

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第5054526号
(P5054526)

(45) 発行日 平成24年10月24日(2012.10.24)

(24) 登録日 平成24年8月3日(2012.8.3)

(51) Int.Cl. F I
C O 8 F 8/28 (2006.01) C O 8 F 8/28

請求項の数 11 (全 17 頁)

(21) 出願番号	特願2007-529572 (P2007-529572)	(73) 特許権者	000001085 株式会社クラレ
(86) (22) 出願日	平成18年8月7日(2006.8.7)		岡山県倉敷市酒津1621番地
(86) 国際出願番号	PCT/JP2006/315591	(74) 代理人	100113181 弁理士 中務 茂樹
(87) 国際公開番号	W02007/018174	(74) 代理人	100114535 弁理士 森 寿夫
(87) 国際公開日	平成19年2月15日(2007.2.15)	(74) 代理人	100075960 弁理士 森 廣三郎
審査請求日	平成20年2月8日(2008.2.8)	(74) 代理人	100126697 弁理士 松浦 瑞枝
(31) 優先権主張番号	特願2005-230550 (P2005-230550)	(72) 発明者	辻 嘉久 岡山県倉敷市酒津2045番地の1 株式会社クラレ内
(32) 優先日	平成17年8月9日(2005.8.9)		
(33) 優先権主張国	日本国(JP)		

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ポリビニルアセタール樹脂の製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

反応装置内に二酸化炭素を導入して該反応装置内の圧力を0.1～3MPaとし、該反応装置内においてポリビニルアルコールとカルボニル化合物とを、二酸化炭素からなる酸触媒の存在下、40～200で反応させることを特徴とするポリビニルアセタール樹脂の製造方法。

【請求項2】

前記ポリビニルアルコールの平均重合度が200～4000であり、ケン化度が80モル%以上である請求項1記載のポリビニルアセタール樹脂の製造方法。

【請求項3】

前記カルボニル化合物がアルデヒドである請求項1又は2記載のポリビニルアセタール樹脂の製造方法。

【請求項4】

前記アルデヒドの酸価が20KOHmg/g以下である請求項3記載のポリビニルアセタール樹脂の製造方法。

【請求項5】

前記ポリビニルアルコールと前記カルボニル化合物とを、水および/又はアルコールを溶媒とし、二酸化炭素が溶解した液体中で反応させる請求項1～4のいずれか記載のポリビニルアセタール樹脂の製造方法。

【請求項6】

仕込み時のポリビニルアルコールの含有量が、反応液全体の重量に対して0.01～80重量%である請求項1～5のいずれか記載のポリビニルアセタール樹脂の製造方法。

【請求項7】

二酸化炭素により加圧しながら、前記ポリビニルアルコールと前記カルボニル化合物とを反応させる請求項1～6のいずれか記載のポリビニルアセタール樹脂の製造方法。

【請求項8】

水に対する二酸化炭素の溶解度を溶液中の二酸化炭素のモル分率で表した場合に、該モル分率が $1 \times 10^{-4} \sim 300 \times 10^{-4}$ となるような反応温度及び反応装置内の圧力において、前記ポリビニルアルコールと前記カルボニル化合物とを反応させる請求項1～7のいずれか記載のポリビニルアセタール樹脂の製造方法。

10

【請求項9】

反応槽の中で液体を攪拌しながら反応させる請求項1～8のいずれか記載のポリビニルアセタール樹脂の製造方法。

【請求項10】

アセタール化度が1モル%以上の前記ポリビニルアセタール樹脂を得る請求項1～9のいずれか記載のポリビニルアセタール樹脂の製造方法。

【請求項11】

ハロゲン元素含有量が100ppm以下であり、かつアルカリ金属元素含有量が1000ppm以下である前記ポリビニルアセタール樹脂を得る、請求項1～10のいずれか記載のポリビニルアセタール樹脂の製造方法。

20

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、ポリビニルアセタール樹脂の製造方法、特にポリビニルアルコールとアルデヒドとを二酸化炭素からなる酸触媒の存在下で反応させることを特徴とするポリビニルアセタール樹脂の製造方法に関する。

【背景技術】

【0002】

ポリビニルアセタール樹脂は、強靱で耐薬品性に優れたポリマーであり、種々の材料の表面に対して強い接着性を示す。このような特性のために、ポリビニルアセタール樹脂はコーティング用材料として有効であり、安全ガラス用中間膜としても使用される。ポリビニルアセタール樹脂の用途は広く、塗料、接着剤、バインダー、成形体など、さまざまな用途に使用されている。

30

【0003】

ポリビニルアルコールとアルデヒドの反応によるポリビニルアセタールの合成方法は、公知である。（例えば、非特許文献1参照）。現在工業的に採用されている、代表的なポリビニルアセタール樹脂の製造方法は以下のとおりである。すなわち、水溶液中において、ポリビニルアルコールとアルデヒドとを酸触媒の存在下で反応させ、生成するポリビニルアセタール樹脂を含有するスラリーを得て、これをアルカリで中和し、脱水、洗浄した後乾燥して、ポリビニルアセタール樹脂の粒状物を得るという方法である。

40

【0004】

このとき、触媒として使用される酸は、塩酸や硫酸などの強酸であり、アセタール反応の終了後には中和処理が必要である。当該中和処理には水酸化ナトリウムなどのアルカリ化合物が用いられるが、これは酸触媒と反応して金属塩を生成する。このようにして生成する金属塩や、未反応の酸触媒や、未反応のアルカリ化合物は、ポリビニルアセタール樹脂の粒子中に取り込まれ、また当該樹脂粒子の表面に付着する。こうした成分は水洗を繰り返すことによりある程度除去できるが、樹脂粒子の内部に取り込まれた成分を除去するのは困難である。

【0005】

このようにポリビニルアセタール樹脂中に残存する不純物によって以下のような問題が

50

発生している。例えば、アルカリ金属は、ポリビニルアセタール樹脂の電気絶縁性、透明性、熱安定性を損なわせる。また、酸成分の残留は脱水反応などを引き起こし、熱安定性を損なわせる。また、電子部品用途などに使用する場合には、金属元素やハロゲン元素などの混入が強く忌避される。

【 0 0 0 6 】

酸触媒やアルカリ化合物の残存に起因する上記問題を解決するために、さまざまな製造方法の提案がなされてきた。例えば、特許文献 1 には、所定の攪拌動力を投入して攪拌しながらアセタール化反応を行い、高攪拌混合下でアセタール化反応を進行させ、ポリビニルアセタール樹脂粒子を析出させる方法が記載されている。この方法によれば、精製工程において、洗浄性の良好な樹脂粒子を得ることができるとされている。また、特許文献 2 には、酸触媒を含むアセタール化反応物のスラリーを超音波によって振動させながらアルカリで中和する方法が記載されている。この方法によれば、樹脂粒子の内部に残存する酸触媒が拡散しやすくなり、中和反応が速やかに進行するとされている。また、特許文献 3 には、酸触媒を用いたアセタール化反応後に平均粒径が 5 μm 以下の粒子を析出、沈殿させ、得られたスラリーをアルカリで中和し、水洗した後、電気透析によって精製する方法が記載されている。この方法によれば、金属成分の含有量が極めて少ないポリビニルアセタール樹脂が得られるとされている。しかしながらこれらの方法は、洗浄操作が煩雑であったり、工業的規模での実施が困難であったりした。

【 0 0 0 7 】

これに対し、特許文献 4 には、ポリビニルアルコール樹脂とカルボニル化合物とを含有する溶液又は懸濁液を加圧して、酸触媒を使用せずにアセタール化反応を進行させるポリビニルアセタール樹脂の製造方法が記載されている。この方法によれば、酸触媒を中和したり、得られた樹脂を洗浄したりするという煩雑な工程を省くことが可能であるとされている。特許文献 4 には、原料の酸価に関する詳細な記載がないが、本発明者らの実験によれば、酸価が低くコントロールされたアルデヒドを用いた場合の、窒素加圧下での無触媒反応はきわめて遅く、工業的に現実的な反応速度を得ることは難しい。必要な反応速度を得るためには、使用する原料であるアルデヒド又はポリビニルアルコール中に不純物としてのカルボン酸の存在が必要であると考えられる。しかし、不純物であるカルボン酸の存在は未反応のアルデヒドの回収性を低下させる。また、ブタン酸のように水溶性の低いカルボン酸が存在する場合には、ポリビニルアルコールがエステル化されるという問題も生じる。また、ヘキサン酸のように沸点の高いカルボン酸が存在する場合には、ポリビニルアセタールからの除去が困難なため、残留したカルボン酸により、例えば、電子部品に用いられた場合、電極などの腐食を引き起こすことが懸念される。ところで、特許文献 4 において、加圧に用いられる気体としては、窒素、酸素、窒素酸化物、二酸化炭素、ヘリウム、アルゴン、ネオン、水及び空気が例示されているが、ここでは、単に加圧のための媒体として汎用ガスが例示されているだけであり、実施例では窒素ガスが使用されている。

【 0 0 0 8 】

また、特許文献 5 には、高分子化合物を超臨界流体又は高温高压流体中で化学的に変性する変性高分子化合物の製造方法が記載されており、その具体例として、ポリビニルアルコールにアルデヒドを反応させて、ポリビニルアセタールを製造する例が記載されている。このときの超臨界流体又は高温高压流体は、水、有機溶媒及び二酸化炭素からなる群より選択される少なくとも 1 つの流体であるとされている。また、このときの超臨界流体又は高温高压流体は、温度 100 以上、圧力 0.5 MPa 以上に加熱加圧されている流体であるとされている。特許文献 5 によれば、高温・高压の水を用いる場合には、水のイオン積が常温に比べて数百～千倍程度まで上昇するため、水から容易にプロトンが供給され、酸塩基反応を容易に進行させることができるとされている。しかしながら、水のイオン積が常温の数百倍になるためには、上記温度及び圧力の下限值 (100、0.5 MPa) 程度では全く不十分である。そのため、特許文献 5 の実施例では温度 300～400、圧力 9～25 MPa の条件でアセタール化反応を進行させている。また、水と二酸化炭素との混合流体を用いることによって pH を小さくできると記載されていて、

実施例 12 ではそのような流体中でアセタール化反応を行っている。しかしながら、これらの実施例で採用されているような高温においてアセタール化反応させるのは、エネルギー的に不利である上に、反応装置も特殊なものが要求され、工業的に実用的な方法とはいえない。しかも、高温下で反応させるために副反応が進行しやすくなり、得られるポリビニルアセタールの純度が低下するおそれもある。

【0009】

【特許文献 1】特開平 11 - 349629 号公報

【特許文献 2】特開平 5 - 97919 号公報

【特許文献 3】特開 2000 - 38456 号公報

【特許文献 4】特開 2005 - 2285 号公報

【特許文献 5】WO 2003 / 033548 号公報

【非特許文献 1】C. A. フィンチ (C. A. Finch) 編「ポリビニルアルコール (Polyvinyl Alcohol)」英国、ジョン・ウィリー・アンド・サンズ (John Wiley & Sons Ltd.) 刊、1973 年、p. 391 - 411

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0010】

本発明は、上記課題を解決するためになされたものであり、温和な条件下で金属塩や酸などの不純物の残存が少ない高品質のポリビニルアセタール樹脂の製造方法を提供することを目的とするものである。

【課題を解決するための手段】

【0011】

上記課題は、反応装置内に二酸化炭素を導入して該反応装置内の圧力を 0.1 ~ 3 MPa とし、該反応装置内においてポリビニルアルコールとカルボニル化合物とを、二酸化炭素からなる酸触媒の存在下、40 ~ 200 で反応させることを特徴とするポリビニルアセタール樹脂の製造方法を提供することによって解決される。

【0012】

このとき、前記ポリビニルアルコールの平均重合度が 200 ~ 4000 であり、ケン化度が 80 モル% 以上であることが好ましい。また、前記カルボニル化合物がアルデヒドであることが好ましく、当該アルデヒドの酸価が 20 KOH mg / g 以下であることがより好ましい。

【0013】

前記ポリビニルアルコールと前記カルボニル化合物とを、水および / 又はアルコールを溶媒とし、二酸化炭素が溶解した液体中で反応させることが、本発明の好適な実施態様である。仕込み時のポリビニルアルコールの含有量が、反応液全体の重量に対して 0.01 ~ 80 重量% であることが好ましい。また、二酸化炭素により加圧しながら、前記ポリビニルアルコールと前記カルボニル化合物とを反応させることも好適である。

【0014】

本発明においては、水に対する二酸化炭素の溶解度を溶液中の二酸化炭素のモル分率で表した場合に、該モル分率が $1 \times 10^{-4} \sim 300 \times 10^{-4}$ となるような反応温度及び反応装置内の圧力において、前記ポリビニルアルコールと前記カルボニル化合物とを反応させることが好適である。反応槽の中で液体を攪拌しながら反応させることも好適である。また、混練装置の中で加圧混練しながら反応させることも好適である。

【0015】

以上のような方法によって、アセタール化度が 1 モル% 以上の前記ポリビニルアセタール樹脂を得ることが好適である。また、ハロゲン元素含有量が 100 ppm 以下であり、かつアルカリ金属元素含有量が 1000 ppm 以下である前記ポリビニルアセタール樹脂を得ることも好適である。

【発明の効果】

【0016】

10

20

30

40

50

本発明のポリビニルアセタール樹脂の製造方法によれば、温和な条件下で金属塩や酸などの不純物の残存が少ない高品質のポリビニルアセタール樹脂を得ることができる。したがって、煩雑な洗浄操作を省く、あるいは簡略化することも可能となり、製造工程の合理化が可能となるとともに、排水の量を削減することもできる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0017】

本発明のポリビニルアセタール樹脂の製造方法は、ポリビニルアルコールとカルボニル化合物とを二酸化炭素からなる酸触媒の存在下で反応させることを特徴とするものである。従来、アセタール化のための酸触媒としては、塩酸や硫酸などの無機の強酸が使用され、反応後に当該酸触媒を強アルカリを用いて中和することが多かった。このような製造方法においては、用いられた酸、アルカリ及び生成した塩がポリビニルアセタール樹脂中に大量に残存することが避けられず、煩雑な洗浄操作を必要としていた。また、アセタール化度の低いポリビニルアセタール樹脂は水溶性を有するので、当該ポリビニルアセタール樹脂中の酸、アルカリ及び生成した塩を洗浄により除去することが困難となる。したがって、酸、アルカリ及び生成した塩の含有率の低いポリビニルアセタール樹脂を得るためには、透析など、非常に煩雑な操作が必要であった。これに対し、酸触媒として二酸化炭素を使用することによって、アセタール化反応の後に気化させるだけで酸触媒を除去することができるし、中和操作も不要になる。結果として、酸、アルカリ及び塩のいずれの含有量も少ないポリビニルアセタール樹脂を、煩雑な洗浄操作や透析操作を行うことなく製造することが可能となった。すなわち、本発明は、アセタール化反応の酸触媒として二酸化炭素を用いることによって、高品質のポリビニルアセタール樹脂を生産性よく製造する方法を見出したものである。

【0018】

本発明で使用される原料のポリビニルアルコールは、特に制限されるものではなく、用途に応じて適宜選択される。原料のポリビニルアルコールの平均重合度は、200～4000であることが好ましい。平均重合度が200未満の場合には得られるポリビニルアセタール樹脂の強度が低下するおそれがあり、より好適には1000以上であり、さらに好適には1500以上である。一方、平均重合度が4000を超える場合には、水溶液の粘度が高くなりすぎて取り扱いが困難になったり、製造コストが上昇したりするおそれがある。原料のポリビニルアルコールのケン化度は、水への溶解度を考慮すれば、80モル%以上であることが好ましい。ケン化度は、より好適には90モル%以上であり、さらに好適には99モル%以上である。また、変性されたポリビニルアルコールを使用することも可能である。

【0019】

本発明で使用されるカルボニル化合物は、ポリビニルアルコールと反応してアセタールを形成することが可能なものであれば特に限定されない。通常、アルデヒド又はケトンが用いられるが、反応性の点からはアルデヒドが好適に用いられる。本発明で使用されるアルデヒドとしては、特に制限されるものではない。例えば、ホルムアルデヒド、アセトアルデヒド、プロピオンアルデヒド、*n*-ブチルアルデヒド、*tert*-ブチルアルデヒド、アミルアルデヒド、ヘキシルアルデヒド、2-エチルヘキシルアルデヒドなどの脂肪族アルデヒド；シクロヘキサンカルボアルデヒド、シクロオクタンカルボアルデヒド、ノルボルナンカルボアルデヒドなどの脂環族アルデヒド；ベンズアルデヒド、アルキル置換ベンズアルデヒド、ハロゲン置換ベンズアルデヒド、フェニル置換アルキルアルデヒド、フルフラールなどの芳香族アルデヒドなどが例示される。これらの中で、アセトアルデヒド、ブチルアルデヒド、シクロヘキサンカルボアルデヒドが好ましく用いられる。なかでもブチルアルデヒド、特に*n*-ブチルアルデヒドが、工業的に重要である。一方、本発明で使用されるケトンとしては、例えば、アセトン、2-ブタノン、2-ペンタノン、アセトフェノンなどが例示される。これらのカルボニル化合物は単独で用いてもよく、二種以上併用してもよい。

【0020】

工業的に入手できるアルデヒドには、カルボン酸が混入している場合がほとんどである。これは、製造工程中に副生したものであったり、ハンドリング中に空気中で酸化されたりしたものである。このようなカルボン酸は、不純物としてポリビニルアセタール樹脂に混入したり、未反応アルデヒドを回収する際に当該アルデヒドに混入したり、アセタール化反応中にエステル化反応などの副反応を起こしたりするおそれがある。したがって、品質の良好なポリビニルアセタール樹脂を得るためには、前記アルデヒドの酸価が20 KOH mg / g 以下であることが好ましく、5 KOH mg / g 以下であることがより好ましく、1 KOH mg / g 以下であることがさらに好ましい。ここで、上記酸価は、1グラムのアルデヒド中に含まれる酸成分を中和するために必要な水酸化カリウム (KOH) のミリグラム数のことであり、JIS K0070に従って測定される値である。

10

【0021】

本発明において使用されるカルボニル化合物の量は、目的とするアセタール化度などによって適宜調整される。ポリビニルアルコールの全水酸基がアセタール化される量（すなわち、当該水酸基の半分のモル数）を理論量とするのであれば、当該理論量の0.01～10倍のモル数のカルボニル化合物を用いるのが好適である。カルボニル化合物の使用量の下限值はより好適には前記理論量の0.1倍以上であり、さらに好適には0.4倍以上である。一方、上限値はより好適には前記理論量の5倍以下であり、さらに好適には2倍以下である。ここで、アセタール化度（モル%）は、以下の式によって表されるものである。

アセタール化度（モル%） = [（アセタール化された水酸基のモル数） / （原料ポリビニルアルコール中の水酸基及びアセチル基の合計モル数）] × 100

20

【0022】

前記ポリビニルアルコールと前記カルボニル化合物とは、水および/又はアルコールを溶媒とし、二酸化炭素が溶解した液体中で反応させることが好ましい。通常、ポリビニルアルコールの水又はアルコールの溶液を調製し、二酸化炭素の存在下でカルボニル化合物と攪拌する。カルボニル化合物がポリビニルアルコール溶液中に溶解する場合には均一相で反応が進行するし、カルボニル化合物がポリビニルアルコール溶液に溶解しない場合には、懸濁された状態で反応が進行することになる。反応が進行するに従ってポリビニルブチラール樹脂が析出する場合が多い。

【0023】

ここで溶媒として使用されるアルコールとしては、メタノール、エタノール、プロパノール、イソプロパノール、ブタノール、2-ブタノール、アミルアルコール、イソアミルアルコール、ヘキサノール、シクロヘキサノール、オクタノール、エチレングリコール、ジエチレングリコール、プロピレングリコール、1,3-プロパンジオール、1,4-ブタンジオールなどが例示される。これらのアルコールは、二種以上併用してもよい。二酸化炭素の溶解性及びポリビニルアルコールとカルボニル化合物の反応性を考慮すれば、少なくとも水を使用することが好ましい。水とアルコールの混合溶媒を使用するのであれば、水の含有量が50重量%以上であることが好ましい。また、溶媒の回収の必要性などを考慮すれば、実質的に水のみを使用することが好ましい。

30

【0024】

反応液中のポリビニルアルコールの濃度は特に限定されず、ポリビニルアルコールの溶解度や反応容積効率などを考慮して調整される。仕込み時のポリビニルアルコールの含有量が、反応液全体の重量に対して0.01～80重量%であることが好ましい。ポリビニルアルコールの含有量が少なすぎる場合には、生産性が低下するおそれがあり、より好ましくは0.1重量%以上、さらに好適には1重量%以上であり、特に好適には5重量%以上である。酸触媒として二酸化炭素を使用する本発明の製造方法においては、塩酸や硫酸などの強酸を使用する従来法に比べて、より高い反応温度が設定されることが多い。反応温度を高くすることによって反応液の粘度が低くなるので、より高濃度のものであっても攪拌や混練が容易である。例えば、後に説明するように混練装置を用いて混練するような方法も好適に採用され、そのような場合であれば、ポリビニルアルコールの含有量が20

40

50

重量%以上であっても混練が可能であり、生産効率が改善される。一方、ポリビニルアルコールの含有量が多すぎる場合には、攪拌や混練が困難になるおそれがあり、特に攪拌翼を用いた攪拌が困難になりやすい。したがって、ポリビニルアルコールの含有量は、より好ましくは50重量%以下、さらに好適には30重量%以下である。本発明において、例えば、反応槽の中で液体を攪拌しながら反応させるような場合であれば、ポリビニルアルコールの含有量が0.01~20重量%であることが好適な実施態様である。また、混練装置の中で加圧混練しながら反応させるような場合であれば、ポリビニルアルコールの含有量が20~80重量%であることが好適な実施態様である。

【0025】

本発明の製造方法では、二酸化炭素からなる酸触媒の存在下でポリビニルアルコールとカルボニル化合物とを反応させることが最大の特徴である。二酸化炭素を存在させる方法は特に限定されないが、密封可能な反応装置において二酸化炭素を溶媒に溶解させることが好ましい。

10

【0026】

本発明の製造方法では、反応装置内に二酸化炭素を導入して該反応装置内の圧力を0.1~10MPaとし、前記ポリビニルアルコールと前記カルボニル化合物とを反応させることが好ましい。ここで、0.1MPaとは、実質的に大気圧と同じ圧力ということであり、大気圧下で、反応装置内に二酸化炭素を導入して反応を進行させてもよいということである。しかしながら、アセタール化反応を十分に進行させるためには、二酸化炭素により加圧しながら、ポリビニルアルコールとカルボニル化合物とを反応させることが好ましい。加圧するときの反応装置内の圧力は0.12MPa以上であることが好ましく、0.15MPa以上であることがより好ましく、0.2MPa以上であることがさらに好ましい。圧力を高くすることによって反応性が向上する。一方、反応装置内の圧力が10MPaを超える場合には、設備コストが増加することがある。当該圧力は、より好適には5MPa以下であり、さらに好適には3MPa以下である。圧力を低くすることによって、反応装置のコストを低減することができるし、エネルギー面からも有利である。ここでいう反応装置内の圧力とは、アセタール化反応中の最高圧力のことをいい、二酸化炭素の分圧に溶媒の蒸気圧などが加えられたものである。

20

【0027】

本発明の製造方法では、反応装置内に二酸化炭素を導入して該反応装置内の二酸化炭素分圧を0.1~10MPaとし、前記ポリビニルアルコールと前記カルボニル化合物とを反応させることが好ましい。二酸化炭素分圧は0.12MPa以上であることが好ましく、0.15MPa以上であることがより好ましく、0.2MPa以上であることがさらに好ましい。二酸化炭素分圧を高くすることによって反応性が向上する。一方、二酸化炭素分圧が10MPaを超える場合には、設備コストが増加することがある。当該圧力は、より好適には5MPa以下であり、さらに好適には3MPa以下である。圧力を低くすることによって、反応装置のコストを低減することができるし、エネルギー面からも有利である。ここでいう二酸化炭素分圧とは、アセタール化反応中の最高の二酸化炭素分圧のことをいい、反応装置内の圧力から溶媒の蒸気圧が引かれたものである。ここでは、二酸化炭素以外のガス成分の分圧や、アルデヒドなどの少量成分に由来する蒸気圧は無視できるものとする。

30

40

【0028】

ポリビニルアルコールとカルボニル化合物とを反応させるときの反応温度は40~200である。反応温度が40未満である場合には、ポリビニルアルコールの溶解度及び分子の運動性が低下し、アセタール化反応の進行が遅くなる。反応温度は、好適には60以上、より好適には80以上、さらに好適には100以上である。高温にすることによって反応液の粘度が低下するので、ポリビニルアルコール濃度の高い反応液を用いることが容易になるという利点もある。一方、反応温度が200を超えるとアセタール生成効率が低下する。これは、反応温度の上昇に伴って反応液への二酸化炭素の溶解性が低下するために、もはや二酸化炭素が触媒としての機能をほとんど発揮しなくなるためと考

50

えられる。また、反応温度が200 を超えると副反応が進行するおそれもある。ここでの副反応としては、ポリビニルアルコールやポリビニルアセタールの主鎖の断裂反応やカルボニル化合物同士の縮合反応などが考えられる。また、200 を超える高温での反応は、反応装置のコストや必要エネルギーの面からも好ましくない。反応温度は、好適には180 以下であり、より好適には170 以下であり、さらに好適には160 以下である。

【0029】

好適な反応温度は、得ようとするポリビニルアセタールのアセタール化度によっても異なってくる。例えば、1～30モル%のアセタール化度のポリビニルアセタールを製造するのであれば、反応温度は低い方がよい。このときの反応温度は40 以上、好適には60 以上である。またこのときの反応温度は、160 以下であることが好ましく、140 以下であることがより好ましい。また、30～90モル%のアセタール化度のポリビニルアセタールを製造するのであれば、反応温度は高い方がよい。このときの反応温度は80 以上であることが好ましく、より好適には100 以上、さらに好適には120 以上である。また、このときの反応温度は、200 以下であり、好適には180 以下であり、より好適には170 以下であり、さらに好適には160 以下である。

10

【0030】

本発明において、水に対する二酸化炭素の溶解度を溶液中の二酸化炭素のモル分率で表した場合に、該モル分率が $1 \times 10^{-4} \sim 300 \times 10^{-4}$ となるような反応温度及び反応装置内の圧力において、前記ポリビニルアルコールと前記カルボニル化合物とを反応させることが好適である。上記モル分率がこの範囲内にあることによって、反応液中に適切な量の二酸化炭素が溶解していることになる。上記モル分率が小さすぎる場合には二酸化炭素の溶解量が少なくなり、酸触媒としての効果が不十分となり、アセタール化反応の進行が遅くなる。上記モル分率は、より好適には 5×10^{-4} 以上である。一方、上記モル分率が大きすぎる場合には、圧力が高すぎる場合が多く、装置コストが上昇しやすい。上記モル分率は、より好適には 30×10^{-4} 以下である。

20

【0031】

水への二酸化炭素の溶解度〔モル分率：(溶液中に溶解している二酸化炭素のモル数) / (溶液中の水と二酸化炭素の合計モル数)〕は、温度と二酸化炭素の分圧とによって変化する値であり、化学便覧等の公知文献に記載されているデータである。本発明において、水を主たる溶媒として反応させる場合であれば、反応液中に溶解している二酸化炭素のモル分率の概略値は上記文献データに基づいて算出することができる。すなわち、反応装置内の二酸化炭素分圧 P_{CO_2} は、反応装置内の圧力 P_T から反応温度 t における飽和水蒸気圧 P_{H_2O} を引くことによって算出される。そして、反応温度 t と二酸化炭素分圧 P_{CO_2} から、文献データに基づいて前記二酸化炭素のモル分率を求めることができる。ここでは、二酸化炭素以外のガス成分の分圧や、アルデヒドなどの少量成分に由来する蒸気圧は無視して計算するものとする。結局、反応温度 t と、反応装置内の圧力 P_T とから前記モル分率が算出できることになる。このモル分率が前記特定の範囲に含まれるような条件でアセタール化反応を進行させるのが好適である。

30

【0032】

本発明のアセタール化反応は、バッチ式、連続式いずれの装置を用いて製造しても構わない。いずれの場合にも、二酸化炭素が漏れないように密封可能な装置で反応させることが好ましい。また、均一に反応を進行させるためには、攪拌又は混練のための手段を備えていることが好ましい。

40

【0033】

反応装置は、主に、反応液中のポリビニルアルコールの濃度に基づいて選択される。仕込み時のポリビニルアルコールの含有量が、反応液全体の重量に対して20重量%以下である場合には、反応槽の中で液体を攪拌しながら反応させることが好ましい。このときの攪拌手段は、通常攪拌翼である。反応の進行はバッチ式であっても、連続式であっても構わないが、アセタール化度の高いポリビニルアセタールを得るためには、バッチ式である

50

方が好ましい場合が多い。一方、仕込み時のポリビニルアルコールの含有量が、反応液全体の重量に対して20重量%以上である場合には、粘度が高くなって攪拌翼による攪拌が困難になるので、混練装置を用いることが好ましい。この場合に用いられる混練装置は、内部を加圧することのできるものであれば特に限定されない。混練装置としては、ニーダーあるいは押出機を使用することが好ましい。ニーダーあるいは押出機は、内部を加圧できるようにシール構造を有して、二酸化炭素で加圧するためのポートを有していることが好ましい。このような混練装置を用いる場合には、原料を混練装置に連続的に投入し、その中で加圧混練しながら反応させることも好ましい。

【0034】

アセタール化反応の終了後、生成したポリビニルアセタール樹脂を得る方法は特に限定されない。反応器を冷却してポリビニルアセタール樹脂を析出させてから取り出すことも可能であるし、スラリー状あるいはペースト状のまま取り出すことも可能である。また、ポリビニルアセタールを溶解する溶媒に溶解させてから取り出し、溶媒を留去する方法を採用することもできる。反応装置として混練装置を用いる場合には、吐出されたストランドをそのまま冷却、切断してペレット化することも可能である。

【0035】

得られたポリビニルアセタールから、未反応のアルデヒドや溶媒が除去され、それらは必要に応じて回収再使用される。その後、ポリビニルアセタールは必要に応じて洗浄され、乾燥される。本発明の製造方法によれば、アセタール化反応に際して触媒を使用せず、中和剤も使用しないので、洗浄操作を施さなくても、不純物の含有量の少ないポリビニルアセタール樹脂を得ることができる。しかしながら、不純物の含有量をさらに低減させるためには、洗浄操作を施すことが好ましい場合がある。

【0036】

本発明の方法によって製造されたポリビニルアセタールのアセタール化度は1モル%以上であることが好ましい。アセタール化度はより好適には10モル%以上である。一方、アセタール化度は通常90モル%以下である。ここで、アセタール化度とは以下の式によって示されるものである。

アセタール化度(モル%) = [(アセタール化された水酸基のモル数) / (原料ポリビニルアルコール中の水酸基及びアセチル基の合計モル数)] × 100

【0037】

合わせガラス中間膜やセラミック成形用バインダー、感光性材料、インキ用分散剤などの用途に用いる場合には、耐水性、低極性の溶媒への溶解性、低極性のポリマーとの相容性などの性能を満足するために、アセタール化度が高いことが好ましい。具体的には、アセタール化度が30モル%以上であることが好ましく、40モル%以上であることがより好ましい。一方、アセタール化度が低い場合には、ポリビニルアセタール樹脂が水溶性になる場合があり、樹脂中の不純物を洗浄除去することが困難になるので、本発明の製造方法を採用する利益が大きい。したがって、アセタール化度が30モル%以下である場合、特にアセタール化度が20モル%以下である場合にも、本発明の製造方法を採用する利益が大きい。

【0038】

得られたポリビニルアセタール樹脂のハロゲン元素含有量が100ppm以下であることが好ましい。樹脂中に含有されるハロゲン元素は、脱水反応などを引き起こし、樹脂の熱安定性を損なわせる。また、電子部品用途などでは、ハロゲン元素の含有量を特に低くすることが望まれる。ハロゲン元素含有量は、より好適には10ppm以下である。また、得られたポリビニルアセタール樹脂のアルカリ金属元素含有量が1000ppm以下であることが好ましい。樹脂中に含有されるアルカリ金属元素は、ポリビニルアセタール樹脂の電気絶縁性、透明性、熱安定性などを損なわせる。また、電子部品用途などでは、アルカリ金属元素の含有量を特に低くすることが望まれる。アルカリ金属元素含有量は、より好適には500ppm以下である。

【0039】

こうして得られたポリビニルアセタール樹脂は、安全ガラス用中間膜、塗料、接着剤、バインダー及び成形体など、さまざまな用途に使用される。特に、不純物の残存が忌避される電子部品用途などに好適に使用される。

【実施例】

【0040】

以下、実施例によって本発明をさらに詳細に説明する。

【0041】

実施例1

500 mL ステンレス製オートクレイブに、株式会社クラレ製ポリビニルアルコール（重合度：1700、ケン化度：99モル%、アルカリ金属元素（ナトリウム）含有量：1340 ppm）10 g 及び水100 g を投入し、窒素下で90 に加熱して溶解させた。当該ポリビニルアルコール10 g 中には、0.225モルの水酸基が含まれている。そこに、酸価が0.08 KOH mg / g の n - ブチルアルデヒド9.81 g（0.136モル）を加えた。このときのアルデヒドの使用量は、ポリビニルアルコールの全水酸基をアセタール化する理論量の1.2倍である。引き続き、160 に加熱し、二酸化炭素を導入して反応容器内の圧力を1 MPa に昇圧した。このときの二酸化炭素の溶解度を溶液中の二酸化炭素のモル分率で表すと 7.6×10^{-4} となる。4時間後、90 まで冷却し、二酸化炭素を放圧し、イソプロパノール160 mL を窒素にて圧送した。得られた液を冷却し、析出したポリビニルアセタールを ¹H - NMR にて分析したところ、アセタール化反応した水酸基が59.5モル%、残存する水酸基が39.7モル%、未ケン化のアセチル基が0.8モル%含まれていた。したがって、アセタール化度は59.5モル%であった。また、ポリビニルアセタール中の全塩素含有量は検出限界（10 ppm）以下（酸素フラスコ燃焼法にて処理後、陰イオンクロマトにより分析）、アルカリ金属含有量は350 ppm（ICP 発光分析により測定）であった。以上の結果を表1にまとめて示す。

【0042】

実施例2

反応温度を120 とした以外は、実施例1と同様にポリビニルブチラール樹脂を製造した。このときの二酸化炭素の溶解度を溶液中の二酸化炭素のモル分率で表すと 16.3×10^{-4} となる。また、ポリビニルアセタール中の全塩素含有量は検出限界以下、アルカリ金属含有量は330 ppmであった。結果を表1にまとめて示す。

【0043】

実施例3

反応容器内の圧力を2 MPa、反応温度を140 とした以外は、実施例1と同様にポリビニルブチラール樹脂を製造した。このときの二酸化炭素の溶解度を溶液中の二酸化炭素のモル分率で表すと 29.8×10^{-4} となる。また、ポリビニルアセタール中の全塩素含有量は検出限界以下、アルカリ金属含有量は340 ppmであった。結果を表1にまとめて示す。

【0044】

参考例1

反応容器内の圧力を7.8 MPa、反応温度を110 とした以外は、実施例1と同様にポリビニルブチラール樹脂を製造した。このときの二酸化炭素の溶解度を溶液中の二酸化炭素のモル分率で表すと 111×10^{-4} となる。また、ポリビニルアセタール中の全塩素含有量は検出限界以下、アルカリ金属含有量は333 ppmであった。結果を表1にまとめて示す。

【0045】

実施例5

反応溶媒を水/イソプロパノール（IPA）= 8 : 2（体積比）とした以外は、実施例1と同様にポリビニルブチラール樹脂を製造した。また、ポリビニルアセタール中の全塩素含有量は検出限界以下、アルカリ金属含有量は360 ppmであった。結果を表1にまとめて示す。

10

20

30

40

50

【 0 0 4 6 】

比較例 1

二酸化炭素に変え、窒素で加圧した以外は、実施例 1 と同様にポリビニルブチラール樹脂を製造した。また、ポリビニルアセタール中の全塩素含有量は検出限界以下、アルカリ金属含有量は 3 5 0 p p m であった。結果を表 1 にまとめて示す。

【 0 0 4 7 】

実施例 6

5 0 0 m L ステンレス製オートクレイブに、実施例 1 で使用したのと同じポリビニルアルコール 1 0 g 及び水 1 0 0 g を投入し、窒素下に 9 0 ° に加熱して溶解させた。そこに、酸価が 0 . 1 2 K O H m g / g のアセトアルデヒド 1 . 2 6 g (0 . 0 2 8 5 モル) を加えた。このときのアルデヒドの使用量は、ポリビニルアルコールの全水酸基をアセタール化する理論量の 0 . 2 5 倍である。引き続き、1 1 0 ° に加熱し、二酸化炭素で 1 M P a に昇圧した。このときの二酸化炭素の溶解度を溶液中の二酸化炭素のモル分率で表すと $1 7 . 2 \times 1 0^{-4}$ となる。4 時間後、9 0 ° まで冷却し、二酸化炭素を放圧した。得られた液を冷却し、水を熱風乾燥機 (8 0 °) で除去した後、8 0 ° で真空乾燥した。得られたポリビニルアセタールを $^1\text{H-NMR}$ にて分析したところ、アセタール化反応した水酸基が 1 3 . 1 モル%、残存する水酸基が 8 6 . 1 モル%、未ケン化のアセチル基が 0 . 8 モル%含まれていた。したがって、アセタール化度は 1 3 . 1 モル%であった。また、ポリビニルアセタール中の全塩素含有量は検出限界 (1 0 p p m) 以下 (酸素フラスコ燃焼法にて処理後、陰イオンクロマトにより分析)、アルカリ金属含有量は 3 4 4 p p m (I C P 発光分析により測定) であった。以上の結果を表 1 にまとめて示す。

【 0 0 4 8 】

比較例 2

5 0 0 m L ステンレス製オートクレイブに実施例 1 で使用したのと同じポリビニルアルコール 1 0 g 及び水 1 0 0 g を投入し、窒素下に 9 0 ° に加熱して溶解させた。そこに、酸価が 0 . 0 8 K O H m g / g のブチルアルデヒド 5 . 7 g (0 . 0 7 9 モル) を加えた。このときのアルデヒドの使用量は、ポリビニルアルコールの全水酸基をアセタール化する理論量の 0 . 7 0 倍である。2 5 ° にて 2 0 重量% 塩酸を 8 . 5 g 滴下し、滴下終了後 6 5 ° で 4 時間攪拌し、その後室温まで冷却し、析出したポリビニルアセタールをろ過により取り出した。得られたポリビニルアセタールに 0 . 5 % 水酸化ナトリウム水溶液を 1 0 0 m L 加えて 7 0 ° で 1 時間攪拌し、ろ過した後、水 1 0 0 m L で 5 回洗浄した。洗浄したポリビニルアセタールを乾燥後、 $^1\text{H-NMR}$ にて分析したところ、アセタール化反応した水酸基が 5 5 . 7 モル%、残存する水酸基が 4 3 . 5 モル%、未ケン化のアセチル基が 0 . 8 モル%含まれていた。したがって、アセタール化度は 5 5 . 7 モル%であった。また、ポリビニルアセタール中の全塩素含有量は 1 6 5 p p m (酸素フラスコ燃焼法にて処理後、陰イオンクロマトにより分析)、アルカリ金属含有量は 1 0 5 0 p p m (I C P 発光分析により測定) であった。

【 0 0 4 9 】

【 例 1 】

	アルデヒド	溶媒	加圧ガス	圧力 (MPa)	温度 (°C)	樹脂組成分析(モル%)			ハロゲン 含有量 (ppm)	アルカリ 含有量 (ppm)
						VB	VAI	VAc		
実施例1	BA	水	CO ₂	1	160	59.5	39.7	0.8	<10	350
実施例2	BA	水	CO ₂	1	120	61.0	38.5	0.5	<10	330
実施例3	BA	水	CO ₂	2	140	42.1	57.2	0.7	<10	340
参考例1	BA	水	CO ₂	7.8	110	39.9	59.2	0.9	<10	333
実施例5	BA	水/IPA	CO ₂	1	160	38.0	60.8	1.2	<10	360
実施例6	AA	水	CO ₂	1	110	13.1	86.1	0.8	<10	344
比較例1	BA	水	N ₂	1	160	7.1	92.1	0.8	<10	350
比較例2	BA	水	なし	大気圧	65	55.7	43.5	0.8	165	1050

10

20

30

【 0 0 5 0 】

実施例1～3、5及び参考例1と比較例1とを比べればわかるように、窒素で加圧してもアセタール化反応はほとんど進行しない(比較例1)が、二酸化炭素で加圧することによって十分に進行し(実施例1～3、5及び参考例1)、強酸を触媒に使用した例(比較例2)と同程度のアセタール化度の樹脂を得ることも可能であった。すなわち、二酸化炭素が、単に加圧するための媒体ではなく、酸触媒として働いていることがわかる。水とアルコールの混合溶媒でもアセタール化反応は進行するが、水のみを溶媒とした場合に比べてアセタール化度が少し低下する(実施例5)。また、炭酸ガスを触媒とした場合(実施例1)には、洗浄操作を行わなかったにもかかわらず、塩酸を触媒とした場合(比較例2)に比べて、ハロゲン元素含有量、アルカリ金属元素含有量共に少なくなった。

40

【 0 0 5 1 】

50

実施例 7

500 mL ステンレス製オートクレイブに、株式会社クラレ製ポリビニルアルコール（重合度：1700、ケン化度：99モル%、アルカリ金属元素（ナトリウム）含有量：1340 ppm）の10重量%の水溶液100 gを投入し、窒素下で140 に加熱した。当該ポリビニルアルコール10 g中には、0.225モルの水酸基が含まれている。この時、反応器内の圧力は約0.4 MPaに上昇していた。そこに、酸価が0.6 KOH mg / g の n - ブチルアルデヒド12.98 g（0.180モル）を、加圧した二酸化炭素により反応器内に圧送して、反応器内の全圧を0.9 MPaにした。このときの圧力の上昇分0.5 MPaが、二酸化炭素分圧に相当する。このときのアルデヒドの使用量は、ポリビニルアルコールの全水酸基をアセタール化する理論量の1.6倍である。引き続き、140 にて4時間加熱攪拌した後、内温が40 以下になるまで冷却し、二酸化炭素を放圧した。析出したポリビニルアセタールを¹H-NMRにて分析したところ、アセタール化反応した水酸基が88.1モル%、残存する水酸基が11.2モル%、未ケン化のアセチル基が0.7モル%含まれていた。したがって、アセタール化度は88.1モル%であった。また、ポリビニルアセタール中の全塩素含有量は検出限界（10 ppm）以下（酸素フラスコ燃焼法にて処理後、陰イオンクロマトにより分析）、アルカリ金属含有量は295 ppm（ICP発光分析により測定）であった。以上の結果を表1にまとめて示す。

【0052】

実施例 8

二酸化炭素分圧が0.3 MPaになるようにした以外は、実施例7と同様にポリビニルブチラール樹脂を製造し、評価した。得られた結果を表2に示す。

【0053】

実施例 9

反応温度を100 にした以外は、実施例7と同様にポリビニルブチラール樹脂を製造し、評価した。得られた結果を表2に示す。

【0054】

実施例 10

反応温度を80 にした以外は、実施例7と同様にポリビニルブチラール樹脂を製造し、評価した。得られた結果を表2に示す。

【0055】

実施例 11

アルデヒドの使用量を、ポリビニルアルコールの全水酸基をアセタール化する理論量の0.8倍になるようにした以外は、実施例7と同様にポリビニルブチラール樹脂を製造し、評価した。得られた結果を表2に示す。

【0056】

実施例 12

反応時間を0.5時間にした以外は、実施例7と同様にポリビニルブチラール樹脂を製造し、評価した。得られた結果を表2に示す。

【0057】

比較例 3

反応温度を250 にした以外は、実施例7と同様にポリビニルブチラール樹脂を製造し、評価した。得られた結果を表2に示す。

【0058】

比較例 4

二酸化炭素に変えて窒素で加圧し反応温度を250 にした以外は、実施例7と同様にポリビニルブチラール樹脂を製造し、評価した。得られた結果を表2に示す。

【0059】

実施例 13

内容積1500 mlのステンレス製二軸式加圧型ニーダーに、株式会社クラレ製ポリビニルアルコール（重合度：1700、ケン化度：99モル%、アルカリ金属元素（ナトリ

10

20

30

40

50

ウム)含有量:1340ppm)300gと水450gを投入し、系内を窒素ガスで置換した後、軸を30rpmの速度で回転させながら内温100にて30分加熱混練し、140まで昇温させた。この時、ニーダー内の圧力は約0.4MPaに上昇していた。これに酸価が0.6KOHmg/gのn-ブチルアルデヒド392.56g(5.44モル)を、加圧した二酸化炭素により反応器内に圧送して、ニーダー内の全圧を0.9MPaにした。このときの圧力の上昇分0.5MPaが、二酸化炭素分圧に相当する。このときのアルデヒドの使用量は、ポリビニルアルコールの全水酸基をアセタール化する理論量の1.6倍である。引き続き、140にて4時間加熱混練した後、内温が40以下になるまで冷却し、二酸化炭素を放圧した。析出したポリビニルアセタールを¹H-NMRにて分析したところ、アセタール化反応した水酸基が63.7モル%、残存する水酸基が35.6モル%、未ケン化のアセチル基が0.7モル%含まれていた。したがって、アセタール化度は63.7モル%であった。また、ポリビニルアセタール中の全塩素含有量は検出限界(10ppm)以下(酸素フラスコ燃焼法にて処理後、陰イオンクロマトにより分析)、アルカリ金属含有量は300ppm(ICP発光分析により測定)であった。

10

【0060】

実施例14

ポリビニルアルコールを300gと水700gを投入した以外は、実施例13と同様にポリビニルブチラール樹脂を製造し、評価した。得られた結果を表2に示す。

【0061】

比較例5

20

500mLステンレス製オートクレイブに、実施例7で用いたのと同じ10重量%のポリビニルアルコール水溶液100gを窒素雰囲気下で投入し、1MPaの二酸化炭素で加圧した後250で30分間加熱攪拌した。内温を40以下まで冷却した後、二酸化炭素を放圧した。内部を減圧乾燥して水を除去した後、ポリビニルアルコールの分子量をゲルパーミエーションクロマトグラフィー〔GPC(展開溶媒:ヘキサフルオロイソプロパノール、標準ポリメチルメタクリレート換算)〕にて測定した。結果は以下のとおりである。

- 原料ポリビニルアルコールの分子量

- 重量平均分子量137000、数平均分子量67000

- 加熱処理後のポリビニルアルコールの分子量

- 重量平均分子量108000、数平均分子量48000

30

【0062】

【 表 2 】

	アルデヒド 使用量 (理論量 の倍数)	PVA 濃度 (wt%)	加圧ガス	加圧ガス 分圧 (MPa)	温度 (°C)	反応 時間 (hr)	樹脂組成分析(モル%)			ハロゲン 含有量 (ppm)	アルカリ 含有量 (ppm)
							VB	VAI	VAc		
実施例7	1.6	10	CO ₂	0.5	140	4	88.1	11.2	0.7	<10	295
実施例8	1.6	10	CO ₂	0.3	140	4	83.3	16.0	0.7	<10	280
実施例9	1.6	10	CO ₂	0.5	100	4	40.5	58.8	0.7	<10	310
実施例10	1.6	10	CO ₂	0.5	80	4	19.2	80.1	0.7	<10	260
実施例11	0.8	10	CO ₂	0.5	140	4	35.0	64.3	0.7	<10	350
実施例12	1.6	10	CO ₂	0.5	140	0.5	29.0	70.3	0.7	<10	310
実施例13	1.6	40	CO ₂	0.5	140	4	63.7	35.6	0.7	<10	300
実施例14	1.6	30	CO ₂	0.5	140	4	71.2	28.1	0.7	<10	280
比較例3	1.6	10	CO ₂	0.5	250	0.5	8.9	90.5	0.6	<10	380
比較例4	1.6	10	N ₂	0.5	250	0.5	14.3	85.0	0.7	<10	310

10

20

30

40

【 0 0 6 3 】

実施例7及び8に示されるように、二酸化炭素分圧の上昇にしたがって得られるポリビニルブチラルのアセタール化度が上昇する。また、実施例7、9及び10に示されるように、反応温度の上昇にしたがってアセタール化度が上昇する。しかしながら、比較例3に示されるように250 もの高温で反応させた場合には、アセタール化反応はほとんど進行せず、窒素で加圧した比較例4よりもアセタール化度が低くなった。このことは、このような高温条件下では、もはや二酸化炭素が触媒として働いていないことを示しているものである。また、比較例5に示されるように、250 もの高温で反応させた場合には

50

、原料のポリビニルアルコールのポリマー鎖が断裂してしまう。また、実施例 1 3 及び 1 4 に示されるように、ポリビニルアルコールの濃度が高い場合であっても、混練装置を使用することでアセタール化反応を進行させられることがわかった。

フロントページの続き

- (72)発明者 山中 雅義
岡山県倉敷市酒津2045番地の1 株式会社クラレ内
- (72)発明者 楠藤 健
岡山県倉敷市酒津1621番地 株式会社クラレ内
- (72)発明者 岩崎 秀治
岡山県倉敷市酒津2045番地の1 株式会社クラレ内
- (72)発明者 杉岡 尚
岡山県倉敷市酒津2045番地の1 株式会社クラレ内

審査官 武貞 亜弓

- (56)参考文献 特開2006-022160(JP,A)
特開2005-002285(JP,A)
国際公開第03/033548(WO,A1)

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
C08F 8/00- 8/50
JSTPlus/JST7580(JDreamII)