(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 10 月 30 日(30.10.2014)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2014/175042 A1

(51) 国際特許分類:
C08G 2/10 (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2014/059957

(22) 国際出願日: 2014 年 4 月 4 日(04.04.2014)

(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 2013-092810 2013 年 4 月 25 日(25.04.2013) JP

(71) 出願人: ポリプラスチックス株式会社 (POLY-PLASTICS CO., LTD.) [JP/JP]; 〒1088280 東京都港区港南二丁目１８番１号 Tokyo (JP).

(72) 発明者: 門間　智宏 (MONMA, Tomohiro); 〒4168533 静岡県富士市宮島９７３番地　ポリプラスチックス株式会社内 Shizuoka (JP). 増田　栄次(MASUDA, Eiji); 〒1088280 東京都港区港南二丁目１８番１号 Tokyo (JP). 真田　祥司(SANADA, Shoji); 〒4168533 静岡県富士市宮島９７３番地　ポリプラスチックス株式会社内 Shizuoka (JP).

(74) 代理人: 正林　真之, 外 (SHOBAYASHI, Masayuki et al.); 〒1000005 東京都千代田区丸の内１－７－１２　サピアタワー Tokyo (JP).

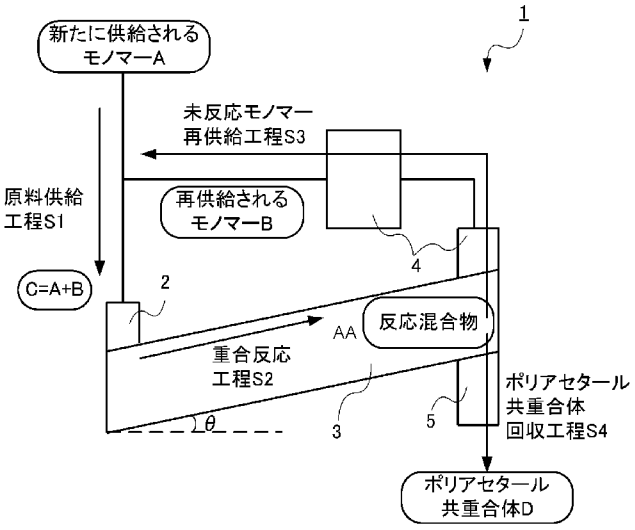
(81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, 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), ユーラシア (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).

[続葉有]

(54) **Title**: METHOD FOR PRODUCING POLYACETAL COPOLYMER

(54) 発明の名称 : ポリアセタール共重合体の製造方法



S1 Starting material supply step
S2 Polymerization reaction step
S3 Unreacted monomer resupply step
S4 Polyacetal copolymer recovery step
A Newly supplied monomers
B Re-supplied monomers
D Polyacetal copolymer
AA Reaction mixture

(57) **Abstract**: The present invention provides a high-quality polyacetal copolymer by means of a simple process and in an economical manner. The present invention includes: a starting material supply step for supplying a starting material including trioxane or the like to a reaction device (1); a polymerization reaction step for obtaining a reaction mixture by performing a polymerization reaction of the starting material in the state of an axis of revolution being inclined from the introduction opening (2) towards a polyacetal copolymer recovery section (5) 1-6° upwards with respect to the horizontal direction (H); an unreacted monomer re-supply step for vaporizing/separating unreacted monomers from the reaction mixture by means of a vaporizing/separating unit (4), and re-supplying the unreacted monomers to the reaction device (1); and a polyacetal copolymer recovery step that recovers the polyacetal copolymer from the reaction mixture by means of a polyacetal copolymer recovery unit (5). As a result, the weight ratio D/C of the polyacetal copolymer (D) with respect to the total supplied monomers (C), which is stipulated as the sum of monomers (A) newly supplied to the reaction device (1) and monomers (B) recovered from the reaction device (1) and resupplied, is at least 0.7 and D/A is at least 0.85.

(57) 要約:

[続葉有]

WO 2014/175042 A1

添付公開書類:

— 国際調査報告（条約第 21 条(3)）

高品質なポリアセタール共重合体をシンプルなプロセスで経済的に提供する。 本発明は、トリオキサン等を含む原料を反応装置１に供給する原料供給工程と、回転軸を、投入口２からポリアセタール共重合体回収部５に向けて水平方向Ｈに対して１～６°上方に傾斜させた状態で原料の重合反応を行い、反応混合物を得る重合反応工程と、反応混合物から未反応モノマーを気化分離部４で気化分離させ、反応装置１に再度供給する未反応モノマー再供給工程と、反応混合物からポリアセタール共重合体をポリアセタール共重合体回収部５で回収するポリアセタール共重合体回収工程とを含む。これにより、反応装置１に新たに供給されるモノマーＡと、反応装置１から回収及び再供給されるモノマーＢとの和で規定される全供給モノマーＣに対するポリアセタール共重合体Ｄの重量比Ｄ／Ｃは０．７以上となり、Ｄ／Ａは０．８５以上となる。

明　細　書

発明の名称 ： ポリアセタール共重合体の製造方法

技術分野

[0001] 本発明はポリアセタール共重合体の製造方法に関する。

背景技術

[0002] 従来、ポリアセタール共重合体の製造法としては、トリオキサンを主モノマーとし、少なくとも一つの炭素－炭素結合を有する環状エーテル及び／又は環状ホルマールをコモノマーとするカチオン共重合が知られている。これら共重合に用いるカチオン活性触媒としては、ルイス酸、殊にホウ素、スズ、チタン、リン、ヒ素及びアンチモンのハロゲン化物、例えば三フッ化ホウ素、四塩化スズ、四塩化チタン、五塩化リン、五フッ化リン、五フッ化ヒ素及び五フッ化アンチモン、及びその錯化合物又は塩の如き化合物；プロトン酸、例えば、パークロル酸；プロトン酸のエステル、殊にパークロル酸と低級脂肪族アルコールとのエステル、例えばパークロル酸－３級ブチルエステル；プロトン酸の無水物、特にパークロル酸と低級脂肪族カルボン酸との混合無水物、例えばアセチルパークロラート、或いは又トリメチルオキソニウムヘキサフルオルホスファート、トリフェニル－メチルヘキサフルオルアルゼナート、アセチルテトラフルオルボラート、アセチルヘキサフルオルホスファート及びアセチルヘキサフルオルアルゼナート等が提案されている。中でも三フッ化ホウ素、或いは三フッ化ホウ素と有機化合物、例えばエーテル類との配位化合物は、トリオキサンを主モノマーとする重合触媒として最も一般的であり、工業的にも広く用いられている。

[0003] しかし、三フッ化ホウ素系化合物のような一般に使用される重合触媒では、重合後期に重合速度が急減し、短時間に１００％に近い重合転化率を得ることは至難であり、極めて長時間を要して非能率的であるのみならず、重合後期には触媒が生成重合体の分解を促進する作用が相対的に優位となり、分子量の低下をきたすのみならず熱安定性等の品質も劣る結果となる。また、

重合触媒の量を増加すれば全体的に重合速度が促進し、重合転化率も向上するが、生成粗重合体の品質は益々劣化し、後工程で複雑な安定化処理を要するため製造工程全体としては決して好ましい方法ではない。

[0004] そこで、重合転化率が比較的低い段階で触媒の失活剤を含む溶液を加えて重合を停止し、残存する未反応モノマーを洗浄して回収し精製して、再使用する手法が広く行われている。

[0005] また、重合機や触媒の供給法に改良を加え重合転化率を向上させることも複数提案されている。例えば、重合機を１～１０°傾斜することにより装置当たりの重合転化率を向上する手法（特許文献１）、重合機の排出口に堰を設ける手法（特許文献２）のほか、触媒とコモノマーを予め混合し、トリオキサンに供給する方法（特許文献３及び４）が提案されている。これらの手法は、いずれも三フッ化ホウ素系の重合触媒を用いた場合の重合転化率を向上させるのに有効である。

[0006] また、高活性かつ不揮発性の重合触媒を用いることにより重合後期で粗重合体の失活、洗浄を行わずに直接未反応モノマーを回収し、再使用を行う手法（特許文献５）も提案されている。この手法では従来一般に用いられてきた三フッ化ホウ素系では困難であった、失活前の粗重合体からの直接的なモノマーの回収を行うことができる上に、高転化率に達した段階での副反応も三フッ化ホウ素系の重合触媒に比べると起こりにくいため、非常に簡便な工程で未反応モノマーが少なく熱安定性に優れた粗重合体が得られる。

先行技術文献

特許文献

[0007] 特許文献1：特公平０５－００８７２５号公報

特許文献2：国際公開第９６／１３５３４号

特許文献3：特開平１１－２５５８５４号公報

特許文献4：特開平１１－１２４４２２号公報

特許文献5：特開平０９－２７８８５２号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0008] しかしながら、重合転化率が比較的低い段階で触媒の失活剤を含む溶液を加えて重合を停止し、残存する未反応モノマーを洗浄して回収し精製して、再使用する場合、未反応モノマーは比較的低濃度の溶液として回収されるため、未反応モノマーを再使用するには、分離、精製に煩雑な工程とエネルギーを要する。一方、未反応モノマーの回収を断念すれば完全な損失となり、いずれにしても経済的に好ましくない。

[0009] また、特許文献１～４に記載の手法では、得られる粗重合体が１０重量％以上の未反応モノマーを含むものであり、実用に際しては失活及び洗浄工程を経る必要がある上に、三フッ化ホウ素系の重合触媒では高転化率に至った段階での分解等の副反応が避けられないという課題が依然として残っている。

[0010] また、特許文献５に記載の手法では、ポリアセタール共重合体の高品質化及び低コスト化に改良の余地がある。

[0011] そこで、本発明では、高品質なポリアセタール共重合体をシンプルなプロセスで経済的に製造することを目的とする。

課題を解決するための手段

[0012] 本発明者らは、上記課題を解決すべく、トリオキサンの重合反応について鋭意研究を重ねた結果、（ア）不揮発性のプロトン酸を重合触媒とし、（イ）反応装置の回転軸を、反応装置の入口から出口に向けて水平方向に対して１～６°上方に傾斜させた状態で原料の重合反応を行うことで、従来の三フッ化ホウ素系の重合触媒を用いる場合に比べて著しく高い重合転化率が得られるとともに、高品質のポリアセタール共重合体が得られることを見出し、本発明を完成するに至った。具体的に、本発明は以下のものを提供する。

[0013] （１）本発明は、２本の平行して互いに同方向又は異方向に回転する軸と、各軸上に取り付けられた多数のパドルと、該パドル外周に近接するバレルとを有し、周期的にパドルの長軸端が相手側の短軸端に近接するように構成され、軸方向の一端に設けた投入口から原料が仕込まれ、他端に設けた複数

の取出し口から反応混合物及び未反応モノマーを得る連続撹拌混合機タイプの反応装置に、トリオキサン、このトリオキサンと共重合するコモノマー、及び不揮発性のプロトン酸を含む原料を供給する原料供給工程と、前記回転軸を、前記反応装置の入口から出口に向けて水平方向に対して１～６°上方に傾斜させた状態で前記原料の重合反応を行い、反応混合物を得る重合反応工程と、前記反応混合物から未反応モノマーを気化分離させ、前記原料供給工程へ供給する未反応モノマー再供給工程と、前記反応混合物からポリアセタール共重合体を回収するポリアセタール共重合体回収工程とを含み、前記反応装置に新たに供給されるモノマーＡと、前記反応装置から回収及び再供給されるモノマーＢとの和で規定される全供給モノマーＣに対する前記ポリアセタール共重合体Ｄの重量比Ｄ／Ｃが０．７以上であり、前記反応装置に新たに供給されるモノマーＡに対する前記ポリアセタール共重合体Ｄの重量比Ｄ／Ａが０．８５以上である、ポリアセタール共重合体の製造方法である。

[0014] （２）また、本発明は、前記ポリアセタール共重合体に含まれる未反応モノマーの含有量が１．０重量％以下であり、前記ポリアセタール共重合体は、粒径が１１．２ｍｍ以下のものを９０重量％以上含むものである、（１）に記載のポリアセタール共重合体の製造方法である。

[0015] （３）また、本発明は、前記反応装置の前記回転軸方向の長さＬに対する前記反応装置の前記回転軸の半径方向の内径ｄに対する比で規定されるＬ／ｄが５以上２０以下である、（１）又は（２）に記載のポリアセタール共重合体の製造方法である。

[0016] （４）また、本発明は、前記不揮発性のプロトン酸が、ヘテロポリ酸、イソポリ酸又はこれらの酸性塩から選ばれる少なくとも一種を含む、（１）から（３）のいずれかに記載のポリアセタール共重合体の製造方法である。

[0017] （５）また、本発明は、前記不揮発性のプロトン酸が下記一般式（１）で示されるヘテロポリ酸又はその酸性塩を含む、（１）から（３）のいずれかに記載のポリアセタール共重合体の製造方法である。

$H_x[M_m \cdot M'_nO_l] \cdot yH_2O$ ・・・（１）

〔一般式（１）において、ＭはＰ及び／又はＳｉから選ばれる中心元素を示し、Ｍ’はＷ、Ｍｏ、Ｖより選ばれる一種以上の配位元素を示す。ｌは１０～１００であり、ｍは１～１０であり、ｎは６～４０であり、ｘは１以上であり、ｙは０～５０である。〕

[0018] （６）また、本発明は、前記ヘテロポリ酸又はその酸性塩が、リンモリブデン酸、リンタングステン酸、リンモリブドタングステン酸、リンモリブドバナジン酸、リンモリブドタングストバナジン酸、リンタングストバナジン酸、ケイタングステン酸、ケイモリブデン酸、ケイモリブドタングステン酸、ケイモリブドタングストバナジン酸又はこれらの酸性塩から選ばれる少なとも一種の化合物を含む、（５）に記載のポリアセタール共重合体の製造方法である。

[0019] （７）また、本発明は、前記不揮発性のプロトン酸が下記一般式（２）又は（３）で示されるイソポリ酸又はその酸性塩を含む、（１）から（３）のいずれかに記載のポリアセタール共重合体の製造方法である。

$xM^{I}_2O \cdot pM^{V}_2O_6 \cdot yH_2O$ ・・・（２）

$xM^{I}_2O \cdot pM^{VI}_2O_6 \cdot yH_2O$ ・・・（３）

〔一般式（２）及び（３）において、M^{I}は水素であるが、一部が金属で置換されていてもよい。M^{V}は周期律表Ｖ族のＶ、Ｎｂ、Ｔａより選ばれる一種以上の元素を示す。M^{VI}は周期律表ＶＩ族のＣｒ、Ｍｏ、Ｗ、Ｕより選ばれる一種以上の元素を示す。ｐ及びｘは１以上であり、ｙは０～５０である。〕

[0020] （８）また、本発明は、前記イソポリ酸又はその酸性塩が、パラタングステン酸、メタタングステン酸、パラモリブデン酸、メタモリブデン酸、パラバナジウム酸、メタバナジウム酸又はこれらの酸性塩から選ばれる少なとも一種の化合物を含む、（７）に記載のポリアセタール共重合体の製造方法である。

[0021] （９）また、本発明は、前記コモノマーが、１，３－ジオキソラン、ジエチレングリコールホルマール、１，４－ブタンジオールホルマール、エチレ

ンオキシドから選ばれる少なくとも一種を含む、（１）から（８）のいずれかに記載のポリアセタール共重合体の製造方法である。

発明の効果

[0022] 本発明によれば、高品質なポリアセタール共重合体をシンプルなプロセスで経済的に製造できる。

図面の簡単な説明

[0023] [図1]反応装置１を説明するための概略図である。

発明を実施するための形態

[0024] 以下、本発明の具体的な実施形態について、詳細に説明するが、本発明は、以下の実施形態に何ら限定されるものではなく、本発明の目的の範囲内において、適宜変更を加えて実施することができる。

[0025] 本発明の製造方法は、（Ｓ１）原料供給工程と、（Ｓ２）重合反応工程と、（Ｓ３）未反応モノマー再供給工程と、（Ｓ４）ポリアセタール共重合体回収工程とを含む。

[0026] ＜反応装置１＞

工程（Ｓ１）～（Ｓ４）を説明するにあたり、まずは、図１を参照しながら反応装置１の概略構成について説明する。図１は、反応装置１を説明するための概略図である。反応装置１は、原料を投入する投入口２と、この原料の重合反応を行い、反応混合物を得る混合部３と、反応混合物から未反応モノマーを気化分離する気化分離部４と、反応混合物からポリアセタール共重合体を回収するポリアセタール共重合体回収部５とを備える。

[0027] 混合部３は、２本の平行して互いに同方向又は異方向に回転する軸と、各軸上に取り付けられた多数のパドルと、該パドル外周に近接するバレルとを有し、周期的にパドルの長軸端が相手側の短軸端に近接するように構成され、軸方向の一端に設けた投入口から原料が仕込まれ、他端に設けた複数の取出し口から反応混合物及び未反応モノマーを得る連続撹拌混合機である。原料を重合反応する際、出口側が持ち上げられ、回転軸は、反応装置１の入口（投入口２）から出口（ポリアセタール共重合体回収部５）に向けて水平方

向Ｈに対して１～６°上方に傾斜されている。傾斜角度（θ）が１°未満であると、原料の反応装置１内での滞留時間が短すぎ、十分な重合転化率が得られない可能性がある点で好ましくない。また、傾斜角度が１°未満であると、回収されるポリアセタール共重合体の粒径が大となり、その結果、該共重合体中の残存モノマー量が過大となり経済性、品質に劣る。傾斜角度が６°を超えると、回転軸を支持し、回転動力を与える機構部分に相当の負担がかかるため、長時間の運転に支障を生じ得るため好ましくない。

[0028] 混合部３は温度調節用のジャケットを有しており、液体又は気体を流して温度を調整することができる。ジャケットは軸方向に複数備え、それぞれ温度調節できるものでもよい。

[0029] また、反応装置１の大きさは特に限定されるものでないが、反応装置１の回転軸方向の長さＬに対する反応装置１の回転軸の半径方向（回転軸に垂直な方向）の内径ｄに対する比で規定されるＬ／Ｄは、５以上２０以下であることが好ましい。Ｌ／ｄが５未満であると、十分な重合転化率が得られない可能性があり、２０を超えると、回転軸のたわみによるクリアランスの変動や偏りが生じ易く、工作精度及び操業安定性の点から好ましくない。

[0030] なお、パドルの先端とバレル内面との間のクリアランスは、パドルの外接円の直径の２％以下であることが好ましく、１％以下であることがより好ましい。

[0031] また、パドルの回転速度は特に限定されるものでないが、パドルの先端の回転周速度は１．５ｍ／秒以下であることが好ましい。

[0032] また、２本の回転軸の回転方向は共に同じ方向であってもよいし、互いに異なる方向であってもよい。

[0033] ＜（Ｓ１）原料供給工程＞

続いて、（Ｓ１）原料供給工程について説明する。原料供給工程は、上記の反応装置１に、トリオキサン、このトリオキサンと共重合するコモノマー、及び不揮発性のプロトン酸を含む原料を供給する工程である。なお、理解を容易にするため、図１では、全ての原料の混合物が投入口２に投入される

ように記載されているが、この態様に限るものでなく、最終的に全ての原料が投入口２に投入されれば足りる。

[0034] ［コモノマー］

コモノマーとしては、少なくとも一つの炭素－炭素結合を有する環状エーテル及び環状ホルマールから選ばれる化合物が使用される。コモノマーとして使用する化合物の代表的な例としては、例えば、１，３－ジオキソラン、ジエチレングリコールホルマール、１，４－ブタンジオールホルマール、１，３－ジオキサン、エチレンオキシド、プロピレンオキシド、エピクロルヒドリン等が挙げられる。中でも、重合の安定性から考慮して、１，３－ジオキソラン、ジエチレングリコールホルマール、１，４－ブタンジオールホルマール、１，３－ジオキサン、エチレンオキシド等が好ましい。更に、環状エステル、例えばβ－プロピオラクトンや、ビニル化合物、例えばスチレン等も使用できる。また、コモノマーとして、ブチルグリシジルエーテル、２－エチルヘキシルグリシジルエーテルの如き、置換基単位を有する単官能の環状エーテルや環状ホルマールを用いることも可能である。さらに、コモノマーとして、アルキレングリコールのジグリシジルエーテルやジホルマールの如き２個の重合性環状エーテル基又は環状ホルマール基を有する化合物、例えば、ブタンジオールジメチリデングリセリルエーテル、ブタンジオールジグリシジルエーテル等や、グリセリントリグリシジルエーテル、トリメチロールプロパントリグリシジルエーテル、ペンタエリスリトールテトラグリシジルエーテル等の如き３個以上の重合性環状エーテル基又は環状ホルマール基を有する化合物を用いることもできる。これによって分岐構造や架橋構造が形成されたポリアセタール共重合体も本発明の対象である。

[0035] 本発明において、コモノマーとして用いる環状エーテル及び環状ホルマールから選ばれる化合物の量は、全モノマー（主モノマーであるトリオキサンとコモノマーの合計量）中の割合として０．１～２０モル％であり、好ましくは０．２～１０モル％である。０．１モル％未満では、重合によって生成する粗ポリアセタール共重合体の不安定末端部が増加して安定性が悪くなり

、またコモノマー量が過大になると生成共重合体が軟質となり融点の低下を生じて好ましくない。

[0036] 本発明において、上記の主モノマーとコモノマーを重合してポリアセタール共重合体を調製するにあたり、重合度を調節するため公知の連鎖移動剤、例えばメチラールの如き低分子量の線状アセタール等を添加することも可能である。

[0037] また、重合反応は活性水素を有する不純物、例えば水、メタノール、ギ酸等が実質的に存在しない状態、例えばこれらが夫々１０ｐｐｍ以下の状態で行うのが望ましく、このためには、これらの不純物成分を極力含まないように調製されたトリオキサン、環状エーテル及び／又は環状ホルマールを、主モノマーやコモノマーとして使用するのが望ましい。

[0038] ［不揮発性のプロトン酸］

本発明において、不揮発性のプロトン酸は重合触媒として機能する。本発明では、三フッ化ホウ素系触媒でなく、不揮発性のプロトン酸を重合触媒として用いているため、三フッ化ホウ素系触媒を重合触媒とした場合に比べ、重合転化率を高めることができる。

[0039] 不揮発性のプロトン酸の例として、ヘテロポリ酸、イソポリ酸又はこれらの酸性塩から選ばれる少なくとも一種を含む化合物が挙げられる。ヘテロポリ酸とは、異種の酸素酸が脱水縮合して生成するポリ酸をいい、中心に特定の異種元素が存在し、酸素原子を共有して縮合酸基が縮合してできる単核又は複核の錯イオンを有する。イソポリ酸とは、イソ多重酸、同核縮合酸、同種多重酸とも称され、Ｖ価又はＶＩ価の単一種類の金属を有する無機酸素酸の縮合体から成る高分子量の無機酸素酸をいう。

[0040] 〔ヘテロポリ酸又はその酸性塩〕

まず、ヘテロポリ酸又はその酸性塩について詳しく説明する。ヘテロポリ酸又はその酸性塩は、一般式（１）で表すことができる。

$$H_x[M_m \cdot M'_nO_l] \cdot yH_2O \qquad \cdots (1)$$

[0041] 本発明の重合触媒として特に有効なヘテロポリ酸は、上記の組成式中の中

心元素MがＰ及び／又はＳｉから選ばれた少なくとも一種の元素であり、配位元素M’がW、Ｍｏ、Ｖより選ばれる一種以上の元素である場合である。重合活性の観点から、配位元素M’はW又はＭｏであることがより好ましい。また、一般式（１）において、ｌは１０～１００であり、ｍは１～１０であり、ｎは６～４０であり、ｘは１以上であり、ｙは０～５０である。

[0042] また、一般式（１）におけるH_xが各種金属等に置換された酸性塩も本発明の触媒として用いることができる。

[0043] ヘテロポリ酸の具体例として、リンモリブデン酸、リンタングステン酸、リンモリブドタングステン酸、リンモリブドバナジン酸、リンモリブドタングストバナジン酸、リンタングストバナジン酸、ケイタングステン酸、ケイモリブデン酸、ケイモリブドタングステン酸、ケイモリブドタングステントバナジン酸等が挙げられる。特に、重合活性の観点から、ヘテロポリ酸は、ケイモリブデン酸、ケイタングステン酸、リンモリブデン酸、リンタングステン酸から選択されることが好ましい。

[0044] 〔イソポリ酸又はその酸性塩〕

続いて、イソポリ酸又はその酸性塩について詳しく説明する。イソポリ酸又はその酸性塩は、一般式（２）又は一般式（３）で表すことができる。

$$xM^{I}_{2}O \cdot pM^{V}_{2}O_{6} \cdot yH_{2}O \quad \cdots (2)$$

$$xM^{I}_{2}O \cdot pM^{VI}_{2}O_{6} \cdot yH_{2}O \quad \cdots (3)$$

[0045] 一般式（２）及び（３）において、M^{I}は水素であるが、一部が金属で置換されていてもよい。M^{V}は周期律表Ｖ族のＶ、Ｎｂ、Ｔａより選ばれる一種以上の元素を示す。M^{VI}は周期律表ＶＩ族のＣｒ、Ｍｏ、Ｗ、Ｕより選ばれる一種以上の元素を示す。ｐ及びｘは１以上であり、ｙは０～５０である。

[0046] イソポリ酸は、イソポリ酸塩溶液をイオン交換樹脂で処理する方法のほか、イソポリ酸塩の濃縮溶液に鉱酸を加えてエーテル抽出する方法等、各種の方法により調製される。なお、本発明では、イソポリ酸に限らず、イソポリ酸の酸性塩も重合触媒として用いることができる。イソポリ酸塩は上記一般式（２）、（３）のいずれであってもよいが、重合活性の観点から、一般式

（３）のイソポリ酸又はその酸性塩であることが好ましい。

[0047] 好適なイソポリ酸の具体例として、パラタングステン酸、メタタングステン酸等に例示されるイソポリタングステン酸、パラモリブデン酸、メタモリブデン酸等に例示されるイソポリモリブデン酸、メタポリバナジウム酸、イソポリバナジウム酸等が挙げられる。中でも、重合活性の観点から、イソポリタングステン酸であることが好ましい。

[0048] 〔溶剤〕

重合反応を均一に行うため、不揮発性のプロトン酸は、重合に悪影響のない不活性な溶剤で希釈して、トリオキサン及び／又はコモノマーに添加して使用することが好ましい。不活性な溶媒として、ギ酸、酢酸、プロピオン酸、酪酸等の炭素数１～１０の低分子量カルボン酸と、メタノール、エタノール、１－プロパノール、２－プロパノール、１－ブタノール、２－ブタノール、２－メチル－１－プロパノール、２－メチル－２－プロパノール、１－ペンタノール、３－メチル－１－ブタノール、１－ヘキサノール等の炭素数１～１０の低分子量のアルコールが縮合して得られるエステル；アセトン、２－ブタノン、２－ペンタノン、３－ペンタノン、２－ヘキサノン、３－ヘキサノン、メチルイソブチルケトン、メチル－ｔ－ブチルケトン等の炭素数１～１０の低分子量のケトン類が好ましく挙げられるが、これらに限定されるものではない。工業的な入手しやすさ等も勘案すると、ギ酸メチル、ギ酸エチル、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸ブチル、アセトン、２－ブタノン、メチルイソブチルケトン等が最も好適である。重合触媒は、上記不活性溶媒に、好適には濃度１～３０重量／重量％で溶解されるが、これに限定されるものではない。また、トリオキサン、コモノマー、分子量調節剤等のいずれか一種又は複数種の一部量又は全量に、不揮発性のプロトン酸の所定量を予め混合し、この溶液を重合系に添加して重合を行う方法も好ましい。

[0049] ＜（Ｓ２）重合反応工程＞

続いて、（Ｓ２）重合反応工程について説明する。（Ｓ２）重合反応工程は、回転軸を、反応装置１の入口（投入口２）から出口（ポリアセタール共

重合体回収部５）に向けて水平方向Ｈに対して１～６°上方に傾斜させた状態で原料の重合反応を行い、反応混合物を得る工程である。

この傾斜を有する重合反応工程において、上述のヘテロポリ酸のような不揮発性のプロトン酸が従来のBF_3触媒と比較し、反応装置での高い重合率を与えることを見出したのである。

[0050] 重合方法は特に限定されるものではないが、例えば、特開平１１－３０２３４９号公報に記載の手法が好適である。この手法では、トリオキサン、コモノマー及び不揮発性のプロトン酸を、あらかじめ液相状態を保ちつつ十分に混合し、得られた反応原料混合液を重合装置１に供給して共重合反応を行う。この手法により、触媒としての不揮発性のプロトン酸の量を抑えることができ、結果としてホルムアルデヒド放出量のより少ないポリアセタール共重合体を得るのに有利となる。

[0051] 重合温度は特に限定されるものでないが、６０～１１５℃で行われることが好ましく、６５～１１０℃で行われることがより好ましい。６０℃未満であると、モノマーが析出する可能性があり、１１５℃を超えると、モノマーが沸騰し最終的に得られる反応混合物中の重合体の比率が低下する可能性がある。

[0052] ＜（Ｓ３）未反応モノマー再供給工程＞

（Ｓ３）未反応モノマー再供給工程は、反応混合物から未反応モノマーを気化分離させ、反応装置１に再度供給する工程である。

[0053] 気化分離の手法は特に限定されるものでないが、重合触媒である不揮発性のプロトン酸の活性が非常に高く、短時間で高転化率が得られること、さらには工程の簡略性の観点から、気化分離部４において、減圧、吸引或は不活性ガス気流の流通機構を設けて未反応モノマーの気化分離を行うことが好ましい。

[0054] ただし、必要に応じて二段以上の重合装置を用いて、前段の重合装置で所定の重合率迄重合を行い、その後、後段の装置に移して更に重合反応を継続すると同時に未反応モノマーを気化して分離する方法、触媒失活剤の存在下

で触媒の失活と同時に未反応モノマーの気化除去を併行して行う方法等、いずれも可能でありまたこれ以外の各種組合せによる実施態様を採用してもよい。

[0055] 従来の方法では重合反応の後期において未反応であったモノマーはその後の触媒失活及び洗浄工程にて粗重合体から除去され、低濃度溶液として分離捕集されるため、再度重合系に供給されるまでには濃縮、精製に多量のエネルギーを要し、また、未反応モノマーの回収を断念すれば完全な損失となり、いずれにしても重合反応における損失となることは避けられない。

[0056] 一方、本発明では、触媒失活や洗浄等の工程を経ることなく、未反応モノマーが除去される。そのため、未反応モノマーに溶剤等が含まれていないため、極めて簡単な精製処理を行うだけで反応装置１に再度供給できる。そのため、未反応モノマーが重合損失とはならない。すなわち、重合機に供給される全モノマーＣは、新たに供給されるモノマーＡに加え、重合機から回収、直接再供給されるモノマーＢからなる（Ｃ＝Ａ＋Ｂ）。そのため、新たに供給されるモノマーに対し、得られる粗重合体の割合が非常に高くなるという利点を有する。

[0057] ＜（Ｓ４）ポリアセタール共重合体回収工程＞

（Ｓ４）ポリアセタール共重合体回収工程は、反応混合物からポリアセタール共重合体を回収する工程である。

[0058] 回収されたポリアセタール共重合体は、粒径が１１．２ｍｍ以下のものを９０重量％以上含むものであることが好ましい。粒径が１１．２ｍｍを超えると、回収されるポリアセタール共重合体中の残存モノマー量が過大となる可能性があるためである。なお、本明細書では、特に断りのない限り、粒径は、共重合体が通過した篩の目開きによるものとする。

[0059] また、回収されたポリアセタール共重合体に対し、特開２００３－２６７４６号公報に開示される手法、すなわち、ポリアセタール共重合体に対し、洗浄等を行うことなくそのまま固体塩基性化合物を添加し、溶融混練処理を経る手法を用いることで、ポリアセタール共重合体に含まれる重合触媒（不

揮発性のプロトン酸）の失活を完了できる。

[0060] 上記工程（Ｓ１）～（Ｓ４）を経ることで、反応装置１に新たに供給されるモノマーＡと、反応装置１から回収及び再供給されるモノマーＢとの和で規定される全供給モノマーＣ（＝Ａ＋Ｂ）に対するポリアセタール共重合体Ｄの重量比Ｄ／Ｃは０．７以上となる。また、反応装置１に新たに供給されるモノマーＡに対するポリアセタール共重合体Ｄの重量比Ｄ／Ａは０．８５以上となる。

実施例

[0061] 以下、実施例により本発明を具体的に説明するが、本発明はこれらに限定されるもので
はない。

[0062] [表1]

	実施例							比較例			
	1	2	3	4	5	6	7	1	2	3	4
コモノマー	DOXO	DOXO	DOXO	DOXO	DOXO	DOXO	DOXP	DOXO	DOXO	DOXO	DOXO
重合触媒	HPA	HPA	HPA	HPA	IPA	IPA	IPA	HPA	BF_3	BF_3	BF_3
全供給モノマーに対する重合触媒量(ppm)	2	2	2	2	4	4	4	2	20	20	20
勾配角度(°)	1	2	3	5	2	5	5	0	0	2	5

表１における略称は次のとおりである。

（コモノマー）

ＤＯＸＯ：１，３－ジオキソラン

ＤＯＸＰ：１，３－ジオキセパン

（重合触媒）

ＨＰＡ：リンモリブデン酸（不揮発性のプロトン酸）

ＩＰＡ：パラタングステン酸（不揮発性のプロトン酸）

BF_3：三フッ化ホウ素（ジブチルエーテル錯体）（従来公知の重合触媒）

[0063] ＜実施例及び比較例＞

図１に示す反応装置１を用い、ジャケットに８５℃の温水を通し、パドルの先端の回転周速度が０．５ｍ／秒になるように２本の回転軸を一定の速度で

同方向に回転させ、投入口２より、表１に示すコモノマーを３．０重量%、分子量調節剤としてメチラール７００ｐｐｍを含有するトリオキサンを連続的に供給し、同時に、表１に示す重合触媒を、全供給モノマーに対する重合触媒量が表１に示す量になるようにギ酸メチルで調整して連続添加することで、トリオキサンとコモノマーとの共重合を行った。共重合の際、回転軸を、反応装置１の入口（投入口２）から出口（ポリアセタール共重合体回収部５）に向けて水平方向Ｈに対して、表１に示す角度だけ上方に傾斜させた。

[0064] そして、気化分離部４より未反応モノマーを気化させて反応系より分離除去し、凝集器（図示せず）に導いて捕集し、新たに供給されるモノマーと共に投入口２より反応装置１に再度供給するとともに、ポリアセタール共重合体回収部５からポリアセタール共重合体を回収した。

[0065] ＜評価＞

実施例及び比較例について、反応装置１の滞留時間、原料の重合転化率、回収したポリアセタール共重合体の粒径及び残存モノマー含量を測定した。

[0066] ［滞留時間］

滞留時間の評価は１ｗｔ％のカーボンブラックを原料供給部２より供給し、重合体回収部５より排出されるまでの時間を計測した。

[0067] ［原料の重合転化率］

原料の重合転化率の評価は、回収したポリアセタール共重合体の全供給モノマーに対する重量比（％）と、回収したポリアセタール共重合体の原料に含まれるモノマーに対する重量比（％）との２種類を測定することによって行った。まず、原料に含まれるモノマーの重量Ａと、全供給モノマーの重量Ｃとを測定した。続いて、重合反応後の取得生成物を失活剤溶液（トリエチルアミン２ｗｔ％水溶液）で洗浄後、乾燥して得られたその重合体の重量Ｄを測定した。

そして、Ｄ／Ｃ×１００及びＤ／Ａ×１００を計算した。結果を表２に示す。

[0068] ［回収したポリアセタール共重合体の粒径］

回収したポリアセタール共重合体の粒径を測定した。目開き１１．２ｍｍの篩を通った粒径が１１．２ｍｍ以下のものの割合を表２に示す。

[0069] ［残存モノマー含量］

残存モノマーの含量は、回収したポリアセタール共重合体をトリエチルアミン２ｗｔ％水溶液で洗浄し、その洗浄液中のモノマーの含量をガスクロマトグラフィーにて求めた。モノマーの含量の回収したポリアセタール共重合体の含量に対する重量％を表２に示す。

[0070] [表2]

	実施例							比較例			
	1	2	3	4	5	6	7	1	2	3	4
滞留時間(分)	8.0	8.1	8.0	8.3	8.1	8.3	8.2	6.7	6.8	8.1	8.3
回収した重合体Dの全供給モノマーCに対する重量比D/C	0.71	0.72	0.74	0.74	0.72	0.74	0.74	0.62	0.60	0.67	0.67
回収した重合体Dの新たに供給されるモノマーAに対する重量比D/A	0.85	0.86	0.86	0.88	0.85	0.87	0.87	0.73	未反応モノマー回収不可 0.601	未反応モノマー回収不可 0.665	未反応モノマー回収不可 0.671
回収した重合体のうち、15→11.2mm以下の粒径の割合(重量%)	92	92	93	94	93	94	94	80	82	90	91
残存モノマー含量(重量%)	0.68	0.60	0.58	0.43	0.65	0.52	0.45	1.2	未反応モノマー回収不可 (>10)	未反応モノマー回収不可 (>10)	未反応モノマー回収不可 (>10)

[0071] ＜回収したポリアセタール共重合体Ｄの全供給モノマーＣ（＝Ａ＋Ｂ）に対する重量比Ｄ／Ｃの向上＞

実施例１～４と比較例１とを対比すると、反応装置１の回転軸を、反応装置１の入口（投入口２）から出口（ポリアセタール共重合体回収部５）に向けて水平方向Ｈに対して１～６°上方に傾斜させた状態で原料の重合反応を行い、反応混合物を得ることで、原料の反応装置１内部での滞留時間を長くすることができ、その結果、重量比Ｄ／Ｃを大きく改善できることが確認された。また、回収ポリアセタール共重合体の粒径も小さいことが確認された。

[0072] また、実施例２又は５と比較例３、実施例４又は６と比較例４を対比すると、重合反応の触媒として不揮発性のプロトン酸を用いることで、重量比Ｄ／Ｃを大きく改善できることが確認された。

[0073] ＜ポリアセタール共重合体からの未反応モノマーの回収＞

重合反応の触媒として不揮発性のプロトン酸を用いた場合、ポリアセター

ル共重合体から未反応モノマーを回収できた（実施例１～７）。一方、重合反応の触媒として三フッ化ホウ素（ジブチルエーテル錯体）を用いた場合、ポリアセタール共重合体から未反応モノマーを回収することはできなかった（比較例２～４）。これは、三フッ化ホウ素系の重合触媒は揮発性であるため、回収モノマーとともに揮発した重合触媒が重合反応を起こし、重合物が多量に生成し、モノマー回収経路の閉塞を起こすためである。

[0074] ＜回収したポリアセタール共重合体Ｄの反応装置１に新たに供給されるモノマーＡに対する重量比Ｄ／Ａの向上＞

実施例２又は５と比較例３、実施例４又は６と比較例４を対比すると、重合反応の触媒として不揮発性のプロトン酸を用いることで、重量比Ｄ／Ａを大きく改善できることが分かる。重合反応の触媒として三フッ化ホウ素（ジブチルエーテル錯体）を用いた場合、前述の通り、未反応モノマーは回収できなかった（比較例２～４）。

[0075] 本発明の製造方法によれば、従来の方法と比して、簡単かつエネルギー的に有利な工程でその後の工程に好適なポリアセタール共重合体を得ることができる。

符号の説明

[0076]

１ 反応装置

２ 投入口

３ 混合部

４ 気化分離部

５ ポリアセタール共重合体回収部

請求の範囲

[請求項1] ２本の平行して互いに同方向又は異方向に回転する軸と、各軸上に取り付けられた多数のパドルと、該パドル外周に近接するバレルとを有し、周期的にパドルの長軸端が相手側の短軸端に近接するように構成され、軸方向の一端に設けた投入口から原料が仕込まれ、他端に設けた複数の取出し口から反応混合物及び未反応モノマーを得る連続撹拌混合機タイプの反応装置に、トリオキサン、このトリオキサンと共重合するコモノマー、及び不揮発性のプロトン酸を含む原料を供給する原料供給工程と、

前記回転軸を、前記反応装置の入口から出口に向けて水平方向に対して１～６°上方に傾斜させた状態で前記原料の重合反応を行い、反応混合物を得る重合反応工程と、

前記反応混合物から未反応モノマーを気化分離させ、前記原料供給工程へ供給する未反応モノマー再供給工程と、

前記反応混合物からポリアセタール共重合体を回収するポリアセタール共重合体回収工程とを含み、

前記反応装置に新たに供給されるモノマーＡと、前記反応装置から回収及び再供給されるモノマーＢとの和で規定される全供給モノマーＣに対する前記ポリアセタール共重合体Ｄの重量比Ｄ／Ｃが０．７以上であり、

前記反応装置に新たに供給されるモノマーＡに対する前記ポリアセタール共重合体Ｄの重量比Ｄ／Ａが０．８５以上である、ポリアセタール共重合体の製造方法。

[請求項2] 前記ポリアセタール共重合体に含まれる未反応モノマーの含有量は１．０重量％以下であり、前記ポリアセタール共重合体は、粒径が１１．２ｍｍ以下のものを９０重量％以上含むものである、請求項１に記載のポリアセタール共重合体の製造方法。

[請求項3] 前記反応装置の前記回転軸方向の長さＬに対する前記反応装置の前

記回転軸の半径方向の内径ｄに対する比で規定されるＬ／ｄは５以上２０以下である、請求項１又は２に記載のポリアセタール共重合体の製造方法。

[請求項4] 前記不揮発性のプロトン酸は、ヘテロポリ酸、イソポリ酸又はこれらの酸性塩から選ばれる少なくとも一種を含む、請求項１から３のいずれかに記載のポリアセタール共重合体の製造方法。

[請求項5] 前記不揮発性のプロトン酸が下記一般式（１）で示されるヘテロポリ酸又はその酸性塩を含む、請求項１から３のいずれかに記載のポリアセタール共重合体の製造方法。

$$H_x[M_m \cdot M'_nO_l] \cdot yH_2O \quad \cdots (1)$$

〔一般式（１）において、ＭはＰ及び／又はＳｉから選ばれる中心元素を示し、Ｍ’はW、Ｍｏ、Ｖより選ばれる一種以上の配位元素を示す。ｌは１０～１００であり、ｍは１～１０であり、ｎは６～４０であり、ｘは１以上であり、ｙは０～５０である。〕

[請求項6] 前記ヘテロポリ酸又はその酸性塩は、リンモリブデン酸、リンタングステン酸、リンモリブドタングステン酸、リンモリブドバナジン酸、リンモリブドタングストバナジン酸、リンタングストバナジン酸、ケイタングステン酸、ケイモリブデン酸、ケイモリブドタングステン酸、ケイモリブドタングストバナジン酸又はこれらの酸性塩から選ばれる少なとも一種の化合物を含む、請求項５に記載のポリアセタール共重合体の製造方法。

[請求項7] 前記不揮発性のプロトン酸が下記一般式（２）又は（３）で示されるイソポリ酸又はその酸性塩を含む、請求項１から３のいずれかに記載のポリアセタール共重合体の製造方法。

$$xM^{I}_2O \cdot pM^{V}_2O_6 \cdot yH_2O \quad \cdots (2)$$

$$xM^{I}_2O \cdot pM^{V}{}_2O_6 \cdot yH_2O \quad \cdots (3)$$

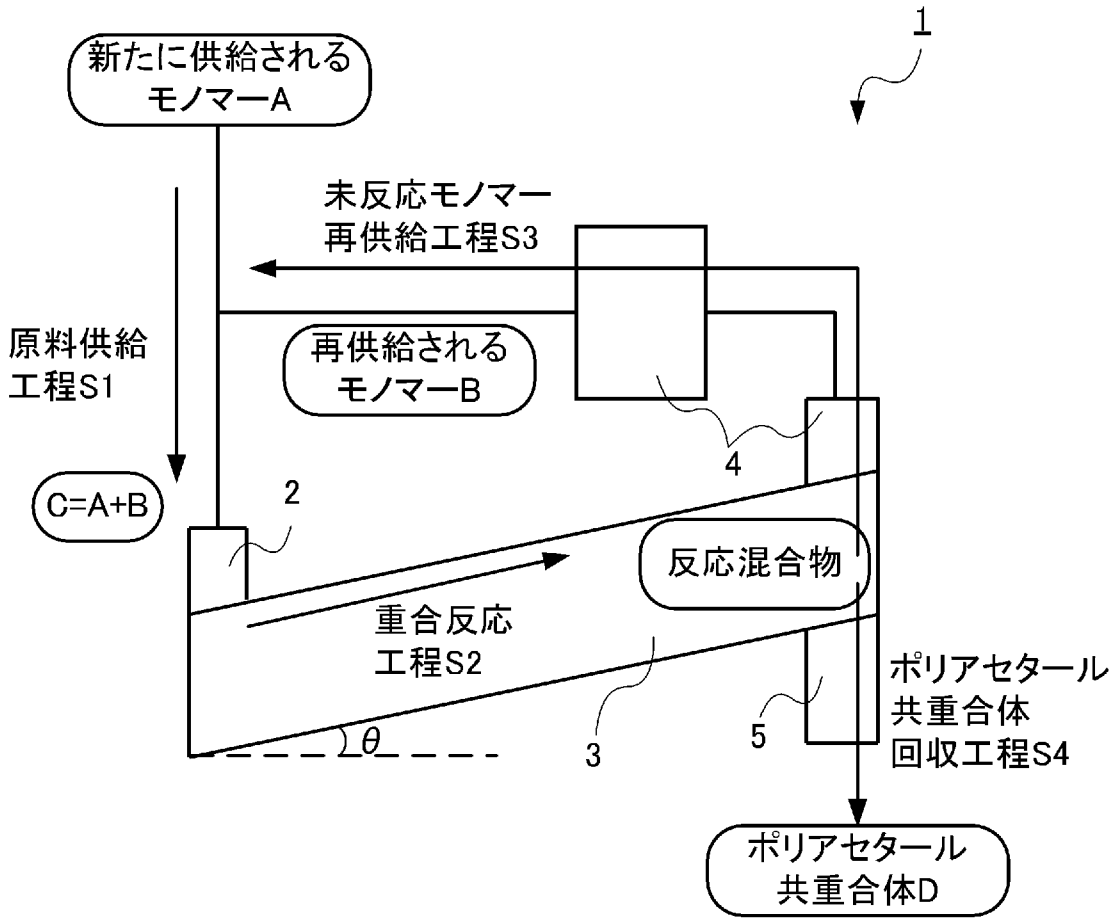
〔一般式（２）及び（３）において、M^{I}は水素であるが、一部が金属で置換されていてもよい。M^{V}は周期律表Ｖ族のＶ、Ｎｂ、Ｔａよ

り選ばれる一種以上の元素を示す。M^{VI}は周期律表ＶＩ族のＣｒ、Ｍｏ、Ｗ、Ｕより選ばれる一種以上の元素を示す。ｐ及びｘは１以上であり、ｙは０～５０である。〕

[請求項8] 前記イソポリ酸又はその酸性塩は、パラタングステン酸、メタタングステン酸、パラモリブデン酸、メタモリブデン酸、パラバナジウム酸、メタバナジウム酸又はこれらの酸性塩から選ばれる少なくも一種の化合物を含む、請求項７に記載のポリアセタール共重合体の製造方法。

[請求項9] 前記コモノマーは、１，３－ジオキソラン、ジエチレングリコールホルマール、１，４－ブタンジオールホルマール、エチレンオキシドから選ばれる少なくとも一種を含む、請求項１から８のいずれかに記載のポリアセタール共重合体の製造方法。

[図1]


1
新たに供給される
モノマーA
未反応モノマー
再供給工程S3
原料供給
工程S1
再供給される
モノマーB
4
C=A+B
2
反応混合物
重合反応
工程S2
ポリアセタール
共重合体
回収工程S4
θ
3
5
ポリアセタール
共重合体D

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2014/059957

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
C08G2/10(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)
C08G2/10

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.
Y	JP 09-278852 A (Polyplastics Co., Ltd.), 28 October 1997 (28.10.1997), claims; paragraphs [0002], [0004] to [0017]; examples 9 to 15 & US 5886139 A & WO 1997/039042 A1 & KR 10-0248646 B & CN 1165832 A	1-9
Y	JP 61-238812 A (Polyplastics Co., Ltd.), 24 October 1986 (24.10.1986), claims; page 4, upper left column, line 15 to upper right column, line 12; page 4, lower left column, line 9 to lower right column, line 7; page 5, upper left column, lines 3 to 19; page 6, lower right column, lines 1 to 14 & US 4661570 A & EP 198719 A2 & CA 1265287 A & KR 10-1992-0001666 B	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	Date of mailing of the international search report
04 June, 2014 (04.06.14)	17 June, 2014 (17.06.14)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office Facsimile No.	Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2014/059957

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 1996/013534 A1 (Asahi Chemical Industry Co., Ltd.), 09 May 1996 (09.05.1996), claims; page 4, line 25 to page 6, line 23; examples; fig. 1, 2 & JP 2952834 B & US 6139804 A & EP 789040 A1 & CN 1162321 A	1-9
A	JP 2007-538122 A (BASF AG.), 27 December 2007 (27.12.2007), scope of claims; claim 8; paragraph [0082]; examples & US 2007/0191588 A1 & EP 1753797 A & WO 2005/113623 A1 & DE 102004025366 A & CN 1954006 A & KR 10-2007-0022762 A	1-9
A	JP 10-330443 A (Polyplastics Co., Ltd.), 15 December 1998 (15.12.1998), scope of claims; claim 10; paragraph [0017] (Family: none)	1-9

国際調査報告

国際出願番号　ＰＣＴ／ＪＰ２０１４／０５９９５７

Ａ．　発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　C08G2/10(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（ＩＰＣ））

Int.Cl.　C08G2/10

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	１９２２－１９９６年
日本国公開実用新案公報	１９７１－２０１４年
日本国実用新案登録公報	１９９６－２０１４年
日本国登録実用新案公報	１９９４－２０１４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
Y	JP 09-278852 A（ポリプラスチックス株式会社）1997.10.28, 特許請求の範囲、【０００２】、【０００４】－【００１７】、 実施例９－１５ & US 5886139 A & WO 1997/039042 A1 & KR 10-0248646 B & CN 1165832 A	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	国際調査報告の発送日
０４．０６．２０１４	１７．０６．２０１４

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）　４Ｊ　３３４６
松岡　弘子
電話番号　０３－３５８１－１１０１　内線　３４５７

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
Y	JP 61-238812 A（ポリプラスチックス株式会社）1986.10.24, 特許請求の範囲、第４頁左上欄１５行－右上欄１２行、 第４頁左下欄９行－右下欄７行、第５頁左上欄３行－１９行、 第６頁右下欄１行－１４行 & US 4661570 A & EP 198719 A2 & CA 1265287 A & KR 10-1992-0001666 B	1-9
A	WO 1996/013534 A1（旭化成工業株式会社）1996.05.09, 請求の範囲、第４頁２５行～第６頁２３行、実施例、図１，２ & JP 2952834 B & US 6139804 A & EP 789040 A1 & CN 1162321 A	1-9
A	JP 2007-538122 A（ビーエーエスエフ　アクチェンゲゼルシャフト） 2007.12.27, 特許請求の範囲、請求項８、【００８２】、実施例 & US 2007/0191588 A1 & EP 1753797 A & WO 2005/113623 A1 & DE 102004025366 A & CN 1954006 A & KR 10-2007-0022762 A	1-9
A	JP 10-330443 A（ポリプラスチックス株式会社）1998.12.15, 特許請求の範囲、請求項１０、【００１７】（ファミリーなし）	1-9