

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2014 年 5 月 8 日(08.05.2014)



(10) 国際公開番号
WO 2014/069616 A1

- (51) 国際特許分類:
C08F 261/04 (2006.01) *C08L 31/02* (2006.01)
C08F 2/20 (2006.01) *C08L 51/00* (2006.01)
C08L 29/04 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2013/079675
- (22) 国際出願日: 2013 年 11 月 1 日(01.11.2013)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2012-244018 2012 年 11 月 5 日(05.11.2012) JP
- (71) 出願人: 株式会社クラレ(KURARAY CO., LTD.)
[JP/JP]; 〒7100801 岡山県倉敷市酒津 1 6 2 1 番地 Okayama (JP).
- (72) 発明者: 福原 忠仁(FUKUHARA, Tadahito); 〒7138550 岡山県倉敷市玉島乙島 7 4 7 1 番地 株式会社クラレ内 Okayama (JP). 熊木 洋介(KU-MAKI, Yousuke); 〒7138550 岡山県倉敷市玉島乙島 7 4 7 1 番地 株式会社クラレ内 Okayama (JP).
- (74) 代理人: 中務 茂樹, 外(NAKATSUKASA, Shigeki et al.); 〒7000975 岡山県岡山市北区今 4 丁目 9 番
- 1 号 グロース第 2 ビル セとうち国際特許事務所 Okayama (JP).
- (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, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (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, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーロシ ア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- 添付公開書類:
— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

(54) Title: DISPERSION STABILIZER FOR SUSPENSION POLYMERIZATION AND METHOD FOR PRODUCING VINYL RESIN USING SAME

(54) 発明の名称: 懸濁重合用分散安定剤及びそれを用いたビニル樹脂の製造方法

(57) Abstract: A dispersion stabilizer for suspension polymerization of vinyl compounds, which is composed of an aqueous emulsion. The aqueous emulsion contains a solid content that contains (A) a polyvinyl alcohol, (B) a polyvinyl ester and (C) a graft polymer that is obtained by graft polymerizing a vinyl ester monomer to a polyvinyl alcohol. The amount of the polyvinyl alcohol (A) relative to the total amount of the components (A), (B) and (C) is 0.1-18% by mass, and the amount of the graft polymer (C) relative to the total amount of the components (A), (B) and (C) is 7-80% by mass. The weight average molecular weight of the solid content as determined by gel permeation chromatography is 1,100,000 or less. This dispersion stabilizer for suspension polymerization has excellent polymerization stability and excellent handleability. In addition, a vinyl resin which is obtained using this dispersion stabilizer for suspension polymerization has good plasticizer absorbency.

(57) 要約: 水性エマルションからなるビニル化合物の懸濁重合用分散安定剤であって、前記水性エマルションが、ポリビニルアルコール (A)、ポリビニルエステル (B) 及びポリビニルアルコールにビニルエステルモノマーをグラフト重合させてなるグラフトポリマー (C) を含有する固形分を含有し、(A)、(B) 及び (C) の合計量に対するポリビニルアルコール (A) の量が 0.1~18 質量%であり、(A)、(B) 及び (C) の合計量に対するグラフトポリマー (C) の量が 7~80 質量%であり、かつ、ゲルパーミエーションクロマトグラフィーを用いて測定した前記固形分の重量平均分子量が 110 万以下である懸濁重合用分散安定剤とする。このような懸濁重合用分散安定剤は重合安定性や取扱性に優れる。また、当該懸濁重合用分散安定剤を用いて得られるビニル樹脂は可塑剤吸収性が良好である。

WO 2014/069616 A1

明 細 書

発明の名称：

懸濁重合用分散安定剤及びそれを用いたビニル樹脂の製造方法

技術分野

[0001] 本発明は水性エマルションからなるビニル化合物の懸濁重合用分散安定剤及びその製造方法に関する。また、本発明は、懸濁重合用分散安定剤の存在下で、ビニル化合物を懸濁重合するビニル樹脂の製造方法に関する。

背景技術

[0002] 従来から、ビニル化合物（例えば、塩化ビニル）の懸濁重合用分散安定剤として、部分けん化ポリビニルアルコール（以下、ポリビニルアルコールをPVAと略記することがある）を用いることが知られている。懸濁重合用分散安定剤に要求される効果としては、可塑剤吸収性が高く加工性に優れたビニル樹脂が得られること；重合後に残存するモノマー成分の除去が容易であること；重合安定性が向上し、粗大樹脂粒子の発生が抑制されること等が挙げられる。また、固形分割合が高い場合においても、分散安定剤溶液が安定であり、分散安定剤が取扱性に優れていることも求められている。しかしながら、部分けん化PVAは、水への溶解性が低く、高濃度の水溶液を得ることが困難であり、取扱性が不十分であった。さらに、重合安定性も低かった。

[0003] 分散安定剤の取扱性を向上させるため、PVAの水溶性を向上させる試みがなされている。特許文献1及び2には、低重合度、低けん化度、かつ側鎖に親水性であるオキシアルキレン基を有するPVAを用いた懸濁重合用分散安定剤が記載されている。しかしながら、当該分散安定剤は、取扱性がなお不十分である場合があったうえに、得られる重合体の可塑剤吸収性を向上させる効果及び重合安定性を向上させる効果も不十分であった。特許文献3及び4には、イオン性基を有するPVAを用いた懸濁重合用分散安定剤が記載されている。しかしながら、当該分散安定剤は、取扱性がなお不十分であっ

たうえに、重合安定性を向上させる効果も不十分である場合があった。

[0004] 特許文献5には、水性エマルションを用いた懸濁重合用分散安定剤が記載されている。しかしながら、当該分散安定剤は、可塑剤吸収性や重合安定性が不十分である場合があった。

先行技術文献

特許文献

[0005] 特許文献1：特開平9－100301号公報

特許文献2：特開平10－147604号公報

特許文献3：特開2007－063369号公報

特許文献4：特開平10－168128号公報

特許文献5：特開平9－132608号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0006] 本発明は、塩化ビニルをはじめとするビニル化合物を懸濁重合するに際して、分散安定剤に求められる、重合安定性に優れ、得られるビニル樹脂の可塑剤吸収性が良好であり、かつ取扱性に優れる懸濁重合用分散安定剤を提供することを目的とする。また、このような懸濁重合用分散安定剤の存在下で、ビニル化合物を懸濁重合するビニル樹脂の製造方法を提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

[0007] 本発明者らは、このような現状を鑑み鋭意検討した結果、水性エマルションからなるビニル化合物の懸濁重合用分散安定剤であって、前記水性エマルションが、ポリビニルアルコール（A）、ポリビニルエステル（B）及びポリビニルアルコールにビニルエステルモノマーをグラフト重合させてなるグラフトポリマー（C）を含有する固形分を含有し、（A）、（B）及び（C）の合計量に対するポリビニルアルコール（A）の量が0.1～18質量％であり、（A）、（B）及び（C）の合計量に対するグラフトポリマー（C

）の量が7～80質量％であり、かつ、ゲルパーミエーションクロマトグラフィーを用いて測定した前記固形分の重量平均分子量が110万以下である懸濁重合用分散安定剤により、上記課題が解決されることを見出した。

[0008] 前記懸濁重合用分散安定剤において、前記水性エマルション中の、ポリビニルアルコール（A）、ポリビニルエステル（B）及びグラフトポリマー（C）の合計含有量が30～70質量％であることが好適である。ポリビニルエステル（B）がポリ酢酸ビニルであることも好適である。

[0009] 上記課題は、水性媒体中で、ポリビニルアルコール（A）の存在下、ビニルエステルモノマーを重合させることにより前記水性エマルションを得る懸濁重合用分散安定剤の製造方法によっても解決される。

[0010] このとき、ポリビニルアルコール（A）1～32質量部に対して、前記ビニルエステルモノマー100質量部を重合させることが好適である。連鎖移動剤の存在下、前記重合を行うことも好適である。原料のポリビニルアルコール（A）の反応率が20～97質量％であることも好適である。

[0011] 前記懸濁重合用分散安定剤の存在下、水性媒体中で、ビニル化合物を懸濁重合するビニル樹脂の製造方法が本発明の好適な実施態様である。このとき、前記水性媒体に対する前記ビニル化合物の質量比（ビニル化合物／水性媒体）が0.75～1.25であることが好適である。

発明の効果

[0012] 本発明の懸濁重合用分散安定剤は、重合安定性を向上させる効果に優れる。特に、重合が不安定になり易い条件下で重合を行った場合であっても、粗大粒子の形成が抑制され、粒子径が均一な粒子が得られる。また、本発明の懸濁重合用分散安定剤は、得られる樹脂の可塑剤吸収性を向上させる効果にも優れる。特に、分散安定剤の使用量が少ない場合であっても、可塑剤吸収性が高く加工が容易であるビニル樹脂粒子が得られる。さらに、本発明の懸濁重合用分散安定剤は、固形分割合が高い場合においても、エマルションが安定であり、取扱性及び生産性に優れている。

発明を実施するための形態

[0013] [懸濁重合用分散安定剤]

本発明のビニル化合物の懸濁重合用分散安定剤は、水性エマルション（以下、水性エマルションをエマルションと略記することがある）からなるものであって、前記水性エマルションが、PVA（A）、ポリビニルエステル（B）及びポリビニルアルコールにビニルエステルモノマーをグラフト重合させてなるグラフトポリマー（C）を含有する固形分を含有し、（A）、（B）及び（C）の合計量に対するPVA（A）の量が0.1～18質量%であり、（A）、（B）及び（C）の合計量に対するグラフトポリマー（C）の量が7～80質量%であり、かつ、ゲルパーミエーションクロマトグラフィーを用いて測定した前記固形分の重量平均分子量が110万以下であるものである。

[0014] 本発明のエマルションは固形分として、ポリビニルアルコール（A）、ポリビニルエステル、（B）及びポリビニルアルコールにビニルエステルモノマーをグラフト重合させてなるグラフトポリマー（C）を含有する。このうち、PVA（A）は分散剤として機能する。そして、前記エマルションを分散安定剤として用いて懸濁重合を行った際に、PVA（A）によってエマルションの親水性が向上するため、界面活性作用が強まり、重合安定性が向上するとともに、得られるビニル樹脂の可塑剤吸収性が向上する。

[0015] エマルションがより安定化する観点、エマルションの親水性向上による懸濁重合用分散安定剤としての性能がより向上する観点、並びに、エマルションを後述する本発明の懸濁重合用分散安定剤の製造方法により得る場合のグラフトポリマー（C）含有量の調節のし易さの観点から、本発明のエマルション中のPVA（A）のけん化度は、好ましくは50モル%以上であり、より好ましくは60モル%以上であり、さらに好ましくは70モル%以上であり、特に好ましくは73モル%以上である。PVA（A）のけん化度は、好ましくは99.5モル%以下であり、より好ましくは95モル%以下であり、さらに好ましくは90モル%以下であり、特に好ましくは85モル%以下である。PVA（A）のけん化度はJIS-K6726に準じて測定するこ

とにより得られる値である。

[0016] エマルションが安定化する観点及び懸濁重合用分散安定剤としての性能がより向上する観点からPVA(A)の粘度平均重合度は、好ましくは100～8000であり、より好ましくは100～4000であり、さらに好ましくは150～3000である。PVA(A)の粘度平均重合度は、該PVAを実質的に完全にけん化した後、アセチル化してポリビニルエステルとした後、アセトン溶液中の極限粘度の測定から中島の式（中島章夫：高分子化学6（1949））を用いて算出されるものである。

[0017] PVA(A)は、従来公知の方法にしたがい、ビニルエステルモノマーを重合し、得られた重合体を常法によりけん化することによって得ることができる。ビニルエステルモノマーを重合する方法としては、溶液重合法、塊状重合法、懸濁重合法、乳化重合法など、従来公知の方法を適用することができる。重合触媒としては、重合方法に応じて、アゾ系触媒、過酸化物系触媒、レドックス系触媒などが適宜選ばれる。けん化反応は、従来公知のアルカリ触媒または酸触媒を用いる加水分解、加水分解などを適用することができ、この中でもメタノールを溶剤とし、苛性ソーダ（NaOH）触媒を用いるけん化反応が簡便であり最も好ましい。

[0018] PVA(A)の製造に用いられるビニルエステルモノマーは特に限定されず、例えば、ギ酸ビニル、酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、酪酸ビニル、イソ酪酸ビニル、ピバリン酸ビニル、パーサチック酸ビニル、カプロン酸ビニル、カプリル酸ビニル、ラウリン酸ビニル、パルミチン酸ビニル、ステアリン酸ビニル、オレイン酸ビニル、安息香酸ビニル等が挙げられる。中でも酢酸ビニルが最も好ましい。

[0019] PVA(A)は、本発明の趣旨を損なわない範囲で他の単量体を共重合させたものであっても差し支えない。このようなPVAの合成に使用しうる他のモノマーとして、例えば、エチレン、プロピレン、n-ブテン、イソブチレン等の α -オレフィン；アクリル酸およびその塩；アクリルアミド；N-メチルアクリルアミド、N-エチルアクリルアミド、N,N-ジメチルアク

リルアミド、ジアセトンアクリルアミド、アクリルアミドプロパンスルホン酸およびその塩、アクリルアミドプロピルジメチルアミンおよびその塩またはその4級塩、N-メチロールアクリルアミドおよびその誘導体等のアクリルアミド誘導体；メタクリルアミド；N-メチルメタクリルアミド、N-エチルメタクリルアミド、メタクリルアミドプロパンスルホン酸およびその塩、メタクリルアミドプロピルジメチルアミンおよびその塩またはその4級塩、N-メチロールメタクリルアミドおよびその誘導体等のメタクリルアミド誘導体；メチルビニルエーテル、エチルビニルエーテル、n-プロピルビニルエーテル、i-プロピルビニルエーテル、n-ブチルビニルエーテル、i-ブチルビニルエーテル、t-ブチルビニルエーテル、ドデシルビニルエーテル、ステアリルビニルエーテル、2,3-ジアセトキシ-1-ビニルオキシプロパン等のビニルエーテル類；アクリロニトリル、メタクリロニトリル等のニトリル類；塩化ビニル、フッ化ビニル等のハロゲン化ビニル類；塩化ビニリデン、フッ化ビニリデン等のハロゲン化ビニリデン類；酢酸アリル、2,3-ジアセトキシ-1-アリルオキシプロパン、塩化アリル等のアリル化合物；マレイン酸、イタコン酸、フマル酸等の不飽和ジカルボン酸およびその塩またはそのエステル；ビニルトリメトキシシラン等のビニルシリル化合物；酢酸イソプロペニル等が挙げられる。PVA(A)中のこのような他の単量体の共重合量は、通常10モル%以下である。また、ビニルエステルモノマーを通常の重合条件よりも高い温度下で重合して得た重合体をけん化して得られる、1,2-グリコール含有量の高いポリビニルアルコールもPVA(A)として好ましく用いることができる。この場合の1,2-グリコール結合含有量は特に制限されないが、1.9モル%以上、好ましくは2.0モル%以上、さらに好ましくは2.1モル%以上のものが用いられる。1,2-グリコール結合が前記範囲にある時、エマルジョンに含まれる粒子の粒子径がより小さい分散安定剤を得ることが可能である。

[0020] また、PVA(A)を合成するに際し、その重合度を調節、あるいはその末端に変性基を導入する目的で、本発明の趣旨を損なわない範囲で連鎖移動

剤を用いても差し支えない。連鎖移動剤としては、アセトアルデヒド、プロピオンアルデヒド等のアルデヒド類；アセトン、メチルエチルケトン等のケトン類；2-ヒドロキシエタンチオール、3-メルカプトプロピオン酸、ドデカンチオール、チオ酢酸等のチオール類；四塩化炭素、トリクロロエチレン、パークロロエチレン等のハロゲン化炭化水素類；ホスフィン酸ナトリウム1水和物等のホスフィン酸塩類が挙げられる。中でもチオール類、アルデヒド類およびケトン類が好適に用いられる。連鎖移動剤の添加量は、添加する連鎖移動剤の連鎖移動定数および目的とするポリビニルエステルの重合度に応じて決定すればよい。一般にビニルエステルモノマーに対して0.1質量%以上10質量%以下が望ましい。

[0021] PVA(A)の重量平均分子量/数平均分子量(M_w/M_n)の値には特に制限はないが、通常10以下であり、6以下であることがエマルションの安定性の観点から好ましい。

[0022] PVA(A)の残存ビニルエステル基のブロックキャラクターは特に制限はないが、通常1.0以下であり、エマルションの粒子径をコントロールすることにより、エマルションの安定性を確保する観点からは好ましくは0.8以下であり、より好ましくは0.6以下である。

[0023] 上述のブロックキャラクターとは残存エステル基とエステル基のけん化によって生じる水酸基の分布を表した数値であり、0から2の間の値をとる。0が完全にブロック的にエステル基または水酸基が分布しているということを示し、値が増加するにつれて交互性が増していき、1がエステル基と水酸基が完全にランダムに存在し、2がエステル基と水酸基が完全に交互に存在することを示している。

[0024] 上述のブロックキャラクターはビニルエステル単量体の種類、触媒や溶媒等のけん化条件、けん化後の熱処理等で調整することができる。

[0025] 本発明のエマルション中のポリビニルエステル(B)は、分散質を構成する。ポリビニルエステル(B)の合成に用いられるビニルエステルモノマーとしては、ギ酸ビニル、酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、酪酸ビニル、バ

レリン酸ビニル、ラウリン酸ビニル、ステアリン酸ビニル、ピバリン酸ビニル、酢酸イソプロペニル、パルミチン酸ビニル、安息香酸ビニルなどが挙げられる。ビニルエステルモノマーは単独重合させてもよいし、ビニルエステルモノマーに対して本発明の効果を阻害しない範囲で他のモノマーを共重合させても構わない。この中でも酢酸ビニルの単独重合体、あるいは共重合体が生産性、経済性、取扱性の観点から望ましい。

[0026] 上記ビニルエステルモノマーに共重合させる他の単量体としては、例えば、（メタ）アクリル酸、マレイン酸、イタコン酸、クロトン酸等の不飽和酸又はそのエステル或いは塩又は無水物、（メタ）アクリルアミド又はその誘導体、アリルスルホン酸ナトリウムやメタアリルスルホン酸ナトリウム等の不飽和スルホン酸塩類、アルキルビニルエーテル、アセトアセチル基含有エチレン性不飽和モノマー、オキシアルキレン基含有不飽和モノマー、第4級アンモニウム塩含有不飽和ビニルモノマー、エチレン、プロピレン、 α -オクテン、 α -ドデセン等の α -オレフィン類、塩化ビニル、塩化ビニリデン、フッ化ビニル、フッ化ビニリデン、（メタアクリロニトリル、ビニルアルコキシシラン類、スチレンなどが挙げられる。ポリビニルエステル（B）中のこのような他の単量体の共重合量は、通常10モル%以下である。

[0027] ポリビニルエステル（B）の製造方法は特に限定されないが、後述する、本発明の懸濁重合用分散安定剤の製造方法を用いて、グラフトポリマー（C）と同時に生成させることにより得ることが好ましい。

[0028] 本発明のエマルション中のグラフトポリマー（C）は、PVAにビニルエステルモノマーをグラフト重合させてなるものである。グラフトポリマー（C）の製造に用いられるPVAは特に限定されないが、PVA（A）として用いられるものとして上述したものが好適に用いられる。グラフトポリマー（C）の製造に用いられるビニルエステルモノマーも特に限定されないが、ポリビニルエステル（B）の製造に用いられるビニルエステルモノマーとして上述したものが好適に用いられる。グラフトポリマー（C）は、PVAに対して、ビニルエステルモノマーとともに、本発明の趣旨を損なわない範囲

で他のモノマーをグラフト重合させてなるものであっても構わない。他のモノマーとしては、ポリビニルエステル（Ｂ）を製造する場合に、ビニルエステルモノマーに対して、共重合させる他のモノマーとして上述したものが好適に用いられる。グラフトポリマー（Ｃ）における、グラフト重合により導入された単量体単位の合計に対する、他のモノマーに由来する単位の量は、通常１０モル％以下である。グラフトポリマー（Ｃ）の製造方法は特に限定されないが、後述する、本発明の懸濁重合用分散安定剤の製造方法を用いて、ポリビニルエステル（Ｂ）と同時に生成させることにより得ることが好ましい。

[0029] 本発明のエマルション中の固形分は、ＰＶＡ（Ａ）、ポリビニルエステル、（Ｂ）及びグラフトポリマー（Ｃ）以外の成分を含有していてもよい。固形分中における、このような成分の含有量は、通常、１０質量％以下である。

[0030] 本発明の懸濁重合用分散安定剤は、本発明の趣旨を損なわない範囲で、各種添加剤を含有してもよい。添加剤としては、例えば、アルデヒド類、ハロゲン化炭化水素類、メルカプタン類などの重合調節剤；フェノール化合物、イオウ化合物、Ｎ－オキサイド化合物などの重合禁止剤；ｐＨ調整剤；架橋剤；防腐剤；防黴剤；ブロッキング防止剤；消泡剤等が挙げられる。

[0031] 本発明の懸濁重合用分散安定剤を用いてビニル化合物の懸濁重合を行った際に、ＰＶＡ（Ａ）、ポリビニルエステル、（Ｂ）及びグラフトポリマー（Ｃ）はそれぞれ異なる作用を持つ。ＰＶＡ（Ａ）は主に、ビニル化合物の界面に存在して界面活性剤として作用したり、ポリビニルエステル（Ｂ）及びグラフトポリマー（Ｃ）の分散安定剤として作用したりする。ポリビニルエステル（Ｂ）は主に、ビニル化合物に溶解込み得られるビニル樹脂のモルフロジー変化に関与する。グラフトポリマー（Ｃ）は、ビニル化合物に溶解込む部位と親水性基とを有しているため、ＰＶＡ（Ａ）の持つ作用とポリビニルエステル（Ｂ）の持つ作用の両方を有する。そして、グラフトポリマー（Ｃ）は、主に、ビニル化合物界面に存在して界面活性剤として作用したり

、得られるビニル樹脂のモルフォロジー変化に関与したりする。これら3種類の成分は互いに相互作用しており、懸濁重合用分散安定剤としてビニル化合物の重合安定性や、得られるビニル樹脂粒子の可塑剤吸収性の向上に寄与する。すなわち、これらの割合が本発明の懸濁重合用分散安定剤の性能向上に重要である。

[0032] 本発明のエマルションにおいて、PVA (A)、ポリビニルエステル (B) 及びグラフトポリマー (C) の合計量に対するPVA (A) の量が0.1質量%以上18質量%以下であることが重要である。PVA (A) の量は、0.5質量%以上16質量%以下であることが好ましく、0.5質量%以上15質量%以下であることがより好ましい。PVA (A) の量が0.1質量%未満になると、ポリビニルエステル (B) およびグラフトポリマー (C) を分散安定化させることが困難になりエマルションの安定性が低下する、得られるビニル樹脂粒子の可塑剤吸収性が低下する、懸濁重合を行う際の重合安定性が低下する等の問題が発生する。一方、PVA (A) の量が18質量%を超えると、エマルション粘度が増大して扱いにくくなる、得られるビニル樹脂粒子の可塑剤吸収性が低下する、懸濁重合を行う際の重合安定性が低下する等の問題が発生する。

[0033] 後述する、本発明の製造方法を用いて懸濁重合用分散安定剤を製造する場合、(A)、(B) 及び (C) の合計量に対するPVA (A) の量は、PVA (A) のけん化度または重合度を調整すること、PVA (A) の使用量を調整すること、連鎖移動剤や添加剤等を用いること等によってグラフト反応の確率を変化させることで調節できる。

[0034] 本発明のエマルションにおいて、PVA (A)、ポリビニルエステル (B) 及びグラフトポリマー (C) の合計量に対するグラフトポリマー (C) の量が7質量%以上80質量%以下であることが重要である。グラフトポリマー (C) の量が10質量%以上70質量%以下であることが好ましく、10質量%以上65質量%以下であることがより好ましい。グラフトポリマー (C) の量が7質量%未満の場合及び80質量%を超える場合には、得られる

ビニル樹脂粒子の可塑剤吸収性が低下したり、懸濁重合を行う際の重合安定性が低下したりする。

[0035] 後述する、本発明の製造方法を用いて懸濁重合用分散安定剤を製造する場合、(A)、(B)及び(C)の合計量に対するグラフトポリマー(C)の量は、PVA(A)のけん化度または重合度を調整すること、PVA(A)の使用量を調整すること、合成時の条件、連鎖移動剤を用いること等によってPVA(A)にグラフトするポリビニルエステル(B)の量を変化させることで調節できる。

[0036] エマルション中のPVA(A)、ポリビニルエステル(B)及びグラフトポリマー(C)の含有量は、これらの水や有機溶媒に対する溶解性の違いを利用して求めることができる。本発明において、エマルション中のPVA(A)の含有量は以下のとおり求める。エマルションを遠心分離して上澄み液を回収する。当該上澄み液中には水溶性のPVA(A)のみが含まれるため、当該上澄み液を乾燥させて析出した固体の重量を測定することにより、PVA(A)の含有量を求める。

[0037] 本発明において、エマルション中のグラフトポリマー(C)の含有量は、トルエンに対する溶解性の違い(特開平10-081865号公報参照)を利用して求める。この方法は、PVA(A)及びグラフトポリマー(C)がトルエンに不溶解性であることを利用する。エマルションを乾燥させて得られた固形分をトルエンに浸漬する。可溶分が溶解するために十分な時間(1日程度)が経過した後、トルエン中の不溶分を回収する。当該不溶分を乾燥させて重量を測定することにより、エマルション中のPVA(A)及びグラフトポリマー(C)の合計含有量が求められる。この合計含有量から上述の方法で求めたPVA(A)の含有量を引くことにより、エマルション中のグラフトポリマー(C)の含有量を求めることができる。なお、アセトンおよび水でエマルションを洗浄することによりグラフトポリマーの含有量を求める方法(特許文献5、特開2005-82665号公報参照)も知られている。アセトンによりポリビニルエステルを除去した後に水によってPVAを

除去することにより、グラフトポリマーの含有量が求められる。当該方法により得られた値と、上述のトルエンを用いた方法により得られた値はほぼ一致する。

[0038] 本発明のエマルション中の、PVA（A）、ポリビニルエステル（B）及びグラフトポリマー（C）の合計含有量が30質量%以上70質量%以下であることが好ましく、35質量%以上70質量%以下がより好ましく、35質量%以上65質量%以下がさらに好ましい。この含有量が30質量%未満となると生産性、経済性の面で好ましくない、エマルションの粘度が下がりすぎてエマルションの溶液安定性が低下する等の問題が生じる可能性がある。また70質量%を超える場合、エマルションの粘度が増大し、取扱性が低下する可能性がある。

[0039] 本発明のエマルション中の固形分のゲルパーミエーションクロマトグラフィーを用いて測定した重量平均分子量が110万以下であることが重要である。当該重量平均分子量は100万以下が好ましく、85万以下がより好ましく、65万以下がさらに好ましく、55万以下であることが特に好ましく、35万以下が最も好ましい。固形分の重量平均分子量が110万を超えると、得られるビニル樹脂粒子の可塑剤吸収性が低下したり、ビニル化合物の懸濁重合を行う際の重合安定性が低下する。また、エマルションの粘度が増大したり、放置安定性が悪化するため好ましくない。固形分の重量平均分子量は、通常、3万以上である。本発明において、エマルション中の固形分の重量平均分子量は、エマルションを乾燥させて得られる固形分をゲルパーミエーションクロマトグラフィーを用いて測定することにより求める。

[0040] 後述する、本発明の製造方法を用いて懸濁重合用分散安定剤を製造する場合、前記重量平均分子量の値は、PVA（A）のけん化度または重合度を調整すること、PVA（A）の種類や使用量を調整すること、重合開始剤の選択、連鎖移動剤を用いること等によってグラフトポリマー（C）の幹や枝の長さを変化させることで調節できる。

[0041] 本発明のエマルションにおいて、エマルションに含まれる粒子の平均径は

、動的光散乱法による測定値が $2\text{ }\mu\text{m}$ 以下であることが好ましく、より好ましくは $1\text{ }\mu\text{m}$ 以下であり、さらに好ましくは $0.8\text{ }\mu\text{m}$ 以下である。平均粒子径が $2\text{ }\mu\text{m}$ を超えた場合、エマルションの安定性が低下するおそれがある。動的光散乱法による測定は、例えば、大塚電子株式会社製のレーザーゼータ電位計ELS-8000等を用いて行うことができる。平均粒子径は、合成時のビニルエステルモノマーとPVA(A)の重量比、さらにはエマルションの製造条件（重合温度、重合時間、単量体の種類、重合開始剤の種類、PVA(A)の添加時期、連鎖移動剤の使用量など）を適宜選択することによって調整される。

[0042] 本発明のエマルションは、水性媒体中で、PVA(A)の存在下、ビニルエステルモノマーを重合させることにより製造することが好ましい。当該方法によれば、簡便に本発明のエマルションを製造できる。原料のビニルエステルモノマーは、ポリビニルエステル(B)の製造に用いられるものとして上述したものが好適に用いられる。前記製造方法において、ビニルエステルモノマーとともに、本発明の趣旨を損なわない範囲で他のモノマーを重合させても構わない。他のモノマーとしては、ポリビニルエステル(B)を製造する場合に、ビニルエステルモノマーに対して、共重合させる他のモノマーとして上述したものが好適に用いられる。

[0043] 上記製造方法において、重合方法は特に制限されないが、PVA(A)水溶液中に、ビニルエステルモノマー及び重合開始剤を添加して乳化重合する方法が挙げられる。ここで、ビニルエステルモノマーは一時に添加してもよいし、連続的に添加してもよい。前記重合開始剤としては、過酸化水素、過硫酸アンモニウムおよび過硫酸カリウム等の過酸化物系重合開始剤等が挙げられる。当該重合開始剤は還元剤と併用し、レドックス系で用いられる場合もある。その場合、通常、過酸化水素は酒石酸、酒石酸ナトリウム、L-アスコルビン酸、ロンガリットなどと共に用いられる。また、過硫酸アンモニウム、過硫酸カリウムは亜硫酸水素ナトリウム、炭酸水素ナトリウムなどとともに用いられることもある。

[0044] 前記製造方法において、エマルションが安定化する観点やグラフトポリマー（C）の割合の調整が容易になる観点から、連鎖移動剤の存在下、重合を行うことが好ましい。また、連鎖移動剤を用いることにより、エマルション中の固形分の重量平均分子量が低くなるため、懸濁重合用分散安定剤の性能がより向上する。連鎖移動剤の添加方法は、一時に添加してもよいし、連続的に添加してもよい。連鎖移動剤の使用量は、ビニルエステルモノマー100質量部に対して、好ましくは0.01質量部以上50質量部以下、より好ましくは0.05質量部以上50質量部以下、さらに好ましくは0.1質量部以上40質量部以下の割合である。

[0045] 前記連鎖移動剤としては、チオール化合物及びアルデヒド化合物が挙げられる。前記チオール化合物は、特に限定されず、アルキルチオール、官能基を有するチオールのどちらも用いることができる、アルキルチオールを用いる場合、取扱面、臭気の面から炭素数4以上18以下の直鎖又は分岐のアルキルチオールが好ましい。その例として、n-ブタンチオール、n-ペンタンチオール、n-ヘキサンチオール、シクロヘキサンチオール、アダマンチルチオール、n-ヘプタンチオール、n-オクタンチオール、n-ノナンチオール、n-デカンチオール、n-ウンデカンチオール、n-ドデカンチオール、t-ドデカンチオール、n-ヘキサデカンチオール、n-オクタデカンチオール等が挙げられる。官能基を有するチオールとしては、チオ酢酸、メルカプト酢酸、3-メルカプトプロピオン酸、3-メルカプトプロパンスルホン酸、2-メルカプトエタノール等が挙げられる。前記製造方法において、連鎖移動剤は、単独で、又は、2種類以上を組み合わせ用いることができる。

[0046] 本発明の製造方法において、PVA（A）1～32質量部に対して、前記ビニルエステルモノマー100質量部を重合させることが好ましい。ビニルエステルモノマー100質量部に対するPVA（A）の量は2～27質量部がより好ましく、2～24質量部がさらに好ましく、2～21質量部が特に好ましい。PVA（A）の量が32質量部を超える場合、得られるエマルシ

ョンの粘度が増大して生産性及び取扱性が低下する可能性がある。また、エマルジョン合成時のPVA（A）水溶液の粘度が増大して固形分量が高いエマルジョンを得ることが困難になる可能性があり、それにより、生産性、取扱性が低下する可能性がある。一方、PVA（A）の量が1質量部未満である場合、得られるエマルジョンの粒子径が増大してエマルジョンの安定性が低下する可能性がある。また、エマルジョン合成中にビニルエステルモノマーがブロック化し、エマルジョンが得られなくなるおそれやビニル化合物の懸濁重合用分散安定剤としての性能が低下するおそれがある。

[0047] 前記製造方法において、原料のPVA（A）の反応率が20質量%以上97質量%以下であることが好ましく、22質量%以上95質量%以下であることがより好ましく、25質量%以上93質量%以下であることがさらに好ましい。原料のPVA（A）の反応率とは、原料のPVA（A）のうち、グラフトポリマー（C）に取り込まれたものの割合である。この割合はPVA（A）のけん化度や重合度を調整することや、PVA（A）とビニルエステルモノマーの反応のし易さを変化させることで調節できる。PVA（A）の反応率が20質量%未満になると、グラフトポリマー（C）の親水性が低下することにより得られるビニル樹脂粒子の可塑剤吸収性低下が低下するおそれがある。また、得られるビニル樹脂の加工工程においてフィッシュアイが増加するおそれもある。一方、97質量%を超えるとエマルジョン中のポリビニルエステル（B）及びグラフトポリマー（C）の分散安定性が低くなり、エマルジョンの溶液安定性が低下するおそれがある。

[0048] [ビニル樹脂の製造]

本発明の懸濁重合用分散安定剤の存在下、水性媒体中で、ビニル化合物を懸濁重合するビニル樹脂の製造方法が本発明の好適な実施態様である。原料のビニル化合物としては、塩化ビニル等のハロゲン化ビニル；酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル等のビニルエステル；アクリル酸、メタクリル酸、これらのエステルおよび塩；マレイン酸、フマル酸、これらのエステルおよび無水物；スチレン；アクリロニトリル；塩化ビニリデン；ビニルエーテル等が

挙げられる。これらの中でも、本発明の懸濁重合用分散安定剤は、特に好適には塩化ビニルを単独で、または塩化ビニルおよび塩化ビニルと共重合することが可能な単量体と共に懸濁重合する際に用いられる。塩化ビニルと共重合することができる単量体としては、酢酸ビニル、プロピオン酸ビニルなどのビニルエステル；（メタ）アクリル酸メチル、（メタ）アクリル酸エチルなどの（メタ）アクリル酸エステル；エチレン、プロピレンなどの α -オレフィン；無水マレイン酸、イタコン酸などの不飽和ジカルボン酸類；アクリロニトリル；スチレン；塩化ビニリデン；ビニルエーテル等が挙げられる。

[0049] ビニル化合物の懸濁重合には、従来から塩化ビニル単量体等の重合に使用されている、油溶性または水溶性の重合開始剤を用いることができる。油溶性の重合開始剤としては、ジイソプロピルパーオキシジカーボネート、ジ-2-エチルヘキシルパーオキシジカーボネート、ジエトキシエチルパーオキシジカーボネート等のパーカーボネート化合物；*t*-ブチルパーオキシネオデカネート、*t*-ブチルパーオキシピバレート、*t*-ヘキシルパーオキシピバレート、 α -クミルパーオキシネオデカネート等のパーエステル化合物；アセチルシクロヘキシルスルホニルパーオキサイド、2, 4, 4-トリメチルペンチル-2-パーオキシフェノキシアセテート、3, 5, 5-トリメチルヘキサノイルパーオキサイド、ラウロイルパーオキサイド等の過酸化物；アゾビス-2, 4-ジメチルバレロニトリル、アゾビス（4-2, 4-ジメチルバレロニトリル）等のアゾ化合物等が挙げられる。水溶性の重合開始剤としては、過硫酸カリウム、過硫酸アンモニウム、過酸化水素、クメンハイドロパーオキサイド等が挙げられる。これらの油溶性あるいは水溶性の重合開始剤は単独で、または2種類以上を組合せて用いることができる。

[0050] ビニル化合物の懸濁重合に際し、重合温度には特に制限はなく、20℃程度の低い温度はもとより、90℃を超える高い温度であってもよい。また、重合反応系の除熱効率を高めるために、リフラックスコンデンサー付の重合器を用いることも好ましい実施態様の一つである。

[0051] ビニル化合物の懸濁重合に際し、仕込むビニル化合物と水性媒体の比は特

に限定されない。一般的に、水性媒体に対するビニル化合物の割合が低いほど、重合は安定だが生産性が低くなり、水性媒体に対するビニル化合物の割合が高いほど、生産性は高くなるが、重合が不安定となる。本発明のビニル樹脂の製造方法において、水性媒体に対するビニル化合物の質量比（ビニル化合物／水性媒体）は、好ましくは0.57～1.25であり、より好ましくは0.57～1.11である。質量比（ビニル化合物／水性媒体）が0.57未満である場合、得られるビニル樹脂の生産性が低くなるおそれがある。一方、質量比（ビニル化合物／水性媒体）が1.25を超える場合、重合安定性が低下し、粗大樹脂粒子が生成するおそれがある。また、得られるビニル樹脂を成形した製品のフィッシュアイが増加するおそれもある。

[0052] 生産性が向上する観点から、本発明のビニル樹脂の製造方法において、水性媒体に対するビニル化合物の質量比（ビニル化合物／水性媒体）が0.75～1.25であることが好ましい。このようなビニル化合物の割合が高く、一般的に、重合が不安定になりやすい条件下で、本発明の懸濁重合用分散安定剤による重合安定性を向上させる効果がより発揮される。

[0053] 本発明のビニル樹脂の製造方法において、本発明の懸濁重合用分散安定剤、及び、粘度平均重合度が650以上であり、かつけん化度が65モル%以上であるPVAの存在下、ビニル化合物を懸濁重合することが好ましい。このようなPVAを併用することで、重合安定性がさらに向上し、粗大樹脂粒子の発生がさらに抑制される。

[0054] 前記ビニル樹脂の製造方法において、本発明の懸濁重合用分散安定剤と併用されるPVAのけん化度は65モル%以上であることが好ましく、65モル%以上95モル%以下であることがより好ましく、70モル%以上90モル%以下であることがさらに好ましい。前記PVAのけん化度が65モル%未満の場合には、当該PVAの水溶性が低下して取扱性が悪化するおそれがある。なお、前記PVAのけん化度は、JIS-K6726に準じて測定して得られる値である。

[0055] 本発明の懸濁重合用分散安定剤と併用されるPVAの粘度平均重合度は6

50以上であることが好ましく、650以上8000以下であることがより好ましく、650以上3500以下であることがさらに好ましい。前記PVAの粘度平均重合度が650未満の場合には、重合安定性が低下するおそれがある。なお、前記PVAの粘度平均重合度は、当該PVAを実質的に完全にけん化した後、アセチル化してポリビニルエステルとした後、アセトン溶液中の極限粘度の測定から中島の式（中島章夫：高分子化学6（1949））を用いて算出されたものである。

[0056] 本発明の懸濁重合用分散安定剤と併用されるPVAの添加量については特に制限はないが、本発明の懸濁重合用分散安定剤100質量部に対して、40～900質量部が好ましく、100～900質量部がより好ましい。前記PVAの添加量が40質量部未満の場合には、重合安定性に悪影響を及ぼすおそれがある。一方、添加量が900質量部を超える場合には、本発明の懸濁重合用分散剤を添加することによる効果が不十分になるおそれがある。

[0057] 本発明の懸濁重合用分散安定剤と併用されるPVAは単独で使用してもよいし、特性の異なる2種類以上のものを併用してもよい。

[0058] 本発明のビニル樹脂の製造方法において、ビニル化合物を懸濁重合する際に通常使用されるメチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロース、ヒドロキシプロピルメチルセルロースなどの水溶性セルロースエーテル；ゼラチンなどの水溶性ポリマー；ソルビタンモノラウレート、ソルビタントリオレート、グリセリントリステアレート、エチレンオキシドプロピレンオキシドブロックコポリマーなどの油溶性乳化剤；ポリオキシエチレンソルビタンモノラウレート、ポリオキシエチレングリセリンオレート、ラウリン酸ナトリウムなどの水溶性乳化剤等を本発明の懸濁重合用分散安定剤と併用してもよい。その添加量については特に制限は無いが、ビニル化合物100質量部に対して0.01質量部以上1.0質量部以下が好ましい。

実施例

[0059] 以下、本発明を実施例によりさらに詳細に説明する。以下の実施例および

比較例において、特に断りがない場合、「部」および「%」はそれぞれ質量部および質量%を示す。

[0060] 下記の製造例により得られたエマルションについて、以下の方法にしたがって評価を行った。

[0061] [エマルションの重量平均分子量 (M_w)]

エマルションを温度 20℃、湿度 65%で乾固させ、厚み約 500 μm のエマルションフィルムを作成した。当該フィルムをヘキサフルオロイソプロパノールに溶解して、エマルション中の固形分が溶解した溶液を得た後、当該溶液をゲルパーミエーションクロマトグラフィー (GPC) を用い測定した。[装置：東ソー株式会社製 HLC-8220GPC、カラム：GMHHR-H (S) × 2、移動相：ヘキサフルオロイソプロパノール (HFIP) + 20 mM CF₃COONa、測定温度：40℃、標品：ポリメチルメタクリレート (PMMA)]

[0062] [エマルション固形分全量に対する PVA (A) の割合]

エマルションを濃度約 5%に希釈した。希釈したエマルション約 2 g をアルミ容器にとり 105℃で 3 h 乾燥させて、得られた固形分の重量を測定した。前記希釈液の正確な固形分含有量 a (%) を下記式により求めた。

$$\text{固形分含有量 } a (\%) = [\text{固形分 (g)} / \text{乾燥前の希釈エマルション (g)}] \times 100$$

[0063] こうして予め固形分含有量を測定した希釈エマルション約 100 g を精秤し、温度 10℃、回転数 20000 rpm の条件下 1 h 遠心分離を行った後、上澄みをすべて回収した。得られた上澄み約 80 g をアルミ容器にとり、105℃で 24 h 乾燥させて絶乾させ、乾燥した固形分を得た。上澄みから得られた固形分の重量を測定した後、エマルション固形分全量に対する PVA (A) の割合を下式により求めた。

$$\text{PVA (A) の割合 (\%)} = 100 \times c / [(a / 100) \times b]$$

a : 希釈エマルシヨンの固形分含有量 (%)

b : 希釈エマルシヨンの重量 (g)

c : 上澄み中の固形分重量 (g)

[0064] [PVA (A) の反応率]

エマルション固形分全量に対するPVA (A) の割合を求めるために使用したa、b及びcを用いて、下記式により、原料のPVA (A) の反応率を求めた。但し、原料のビニルエステルモノマーが全て消費されたものとする。

$$\text{原料のPVA (A) の反応率 (\%)} = 100 \times \{1 - c / [(a / 100) \times b \times d]\}$$

a、b、c : エマルション固形分全量に対するPVA (A) の割合を求める場合と同義である。

d : エマルションの製造に使用したPVAとビニルエステルモノマーの合計量に対する、エマルションの製造に使用したPVAの質量比[PVA / (PVA + モノマー)]

[0065] [エマルション固形分全量に対するポリビニルエステル (B) の割合]

エマルションを約500 μmの厚みになるように温度20℃、湿度65%で乾固させエマルションフィルムを作成した。当該フィルム約0.5gを精秤してアルミ容器にとり105℃で3h乾燥させた後、再度重量を測定した。下記式により、前記フィルム中の固形分含有量α (%) を求めた。

フィルム中の固形分含有量α (%)

$$= 100 \times [\text{乾燥後のフィルム重量 (g)} / \text{乾燥前のフィルム重量 (g)}]$$

[0066] こうして予め固形分含有量を測定した乾燥前のエマルションフィルム約 0.5 g を精秤して約 50 mL のトルエンに浸漬し、室温中で 24 時間静置した。これらが入った容器を手で軽く振り、直ちに不溶分を 200 メッシュのステンレス金網で回収した。不溶分を金網ごと 105℃ で 24 h 乾燥させた後、重量を測定した。下記式により、エマルション固形分全量に対する、トルエンに不溶解性である PVA (A) 及びグラフトポリマー (C) の割合を求めた。

$$\begin{aligned} \text{トルエン不溶解成分 (\%)} = \\ 100 \times \text{不溶分の乾燥重量 (g)} / [\text{乾燥前のフィルム (g)} \times (\alpha / 100)] \end{aligned}$$

[0067] さらに、下記式により、エマルション固形分全量に対するポリビニルエステル (B) の割合を求めた。

$$\text{ポリビニルエステル (B) の割合 (\%)} = 100 - \text{トルエン不溶解成分 (\%)} \\)$$

[0068] [エマルション固形分全量に対するグラフトポリマー (C) の割合]

エマルション固形分全量に対するグラフトポリマー (C) の割合を、上述の方法により求めた、エマルション固形分全量に対する PVA (A) の割合及びエマルション固形分全量に対するポリビニルエステル (B) の割合を用いて、下記式により求めた。

$$\begin{aligned} \text{グラフトポリマー (C) の割合 (\%)} = \\ 100 - [\text{PVA (A) の割合 (\%)} + \text{ポリビニルエステル (B) の割合 (\%)}] \end{aligned}$$

[0069] [製造例 1 : E m - 1 の製造]

還流冷却器、滴下ロート、温度計、窒素吹込口を供えた 2 L ガラス製重合容器にイオン交換水 240 部、PVA (A) として PVA-2 (重合度 300、けん化度 80 モル%) 20 部を仕込み 80℃ で完全に溶解した。次に、この PVA 水溶液を窒素置換した後、200 rpm で攪拌しながら、1% 過硫酸アンモニウム水溶液 40 部および酢酸ビニルモノマー 100 部を 3 時間かけて連続的に添加し反応液中のモノマーが消失したことを確認して、重合を完結させた。得られたエマルションの固形分含有量は 30%、重量平均分子量 (Mw) が 85 万、エマルション固形分全量に対する PVA-2 の割合が 12%、エマルション固形分全量に対するポリビニルエステル (B) の割合が 27%、エマルション固形分全量に対するグラフトポリマー (C) の割合が 61%、原料の PVA-2 の反応率が 31% のエマルションを得た。

[0070] [製造例 2 ~ 10、16 ~ 18、20 ~ 22、24 : E m - 2 ~ 10、16 ~ 18、20 ~ 22、24 の製造]

原料のビニルエステルモノマーの種類、原料の PVA の種類や使用量、イオン交換水の仕込み量を変更したこと以外は、製造例 1 と同様にして表 1 に示すエマルション (E m - 2 ~ 10、16 ~ 18、20 ~ 22、24) を製造した。製造条件および得られたエマルションの物性値を表 1 に、原料の PVA の種類を表 2 に示す。

[0071] [製造例 11 ~ 15、19 : (E m - 11 ~ 15、19) の製造]

用いる PVA の種類や使用量、イオン交換水の仕込量を変更したこと、連鎖移動剤をビニルエステルモノマーに予め混合させた後、PVA 水溶液に連続的に添加し重合を行ったこと以外は、製造例 1 と同様にして表 1 に示すエマルション (E m - 11 ~ 15、19) を製造した。製造条件および得られたエマルションの物性値を表 1 に示す。原料の PVA の種類を表 2 に示す。ビニルエステルモノマーに対する連鎖移動剤の添加量を表 1 に示し、連鎖移動剤の種類を表 3 に示す。

[0072] [製造例 23 : (Em-23) の製造]

原料の PVA の使用量、イオン交換水の仕込量以外は、製造例 1 と同様に
して重合を行おうと試みたが、PVA を溶解させる際に水溶液の粘度が上昇
しすぎ、ゲル化してしまったため重合を行うことができなかった。

[0073] [製造例 25 : (Em-25) の製造]

原料の PVA の使用量、イオン交換水の仕込量以外は、製造例 1 と同様に
して重合を行ったが、重合が安定せず粗大な粒子が生成し、エマルションが
得られなかった。

[0074]

[表1]

	水性エマルジョン	合成				水性エマルジョン物性値							
		ビニルエステルモノマー		PVA(A)		連鎖移動剤		固形分 (%)	A/ (A+B+C) (%)	B/ (A+B+C) (%)	C/ (A+B+C) (%)	重量平均 分子量 Mw	Aの 反応率 (%)
		種類	部	種類	部	種類	添加量計 wt%/VAc						
製造例1	Em-1	酢酸ビニル	100	PVA-2	20	-	-	30	12	27	61	85万	31
製造例2	Em-2	プロピオン酸ビニル	100	PVA-2	20	-	-	30	11	30	59	88万	32
製造例3	Em-3	酪酸ビニル	100	PVA-2	20	-	-	30	11	29	60	86万	32
製造例4	Em-4	酢酸ビニル	100	PVA-3	20	-	-	30	8	26	66	79万	55
製造例5	Em-5	酢酸ビニル	100	PVA-6	20	-	-	30	11	22	67	98万	32
製造例6	Em-6	酢酸ビニル	100	PVA-2	5	-	-	40	3	24	73	80万	42
製造例7	Em-7	酢酸ビニル	100	PVA-2	30	-	-	40	17	26	57	88万	28
製造例8	Em-8	酢酸ビニル	100	PVA-2	10	-	-	40	6	25	69	87万	37
製造例9	Em-9	酢酸ビニル	100	PVA-2	20	-	-	15	11	27	62	86万	32
製造例10	Em-10	酢酸ビニル	100	PVA-2	20	-	-	50	11	27	62	88万	34
製造例11	Em-11	酢酸ビニル	100	PVA-1	20	A	0.5	40	13	45	42	62万	24
製造例12	Em-12	酢酸ビニル	100	PVA-1	20	B	0.5	40	13	62	25	50万	24
製造例13	Em-13	酢酸ビニル	100	PVA-1	20	C	0.5	40	13	40	47	80万	24
製造例14	Em-14	酢酸ビニル	100	PVA-2	20	A	2.0	40	11	56	33	21万	37
製造例15	Em-15	酢酸ビニル	100	PVA-2	20	A	5.0	40	10	71	19	10万	40
製造例16	Em-16	酢酸ビニル	100	PVA-7	20	-	-	40	15	37	48	99万	12
製造例17	Em-17	酢酸ビニル	100	PVA-8	20	-	-	40	6	22	72	131万	62
製造例18	Em-18	酢酸ビニル	100	PVA-1	20	-	-	40	14	31	55	120万	15
製造例19	Em-19	酢酸ビニル	100	PVA-4	7.5	A	0.5	40	7	89	4	80万	4
製造例20	Em-20	酢酸ビニル	100	PVA-5	2.5	-	-	40	1	12	87	132万	51
製造例21	Em-21	酢酸ビニル	100	PVA-9	20	-	-	40	4	11	85	67万	79
製造例22	Em-22	酢酸ビニル	100	PVA-4	7.5	-	-	40	7	88	5	144万	3
製造例23	Em-23	酢酸ビニル	100	PVA-2	120	-	-	40	-	-	-	-	-
製造例24	Em-24	酢酸ビニル	100	PVA-2	120	-	-	15	43	32	25	69万	22
製造例25	Em-25	酢酸ビニル	100	PVA-2	1	-	-	40	-	-	-	-	-

[0075] [表2]

種類	重合度	けん化度 (mol%)
PVA-1	300	88
PVA-2	300	80
PVA-3	300	74
PVA-4	2000	98
PVA-5	1700	88
PVA-6	1700	80
PVA-7	150	88
PVA-8 ¹⁾	300	92
PVA-9 ¹⁾	300	80

1) 末端チオ酢酸変性ポリ酢酸ビニルけん化物

[0076] [表3]

種類	連鎖移動剤
A	ドデカンチオール
B	オクタンチオール
C	デシルアルデヒド

[0077] [実施例1]

容量5 Lのオートクレーブに、塩化ビニル単量体に対して800 ppmとなる量のPVA（重合度2000、けん化度80モル%）が溶解した脱イオン水溶液100部、塩化ビニル単量体に対して固形分換算で400 ppmとなる量のEm-1をそれぞれ仕込み、仕込む脱イオン水の合計が1200部となるように脱イオン水を追加して仕込んだ。次いで、クミルパーオキシネオデカノエートの70%トルエン溶液0.65部およびt-ブチルパーオキシネオドデカネートの70%トルエン溶液1.05部をオートクレーブに仕込んだ。オートクレーブ内に圧力0.2 MPaとなるように窒素を導入した後、パージした。この作業を5回繰り返すことにより、オートクレーブ内を十分に窒素置換した後、塩化ビニル940部を仕込み、オートクレーブ内の

内容物を 57℃ に昇温して攪拌下で塩化ビニル単量体の重合を開始した。重合開始時におけるオートクレーブ内の圧力は 0.80 MPa であった。重合を開始してから約 3.5 時間経過後、オートクレーブ内の圧力が 0.70 MPa となった時点で重合を停止し、未反応の塩化ビニル単量体を除去した後、重合反応物を取り出し、65℃ にて 16 時間乾燥を行い、塩化ビニル樹脂粒子を得た。

[0078] (塩化ビニル樹脂粒子の評価)

実施例 1 で得られた塩化ビニル樹脂粒子について、平均粒子径、粒度分布、可塑剤吸収性およびかさ比重を以下の方法にしたがって評価した。評価結果を表 4 に示す。

[0079] (1) 平均粒子径

タイラーメッシュ基準の金網を使用して、乾式篩分析により粒度分布を測定し、塩化ビニル樹脂粒子の平均粒子径を求めた。

[0080] (2) 粒度分布

得られた塩化ビニル樹脂粒子中における、JIS 標準篩い 42 メッシュオンのものの含有量を質量％で表示した。

A : 0.5 % 未満

B : 0.5 % 以上 1 % 未満

C : 1 % 以上

得られた塩化ビニル樹脂粒子中における、JIS 標準篩い 60 メッシュオンのものの含有量を質量％で表示した。

A : 5 % 未満

B : 5 % 以上 10 % 未満

C : 10 % 以上

なお、42 メッシュオンの粒子の含有量および 60 メッシュオンの粒子の含有量はともに、値が小さいほど粗大粒子が少なく、粒度分布がシャープであり、重合安定性に優れていることを示している。

[0081] (3) 可塑剤吸収性

底に脱脂綿（0.02 g）を詰めた容量5 mLのシリンジに、塩化ビニル樹脂粒子0.5 gを入れ、さらにジオクチルフタレート（DOP）1 gを入れた後、15分静置した。当該シリンジを3000 rpmにて40分間遠心分離した。遠心分離前後のシリンジ重量の差から、塩化ビニル樹脂粒子が吸収したDOPの重量を求め、下記の計算式より可塑剤吸収性（%）を求めた。

可塑剤吸収性（%）＝100×〔吸収されたDOP（g）／塩化ビニル樹脂粒子（g）〕

[0082] （4）かさ比重

J I S K 6 7 2 1 に準拠して、ビニル樹脂粒子のかさ比重を測定した。

[0083] [実施例2～16]

E m - 1 に代えてE m - 2 ～ 1 6 をそれぞれ使用したこと以外は実施例1と同様にして塩化ビニルの懸濁重合を行い、塩化ビニル樹脂粒子を得た。塩化ビニル樹脂粒子の評価結果を表4に示す。

[0084] [実施例17]

用いる脱イオン水の量を計1390部としたこと以外は実施例1と同様にして塩化ビニルの懸濁重合を行い、塩化ビニル樹脂粒子を得た。塩化ビニル樹脂粒子の評価結果を表5に示す。

[0085] [比較例1]

E m - 1 を使用しなかったこと以外は実施例1と同様にして、塩化ビニルの懸濁重合を行った。塩化ビニル樹脂粒子の評価結果を表4に示す。この場合、得られた塩化ビニル樹脂粒子は、42メッシュのもの割合が多く重合不安定であり、可塑剤吸収性も不十分であった。

[0086] [比較例2]

E m - 1 に代えて、E m - 1 7 を使用したこと以外は実施例1と同様にして塩化ビニルの懸濁重合を行った。塩化ビニル樹脂粒子の評価結果を表4に

示す。この場合、得られた塩化ビニル樹脂粒子の、42メッシュのもの
の割合、60メッシュのものとの割合がいずれも多く重合不安定であり、
可塑剤吸収性も不十分であった。

[0087] [比較例3]

E m-1 に代えて、E m-18 を使用したこと以外は実施例1と同様にし
て塩化ビニルの懸濁重合を行った。塩化ビニル樹脂粒子の評価結果を表4に
示す。この場合、得られた塩化ビニル樹脂粒子の、42メッシュのもの
の割合、60メッシュのものとの割合がいずれも多く重合不安定であり、
可塑剤吸収性も不十分であった。

[0088] [比較例4]

E m-1 に代えて、E m-19 を使用したこと以外は実施例1と同様にし
て塩化ビニルの懸濁重合を行った。塩化ビニル樹脂粒子の評価結果を表4に
示す。この場合、得られた塩化ビニル樹脂粒子の、42メッシュの割合
が多く重合不安定であり、可塑剤吸収性も不十分であった。

[0089] [比較例5]

E m-1 に代えて、E m-20 を使用したこと以外は実施例1と同様にし
て塩化ビニルの懸濁重合を行った。塩化ビニル樹脂粒子の評価結果を表4に
示す。この場合、得られた塩化ビニル樹脂粒子の、42メッシュのもの
の割合、60メッシュのものとの割合がいずれも多く重合不安定であり、
可塑剤吸収性も不十分であった。

[0090] [比較例6]

E m-1 に代えて、E m-21 を使用したこと以外は実施例1と同様にし
て塩化ビニルの懸濁重合を行った。塩化ビニル樹脂粒子の評価結果を表4に
示す。この場合、得られた塩化ビニル樹脂粒子の、42メッシュのもの
の割合、60メッシュのものとの割合がいずれも多く重合がやや不安定で
あり、可塑剤吸収性も不十分であった。

[0091] [比較例7]

E m-1 に代えて、E m-22 を使用したこと以外は実施例1と同様にし

て塩化ビニルの懸濁重合を行った。塩化ビニル樹脂粒子の評価結果を表4に示す。この場合、得られた塩化ビニル樹脂粒子の、42メッシュオンの割合が多く重合不安定であり、可塑剤吸収性も不十分であった。

[0092] [比較例8]

E m-1 に代えて、E m-24 を使用したこと以外は実施例1と同様にして塩化ビニルの懸濁重合を行った。塩化ビニル樹脂粒子の評価結果を表4に示す。この場合、得られた塩化ビニル樹脂粒子の、42メッシュオンのものの割合、60メッシュオンのものの割合がいずれも多く重合不安定であり、可塑剤吸収性も不十分であった。

[0093] [比較例9]

E m-1 に代えて、重合度250、けん化度60モル%の無変性部分けん化PVAの4%水溶液を使用したこと以外は実施例1と同様にして塩化ビニルの懸濁重合を行った。塩化ビニル樹脂粒子の評価結果を表4に示す。この場合、得られた塩化ビニル樹脂粒子の可塑剤吸収性には優れるものの、42メッシュオンのものの割合、60メッシュオンのものの割合がいずれも多く重多く、平均粒子径が非常に大きく重合が不安定であった。

[0094] [比較例10]

用いる脱イオン水の量を計1390部としたこと以外は比較例7と同様にして塩化ビニルの懸濁重合を行い、塩化ビニル樹脂粒子を得た。塩化ビニル樹脂粒子の評価結果を表5に示す。この場合、得られた塩化ビニル樹脂粒子の60メッシュオンの割合が多く重合がやや不安定であり、可塑剤吸収性が不十分であった

[0095] [比較例11]

用いる脱イオン水の量を計1390部としたこと以外は比較例10と同様にして塩化ビニルの懸濁重合を行い、塩化ビニル樹脂粒子を得た。塩化ビニル樹脂粒子の評価結果を表5に示す。この場合、42メッシュオンのものの割合、60メッシュオンのものの割合がいずれも多く、平均粒子径が非常に大きく重合が不安定であった。また、表5の実施例1、17、比較例6、1

0、比較例9、11をそれぞれ比較すると本発明のエマルションは、使用する塩化ビニルの割合が多く、通常、重合が不安定になりやすい条件下であっても、他の分散剤に比べ42メッシュのものや60メッシュのものの割合を低く保つことができ、特に重合安定性に関して、優れた効果を発揮することができることが分かる。

[0096] [表4]

	懸濁重合用 分散安定剤	塩化ビニル樹脂粒子の評価結果				
		平均 粒子径 (μm)	粒度分布		可塑剤 吸収性 (%)	かさ比重 (g/cc)
			42メッシュ オン	60メッシュ オン		
実施例1	Em-1	159.4	A	A	20.7	0.490
実施例2	Em-2	161.2	A	A	20.5	0.488
実施例3	Em-3	163.4	A	A	20.6	0.491
実施例4	Em-4	165.4	A	A	21.0	0.484
実施例5	Em-5	150.3	A	A	20.0	0.503
実施例6	Em-6	163.7	A	A	21.0	0.494
実施例7	Em-7	154.3	A	A	20.1	0.499
実施例8	Em-8	161.3	A	A	20.9	0.484
実施例9	Em-9	159.3	A	A	20.6	0.488
実施例10	Em-10	160.1	A	A	20.3	0.489
実施例11	Em-11	163.5	A	A	21.6	0.488
実施例12	Em-12	165.3	A	A	22.0	0.486
実施例13	Em-13	161.3	A	A	20.5	0.483
実施例14	Em-14	165.7	A	A	23.5	0.479
実施例15	Em-15	166.3	A	A	25.0	0.468
実施例16	Em-16	149.9	B	B	19.0	0.504
比較例1	-	150.3	C	A	11.8	0.533
比較例2	Em-17	154.6	C	B	15.5	0.519
比較例3	Em-18	152.5	C	B	17.3	0.502
比較例4	Em-19	154.8	C	A	15.3	0.505
比較例5	Em-20	150.2	C	B	15.9	0.510
比較例6	Em-21	153.8	B	B	15.6	0.514
比較例7	Em-22	146.2	C	A	15.0	0.529
比較例8	Em-24	156.7	C	C	16.3	0.470
比較例9	PVA	213.4	C	C	24.7	0.450

[0097]

[表5]

	懸濁重合用 分散安定剤	塩化ビニルモノマー/水	塩化ビニル樹脂粒子の評価結果				
			平均 粒子径 (μm)	粒度分布		可塑剤 吸収性 (%)	かさ比重 (g/cc)
				42メッシュ オン	60メッシュ オン		
実施例1	Em-1	940/1200	159.4	A	A	20.7	0.490
実施例17	Em-1	940/1390	154.0	A	A	20.8	0.490
比較例6	Em-21	940/1200	153.8	B	B	15.6	0.514
比較例10	Em-21	940/1390	152.1	A	B	15.5	0.510
比較例9	PVA	940/1200	213.4	C	C	24.7	0.459
比較例11	PVA	940/1390	190.7	C	C	24.6	0.462

[0098] 実施例において示されているように、本発明の、水性エマルジョンからなるビニル化合物の懸濁重合用分散安定剤は、重合安定性が高いため粗大粒子が少なく、粒子径が均一なビニル樹脂粒子が得られる。なおかつ当該ビニル樹脂粒子は、可塑剤吸収性にも優れる。また、固形分含有量が30%を超えるエマルジョンとして生産することができ、そのままビニル化合物の懸濁重合を行う重合槽に仕込むことが可能であるため、ハンドリング性、経済性に非常に優れている。したがって、本発明の懸濁重合用分散安定剤の工業的な有用性はきわめて高い。

請求の範囲

- [請求項1] 水性エマルジョンからなるビニル化合物の懸濁重合用分散安定剤であって、
- 前記水性エマルジョンが、ポリビニルアルコール（A）、ポリビニルエステル（B）及びポリビニルアルコールにビニルエステルモノマーをグラフト重合させてなるグラフトポリマー（C）を含有する固形分を含有し、
- （A）、（B）及び（C）の合計量に対するポリビニルアルコール（A）の量が0.1～18質量%であり、
- （A）、（B）及び（C）の合計量に対するグラフトポリマー（C）の量が7～80質量%であり、かつ、
- ゲルパーミエーションクロマトグラフィーを用いて測定した前記固形分の重量平均分子量が110万以下である懸濁重合用分散安定剤。
- [請求項2] 前記水性エマルジョン中の、ポリビニルアルコール（A）、ポリビニルエステル（B）及びグラフトポリマー（C）の合計含有量が30～70質量%である請求項1に記載の懸濁重合用分散安定剤。
- [請求項3] ポリビニルエステル（B）がポリ酢酸ビニルである請求項1又は2に記載の懸濁重合用分散安定剤。
- [請求項4] 水性媒体中で、ポリビニルアルコール（A）の存在下、ビニルエステルモノマーを重合させることにより前記水性エマルジョンを得る請求項1～3のいずれかに記載の懸濁重合用分散安定剤の製造方法。
- [請求項5] ポリビニルアルコール（A）1～32質量部に対して、前記ビニルエステルモノマー100質量部を重合させる請求項4に記載の懸濁重合用分散安定剤の製造方法。
- [請求項6] 連鎖移動剤の存在下、前記重合を行う請求項4又は5に記載の懸濁重合用分散安定剤の製造方法。
- [請求項7] 原料のポリビニルアルコール（A）の反応率が20～97質量%である請求項4～6のいずれかに記載の懸濁重合用分散安定剤の製造方

法。

[請求項8] 請求項1～3のいずれかに記載の懸濁重合用分散安定剤の存在下、水性媒体中で、ビニル化合物を懸濁重合するビニル樹脂の製造方法。

[請求項9] 前記水性媒体に対する前記ビニル化合物の質量比（ビニル化合物／水性媒体）が0.75～1.25である請求項8に記載のビニル樹脂の製造方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2013/079675

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08F261/04(2006.01)i, C08F2/20(2006.01)i, C08L29/04(2006.01)i, C08L31/02(2006.01)i, C08L51/00(2006.01)i

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)

C08F261/00-263/08, C08F2/00-2/60, C08L1/00-101/14

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	1996-2014
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2014	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2014

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.
X A	JP 2005-82665 A (Kuraray Co., Ltd.), 31 March 2005 (31.03.2005), claims 1 to 5; paragraphs [0026] to [0029], [0031], [0036], [0039], [0052], [0055] (Family: none)	1-4, 7-9 5, 6
A	JP 2004-189891 A (Kuraray Co., Ltd.), 08 July 2004 (08.07.2004), claims 1 to 4; paragraphs [0024] to [0028] (Family: none)	1-9
A	JP 2005-334767 A (KRI Inc.), 08 December 2005 (08.12.2005), claims 1 to 3; paragraph [0036] (Family: none)	1-9

☒ 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
20 January, 2014 (20.01.14)

Date of mailing of the international search report
28 January, 2014 (28.01.14)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2013/079675

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 8-283313 A (Kuraray Co., Ltd.), 29 October 1996 (29.10.1996), claims; paragraph [0020] (Family: none)	1-9
A	WO 2008/129936 A1 (Kuraray Co., Ltd.), 30 October 2008 (30.10.2008), claims 1 to 5; paragraphs [0068] to [0070], [0080] & US 2010/0041828 A1 & EP 2154161 A1 & CN 101663330 A	1-9
A	JP 2007-91886 A (Aica Kogyo Co., Ltd.), 12 April 2007 (12.04.2007), claims 1 to 3; paragraphs [0024] to [0026] (Family: none)	1-9
A	JP 8-27219 A (The Nippon Synthetic Chemical Industry Co., Ltd.), 30 January 1996 (30.01.1996), claims 1 to 12; paragraphs [0022] to [0035], [0041] (Family: none)	1-9

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. C08F261/04(2006.01)i, C08F2/20(2006.01)i, C08L29/04(2006.01)i, C08L31/02(2006.01)i, C08L51/00(2006.01)i

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（I P C））

Int.Cl. C08F261/00-263/08, C08F2/00-2/60, C08L 1/00-101/14

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	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 1 4 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 4 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 4 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 請求項の番号
X A	JP 2005-82665 A（株式会社クラレ） 2005.03.31, 請求項 1 - 5, 【0 0 2 6】 - 【0 0 2 9】, 【0 0 3 1】, 【0 0 3 6】, 【0 0 3 9】, 【0 0 5 2】, 【0 0 5 5】 (ファミリーなし)	1-4, 7-9 5, 6
A	JP 2004-189891 A（株式会社クラレ） 2004.07.08, 請求項 1 - 4, 【0 0 2 4】 - 【0 0 2 8】 (ファミリーなし)	1-9

☒ 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

2 0 . 0 1 . 2 0 1 4

国際調査報告の発送日

2 8 . 0 1 . 2 0 1 4

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（I S A / J P）
郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5
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）

久保田 英樹

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 4 5 7

4 J

3 7 7 6

C (続き) . 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 請求項の番号
A	JP 2005-334767 A (株式会社K R I) 2005. 12. 08, 請求項 1 - 3, 【 0 0 3 6 】 (ファミリーなし)	1-9
A	JP 8-283313 A (株式会社クラレ) 1996. 10. 29, 請求項, 【 0 0 2 0 】 (ファミリーなし)	1-9
A	WO 2008/129936 A1 (株式会社クラレ) 2008. 10. 30, 請求の範囲 1 - 5, [0 0 6 8] - [0 0 7 0], [0 0 8 0] & US 2010/0041828 A1 & EP 2154161 A1 & CN 101663330 A	1-9
A	JP 2007-91886 A (アイカ工業株式会社) 2007. 04. 12, 請求項 1 - 3, 【 0 0 2 4 】 - 【 0 0 2 6 】 (ファミリーなし)	1-9
A	JP 8-27219 A (日本合成化学工業株式会社) 1996. 01. 30, 請求項 1 - 1 2, 【 0 0 2 2 】 - 【 0 0 3 5 】, 【 0 0 4 1 】 (ファミリーなし)	1-9