妨げないように漸次拡張することが望ましい。なお、拡張される前のスラリー導入管は、配管の水平部にスラリー中のPVC粒子が堆積し、配管の閉塞を生じないように、

スラリー導入口の管径よりも細くすることにより、流動に十分なスラリー流速を確保する必要がある。

また、最上部の室よりも下方に位置する室に設けられたスラリー導入部に開閉弁が設けられていることが好ましい。スラリー導入管に設けられた開閉弁は、脱モノマー塔の複数のスラリー導入部のひとつを選択してスラリーを導入する場合、換言すればスラリーの脱モノマー特性に応じて使用するスラリー導入部を選択する場合に使用される。すなわち、選択されたスラリー導入部の開閉弁を開き、他のスラリー導入部の開閉弁を閉じることにより、選択されたスラリー導入部から脱モノマー塔へスラリーを供給することができる。このような開閉弁としてはボール弁が好ましい。このように複数のスラリー導入部にそれぞれ開閉弁を設けることにより、現在使用していない導入管から前に処理したスラリーからの残留レジンが混入したり、現在処理中のスラリーが現在使用していない導入管に入り込み、次回使用時にコンタミネーションとなることを防止することができる。

PVCスラリー導入部のスラリー導入口と開閉弁の間には、少なくとも開閉弁に向けて温水噴射装置を設け、必要に応じ開閉弁および開閉弁とスラリー導入口の間を洗浄することが望ましい。またスラリー導入口と開閉弁の位置はこれらの間を洗浄し易いようになるべく近接していることが好ましい。この温水洗浄装置は、例えばあるPVCスラリー導入部からスラリーを導入して脱モノマー処理している間に、PVCスラリーの導入に使用されていない他のPVCスラリー導入部を洗浄するのに用いられる。このようにしてPVCスラリー導入部でのPVC粒子の長期滞留による変色粒子の発生をより効果的に防止でき、さらに品種切替時のPVCスラリー導入部へのPVC粒子の残留を防ぎ、異品種の混入を防止できる。

本発明において、PVCとは、VCMの単独重合体、VCMと重合反応し得る重合性モノマーとVCMとの共重合体、オレフィン系重合体等へVCMをグラフト重合させた重合体、およびこれらを2種類以上含む重合体組成物である。本発明によって、効率的に残留モノマーを除去するには、VCMが重合体の構成単位として50重量%以上含有する重合体が好ましい。

該重合体を得るための重合方法は、懸濁重合でも、乳化重合法でもよい。

VCMと重合反応し得る重合性モノマーとしては、具体的には、酢酸ビニルのようなビニルアルコールのカルボン酸エステル類、アルキルビニルエーテルのようなビニルエーテル類、アクリレート、メタクリレートのような不飽和カルボン酸のエステル類、塩化ビニリデン、弗化ビニリデンのようなハロゲン化ビニリデン類、アクリロニトリルのような不飽和ニトリル類、エチレン、プロピレンのようなオレフィン類などが挙げられる。

重合反応には、ポリビニルアルコール、ヒドロキシプロピルメチルセルロース等の分散剤、アルキル硫酸ナトリウム、アルキルスルホン酸ナトリウム等の乳化剤、および必要に応じて緩衝剤、粒径調整剤、スケール付着抑制剤、消泡剤等が使用されているので、PVCスラリー中には、これらが微量混入する場合がある。

本発明で処理されるPVCスラリーは、PVCスラリー中に分散しているPVCの濃度、すなわちスラリー濃度が5～45重量%のものが好ましく、10～40重量%のものがさらに好ましい。スラリー濃度が高過ぎると、塔内でのPVCスラリーの流動性が悪化する。一方、低過ぎると、除去処理効率が低下する。

本発明で処理されるPVCスラリーは、重合反応が終了した後、未反応VCMを重合器内部の圧力により放出して回収し、内部の圧力が常圧まで降圧した後、PVCスラリータンクに移されるが、PVCスラリーは重合器内部の圧力が常圧まで降圧する以前、または任意の重合転化率で重合を停止した時点で重合反応途中のPVCスラリーをPVCスラリータンクに移しても良い。

PVCスラリータンクに移されたPVCスラリーは、ポンプを使って所定の流量速度で本発明の残留モノマー除去装置に導入される。

図面の簡単な説明

図1は、本発明の残留モノマー除去装置の概念図。

図2は、多孔板の模式的平面図。

図3は、多孔板上へのPVCスラリー導入部の模式的断面図。

図4は、PVCスラリー導入部の模式的断面図。

発明を実施するための最良の形態

本発明において、好適に使用され得る残留モノマー除去装置、およびこの装置

を用いてPVCスラリーから残留モノマーを除去するプロセスを、図1～4に基づいて具体的に説明するが、本発明はこれに限定されるものではない。

図1は残留モノマー除去処理装置の概略図、図2は多孔板の模式的平面図、図3および4はそれぞれ多孔板上へのPVCスラリー導入部の模式的断面図である。

図1において、残留モノマー除去装置4は、筒状の塔本体46と、該塔本体内の垂直方向に設けられた複数の多孔板32～38と、該多孔板をそれぞれ底面としてその上に形成された複数の室と、前記室の少なくとも2室にそれぞれ設けられたスラリー導入部19～24と、上方の室の多孔板から下方の室の多孔板へスラリーを順次流下させるように該多孔板間に設けられた流下部13～18と、塔本体の底部に設けられた水蒸気導入口10と、塔本体の頂部に設けられた脱気孔11と、前記スラリー導入部を有する室よりも下方の室に設けられたスラリー排出口12と、前記多孔板の直下に、少なくとも前記多孔板の下面に向けて設置された温水噴射手段25～31とを有し、前記スラリー導入管48は開閉弁49を有し、図に示すようにスラリー導入口50に接続され、かつ該スラリー導入管48の管内径はスラリー導入口50に向かって約1.2倍以上（図において $D/d \geq 1.2$ ）になるように漸次拡張するように構成されている。

PVCスラリータンク1に一時蓄えられた懸濁重合または乳化重合により得られたPVCスラリーは、ポンプ2によって熱交換器3に導かれ、熱交換器3内で所定温度に加温された後、残留モノマー除去装置4の任意のPVCスラリー導入部19～24から塔内へ導入される。なお、最上段の室のスラリー導入部19には開閉弁が設けられていないが、必要により開閉弁を設けても差し支えない。

塔内に導入するPVCスラリーの流量は、図2に示す多孔板47の面積 1 m^2 当たり $0.1 \sim 300\text{ m}^3/\text{h}$ （より好ましくは $1 \sim 100\text{ m}^3/\text{h}$ ）になるように、ポンプ2の輸送量を調整することが好ましい。

塔内に導入するPVCスラリーは、熱交換器3によって、 $50 \sim 100^\circ\text{C}$ に予熱されていることが望ましい。この予熱によって残留モノマー除去効率が向上する。

塔本体46の内径は、 $200 \sim 10000\text{ mm}$ で、塔高さは内径に対して2～20倍、より好ましくは5～15倍である。また、必要により塔内の各室の内径

が異なってもよい。

残留モノマー除去装置 4 において、塔底と多孔板、多孔板とその直上部に位置する多孔板、または多孔板と塔頂に区切られた空間を室という。残留モノマーの処理に必要な室数は、PVCスラリーから残留モノマーを除去する時に必要とされる滞留時間により決定される。

PVCスラリーからモノマーを除去する難易度は、PVCスラリー中のPVC粒子の構造に起因する。PVC粒子内の細孔容積率が大きい場合には、PVC粒子と水蒸気の接触が良好で脱モノマーし易く、細孔容積率が小さい場合は、脱モノマーし難くなる。

PVCスラリーの塔内の滞留時間は、上述のようなPVCスラリーの脱モノマーの難易度と、塔内に導入されるPVCスラリー中に含まれる残留モノマー濃度と、PVCスラリー排出口 12 での処理後の残留モノマー濃度の設定値によって決定される。

塔内のPVCスラリーの滞留時間が長いと、PVCスラリー中に存在するPVC粒子から残留モノマーを高度に除去することができるが、長すぎるとPVCの粒子が熱劣化による着色を引き起こしてしまう。従って、PVCスラリーの必要以上の水蒸気との接触は好ましくない。そこで、滞留時間をPVCスラリーの脱モノマー性の難易度に合わせて調整する必要がある。

本発明に使用される好適な装置は、塔本体の垂直方向に設けられた複数の室にそれぞれスラリー導入部を設け、例えば難易度の高いPVCスラリーは、塔上部のPVCスラリー導入部から導入し、難易度の低いPVCスラリーは塔下部のスラリー導入部から導入するように構成することが望ましい。難易度の高いPVCスラリーを例にとると、該スラリーを塔上部のスラリー導入部 19 から塔本体内に導入する。導入されたPVCスラリーは、多孔板 32 上の区画壁 39～44 と塔本体 46 が形成される処理通路を通過し、仕切板 45（図 3）を越えてオーバーフローし、流下管 13 を通り多孔板 33 上に導入される。多孔板 33 上に導入されたスラリーは、続いて、多孔板 33 上の処理通路上を通過し、さらに流下管 14 を通ってその下の多孔板 34 上へ流入する。こうして多孔板 32～38 までの処理通路を通過した後、塔底室 52 のPVCスラリー排出口 12 から塔外へ排

出される。また、たとえば難易度の中程度のPVCスラリーの場合は、PVCスラリー導入部21から導入し、多孔板34～38上の処理通路上を通過させて滞留時間を短くする。同じように、たとえば脱モノマー性の良好なPVCスラリーの場合は、スラリー導入部23から導入して、更に滞留時間を短くし、必要以上の水蒸気との接触による熱劣化を避けることができる。

PVCスラリーを導入するスラリー導入部の構成は、図3に示すようにPVCスラリー導入管48、開閉弁49およびPVCスラリー導入口50から構成され、PVCスラリー導入管48の内径は、スラリー導入口50に向けてその内径が1.2倍以上、好ましくは1.5～3.5倍、より好ましくは1.5～2.0倍に拡張されている。

好ましいスラリー導入管48の他の形態は、図4に示すように、水平の拡張部Lの長さが1m以上のもので、スラリー導入口の内側に塔内部の液面に向けて開口するガイド管52を設けたものである。このように所定長さ以上の水平の拡張部を設けたことにより、急激なスラリーの体積膨張による流動の乱れを緩和し、またスラリー自重により導入管内でのVCMの気化を抑制することができ、またガイド管52を設けることにより、スラリーを選択的に多孔板上の液面に導入し、その飛散を防止するとともに、ガス化したVCMを塔内の気相部に容易に逃がすことができる。なお、スラリー導入管は、スラリーが停滞しにくいようにスラリー導入口に向けて傾斜させて設けてもよい。

またこのスラリー導入部には、スラリー導入口50と開閉弁49の間に温水噴射装置51が設けられている。この温水噴射装置51は、スラリー導入口の側部を貫通して設けられた温水管と、その先端に設けられたスプレーノズルよりなる。該スプレーノズルは、開閉弁とスラリー導入口の間のデッドスペースのPVCを洗浄できるように開閉弁に向かって配置されることが好ましい。

PVCスラリー導入部の開閉弁49の構造は、PVCスラリーが弁やPVCスラリー導入部に滞留しない構造が望ましい。そのような弁の構造であれば特に制限はないが、特にボール弁が好ましい。ボール弁であるとPVCスラリーが弁に滞留せず、処理対象のPVCスラリーの品種を切り換える場合にもPVCスラリー導入部にPVC粒子の残留がなく、異品種の混入によりPVC成型品にフィッ

シュアイが発生しない良好な結果を得られる。また、弁の位置については、できるだけ塔本体に近く設置した方がPVCスラリー導入口と弁の間にスラリーが滞留することがなく良好な結果が得られる。

さらに、処理対象のPVCスラリーを、切り替えるとき、異品種の混入をさけるために、PVCスラリー導入部に前述のような温水洗浄装置51を設置することができる。品種の切り替え時または残留モノマー除去運転中に、温水洗浄装置でPVCスラリー導入口を洗浄することにより、異品種の混入等によるフィッシュアイの発生が減少する。

また、残留モノマー除去装置の運転時にPVCスラリーの導入に使用していないスラリー導入部を洗浄することにより、スラリー導入部にPVCスラリーが長期滞留することを防止できる。

多数の細孔を有する多孔板32～38は、それぞれその表面に、数個の区画壁が垂直に設けられ、上部の棚板の下面との間に室（空間）を形成している。多孔板の細孔は、PVCスラリーが、多孔板上を流動する際、細孔より噴入してくる水蒸気によって、脱モノマー処理が行われるように、開けられたものである。

細孔の大きさは、PVCスラリーが細孔を通じて流下せず、しかも細孔が閉塞することがなく、下方から噴入してくる水蒸気が絶えず均一に通過するように、水蒸気圧および水蒸気導入量を考慮して設定される。

多孔板に開けられる細孔は、直径5mm以下、好ましくは、0.5～2mm、より好ましくは0.7～1.5mmである。また、多孔板の開口率（総細孔面積／多孔板面積）は、0.001～10%、好ましくは0.04～4%、より好ましくは0.2～2%である。

開口率が小さ過ぎると、多孔板製棚段上を流動するPVCスラリー中に存在するPVC粒子が十分に攪拌されず、PVC粒子が沈降して、PVC粒子からの残留モノマーの除去効率が低下する。また、PVCスラリーの流動性も低下する。一方、開口率が大き過ぎると、PVCスラリーが細孔から流下する現象（以下液漏れと言う。）が生じたり、細孔からの液漏れを防止するために、多量の水蒸気量を浪費することになる。

区画壁は、多孔板上に、PVCスラリーが流動できる処理通路を確保するため

のものである。区画壁により形成された処理通路により、PVCスラリーは、多孔棚板上で一定時間流動し、その間、下方から供給される水蒸気による脱モノマー処理を受ける。図2と図3には、多孔板47の上面に、区画壁39～44が互い違いに設置されたものが示されている。

5 PVCスラリーの残留モノマー除去装置内部での滞留時間は、PVCスラリーが多孔板上の処理通路を通過する時間に対応する。従って、通過時間を長くするには、区画壁の枚数を増やして処理通路を長くするかまたは仕切板の高さを高くすればよい。処理通路は、区画壁の設置の仕方によって決定されるが、図2で示される九十九折り型（羊腸型）が好ましく、その他に渦巻き型、矢車型または、
10 星形（放射状）等が状況に応じて選択できる。

本発明にかかる多孔板は、区画壁の数や処理通路の幅に特に制限はないが、区画壁の数を増やし過ぎたり、処理通路の幅をあまりにも小さくしすると、流動するPVCの液高さが増し、区画壁を越えてしまうので、滞留時間の異なるPVCスラリーが混在することになり、製品の品質を低下させるので、望ましくない。

15 本発明の装置は、塔底室9に水蒸気導入口10を有しており、水蒸気導入口10から噴射される水蒸気が、多孔板の細孔を通して、多孔棚板上を流動するPVCスラリー中に吹き込まれる。この時の水蒸気導入量は、PVCスラリー1m³当たり、1～100Kg/h、好ましくは5～50Kg/hである。水蒸気導入量が少な過ぎると、PVCスラリー中のPVC粒子が沈降するので、PVCスラリー中の残留モノマーを効率良く除去することができなくなる。一方、水蒸気導入量が多過ぎると、PVCスラリーの飛沫発生が激しくなり、フラッシングが生ずることがある。また、水蒸気導入量が多い割には、PVCスラリー中の残留モノマーの除去効果は向上しない。

20 また、PVCスラリーの温度が高いと、残留モノマーの除去効率は向上するが、温度が高過ぎると、PVC粒子の熱劣化による着色を招き、品質を低下させてしまう。従って、PVCスラリーの温度を調整することが、高品質のPVCを得ることにつながる。一般に、多孔板上を流動するスラリーの温度は、50～150℃、好ましくは70～120℃、より好ましくは80～110℃になるように、水蒸気温度と水蒸気導入量を調整することが望ましい

また、残留モノマー除去装置の塔本体 4 内部の圧力は、 $0.2 \sim 3 \text{ Kg/cm}^2$ (a b s) に保持されていることが望ましい。

また、本発明の残留モノマー除去装置の塔本体 4 内には、少なくとも 1 つの温水噴射装置が設置されている。図 1 の装置では、温水噴射装置 25 ~ 31 は、パイプを所定の形に成形し、多孔板 31 ~ 36 の直下にそれぞれ設けられているが、所定時間毎に噴射ノズルから温水を噴射し、棚板の下面や塔内壁を洗浄する。噴射ノズルの数やノズル孔の位置に、特に制限はないが、温水は噴射ノズルから、鉛直線との交差角度 $10 \sim 60$ 度の範囲に噴射されるように設定することが好ましい。

温水噴装置 25 ~ 31 のパイプの平面形状は、通常、ギリシャ文字の Ω 型もしくは Φ 型または渦巻型、星形または羊腸型（九十九折り）の様なもので、交互に中心を同じくする多重リング型でも良い。温水噴射装置 25 ~ 31 は、多孔棚板と平行に設置され、塔内部に納まればよいが、胴板内壁に接近し過ぎると、洗い流された P V C 粒子等が間隙を閉塞する恐れがあるので、塔内壁から内側へ 20 mm 以上離れる距離に、温水噴射装置 25 ~ 31 の外径がくるように設置すると良い。温水噴射装置 25 ~ 31 の外径は、 $150 \sim 8000 \text{ mm}$ が好ましい。

また、温水噴射装置 25 ~ 31 に設けられている噴射ノズル孔の形状は、円孔、長円孔、スリット等の適当なものを使用目的に応じて選択できる。ここで、円孔もしくは長円孔の最大直径は通常 $1 \sim 8 \text{ mm}$ 、他方、スリットの最大長も $1 \sim 8 \text{ mm}$ から選ぶことができる。

残留モノマー除去装置 4 によって残留モノマーが除去された P V C スラリーは、ポンプ 5 によって、熱交換器 3 に導かれ、熱交換により冷却された後、P V C スラリートank 6 に一時蓄えられた後、脱水工程を経て、乾燥装置（図示せず）に送り込まれる。残留モノマー除去装置内で除去されたモノマーガスは、塔頂部の脱気口 11 を通り、凝縮器 7 で水蒸気を凝縮分離し、液化回収工程に移される。ここで凝縮器 7 に凝縮された凝縮水に塩化ビニルモノマーが多く含まれる場合は、凝縮水を残留モノマー除去装置に再び導入して処理してもよい。

以下、実施例および比較例を用いて本発明を具体的に説明するが、本発明はこれによって限定されるものではない。

実施例および比較例で用いた評価方法は下記の通りである。

(1) 残留モノマー濃度の測定方法

PVCスラリー排出口12より排出された残留モノマー除去処理されたPVCスラリーをサンプリング口60からサンプリングし、脱水して島津製作所(株)製のガスクロマトグラフ9A(商品名)を用いたヘッドスペース法にて、塩化ビニルポリマー中のppb範囲の残留塩化ビニルモノマー濃度を測定した。条件はASTM法のD4443に準じ、検出部にはFIDを用いた。

(2) 熱劣化の測定方法

残留モノマー除去前後のPVCスラリーをそれぞれ脱水し、40℃にて24時間乾燥後、下記の組成およびロール条件でPVC板を作成し、該PVC板について、熱劣化度をJIS法のK7105の測定法に準じて測定した。測定値の値が大きいほど、熱劣化の程度が大きいことを示す。

組成

PVC	100部
三塩基性硫酸鉛	3
二塩基性硫酸鉛	1
ステアリン酸カルシウム	1
ステアリン酸	0.5

ロール条件

ロール種類	8インチロール
ロール温度	170℃
ロール時間	15分
ロール膜厚	0.32mm

(3) フィッシュアイの評価方法

図1のPVCスラリーサンプリング口60からサンプリングした、残留モノマー除去処理が施されたPVCスラリーを乾燥して得られたPVCレジンを下記条件で加工したPVC膜を、100cm²の5つの範囲に区切り、各範囲のフィッシュアイを計数し、これらの平均をとった。

組成

P V C 1 0 0 部

ジオクチルフタレート 4 5 部

鉛系安定剤 4 部

ロール条件

5 ロール種類 6 インチロール

ロール温度 1 5 0 °C

ロール時間 5 分

ロール膜厚 0 . 3 2 mm

(4) 残留モノマー除去処理塔の器壁のP V C粒子付着の評価方法

10 残留モノマー除去処理塔にて、同一グレードを通算 4 8 時間運転後に、P V Cスラリーを導入した室内の器壁を観察して付着の程度を確認した。なお、評価は下記の方法でおこなった。

A . . . 器壁の金属光沢があり、P V C粒子の付着がない。

B . . . P V C粒子の付着はあるが、水洗で用意に除去できる。

15 C . . . 水洗で除去できないP V C粒子の付着があり、茶色に変色している。

D . . . P V C粒子が層状に付着し、焦げ茶色に変色している。

実施例 1

20 実施例 1 で使用した残留モノマー除去装置は、図 1 ～ 3 に示した装置と同様の構造を有し、下記の仕様を有する。

a) 残留モノマー除去処理塔

処理塔室数 : 8 室

下から、4、5、6、7、8 室にP V Cスラリー導入部を有する。

b) 多孔板

25 塔径 : 1 5 0 0 mm

細孔径 : 1 . 3 mm

開口率 : 0 . 3 % (多孔板の全細孔面積 / 多孔板の面積)

区画壁 : 5 0 0 mm

処理通路幅 : 2 0 0 mm

c) 温水噴射装置

直径 : 900 mm

形状 : パイプ直径 50 A (外径 60.5 mm) のリング

d) PVCスラリー導入部

PVCスラリー導入管径 : 80 A ~ 150 A ($D/d = 150/80$)

PVCスラリー導入口径 : 150 A

弁の種類 : ボール弁

重合反応終了後のPVCスラリー (平均重合度 1000 の塩化ビニルホモポリマー 30 重量%、塩化ビニルモノマー 25000 ppm を含有) を、速やかにスラリータンク 1 に移送し、 $20\text{ m}^3/\text{h}$ でポンプ 2 により熱交換器 3 に送り、加温した後、図 2、図 3 のような多孔棚板を 7 段有する図 1 の残留モノマー除去装置 4 の PVCスラリー導入口 22 から導入した。該 PVCスラリーは多孔棚板 32 ~ 38 上区画壁で仕切られた処置通路上を流動し、多孔棚板の細孔から噴入してくる水蒸気 (106°C 、 600 kg/h) によって、脱モノマー処理が行われた。多孔棚板上を流動する PVCスラリーは、該水蒸気により 100°C に加熱され、流下管を通じて下段へ流れ下り、PVCスラリー排出口 12 から残留モノマー除去処理塔から排出された。その後、スラリーポンプ 5 により、PVCスラリーは熱交換器 3 で 50°C まで冷却され、PVCスラリータンク 6 中へ導入された。

多孔棚板上で水蒸気と接触して、PVC樹脂スラリー中から除去された塩化ビニルモノマーは、水蒸気に同伴されて塔頂まで達し、脱気口 11 から凝縮器 7 に導かれて塩化ビニルモノマーと凝縮水に分離され、塩化ビニルモノマーは液化回収工程へ送られた。また、凝縮水に塩化ビニルモノマーが多く含まれる場合は、ふたたび PVCスラリー導入部から残留モノマー除去装置に導き再び処理された。

結果を表 1 に示したが、実施例 1 によれば、残留塩化ビニルモノマーを 230 ppb まで除去できた。また、PVC樹脂の黄色度は 2.52 と良好であった。また PVCスラリーを導入した導入口 22 および室 56 の器壁には、PVC粒子の付着はなかった。

実施例 2

PVCスラリーとして、平均重合度 700 のホモポリマー 30 重量%、塩化ビ

ニルモノマー 25000 ppm 含有するスラリーを用い、該スラリーをPVCスラリー導入口19（室59）から導入する以外は、実施例1と同様にしてPVCスラリーを処理した。

5 結果を表1に示したが、実施例2によれば、残留塩化ビニルモノマーを320 ppbまで除去することができた。PVC樹脂の黄色度は7.72であった。また、室59の器壁には、PVC粒子の付着は観察されなかった。さらにフッシュアイの評価を行ったところ、PVC膜100 cm²中に7個と非常に少なかった。

比較例1

10 塔頂室にのみ管径80 A（D/d=1）のスラリー導入管および同じ径のスラリー導入口を有する以外は実施例1と同じ仕様を有する残留モノマー除去装置を用い、実施例1で用いたと同じPVCスラリーを処理した。

結果を表1に示した。比較例1によれば、残留塩化ビニルモノマーは180 ppbまで除去できたが、黄色度は6.84であり、実施例より悪化していた。また室56の器壁には、PVC粒子の付着があり、一部層状にPVC粒子が付着し
15 ていた。

比較例2

比較例1と同じ装置を用い、実施例2で用いたPVCスラリーを用いる以外は比較例1と同じように行った。

20 結果を表1に示した。比較例2によれば、残留塩化ビニルモノマーを300 ppbまで除去できたが、黄色度は、8.76であり、実施例1よりも熱劣化が進んでいた。また室59の器壁には、PVC粒子の付着があり、水洗にても洗浄除去できなかった。また、フッシュアイの評価を行ったところ、PVC膜100 cm²中に2787個と非常に多く、製品として不適當であった。

表 1

	実施例 1	実施例 2	比較例 1	比較例 2
使用したPVCスラリー (*)	{ a }	{ b }	{ a }	{ b }
PVCの細孔容積 (ml/g)	0.33	0.23	0.33	0.23
処理塔の室数	8	8	8	8
PVC スラリー導入室No. (* *)	5	8	8	8
サンプンリング口でのPVC 中の残留モノマー濃度(ppb)	2 3 0	3 2 0	1 8 0	3 0 0
PVC 成形品の黄変度(ΔYI)	2.52	7.72	6.84	8.76
4 8 時間運転後の PVCスラリー導入室への PVC粒子の付着状況	A	A	D	C
フッシュアイの個数 (個/100cm ²)	—	7	—	2787

(*) 使用したPVCスラリー：

{ a } …PVC重合度1000のホモポリマー、スラリー濃度30%、残留モノマー濃度：27000ppm

{ b } …PVC重合度700のホモポリマー、スラリー濃度30%、残留モノマー濃度：25000ppm

(**) ...PVCスラリー導入室No. : PVCスラリーが導入される室を塔の下か数えて記載した。

産業上の利用可能性

5 以上の結果から明らかなように、本発明の残留モノマー除去処理装置によれば、以下の効果を奏することができる。

(1) PVCスラリーより残留モノマーを、PVCの熱劣化を最小限に抑えつつ、高効率で除去することができる。

10 (2) 残留モノマーを除去する場合に、PVCスラリーと水蒸気との接触処理時間を、PVCスラリーに適した時間に調節して、必要以上の水蒸気との接触によるPVCの熱劣化を防止することができる。

(3) PVCスラリーの脱モノマー処理量を一定にしたまま、PVCスラリーの滞留時間を、PVCスラリー導入部を変更することにより任意に調整することができる。

15 (4) PVCスラリーを導入する処理塔室内での、スラリーの飛散を防止し、処理塔器壁へのPVC粒子の付着を防止できる。

(5) 処理対象のPVCスラリーを変更する場合、処理塔内にPVCスラリー粒子が残留しにくく、異品種の混入によるフッシュアイの発生を防げる。

20

25

請求の範囲

1. 筒状の塔本体と、該塔本体内の垂直方向に設けられた複数の多孔板と、該多孔板をそれぞれ底面としてその上に形成された複数の室と、前記室の少なくとも2室にそれぞれ設けられたスラリー導入部と、上方の室の多孔板から下方の室の多孔板へスラリーを順次流下させるように該多孔板間に設けられた流下部と、塔本体の底部に設けられた水蒸気導入口と、塔本体の頂部に設けられた脱気孔と、前記スラリー導入口を有する室よりも下方の室に設けられたスラリー排出口と、前記多孔板の直下に、少なくとも前記多孔板の下面に向けて設置された温水噴射手段とを有する装置を用いて重合終了後の残留モノマーを含むポリ塩化ビニル含有スラリーから残留モノマーを除去する方法において、前記室のスラリー導入部からスラリーを導入する際に、スラリー導入量が、前記室の底面をなす多孔板の面積 1 m^2 あたり $0.1 \sim 300\text{ m}^3/\text{h}$ であり、かつ該室のスラリー導入口におけるスラリーの線速度が 6 m/sec 以下であることを特徴とする残留モノマーの除去方法。
2. 重合終了後の残留モノマーを含むポリ塩化ビニル含有スラリーから残留モノマーを除去する装置であって、該装置は、筒状の塔本体と、該塔本体内の垂直方向に設けられた複数の多孔板と、該多孔板をそれぞれ底面としてその上に形成された複数の室と、前記室の少なくとも2室にそれぞれ設けられたスラリー導入部と、上方の室の多孔板から下方の室の多孔板へスラリーを順次流下させるように該多孔板間に設けられた流下部と、塔本体の底部に設けられた水蒸気導入口と、塔本体の頂部に設けられた脱気孔と、前記スラリー導入口を有する室よりも下方の室に設けられたスラリー排出口と、前記多孔板の直下に、少なくとも前記多孔板の下面に向けて設置された温水噴射手段とを有し、かつ、前記スラリー導入部は、前記塔本体に設けられたスラリー導入口と、該スラリー導入口に連結されたスラリー導入管からなり、該スラリー導入管は、スラリー導入口へ向かってその内径が1.2倍以上に拡張されていることを特徴とする、残留モノマー除去装置。
3. 最上部の室より下方に位置する室に設けられたスラリー導入部に、開閉弁が設置されていることを特徴とする、請求の範囲2記載の残留モノマー除去装置。

4. スラリー導入部の開閉弁が、ボール弁であることを特徴とする請求の範囲 3 記載の残留モノマー除去装置。
5. スラリー導入部のスラリー導入口と開閉弁の間に該開閉弁に向かって温水噴射手段が設けられている請求の範囲 3 記載の残留モノマー除去装置。

図 1

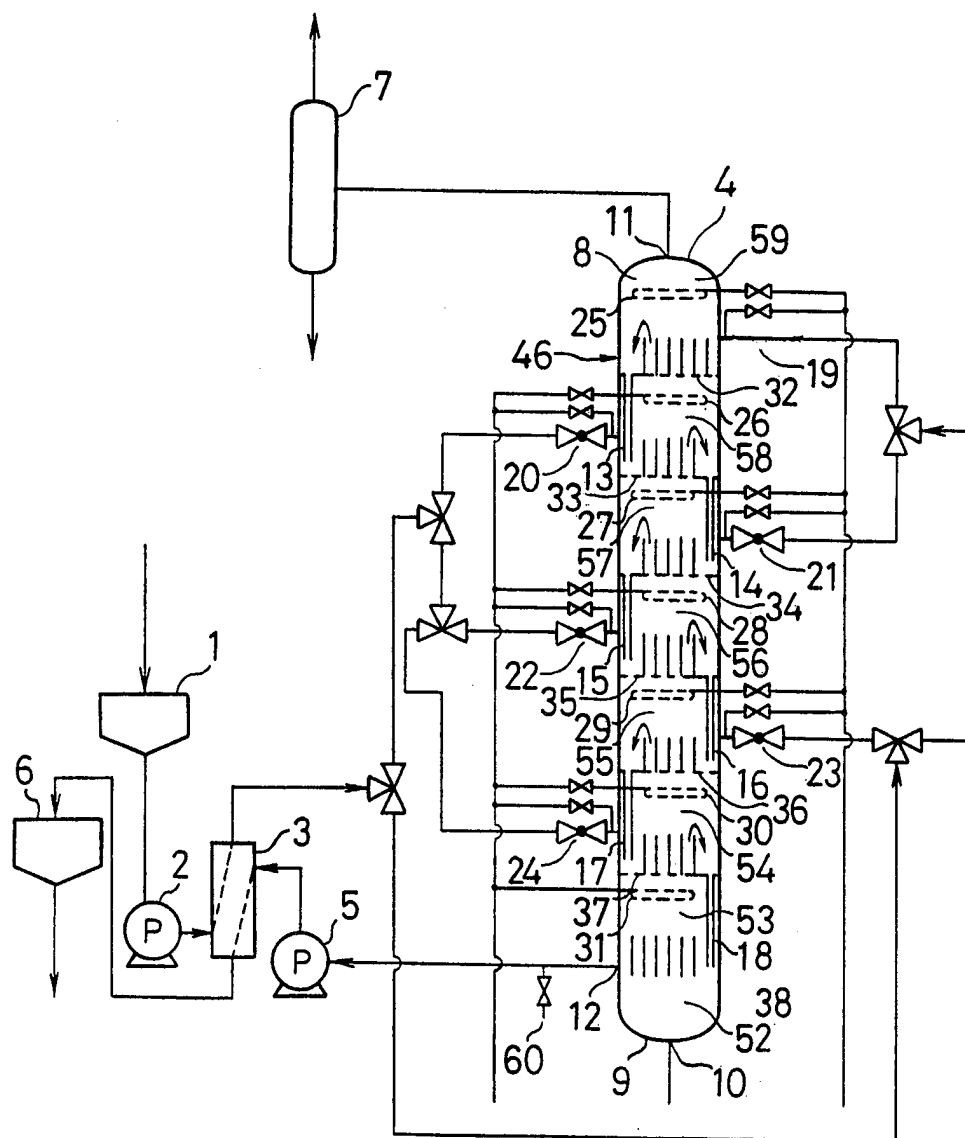


図 2

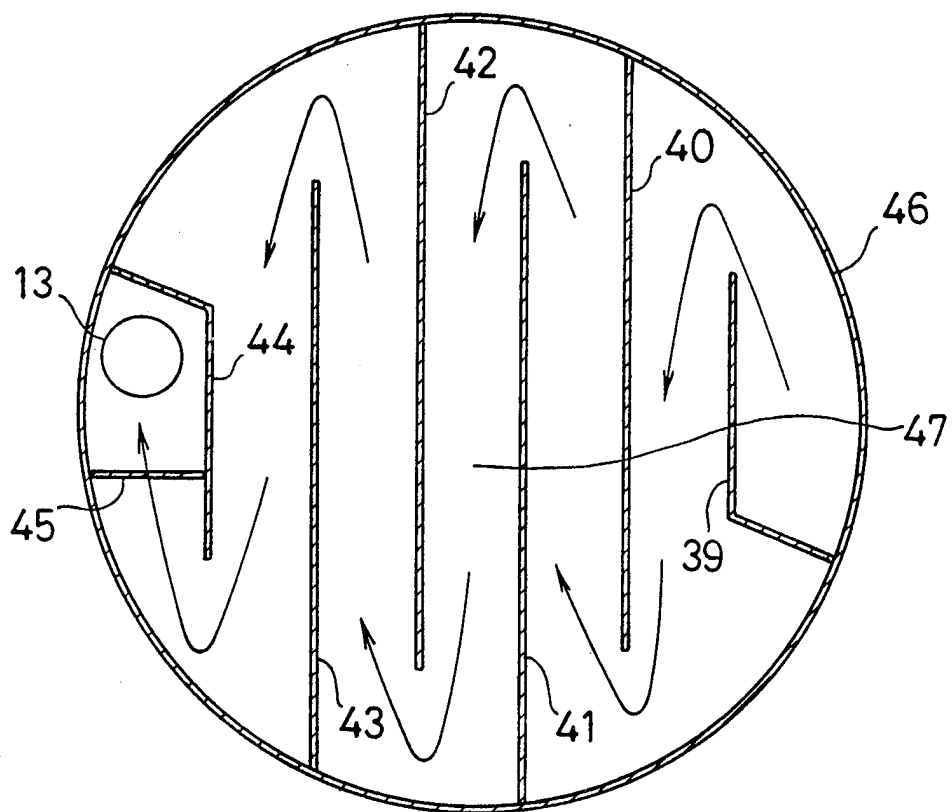


図 3

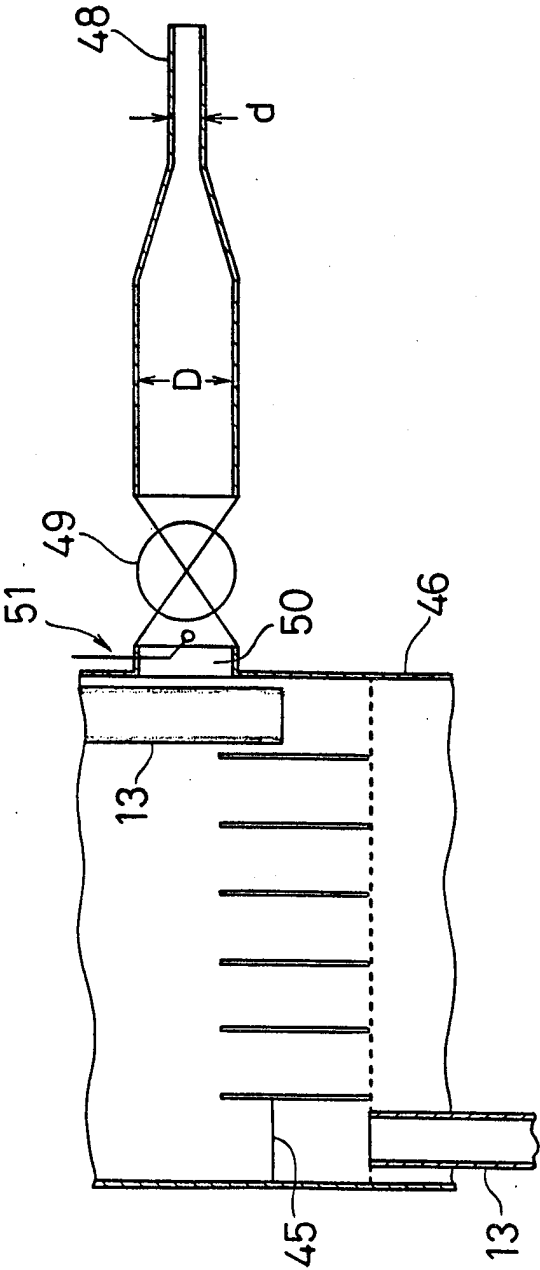
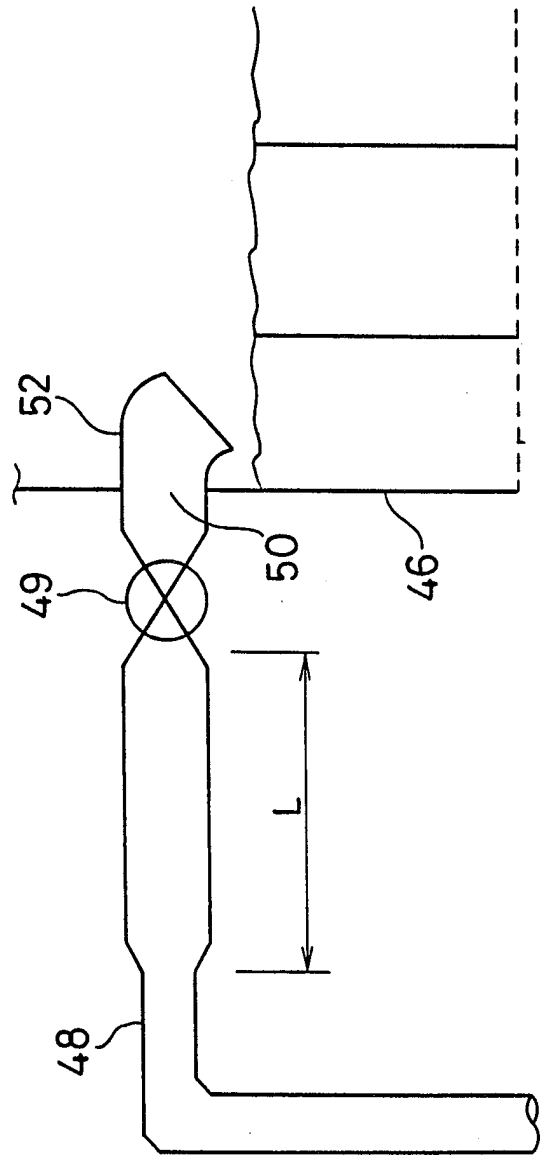


図 4



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP97/04789

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
Int.Cl⁶ C08F6/24

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)

Int.Cl⁶ C08F6/00-6/28

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP, 6-107723, A (Chisso Corp.), April 19, 1994 (19. 04. 94), Claims (Family: none)	1-5

☐ 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 document 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
March 4, 1998 (04. 03. 98)Date of mailing of the international search report
March 17, 1998 (17. 03. 98)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. Cl⁶ C08F6/24

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. Cl⁶ C08F6/00-6/28

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

国際調査で利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)
WPI/L

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	JP, 6-107723, A (チッソ株式会社) 19. 4月. 1994 (19. 04. 94), 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-5

☐ 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」 先行文献ではあるが、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

04. 03. 98

国際調査報告の発送日

17.03.98

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)

油科 壮一

4J

9363

電話番号 03-3581-1101 内線 3459