

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4059632号
(P4059632)

(45) 発行日 平成20年3月12日(2008.3.12)

(24) 登録日 平成19年12月28日(2007.12.28)

(51) Int.Cl.

F I

C O 8 F 18/08 (2006.01)
A 2 3 G 4/00 (2006.01)C O 8 F 18/08
A 2 3 G 3/30

請求項の数 4 (全 8 頁)

(21) 出願番号 特願2001-489 (P2001-489)
(22) 出願日 平成13年1月5日(2001.1.5)
(65) 公開番号 特開2002-201220 (P2002-201220A)
(43) 公開日 平成14年7月19日(2002.7.19)
審査請求日 平成17年6月30日(2005.6.30)(73) 特許権者 000003296
電気化学工業株式会社
東京都中央区日本橋室町二丁目1番1号
日本橋三井タワー
(72) 発明者 滝沢 英司
新潟県西頸城郡青海町青海2209番地
電気化学工業株式会社 青海工場内
(72) 発明者 船見 晴雄
新潟県西頸城郡青海町青海2209番地
電気化学工業株式会社 青海工場内

審査官 中川 淳子

(56) 参考文献 米国特許第03826847 (U.S. A
)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 チューインガム用ポリ酢酸ビニル樹脂

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

(A) 平均粒子径50～1000μm、(B) J I S K 6 7 2 5 に準ずる重合度300～1500、及び(C) 残存酢酸ビニルモノマー5ppm以下の特性を有するポリ酢酸ビニル樹脂。

【請求項2】

チューインガムのガムベースを製造する時に用いることを特徴とする請求項1記載のポリ酢酸ビニル樹脂。

【請求項3】

懸濁重合によって製造されることを特徴とする請求項1または2記載のポリ酢酸ビニル樹脂。

【請求項4】

懸濁重合を用いることを特徴とする請求項1または2記載のポリ酢酸ビニル樹脂の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、ポリ酢酸ビニル樹脂に関するものである。特にチューインガムを製造する時に用いるポリ酢酸ビニル樹脂に関するものであり、ハンドリング性、安全性、及び衛生性に優れる。

10

20

【 0 0 0 2 】

【従来の技術】

従来、チューインガムベース樹脂として天然チクルが好適であるが、高価であるため、一般的には天然チクルに代わりポリ酢酸ビニル樹脂が使用される。

しかし、ポリ酢酸ビニル樹脂は酢酸ビニルモノマーを重合して製造されるため、当該樹脂中に未反応酢酸ビニルモノマーが残り、安全性、衛生面から好ましくない。その為、昨今は、未反応酢酸ビニルモノマーの残存量が少ないポリ酢酸ビニル樹脂が使用されてはいるが、チューインガム用ポリ酢酸ビニル樹脂のほとんどは酢酸ビニルモノマーの塊状重合（特公昭39-24714号）あるいはアルコール系溶剤を溶媒とした溶液重合（食品添加物公定書解説書 廣川書店 昭和54年9月10日 第1版発行 B-358～B-359）で製造されている。

10

【 0 0 0 3 】

【発明が解決しようとする課題】

しかしながら、塊状重合あるいは溶液重合で製造されるポリ酢酸ビニル樹脂は、未反応酢酸ビニルモノマーを除去するには多大な熱エネルギーを必要とするばかりでなく、製造工程も複雑という課題があった。

また、塊状重合あるいは溶液重合で製造されるポリ酢酸ビニル樹脂は、製品形態はブロック状の固まりとなり、これをチューインガム用酢酸ビニル樹脂に使用する場合、エステルガム等の素材とのニーダー初期練成が容易でなく、特に重合度の高いポリ酢酸ビニル樹脂では、予め細かく裁断しておくか、ニーダー練成前にポリ酢酸ビニル樹脂を温めて粘度を下げておく等の工夫がなされているが、操作が煩雑でハンドリング性に劣るという課題があった。

20

【 0 0 0 4 】

本発明者は、前記課題を解決すべく鋭意研究を重ねた結果、ガムベース製造時のニーダー初期練成に優れ、残存酢酸ビニルモノマーが極めて少ないため、安全性及び衛生性に優れたポリ酢酸ビニル樹脂を得て本発明を完成するに至った。

【 0 0 0 5 】

【課題を解決するための手段】

すなわち、本発明は、（１）（Ａ）平均粒子径50～1000 μ m、（Ｂ）重合度300～1500、及び（Ｃ）残存酢酸ビニルモノマー5ppm以下の特性を有するポリ酢酸ビニル樹脂、（２）チューインガムを製造する時に用いることを特徴とする（１）記載のポリ酢酸ビニル樹脂である。

30

【 0 0 0 6 】

【発明の実施の形態】

以下、本発明について詳しく説明する。

本発明のポリ酢酸ビニル樹脂の平均粒子径は50～1000 μ mが好ましく、さらに好ましくは200～400 μ mである。50 μ m未満ではガムベース製造のニーダー練成時に粒子が飛散されやすく、均一練成が劣り最終製品中に異物として残るので好ましくない。また、1000 μ m以上ではガムベース製造の練成に時間がかかるので好ましくない。重合度は、300～1500が好ましく、さらに好ましくは600～1200である。300未満では粒子が融着し易く本発明の平均粒子形態を維持し難くなる。重合度1500以上では、チューインガムが硬くなりすぎチューインガムの製造に用いるポリ酢酸ビニル樹脂として適さないものである。

40

残存酢酸ビニルモノマーは、安全性、及び衛生性から5ppm以下が必要である。

【 0 0 0 7 】

本発明の（Ａ）平均粒子径50～1000 μ m、（Ｂ）重合度300～1500、及び（Ｃ）残存酢酸ビニルモノマー5ppm以下の特性を有するポリ酢酸ビニル樹脂は、例えば以下の方法で提供される。

【 0 0 0 8 】

酢酸ビニルモノマーを重合触媒、懸濁安定剤および重合度調節剤の存在下、水系分散媒中

50

で重合し、重合終了後 スラリーを減圧し未反応酢酸ビニルモノマーを除去することにより製造される。

【0009】

重合に使用される重合触媒はとして、アゾイソブチロニトリルに代表されるアゾ系重合触媒あるいはラウロイルパーオキサイドに代表される有機過酸化物系重合触媒等がある。重合されたポリ酢酸ビニル樹脂の着色等の品質面から有機過酸化物系触媒が好ましい。懸濁安定剤は通常エチレン性二重結合を有するビニルモノマーの懸濁重合に使用される懸濁安定剤であればいずれも使用でき、例えばポリビニルアルコール系樹脂、ヒドロキシプロピルメチルセルロースに代表されるセルロースエーテル類、及びポリビニルピロリドン等がありこれらを併用することもできる。

10

【0010】

重合度調節剤としては、アセトアルデヒドに代表されるアルデヒド類、アセトンに代表されるケトン類、2-メルカプトアルコールに代表されるメルカプタン類、イソプロピルアルコールに代表されるアルコール類等がある。更に本発明を得るのにアルコール系溶剤を併用してもよい。アルコール系溶剤としては、メチルアルコール、エチルアルコール、及びイソプロピルアルコール等である。その中でもチューインガムの製造に用いることを考慮するとエチルアルコールが特に好ましい。

【0011】

【実施例】

以下、実施例をあげて本発明を説明するが、本発明はこれら実施例には限定されないものである。尚、以下「部」とあるのは重量部である。

20

【0012】

実施例1

攪拌機付き200リットルのオートクレーブに、純水270部、酢酸ビニルモノマー100部、部分ケン化ポリビニルアルコール0.1部、ラウロイルパーオキサイド0.3部、ノルマルブチルアルデヒド1.2部を仕込み、重合温度62℃で7時間重合した。次にスラリーを攪拌しながら温度65℃で減圧し、未反応酢酸ビニルモノマーを除去した。次いで、スラリーを脱水乾燥し、粒子状のポリ酢酸ビニル樹脂を得た。得られたポリ酢酸ビニル樹脂の平均粒子径245μm、重合度820、残存酢酸ビニルモノマーは3ppm未満であった。

30

このポリ酢酸ビニル樹脂100部に、マイクロクリスタリンワックス30部、ポリイソブチレン30部、炭酸カルシウム8部をパドル式10リットルのニーダーに投入し、ジャケット温度110℃、回転数100rpmの条件下で練成した。ガムベースとしての評価法及びその結果を表1に示す。

【0013】

【表1】

	実施例					比較例				
	1	2	3	4		1	2	3	4	5
配合 (部)	純水	270	270	270	270	270	270	270	—	—
	エタノール	—	—	—	—	—	—	—	—	120
	酢ヒモノマー	100	100	100	100	100	100	100	370	250
	ノルマルフッチルアルデヒド*	1.2	0.7	4.0	1.2	1.2	6.0	0.4	2.5	—
	部分ケン化 PVA	0.1	0.03	0.15	0.8	1.5	0.2	0.1	—	—
分析値	ラウロイルハロキシサイト*	0.3	0.3	0.4	0.3	0.3	0.5	0.3	0.2	0.4
	重合度	820	1310	310	810	800	210	1810	790	1320
	平均粒子径 (μm)	245	790	255	55	25	団塊 化	240	7 ⁺ ロック	7 ⁺ ロック
	残存酢ヒモノマー (ppm)	<3	<3	<3	<3	<3	<3	<3	108	52
	投入時の粉立ち	○	○	○	○	×	—	○	—	—
評価	定常トルク到達時間	◎	○	◎	◎	◎	◎	×	×	×
	異物の状況	○	○	○	○	×	○	△	○	○
	カラムベースのヘタツキ	○	◎	○	○	○	×	○	○	○

【0014】

また、分析方法及び評価方法は、以下のとおりである。

10

20

30

40

1. 分析方法

- ①重合度 J I S K 6 7 2 5 「ポリ酢酸ビニルの試験方法」に準ずる
- ②平均粒子径 標準篩を用いてロータップ篩振とう機で分級し、篩下量 5 0 重量%の粒子径を用いる。
- ③残存酢ビモノマー量 食品添加物公定書 第七版に準ずる。

2. チューインガムベースの評価方法

- ①配合 酢酸ビニル樹脂 1 0 0 部
マイクロクリスタンワックス 3 0 部
ポリイソブテン 3 0 部
炭酸カルシウム 8 部
- ②練成 1 0 リットルニーダーでジャケット温度 1 1 0 ℃、回転数 1 0 0 r p m で練成する。
- ③評価項目と評価方法：詳細は表 2 に示す。

【 0 0 1 5 】

【表 2】

評価項目	評価方法
投入時の粉立ち	ニーダーに酢酸ビニル樹脂を投入した時の粉立ちの状態を目視で観察する
定常トルク到達時間	ニーダーに酢酸ビニル樹脂を投入した後、定常トルクに到達するまでの時間
異物の状態	練成終了後ガラス板に均一に伸ばして異物を目視で観察する
ガムベースのベタツキ	練成終了後室温まで冷却後、手で触ってベタツキ感を判定する

【 0 0 1 6 】

< 判定 >

特に良い

○ 良い

普通

× 悪い

× × 特に悪い

【 0 0 1 7 】

実施例 2

ノルマルブチルアルデヒドを 0 . 7 部、部分ケン化ポリビニルアルコールを 0 . 0 3 部に変えた以外は実施例 1 と同様に行った。得られたポリ酢酸ビニルの平均粒子径は 7 9 0 μ m、重合度 1 3 1 0、残存酢酸ビニルモノマーは 3 p p m 未満であった。これを実施例 1 と同じ方法でガムベースとしての評価を行った。その結果を表 1 に示す。

【 0 0 1 8 】

実施例 3

ノルマルブチルアルデヒドを 4 . 0 部、部分ケン化ポリビニルアルコールを 0 . 1 5 部、ラウロイルパーオキサイドを 0 . 4 部に変えた以外は実施例 1 と同様に行った。得られたポリ酢酸ビニルの平均粒子径は 2 5 5 μ m、重合度 3 1 0、残存酢酸ビニルモノマーは 3 p p m 未満であった。これを実施例 1 と同じ方法でガムベースとしての評価を行った。その結果を表 1 に示す。

【 0 0 1 9 】

実施例 4

部分ケン化ポリビニルアルコールを 0 . 8 部に変えた以外は、実施例 1 と同様に行った。得られたポリ酢酸ビニルの平均粒子径は 5 5 μ m、重合度 8 1 0、残存酢酸ビニルモノマーは 3 p p m 未満であった。これを実施例 1 と同じ方法でガムベースとしての評価を行った。その結果を表 1 に示す。

【 0 0 2 0 】

比較例 1

部分ケン化ポリビニルアルコールを 1 . 5 部に変えた以外は、実施例 1 と同様に行った。得られたポリ酢酸ビニルの平均粒子径は 2 5 μ m、重合度 8 0 0、残存酢酸ビニルモノマーは 3 p p m 未満であった。これを実施例 1 と同じ方法でガムベースとしての評価を行った。その結果を表 1 に示す。

【 0 0 2 1 】

比較例 2

ノルマルブチルアルデヒドを 6 . 0 部、部分ケン化ポリビニルアルコールを 0 . 2 部、ラウロイルパーオキサイドを 0 . 5 部に変えた以外は、実施例 1 と同様に行った。スラリーを脱水乾燥する工程で粒子同士付着し塊となった。得られたポリ酢酸ビニル樹脂の重合度は 2 1 0、残存酢酸ビニルモノマーは 3 p p m 未満であった。これを実施例 1 と同じ方法でガムベースとしての評価を行った。

その結果を表 1 に示す。

【 0 0 2 2 】

比較例 3

ノルマルブチルアルデヒドを 0 . 4 部に変えた以外は、実施例 1 と同様に行った。得られたポリ酢酸ビニルの平均粒子径は 2 4 0 μ m、重合度 1 8 1 0、残存酢酸ビニルモノマーは 3 p p m 未満であった。これを実施例 1 と同じ方法でガムベースとしての評価を行った。その結果を表 1 に示す。

【 0 0 2 3 】

比較例 4

攪拌機付き 2 0 0 リットルのオートクレーブに、酢酸ビニルモノマー 3 7 0 部、ラウロイルパーオキサイド 0 . 2 部、ノルマルブチルアルデヒド 2 . 5 部を仕込み、重合温度 6 2 で 7 時間塊状重合した。次に重合物を攪拌しながら温度 6 5 で減圧し、未反応酢酸ビニルモノマーを除去した。

次いで塊状重合物をステンレス製容器に取り出し、乾燥し塊状物のポリ酢酸ビニル樹脂を得た。

得られたポリ酢酸ビニル樹脂の重合度は 7 9 0、残存酢酸ビニルモノマーは 1 0 8 p p m

10

20

30

40

50

であった。これを実施例 1 と同じ方法でガムベースとしての評価を行った。その結果を表 1 に示す。

【 0 0 2 4 】

比較例 5

攪拌機付き 2 0 0 リットルのオートクレーブに、酢酸ビニルモノマー 2 5 0 部、エチルアルコール 1 2 0 部、ラウロイルパーオキサイド 0 . 4 部を仕込み、重合温度 6 2 で 7 時間溶液重合した。

次に重合物を攪拌しながら温度 6 5 で減圧し、未反応酢酸ビニルモノマーを除去した。次いで溶液重合物をステンレス製容器に取り出し、乾燥し塊状物のポリ酢酸ビニル樹脂を得た。得られたポリ酢酸ビニル樹脂の重合度は 1 3 2 0、残存酢酸ビニルモノマーは 5 2 p p mであった。これを実施例 1 と同じ方法でガムベースとしての評価を行った。その結果を表 1 に示す。

【 0 0 2 5 】

【発明の効果】

以上のとおり、本発明のポリ酢酸ビニル樹脂は、ガムベース製造時のハンドリング性に優れ、かつ極めて残存酢酸ビニルモノマーが少ない為、安全性、及び衛生性に優れる。

フロントページの続き

(58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)

C08F 18/08