

(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
2024年9月6日(06.09.2024)



(10) 国際公開番号

WO 2024/181258 A1

(51) 国際特許分類:

C08G 2/06 (2006.01)

(21) 国際出願番号:

PCT/JP2024/006187

(22) 国際出願日:

2024年2月21日(21.02.2024)

(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 2023-029522 2023年2月28日(28.02.2023) JP

(71) 出願人: 三菱瓦斯化学株式会社(MITSUBISHI GAS CHEMICAL COMPANY, INC.) [JP/JP]; 〒1008324 東京都千代田区丸の内二丁目5番2号 Tokyo (JP).

(72) 発明者: 岡田 拓也(OKADA Takuya); 〒5100886 三重県四日市市日永東2丁目4番16号 三菱瓦斯化学株式会社 四日市工場内 Mie (JP).

(74) 代理人: 小林 浩, 外 (KOBAYASHI Hiroshi et al.); 〒1040028 東京都中央区八重洲二丁目8番7号 福岡ビル9階 阿部・井窪・片山法律事務所 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, CV, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IQ, IR, IS, IT, JM, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MU, 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, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, 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, CV, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SC, SD, SL, ST, 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, ME, 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:

一 国際調査報告 (条約第21条(3))

(54) Title: CATIONIC POLYMERIZATION INITIATOR COMPOSITION, AND METHOD FOR PRODUCING OXYMETHYLENE COPOLYMER AND MOLDED ARTICLE USING SAME

(54) 発明の名称: カチオン性重合開始剤組成物、並びにこれを用いたオキシメレン共重合体および成形品の製造方法

(57) Abstract: The present invention provides a means for preventing metal corrosion caused by a fluorine-atom-containing cationic polymerization initiator. Provided is a cationic polymerization initiator composition that contains a fluorine-atom-containing cationic polymerization initiator (A) and an hydrophilic ether solvent (B) that has no acetal structures or active hydroxyl groups, wherein the hydrophilic ether solvent (B) content is 2.5 mass% or more relative to the total mass of the cationic polymerization initiator composition.

(57) 要約: フッ素原子含有カチオン性重合開始剤による金属腐食を防止する手段を提供する。フッ素原子含有カチオン性重合開始剤(A)と、アセタール構造および活性水酸基を有さない親水性エーテル溶媒(B)と、を含む、カチオン性重合開始剤組成物であって、前記親水性エーテル溶媒(B)の含有量が、カチオン性重合開始剤組成物の全質量に対して、2.5質量%以上である、カチオン性重合開始剤組成物。



WO 2024/181258 A1

明 細 書

発明の名称：

カチオン性重合開始剤組成物、並びにこれを用いたオキシメチレン共重合体および成形品の製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、カチオン性重合開始剤組成物、並びにこれを用いたオキシメチレン共重合体および成形品の製造方法等に関する。

背景技術

[0002] 従来、オキシメチレン共重合体（ポリアセタールコポリマー）は、強度、弾性率、耐衝撃性、摺動性等に優れることから、繊維、フィルム、歯車、軸受け等として電子機器、車両等に広く用いられている。

[0003] このようなオキシメチレン共重合体を製造する場合、通常、カチオン性重合開始剤が使用される。

[0004] 例えば、特許文献1には、カチオン重合触媒（カチオン性重合開始剤）と有機溶剤とを含む溶液を、配管を用いて送液する方法であって、前記配管の内壁の算術平均表面粗さ（Ra）が $3\mu\text{m}$ 以下である送液方法に係る発明が記載されている。特許文献1によれば、前記発明により、カチオン性重合開始剤の凝集等に基づいて生じるスケール（配管内に生じる堆積物）の発生を抑制でき、長期間にわたり安定して、高い収率でオキシメチレン共重合体を製造できることが記載されている。

先行技術文献

特許文献

[0005] 特許文献1：特開2017-149853号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0006] しかしながら、カチオン性重合開始剤の中でも、特にフッ素原子を含むカ

チオン性重合開始剤（フッ素原子含有カチオン性重合開始剤）を使用する場合、配管やタンク等を構成する金属を腐食させる場合があることが判明した。

[0007] そこで、本発明は、フッ素原子含有カチオン性重合開始剤による金属腐食を防止する手段を提供する。

課題を解決するための手段

[0008] 本発明は、例えば以下のとおりである。

[0009] [1] フッ素原子含有カチオン性重合開始剤（A）と、アセタール構造および活性水酸基を有さない親水性エーテル溶媒（B）と、を含む、カチオン性重合開始剤組成物であって、

前記親水性エーテル溶媒（B）の含有量が、カチオン性重合開始剤組成物の全質量に対して、2.5質量%以上である、カチオン性重合開始剤組成物。

[2] 前記フッ素原子含有カチオン性重合開始剤（A）が、三フッ化ホウ素化合物を含む、上記[1]に記載のカチオン性重合開始剤組成物。

[3] 前記フッ素原子含有カチオン性重合開始剤（A）が、フッ化アリールホウ素化合物を含む、上記[1]または[2]に記載のカチオン性重合開始剤組成物。

[4] 前記親水性エーテル溶媒（B）が、酸素原子を2以上含む鎖状エーテルおよび酸素原子を2以上含む環状エーテルの少なくとも1つを含む、上記[1]～[3]のいずれかに記載のカチオン性重合開始剤組成物。

[5] 前記親水性エーテル溶媒（B）の含有量が、カチオン性重合開始剤組成物の全質量に対して、2.5～60質量%である、上記[4]に記載のカチオン性重合開始剤組成物。

[6] 前記親水性エーテル溶媒（B）が、酸素原子を1つ含む鎖状エーテルおよび酸素原子を1つ含む環状エーテルの少なくとも1つを含む、上記[1]～[3]に記載のカチオン性重合開始剤組成物。

[7] 前記親水性エーテル溶媒（B）の含有量が、カチオン性重合開始剤

組成物の全質量に対して、2.5～20質量%である、上記〔6〕に記載のカチオン性重合開始剤組成物。

〔8〕1,3,5-トリオキサンを含む重合原料(C)と、上記〔1〕～〔7〕のいずれかに記載のカチオン性重合開始剤組成物と、を含む反応溶液からオキシメチレン重合体を得る重合工程を含む、オキシメチレン共重合体の製造方法。

〔9〕前記反応溶液における親水性エーテル溶媒(B)の含有量が、1,3,5-トリオキサンに対して、18ppm以上である、上記〔8〕に記載の製造方法。

〔10〕前記反応溶液における親水性エーテル溶媒(B)の含有量が、1,3,5-トリオキサンに対して、18～100ppmである、上記〔9〕に記載の製造方法。

〔11〕上記〔8〕～〔10〕のいずれかに記載の方法で製造されたオキシメチレン重合体を成形することを含む、成形品の製造方法。

発明の効果

〔0010〕 本発明によれば、フッ素原子含有カチオン性重合開始剤による金属腐食を防止することができる。これにより、例えば、製造設備の劣化、オキシメチレン共重合体の生産性の低下、得られるオキシメチレン共重合体の物性の低下等を抑制することができる。

発明を実施するための形態

〔0011〕 以下、本発明を実施するための形態について詳細に説明する。

〔0012〕 1. カチオン性重合開始剤組成物

本発明に係るカチオン性重合開始剤組成物は、フッ素原子含有カチオン性重合開始剤(A)と、アセタール構造および活性水酸基を有さない親水性エーテル溶媒(B)と、を含む。この際、前記親水性エーテル溶媒(B)の含有量が、カチオン性重合開始剤組成物の全質量に対して、2.5質量%以上である。

〔0013〕 本発明に係るカチオン性重合開始剤組成物によれば、フッ素原子含有カチ

オン性重合開始剤（A）による金属腐食を防止することができる。その理由は、例えば、以下とおりである。すなわち、フッ素原子を含むカチオン性重合開始剤（フッ素原子含有カチオン性重合開始剤（A））を使用すると、系内に存在する水によってフッ化水素酸（HF）等の金属腐食成分が生じることがある。このような場合、金属腐食成分が配管やタンク等を構成する金属を腐食させ、配管やタンク等の製造設備が劣化しやすくなる。また、金属腐食により溶出した金属成分が重合反応を阻害することによって、オキシメチレン共重合体の生産性の低下、得られるオキシメチレン共重合体の物性の低下を生じさせうる。

[0014] これに対し、本発明に係るカチオン性重合開始剤組成物は、フッ素原子含有カチオン性重合開始剤（A）とともに、所定量のアセタール構造および活性水酸基を有さない親水性エーテル溶媒（B）（以下、単に「親水性エーテル溶媒（B）」とも称することがある）を含む。前記親水性エーテル溶媒（B）を含むことにより、金属腐食成分の発生を抑制させることができる。これにより、配管やタンク等を構成する金属腐食を抑制することができ、製造設備の劣化を抑制することができる。また、金属腐食が抑制されることにより金属成分の溶出も抑制されるため、金属成分による重合反応の阻害を防止することができる。その結果、オキシメチレン共重合体の生産性の低下、得られるオキシメチレン共重合体の物性の低下を抑制することができる。

[0015] （1）フッ素原子含有カチオン性重合開始剤（A）

フッ素原子含有カチオン性重合開始剤（A）は、1, 3, 5-トリオキサンおよび／またはモノマーに作用してカチオン活性種を生じさせて共重合反応を促進する機能等を有する。

[0016] フッ素原子含有カチオン性重合開始剤（A）としては、特に制限されないが、三フッ化ホウ素化合物、フッ化アリールホウ素化合物、フッ素原子含有プロトン酸等が挙げられる。

[0017] 前記三フッ化ホウ素化合物としては、例えば、三フッ化ホウ素ジメチルエーテル錯体（ $\text{BF}_3 \cdot \text{Me}_2\text{O}$ ）、三フッ化ホウ素ジエチルエーテル錯体（B

$F_3 \cdot Et_2O$)、三フッ化ホウ素ジブチルエーテル錯体 ($BF_3 \cdot Bu_2O$)、三フッ化ホウ素テトラヒドロフラン錯体 ($BF_3 \cdot THF$)、三フッ化ホウ素二水和物 ($BF_3 \cdot 2H_2O$)、三フッ化ホウ素メタノール錯体 ($BF_3 \cdot CH_3OH$)、三フッ化ホウ素フェノール錯体 ($BF_3 \cdot 2C_6H_5OH$)、三フッ化ホウ素酢酸錯体 ($BF_3 \cdot 2CH_3COOH$)、三フッ化ホウ素エチルアミン錯体 ($BF_3 \cdot C_2H_5NH_2$) 等が挙げられる。

[0018] 前記フッ化アリールホウ素化合物としては、例えば、トリフェニルボラン、トリス(ペンタフルオロフェニル)ボラン(TPB)、ビス(ペンタフルオロフェニル)フルオロボラン、ペンタフルオロフェニルジフルオロボラン、トリス(2,3,4,5-テトラフルオロフェニル)ホウ素、トリス(2,3,4,6-テトラフルオロフェニル)ホウ素、トリス(2,3,5,6-テトラフルオロフェニル)ホウ素、トリス(2,3,5-トリフルオロフェニル)ホウ素、トリス(2,4,6-トリフルオロフェニル)ホウ素、トリス(1,3-ジフルオロフェニル)ホウ素、トリス(2,3,5,6-テトラフルオロ-4-メチルフェニル)ホウ素、トリス(2,3,4,6-テトラフルオロ-5-メチルフェニル)ホウ素、トリス(2,4,5-トリフルオロ-6-メチルフェニル)ホウ素、トリス(2,3,6-トリフルオロ-4-メチルフェニル)ホウ素、トリス(2,4,6-トリフルオロ-3-メチルフェニル)ホウ素、トリス(2,6-ジフルオロ-3-メチルフェニル)ホウ素、トリス(2,4-ジフルオロ-5-メチルフェニル)ホウ素、トリス(3,5-ジフルオロ-2-メチルフェニル)ホウ素、トリス(4-メトキシ-2,3,5,6-テトラフルオロフェニル)ホウ素、トリス(3-メトキシ-2,4,5,6-テトラフルオロフェニル)ホウ素、トリス(2-メトキシ-3,5,6-トリフルオロフェニル)ホウ素、トリス(3-メトキシ-2,5,6-トリフルオロフェニル)ホウ素、トリス(3-メトキシ-2,4,6-トリフルオロフェニル)ホウ素、トリス(2-メトキシ-3,5-ジフルオロフェニル)ホウ素、トリス(3-メトキシ-2,6-ジフルオロフェニル)ホウ素、トリス(3-メトキシ-4,6-ジフルオロ

フェニル) ホウ素、トリス(2-メトキシ-4,6-ジフルオロフェニル) ホウ素、トリス(4-メトキシ-2,6-ジフルオロフェニル) ホウ素等が挙げられる。これらのフッ化アリールホウ素化合物は、水(水和物)、アンモニア、ジメチルエーテル、ジエチルエーテル、ジブチルエーテル、フェノール、エチルアミン等と配位した配位化合物であってもよく、当該配位化合物はフッ化アリールホウ素化合物に含まれる。

[0019] 前記フッ素原子含有プロトン酸としては、特に制限されないが、トリフルオロ酢酸(CF_3COOH)、トリフルオロメタンスルホン酸($\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$)等が挙げられる。

[0020] 一実施形態において、フッ素原子含有カチオン性重合開始剤(A)は、三フッ化ホウ素化合物を含むことが好ましく、三フッ化ホウ素ジメチルエーテル錯体($\text{BF}_3 \cdot \text{Me}_2\text{O}$)、三フッ化ホウ素ジエチルエーテル錯体($\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$)、三フッ化ホウ素ジブチルエーテル錯体($\text{BF}_3 \cdot \text{Bu}_2\text{O}$)、および三フッ化ホウ素テトラヒドロフラン錯体($\text{BF}_3 \cdot \text{THF}$)からなる群から選択される少なくとも1種を含むことがより好ましく、三フッ化ホウ素ジエチルエーテル錯体($\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$)を含むことがさらに好ましい。

[0021] 一実施形態において、フッ素原子含有カチオン性重合開始剤(A)は、フッ化アリールホウ素化合物を含むことが好ましく、トリス(ペンタフルオロフェニル)ボラン(TPB)、ビス(ペンタフルオロフェニル)フルオロボラン、ペンタフルオロフェニルジフルオロボラン、トリス(2,3,4,5-テトラフルオロフェニル)ホウ素、トリス(2,3,4,6-テトラフルオロフェニル)ホウ素、トリス(2,3,5,6-テトラフルオロフェニル)ホウ素、トリス(2,3,5-トリフルオロフェニル)ホウ素、トリス(2,4,6-トリフルオロフェニル)ホウ素、トリス(1,3-ジフルオロフェニル)ホウ素、トリス(2,3,5,6-テトラフルオロ-4-メチルフェニル)ホウ素、トリス(2,3,4,6-テトラフルオロ-5-メチルフェニル)ホウ素、トリス(2,4,5-トリフルオロ-6-メチルフェニル)ホウ素、トリス(2,3,6-トリフルオロ-4-メチルフェニル)ホ

ウ素、トリス（2，4，6-トリフルオロ-3-メチルフェニル）ホウ素、トリス（2，6-ジフルオロ-3-メチルフェニル）ホウ素、トリス（2，4-ジフルオロ-5-メチルフェニル）ホウ素、トリス（3，5-ジフルオロ-2-メチルフェニル）ホウ素、トリス（4-メトキシ-2，3，5，6-テトラフルオロフェニル）ホウ素、トリス（3-メトキシ-2，4，5，6-テトラフルオロフェニル）ホウ素、トリス（2-メトキシ-3，5，6-トリフルオロフェニル）ホウ素、トリス（3-メトキシ-2，5，6-トリフルオロフェニル）ホウ素、トリス（3-メトキシ-2，4，6-トリフルオロフェニル）ホウ素、トリス（2-メトキシ-3，5-ジフルオロフェニル）ホウ素、トリス（3-メトキシ-2，6-ジフルオロフェニル）ホウ素、トリス（3-メトキシ-4，6-ジフルオロフェニル）ホウ素、トリス（2-メトキシ-4，6-ジフルオロフェニル）ホウ素、およびトリス（4-メトキシ-2，6-ジフルオロフェニル）ホウ素、並びにこれらの配位化合物からなる群から選択される少なくとも1種を含むことがより好ましく、トリス（ペンタフルオロフェニル）ボラン（TPB）またはその配位化合物を含むことがさらに好ましい。

[0022] 一実施形態において、フッ素原子含有カチオン性重合開始剤（A）は、三フッ化ホウ素化合物およびフッ化アリアルホウ素化合物からなる群から選択される少なくとも1種を含むことが好ましく、三フッ化ホウ素ジメチルエーテル錯体（ $\text{BF}_3 \cdot \text{Me}_2\text{O}$ ）、三フッ化ホウ素ジエチルエーテル錯体（ $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ ）、三フッ化ホウ素ジブチルエーテル錯体（ $\text{BF}_3 \cdot \text{Bu}_2\text{O}$ ）、および三フッ化ホウ素テトラヒドロフラン錯体（ $\text{BF}_3 \cdot \text{THF}$ ）からなる群から選択される少なくとも1種と、トリス（ペンタフルオロフェニル）ボラン（TPB）、ビス（ペンタフルオロフェニル）フルオロボラン、ペンタフルオロフェニルジフルオロボラン、トリス（2，3，4，5-テトラフルオロフェニル）ホウ素、トリス（2，3，4，6-テトラフルオロフェニル）ホウ素、トリス（2，3，5，6-テトラフルオロフェニル）ホウ素、トリス（2，3，5-トリフルオロフェニル）ホウ素、トリス（2，4，6-トリ

フルオロフェニル) ホウ素、トリス (1, 3-ジフルオロフェニル) ホウ素、トリス (2, 3, 5, 6-テトラフルオロ-4-メチルフェニル) ホウ素、トリス (2, 3, 4, 6-テトラフルオロ-5-メチルフェニル) ホウ素、トリス (2, 4, 5-トリフルオロ-6-メチルフェニル) ホウ素、トリス (2, 3, 6-トリフルオロ-4-メチルフェニル) ホウ素、トリス (2, 4, 6-トリフルオロ-3-メチルフェニル) ホウ素、トリス (2, 6-ジフルオロ-3-メチルフェニル) ホウ素、トリス (2, 4-ジフルオロ-5-メチルフェニル) ホウ素、トリス (3, 5-ジフルオロ-2-メチルフェニル) ホウ素、トリス (4-メトキシ-2, 3, 5, 6-テトラフルオロフェニル) ホウ素、トリス (3-メトキシ-2, 4, 5, 6-テトラフルオロフェニル) ホウ素、トリス (2-メトキシ-3, 5, 6-トリフルオロフェニル) ホウ素、トリス (3-メトキシ-2, 5, 6-トリフルオロフェニル) ホウ素、トリス (3-メトキシ-2, 4, 6-トリフルオロフェニル) ホウ素、トリス (2-メトキシ-3, 5-ジフルオロフェニル) ホウ素、トリス (3-メトキシ-2, 6-ジフルオロフェニル) ホウ素、トリス (3-メトキシ-4, 6-ジフルオロフェニル) ホウ素、トリス (2-メトキシ-4, 6-ジフルオロフェニル) ホウ素、およびトリス (4-メトキシ-2, 6-ジフルオロフェニル) ホウ素、並びにこれらの配位化合物からなる群から選択される少なくとも1種と、を含むことがより好ましく、三フッ化ホウ素ジエチルエーテル錯体 ($\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$) およびトリス (ペンタフルオロフェニル) ボラン (TPB) またはその配位化合物を含むことがさらに好ましい。

[0023] なお、上述のフッ素原子含有カチオン性重合開始剤 (A) は単独で用いても、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

[0024] フッ素原子含有カチオン性重合開始剤 (A) の含有量は、カチオン性重合開始剤組成物の全質量に対して、0.1~20質量であることが好ましく、0.5~15質量%であることがより好ましく、1~10質量%であることがさらに好ましく、5~10質量%であることが特に好ましい。なお、フッ

素原子含有カチオン性重合開始剤（A）を2種以上含む場合には、その総含有量が上記範囲に含まれることが好ましい。

[0025] 一実施形態において、フッ素原子含有カチオン性重合開始剤（A）が三フッ化ホウ素化合物を含む場合には、三フッ化ホウ素化合物の含有量は、カチオン性重合開始剤組成物の全質量に対して、1～20質量%であることが好ましく、2～15質量%であることがより好ましく、3～10質量%であることがさらに好ましく、5～10質量%であることが特に好ましい。

[0026] 一実施形態において、フッ素原子含有カチオン性重合開始剤（A）がフッ化アリールホウ素化合物を含む場合には、フッ化アリールホウ素化合物の含有量は、カチオン性重合開始剤組成物の全質量に対して、0.1～10質量%であることが好ましく、0.1～5質量%であることがより好ましく、0.1～3質量%であることがさらに好ましく、0.1～1質量%であることが特に好ましい。

[0027] （2）他の重合開始剤

カチオン性重合開始剤組成物は、他の重合開始剤を含んでいてもよい。なお、本明細書において「他の重合開始剤」とは、フッ素原子含有カチオン性重合開始剤（A）以外のカチオン性重合開始剤であり、換言すると、フッ素原子非含有カチオン性重合開始剤を意味する。他の重合開始剤を用いることで、重合反応を制御することができる。

[0028] 他の重合開始剤としては、特に制限されないが、フッ素原子非含有ルイス酸、フッ素原子非含有プロトン酸が挙げられる。

[0029] 前記フッ素原子非含有ルイス酸としては、例えば、三塩化ホウ素（ BCl_3 ）、塩化アルミニウム（ AlCl_3 ）、四塩化スズ（ SnCl_4 ）、塩化亜鉛（ ZnCl_2 ）、塩化鉄（ FeCl_3 ）、塩化ガリウム（ GaCl_3 ）、塩化ジルコニウム（ ZrCl_4 ）、五塩化ニオブ（ NbCl_5 ）等が挙げられる。

[0030] 前記フッ素原子非含有プロトン酸としては、例えば、過塩素酸（ HClO_4 ）、塩化水素（ HCl ）、硫酸（ H_2SO_4 ）、トリクロロ酢酸（ CCl_3COOH ）、p-トルエンスルホン酸、リンタングステン酸およびこれらの誘導

体等が挙げられる。

[0031] 前記フッ素原子非含有プロトン酸の誘導体としては、例えば、無水過塩素酸、過塩素酸ペルオキシアセチル等が挙げられる。

[0032] 上述の他の重合開始剤は、単独で用いても、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

[0033] 他の重合開始剤の含有量は、カチオン性重合開始剤組成物の全質量に対して、0.1～20質量であることが好ましく、0.1～15質量%であることがより好ましく、0.5～10質量%であることがさらに好ましい。なお、他の重合開始剤を2種以上含む場合には、その総含有量が上記範囲に含まれることが好ましい。

[0034] (3) アセタール構造および活性水酸基を有さない親水性エーテル溶媒 (B)

親水性エーテル溶媒 (B) は、フッ素原子含有カチオン性重合開始剤 (A) が水と接触することによって生じうるフッ化水素酸 (HF) 等の金属腐食成分の発生を抑制する機能を有する。これにより、金属腐食成分による金属腐食を防止できる。また、金属腐食により溶出した金属成分による重合反応の阻害を防止することができ、その結果、オキシメチレン共重合体の生産性の低下、得られるオキシメチレン共重合体の物性の低下を抑制することができる。

[0035] 親水性エーテル溶媒 (B) としては、酸素原子を1つ含む鎖状エーテル、酸素原子を1つ含む環状エーテル、酸素原子を2以上含む鎖状エーテル、酸素原子を2以上含む環状エーテルが挙げられる。

[0036] 酸素原子を1つ含む鎖状エーテルとしては、例えば、ジメチルエーテル、ジエチルエーテル、エチルメチルエーテル等が挙げられる。

[0037] 酸素原子を1つ含む環状エーテルとしては、例えば、オキシタン、2-メチルオキシタン、3-メチルオキシタン、2-エチルオキシタン、3-エチルオキシタン、2-プロピルオキシタン、2,2-ジメチルオキシタン、3,3-ジメチルオキシタン、2,3-ジメチルオキシタン、2-エチル-3-

ーメチルオキシタン等の酸素原子を1つ含む4員環の環状エーテル；テトラヒドロフラン（THF）、2-メチルテトラヒドロフラン（MHF）、3-メチルテトラヒドロフラン、2-エチルテトラヒドロフラン、3-エチルテトラヒドロフラン、2-プロピルテトラヒドロフラン、2,2-ジメチルテトラヒドロフラン、3,3-ジメチルテトラヒドロフラン、2,3-ジメチルテトラヒドロフラン、2,4-ジメチルテトラヒドロフラン、2-エチル-3-メチルテトラヒドロフラン、2-エチル-4-メチルテトラヒドロフラン等の酸素原子を1つ含む5員環の環状エーテル；テトラヒドロピラン、2-メチルテトラヒドロピラン、3-メチルテトラヒドロピラン、4-メチルテトラヒドロピラン（MTHP）、2-エチルテトラヒドロピラン、3-エチルテトラヒドロピラン、4-エチルテトラヒドロピラン、2-プロピルテトラヒドロピラン、2,2-ジメチルテトラヒドロピラン、3,3-ジメチルテトラヒドロピラン、4,4-ジメチルテトラヒドロピラン、2,3-ジメチルテトラヒドロピラン、2,5-ジメチルテトラヒドロピラン、2-エチル-5-メチルテトラヒドロピラン等の酸素原子を1つ含む6員環の環状エーテル等が挙げられる。

[0038] 酸素原子を2以上含む鎖状エーテルとしては、例えば、ジメトキシメタン（メチラール）、ジエトキシメタン、ジプロピルオキシメタン、ジイソプロピルオキシメタン、ジブトキシメタン、1,2-ジメトキシエタン（DME）、1,2-ジエトキシエタン、1,3-ジメトキシプロパン、1,3-ジエトキシプロパン等の酸素原子を2つ含む鎖状エーテル；オルトギ酸トリメチル（メトキシメチラール）、オルトギ酸トリエチル、オルトギ酸トリイソプロピル、ジエチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールジエチルエーテル、ジエチレングリコールジブチルエーテル等の酸素原子を3つ含む鎖状エーテル；トリエチレングリコールジメチルエーテル、トリエチレングリコールジエチルエーテル、ポリエチレングリコールジメチルエーテル、ポリエチレングリコールジエチルエーテル等の酸素原子を4以上含む鎖状エーテル等が挙げられる。

- [0039] 酸素原子を2以上含む環状エーテルとしては、例えば、1,4-ジオキサン、2-メチル-1,3-ジオキサン、4-メチル-1,3-ジオキサン等の酸素原子を2つ含む環状エーテル；12-クラウン-4、15-クラウン-5、18-クラウン-6、ジベンゾ-18-クラウン-6等の酸素原子を3つ以上含む環状エーテルが挙げられる。
- [0040] 一実施形態において、親水性エーテル溶媒（B）は、酸素原子を2以上含む鎖状エーテルおよび酸素原子を2以上含む環状エーテルの少なくとも1つを含むことが好ましく、酸素原子を2つ含む鎖状エーテルおよび酸素原子を2つ含む環状エーテルの少なくとも1つを含むことがより好ましく、ジメトキシメタン、ジエトキシメタン、1,2-ジメトキシエタン（DME）、1,2-ジエトキシエタン、および1,4-ジオキサンからなる群から選択される少なくとも1つを含むことがさらに好ましく、1,2-ジメトキシエタン（DME）、1,2-ジエトキシエタン、および1,4-ジオキサンからなる群から選択される少なくとも1つを含むことが特に好ましい。
- [0041] 一実施形態において、酸素原子を1つ含む鎖状エーテルおよび酸素原子を1つ含む環状エーテルの少なくとも1つを含むことが好ましく、酸素原子を1つ含む環状エーテルを含むことがより好ましく、酸素原子を1つ含む4員環の環状エーテルおよび酸素原子を1つ含む5員環の環状エーテルの少なくとも1つを含むことがさらに好ましく、酸素原子を1つ含む5員環の環状エーテルを含むことが特に好ましく、テトラヒドロフラン（THF）、2-メチルテトラヒドロフラン（MHF）、3-メチルテトラヒドロフラン、2-エチルテトラヒドロフラン、および3-エチルテトラヒドロフランからなる群から選択される少なくとも1つを含むことが最も好ましい。
- [0042] なお、上述の親水性エーテル溶媒（B）は単独で用いても、2種以上を組み合わせて用いてもよい。
- [0043] 親水性エーテル溶媒（B）の含有量は、カチオン性重合開始剤組成物の全質量に対して、2.5質量%以上であり、好ましくは2.5～99質量%であり、より好ましくは2.5～60質量%であり、さらにより好ましくは2.

5～40質量%であり、特に好ましくは20～20質量%であり、最も好ましくは2.5～8質量%である。なお、親水性エーテル溶媒（B）を2種以上含む場合には、その総含有量が上記範囲に含まれることが好ましい。

[0044] 一実施形態において、親水性エーテル溶媒（B）が酸素原子を2以上含む鎖状エーテルおよび酸素原子を2以上含む環状エーテルの少なくとも1つを含む場合には、親水性エーテル溶媒（B）の含有量は、カチオン性重合開始剤組成物の全質量に対して、2.5～60質量%であることが好ましく、2.5～20質量%であることがより好ましく、2.5～8質量%であることがさらに好ましい。

[0045] 一実施形態において、親水性エーテル溶媒（B）が酸素原子を1つ含む鎖状エーテルおよび酸素原子を1つ含む環状エーテルの少なくとも1つを含む場合には、親水性エーテル溶媒（B）の含有量は、カチオン性重合開始剤組成物の全質量に対して、2.5～20質量%であることが好ましく、2.5～8質量%であることがより好ましく、2.5～5質量%であることがさらに好ましい。

[0046] （4）他の溶媒

カチオン性重合開始剤組成物は、他の溶媒を含んでいてもよい。なお、本明細書において「他の溶媒」とは、アセタール構造および活性水酸基を有さない親水性エーテル溶媒（B）以外の溶媒を意味する。他の溶媒を用いることで、重合反応を制御することができる。

[0047] 他の溶媒としては、特に制限されないが、ヘキサン、ヘプタン、シクロヘキサン等の脂肪族炭化水素；ベンゼン、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素等が挙げられる。これらの他の溶媒は、単独で用いても、2種以上を組み合わせて用いてもよい。

[0048] 他の溶媒の含有量は、カチオン性重合開始剤組成物の全質量に対して、1～95質量%であることが好ましく、10～95質量%であることがより好ましく、40～95質量%であることがさらに好ましく、70～95質量%であることが特に好ましく、85～95質量%であることが最も好ましい。な

お、他の溶媒を2種以上含む場合には、その総含有量が上記範囲に含まれることが好ましい。

[0049] (5) 水

カチオン性重合開始剤組成物は、水を含みうる。

水は、通常、大気中に存在する水、カチオン性重合開始剤組成物に含まれる成分由来の水（例えば、トリス（ペンタフルオロフェニル）ボラン（TPB）三水和物に由来する水）に由来する。その他、必要に応じて意図的に添加された水であってもよい。

[0050] 水の含有量は、カチオン性重合開始剤組成物の全質量に対して、1500 ppm以下であることが好ましく、10～1000 ppmであることがより好ましく、50～750 ppmであることがさらに好ましい。

[0051] 2. オキシメチレン共重合体の製造方法

本発明の一形態によれば、オキシメチレン共重合体の製造方法が提供される。オキシメチレン共重合体の製造方法は、1, 3, 5-トリオキサンを含む重合原料（C）と、上述のカチオン性重合開始剤組成物と、を含む反応溶液からオキシメチレン重合体を得る重合工程を含む。その他、必要に応じて安定化工程、添加剤添加工程等をさらに含んでもよい。

[0052] (1) 重合工程

重合工程は、1, 3, 5-トリオキサン（以下、単に「トリオキサン」とも称する）を含む重合原料（C）と、上述の合体を得る工程でカチオン性重合開始剤組成物と、を含む反応溶液からオキシメチレン重合体を得る工程である。

[0053] <反応溶液>

反応溶液は、重合原料（C）と、上述のカチオン性重合開始剤組成物と、を含む。

[0054] [重合原料（C）]

重合原料（C）は、トリオキサンを含む。重合原料（C）は、モノマー、連鎖移動剤等をさらに含んでもよい。

[0055] (トリオキサン)

トリオキサンは、重合反応時に開環重合することで、オキシメチレン共重合体のオキシメチレン単位 ($[-CH_2O-]_n$) となる。

[0056] トリオキサンの含有量は、重合原料 (C) の全質量に対して、80.0～99.9質量%であることが好ましく、90.0～99.5質量%であることがより好ましい。

[0057] (コモノマー)

コモノマーは、トリオキサンと共重合しうるトリオキサン以外のモノマーである。なお、コモノマーは、オキシメチレン共重合体の熱安定性を向上させる。また、コモノマーはオキシメチレン共重合体中において非晶質成分として存在する。

[0058] コモノマーとしては、特に制限されないが、1,3-ジオキサラン、2-エチル-1,3-ジオキサラン、2-プロピル-1,3-ジオキサラン、2-ブチル-1,3-ジオキサラン、2,2-ジメチル-1,3-ジオキサラン、2-フェニル-2-メチル-1,3-ジオキサラン、4-メチル-1,3-ジオキサラン、2,4-ジメチル-1,3-ジオキサラン、2-エチル-4-メチル-1,3-ジオキサラン、4,4-ジメチル-1,3-ジオキサラン、4,5-ジメチル-1,3-ジオキサラン、2,2,4-トリメチル-1,3-ジオキサラン、4-ヒドロキシメチル-1,3-ジオキサラン、4-ブチルオキシメチル-1,3-ジオキサラン、4-フェノキシメチル-1,3-ジオキサラン、4-クロロメチル-1,3-ジオキサラン、エチレンオキシド、プロピレンオキシド、ブチレンオキシド、スチレンオキシド、エピクロロヒドリン、エピブromoヒドリン、グリシジルメチルエーテル、エチルグリシジルエーテル、ブチルグリシジルエーテル、フェニルグリシジルエーテル等のオキシエチレン単位を誘導するコモノマー；前記オキシエチレン単位を誘導するコモノマーの環状ホルマール等が挙げられる。これらのコモノマーは単独で用いても、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

[0059] これらのうち、熱安定性、結晶性に優れる観点から、コモノマーはオキシ

エチレン単位を誘導するモノマーを含むことが好ましく、1, 3-ジオキソランおよび／またはエチレンオキシドを含むことがより好ましく、1, 3-ジオキソランを含むことがさらに好ましい。

[0060] モノマーの含有量は、重合原料(C)の全質量に対して、0.1~20質量%であることが好ましく、0.5~10質量%であることがより好ましい。

[0061] (連鎖移動剤)

連鎖移動剤は、オキシメチレン共重合体の分子量を調整する機能を有する。

[0062] 連鎖移動剤としては、特に制限されないが、水、ギ酸、メタノール、ホルムアルデヒド、フェノール、2, 6-ジメチルフェノール等のプロトン性化合物；ジメトキシメタン(メチラール)、オルトギ酸トリメチル(メトキシメチラール)、ジブトキシメタン等のエーテル化合物等が挙げられる。これらの連鎖移動剤は単独で用いても、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

[0063] これらのうち、連鎖移動剤は、エーテル化合物を含むことが好ましく、得られるオキシメチレン共重合体の末端が安定なメトキシ基(-OCH₃)でエンドキャップされることから、メチラールを含むことがより好ましい。

[0064] なお、連鎖移動剤は、トリオキサンの製造工程に由来するものであってもよいし、別途添加したものであってもよいが、別途添加したものであることが好ましい。なお、トリオキサンの製造工程に由来する連鎖移動剤として、水、ギ酸、メタノール、ホルムアルデヒド等が挙げられる。これらのトリオキサンの製造工程に由来する連鎖移動剤は、トリオキサンを蒸留等で精製することで共重合反応前に除去することが好ましい。

[0065] [カチオン性重合開始剤組成物]

カチオン性重合開始剤組成物としては、上述のものが使用される。

[0066] [反応溶液の組成]

反応溶液の組成は、反応条件、所望とするオキシメチレン共重合体の物性等に応じて設定される。

- [0067] 反応溶液におけるモノマーの含有量は、トリオキサン100質量部に対して、0.01~10質量部であることが好ましく、0.1~7.5質量部であることがより好ましく、0.1~5.0質量部であることがさらに好ましく、0.3~1.0質量部であることが特に好ましい。
- [0068] 反応溶液におけるモノマーの含有量は、トリオキサン1molに対して、0.001~1molであることが好ましく、0.001~0.1molであることがより好ましく、0.001~0.05molであることがさらに好ましく、0.003~0.01molであることが特に好ましい。
- [0069] 反応溶液におけるフッ素原子含有カチオン性重合開始剤(A)の含有量は、トリオキサンに対して、10~100ppmであることが好ましく、20~80ppmであることがより好ましく、30~60ppmであることがさらに好ましい。
- [0070] 反応溶液におけるフッ素原子含有カチオン性重合開始剤(A)の含有量は、トリオキサン1molに対して、0.00001~1mmolであることが好ましく、0.001~0.5mmolであることがより好ましく、0.005~0.1mmolであることがさらに好ましく、0.01~0.05mmolであることがさらに好ましい。
- [0071] 反応溶液における他の重合開始剤の含有量は、トリオキサンに対して、10~100ppmであることが好ましく、20~80ppmであることがより好ましく、30~60ppmであることがさらに好ましい。
- [0072] 反応溶液における他の重合開始剤の含有量は、トリオキサン1molに対して、0.00001~1mmolであることが好ましく、0.001~0.5mmolであることがより好ましく、0.005~0.1mmolであることがさらに好ましく、0.01~0.05mmolであることがさらに好ましい。
- [0073] 反応溶液における親水性エーテル溶媒(B)の含有量は、トリオキサンに対して、18ppm以上であることが好ましく、18~1000ppmであることがより好ましく、18~300ppmであることがさらに好ましく、

18～100ppmであることが特に好ましく、18～50ppmであることが最も好ましい。

[0074] 反応溶液における他の溶媒の含有量は、トリオキサン1molに対して、10～1500ppmであることが好ましく、100～1000ppmであることがより好ましく、300～900ppmであることがさらに好ましく、600～800ppmであることが特に好ましい。

[0075] 反応溶液は、重合原料(C)と、上述のカチオン性重合開始剤組成物と、を混合して調製される。ただし、重合原料(C)およびカチオン性重合開始剤組成物の組成等に基づいて、反応溶液に適宜成分(モノマー、連鎖移動剤等)を添加することができる。例えば、重合原料(C)およびカチオン性重合開始剤組成物中の連鎖移動剤の含有量の合計値が設定値に対して不足している場合には、反応溶液に対して連鎖移動剤を添加して、反応溶液における連鎖移動剤の含有量を調整することができる。

[0076] <オキシエチレン共重合体の製造>

重合工程では、反応溶液からオキシメチレン重合体を得る。具体的には、フッ素原子含有カチオン性重合開始剤(A)および親水性エーテル溶媒(B)の存在下で、トリオキサンおよびモノマーを共重合させる。

[0077] 共重合の反応温度は、50～150℃であることが好ましく、60～120℃であることがより好ましい。

[0078] 共重合の反応時間は、0.1～60分であることが好ましく、1～30分であることがより好ましい。

[0079] 共重合後、重合停止剤を添加することでフッ素原子含有カチオン性重合開始剤(A)および/またはカチオン活性種を失活させて共重合反応を停止させることが好ましい。

[0080] 重合停止剤としては、特に制限されないが、トリフェニルホスフィン；アンモニア；ジエチルアミン、トリエチルアミン、トリブチルアミン等のアミン；トリエタノールアミン、N-メチルジエタノールアミン、N,N-ジエチルヒドロキシルアミン、N-イソプロピルヒドロキシルアミン、N,N-

ビスオクタデシルヒドロキシルアミン、N，N－ジベンジルヒドロキシルアミン等のエタノールアミン等が挙げられる。これらの重合停止剤は、単独で用いても、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

[0081] 重合停止剤の添加量は、フッ素原子含有カチオン性重合開始剤（A）を失活させるのに十分な量であれば特に制限はないが、フッ素原子含有カチオン性重合開始剤（A）の添加量に対するモル比（重合停止剤の添加量／フッ素原子含有カチオン性重合開始剤（A）の添加量）として、 $1.0 \times 10^{-1} \sim 1.0 \times 10^1$ の範囲で通常使用される。

[0082] 共重合反応の収率に関連するPOM含有率は、80%以上であることが好ましく、90%以上であることがより好ましく、96%以上であることがさらに好ましく、97%以上であることが特に好ましく、97.5%以上であることが最も好ましい。なお、POM含有率の上限値は100%である。また、本明細書において「POM含有率」は実施例に記載の方法により測定される。

[0083] （2）末端安定化工程

一実施形態において、重合工程後、末端安定化工程を含んでもよい。当該末端安定化工程は、オキシメチレン共重合体の末端安定化を行う工程である。

[0084] <末端安定化>

得られるオキシメチレン共重合体は、末端に不安定部（ $-(CH_2O)_n-H$ ）を有する。末端安定化を行うことで、前記不安定部を解重合させて安定な末端（ $-CH_2CH_2OH$ ）に変換することができる。

[0085] 末端安定化の方法は、特に制限されないが、オキシメチレン共重合体を溶解し、加熱する方法であることが好ましい。末端安定化は、通常、押出機で熔融混練することで行われる。この際、末端安定化は、末端安定化剤、無機粒子、酸化防止剤、および捕捉剤からなる群から選択される少なくとも1つの存在下で行うことが好ましい。

[0086] [末端安定化剤]

末端安定化剤は、オキシメチレン共重合体中の不安定部の分解速度を向上させる機能を有する。

[0087] 末端安定化剤としては、特に制限されないが、アンモニア；トリメチルアミン、トリエチルアミン、トリブチルアミン等のアミン；テトラメチルアンモニウム、テトラエチルアンモニウム、エチルトリメチルアンモニウム、トリメチル（2-ヒドロキシエチル）アンモニウム、トリエチル（2-ヒドロキシエチル）アンモニウム、トリプロピル（2-ヒドロキシエチル）アンモニウム、ベンジルトリメチルアンモニウム、ベンジルトリエチルアンモニウム、ベンジルトリプロピルアンモニウム等の第4級アンモニウムの水酸化物塩、水素酸塩（塩酸塩、臭水素酸塩等）、オキソ酸塩（硫酸塩、硝酸塩、炭酸塩等）、カルボン酸塩（ギ酸塩、酢酸塩、プロピオン酸塩、安息香酸塩、シュウ酸等）等が挙げられる。これらの末端安定化剤は単独で用いても、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

[0088] これらのうち、末端安定化剤は、第4級アンモニウムの水酸化物塩を含むことが好ましく、テトラメチルアンモニウム、テトラエチルアンモニウム、エチルトリメチルアンモニウム、トリメチル（2-ヒドロキシエチル）アンモニウム、トリエチル（2-ヒドロキシエチル）アンモニウム、トリプロピル（2-ヒドロキシエチル）アンモニウム、ベンジルトリメチルアンモニウム、ベンジルトリエチルアンモニウム、ベンジルトリプロピルアンモニウムの水酸化物塩の少なくとも1つを含むことがより好ましい。

[0089] 末端安定化剤の添加量は、オキシメチレン共重合体100質量部に対して、0.01～10質量部であることが好ましく、0.05～5質量部であることがより好ましい。

[0090] [無機粒子]

無機粒子は、得られるオキシメチレン共重合体の熱安定性を向上させる機能等を有する。

[0091] 無機粒子としては、特に制限されないが、タルク、マイカ、ワラストナイト、シリカ、層状複水酸化物、炭酸カルシウム、水酸化マグネシウム、水酸

化カルシウム等が挙げられる。これらの無機粒子は単独で用いても、2種以上を組み合わせて用いてもよい。

[0092] これらのうち、無機粒子は、タルク、マイカ、および層状複水酸化物からなる群から選択される少なくとも1つを含むことが好ましく、層状複水酸化物を含むことがより好ましい。

[0093] 無機粒子の添加量は、オキシメチレン共重合体100質量部に対して、0.0001～1質量部であることが好ましく、0.005～0.5質量部であることがより好ましく、0.01～0.2質量部であることがさらに好ましい。

[0094] [酸化防止剤]

酸化防止剤は、得られるオキシメチレン共重合体の酸化を防止する機能を有する。

[0095] 酸化防止剤としては、特に制限されないが、ヒンダードフェノールが挙げられる。前記ヒンダードフェノールとしては、*n*-オクタデシル-3-(3', 5'-ジ-*t*-ブチル-4'-ヒドロキシフェニル)プロピオネート、*n*-オクタデシル-3-(3'-メチル-5'-*t*-ブチル-4'-ヒドロキシフェニル)プロピオネート、*n*-テトラデシル-3-(3', 5'-ジ-*t*-ブチル-4'-ヒドロキシフェニル)プロピオネート、1, 6-ヘキサンジオール-ビス[3-(3, 5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]、1, 4-ブタンジオール-ビス[3-(3, 5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]、トリエチレングリコール-ビス[3-(3-*t*-ブチル-5-メチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]、テトラキス[メチレン-3-(3'-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]メタン、*N, N'*-ビス[3-(3, 5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオニル]ヒドラジン等が挙げられる。これらの酸化防止剤は、単独で用いても、2種以上を組み合わせて用いてもよい。

[0096] これらのうち、酸化防止剤は、トリエチレングリコール-ビス[3-(3

ー t ーブチルー 5 ーメチルー 4 ーヒドロキシフェニル) プロピオネート] を含むことが好ましい。

[0097] 酸化防止剤の添加量は、オキシメチレン共重合体 100 質量部に対して、0.0001～1 質量部であることが好ましく、0.001～5 質量部であることがより好ましく、0.003～3 質量部であることがさらに好ましい。

[0098] [捕捉剤]

捕捉剤は、オキシメチレン共重合体の少なくとも一部が分解等することにより生じるギ酸および／またはホルムアルデヒドを捕捉する機能を有する。

[0099] 捕捉剤としては、特に制限されないが、ナイロン 6、ナイロン 11、ナイロン 12、ナイロン 66、ナイロン 610、ナイロン 6T、ナイロン 612 等のポリアミド樹脂；ステアリルステアリン酸アミド、ステアリルオレイン酸アミド、ステアリルエルカ酸アミド、エチレンジアミンージステアリン酸アミド、エチレンジアミンージベヘニン酸アミド等のアミド化合物；尿素、N-フェニル尿素、N, N'-ジフェニル尿素、N-フェニルチオ尿素、N, N'-ジフェニルチオ尿素等の尿素化合物；メラミン、ベンゾグアナミン、N-フェニルメラミン、メレム、N, N'-ジフェニルメラミン、N-メチロールメラミン、N, N'-トリメチロールメラミン、2, 4-ジアミノ-6-シクロヘキシルトリアジン等のトリアジン化合物等が挙げられる。これらの捕捉剤は、単独で用いても、2 種以上を組み合わせ用いてもよい。

[0100] これらのうち、捕捉剤は、尿素化合物および／またはトリアジン化合物を含むことが好ましく、トリアジン化合物を含むことがより好ましく、メラミンを含むことがさらに好ましい。

[0101] 捕捉剤の添加量は、オキシメチレン共重合体 100 質量部に対して、0.0001～10 質量部であることが好ましく、0.001～5 質量部であることがより好ましく、0.003～3 質量部であることがさらに好ましい。

[0102] [末端安定化の条件]

末端安定化の温度としては、特に制限されないが、260℃以下であることが好ましく、240℃以下であることがより好ましい。末端安定化の温度

の下限としては、オキシメチレン共重合体の融点以上の温度であれば特に制限されないが、150℃以上であることが好ましく、180℃以上であることがより好ましく、200℃以上であることがさらに好ましい。一実施形態において、末端安定化の温度は、150～260℃であることが好ましく、180～260℃であることがより好ましく、200～240℃であることがさらに好ましい。

[0103] 末端安定化の時間としては、特に制限されないが、1分～3時間であることが好ましく、2分～1時間であることがより好ましく、3分～30分であることがさらに好ましい。

[0104] 末端安定化は減圧して行ってもよい。この際、末端安定化の圧力としては、特に制限されないが、10～100kPaであることが好ましく、10～80kPaであることがより好ましく、10～50kPaであることがさらに好ましい。

[0105] (3) 添加剤添加工程

一実施形態において、重合工程後または末端安定化工程後に、添加剤添加工程を含んでもよい。当該添加剤添加工程は、オキシメチレン共重合体に添加剤を添加する工程である。

[0106] 前記添加剤としては、特に制限されないが、上述した安定化剤、無機粒子、酸化防止剤、捕捉剤の他、着色剤、可塑剤、離型剤、蛍光増白剤、帯電防止剤等が挙げられる。

[0107] オキシメチレン共重合体に添加剤が添加されることで物性を調整することができる。

[0108] 3. 成形品の製造方法

本発明の一形態によれば、成形品の製造方法が提供される。前記成形品の製造方法は、上述の方法で製造されたオキシメチレン共重合体を成形することを含む。

[0109] 上述の方法で製造されたオキシメチレン共重合体は、高い物性を有するため、これを用いて成形された成形品もまた高い物性を有する。前記成形品は

、高性能、高機能な繊維、フィルム、歯車、軸受け等に好適に使用することができる。

実施例

[0110] 以下、実施例を挙げて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。

[0111] [実施例 1]

フッ素原子含有カチオン性重合開始剤 (A) である三フッ化ホウ素ジエチルエーテル錯体 ($\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$)、アセタール構造および活性水酸基を有さない親水性エーテル溶媒 (B) である 1, 2-ジメトキシエタン (DME)、並びに他の溶媒であるベンゼンを、それぞれ 7. 1 質量%、3 質量%、および 89. 9 質量%となるように混合することで、カチオン性重合開始剤組成物を製造した。

なお、カチオン性重合開始剤組成物に含まれる水の含有量をカールフィッシャー水分計により測定したところ、288 ppmであった。

[0112] [実施例 2]

DMEの含有量を25質量%に変更し、ベンゼンの含有量を67. 9質量%に変更したことを除いては、実施例1と同様の方法でカチオン性重合開始剤組成物を製造した。

なお、実施例1と同様の方法でカチオン性重合開始剤組成物に含まれる水の含有量を測定したところ、327 ppmであった。

[0113] [実施例 3]

DMEの含有量を92. 9質量%に変更し、ベンゼンの含有量を0質量%に変更したことを除いては、実施例1と同様の方法でカチオン性重合開始剤組成物を製造した。

なお、実施例1と同様の方法でカチオン性重合開始剤組成物に含まれる水の含有量を測定したところ、332 ppmであった。

[0114] [実施例 4]

DMEに代えて、1, 4-ジオキササン (DOX) を用いたことを除いては

、実施例 1 と同様の方法でカチオン性重合開始剤組成物を製造した。

なお、実施例 1 と同様の方法でカチオン性重合開始剤組成物に含まれる水の含有量を測定したところ、326 ppmであった。

[0115] [実施例 5]

DOXの含有量を25質量%に変更し、ベンゼンの含有量を67.9質量%に変更したことを除いては、実施例 4 と同様の方法でカチオン性重合開始剤組成物を製造した。

なお、実施例 1 と同様の方法でカチオン性重合開始剤組成物に含まれる水の含有量を測定したところ、340 ppmであった。

[0116] [実施例 6]

DOXの含有量を92.9質量%に変更し、ベンゼンの含有量を0質量%に変更したことを除いては、実施例 4 と同様の方法でカチオン性重合開始剤組成物を製造した。

なお、実施例 1 と同様の方法でカチオン性重合開始剤組成物に含まれる水の含有量を測定したところ、348 ppmであった。

[0117] [実施例 7]

DMEに代えて、テトラヒドロフラン（THF）を用いたことを除いては、実施例 1 と同様の方法でカチオン性重合開始剤組成物を製造した。

なお、実施例 1 と同様の方法でカチオン性重合開始剤組成物に含まれる水の含有量を測定したところ、306 ppmであった。

[0118] [実施例 8]

THFの含有量を10質量%に変更し、ベンゼンの含有量を82.9質量%に変更したことを除いては、実施例 7 と同様の方法でカチオン性重合開始剤組成物を製造した。

なお、実施例 1 と同様の方法でカチオン性重合開始剤組成物に含まれる水の含有量を測定したところ、327 ppmであった。

[0119] [実施例 9]

THFの含有量を25質量%に変更し、ベンゼンの含有量を67.9質量

%に変更したことを除いては、実施例7と同様の方法でカチオン性重合開始剤組成物を製造した。

なお、実施例1と同様の方法でカチオン性重合開始剤組成物に含まれる水の含有量を測定したところ、351ppmであった。

[0120] [実施例10]

フッ素原子含有カチオン性重合開始剤(A)であるトリス(ペンタフルオロフェニル)ボラン三水和物($\text{TPB} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$)を0.3質量%となるように添加し、ベンゼンの含有量を89.6質量%に変更したことを除いては、実施例1と同様の方法でカチオン性重合開始剤組成物を製造した。

なお、実施例1と同様の方法でカチオン性重合開始剤組成物に含まれる水の含有量を測定したところ、642ppmであった。

[0121] [実施例11]

DMEの含有量を10質量%に変更し、ベンゼンの含有量を82.6質量%に変更したことを除いては、実施例10と同様の方法でカチオン性重合開始剤組成物を製造した。

なお、実施例1と同様の方法でカチオン性重合開始剤組成物に含まれる水の含有量を測定したところ、659ppmであった。

[0122] [実施例12]

DMEの含有量を92.6質量%に変更し、ベンゼンの含有量を0質量%に変更したことを除いては、実施例10と同様の方法でカチオン性重合開始剤組成物を製造した。

なお、実施例1と同様の方法でカチオン性重合開始剤組成物に含まれる水の含有量を測定したところ、662ppmであった。

[0123] [比較例1]

DMEの含有量を0質量%に変更し、ベンゼンの含有量を92.9質量%に変更したことを除いては、実施例1と同様の方法でカチオン性重合開始剤組成物を製造した。

なお、実施例1と同様の方法でカチオン性重合開始剤組成物に含まれる水

の含有量を測定したところ、276 ppmであった。

[0124] [比較例2]

DMEの含有量を2.2質量%に変更し、ベンゼンの含有量を90.7質量%に変更したことを除いては、実施例1と同様の方法でカチオン性重合開始剤組成物を製造した。

なお、実施例1と同様の方法でカチオン性重合開始剤組成物に含まれる水の含有量を測定したところ、291 ppmであった。

[0125] [比較例3]

TPB・3H₂Oを0.3質量%となるように添加し、DMEの含有量を0質量%に変更し、ベンゼンの含有量を92.6質量%に変更したことを除いては、実施例1と同様の方法でカチオン性重合開始剤組成物を製造した。

なお、実施例1と同様の方法でカチオン性重合開始剤組成物に含まれる水の含有量を測定したところ、619 ppmであった。

[0126] [比較例4]

TPB・3H₂Oを0.3質量%となるように添加し、DMEの含有量を2.2質量%に変更し、ベンゼンの含有量を90.4質量%に変更したことを除いては、実施例1と同様の方法でカチオン性重合開始剤組成物を製造した。

なお、実施例1と同様の方法でカチオン性重合開始剤組成物に含まれる水の含有量を測定したところ、595 ppmであった。

[0127] 実施例1～12および比較例1～4で製造したカチオン性重合開始剤組成物を下記表1に示す。

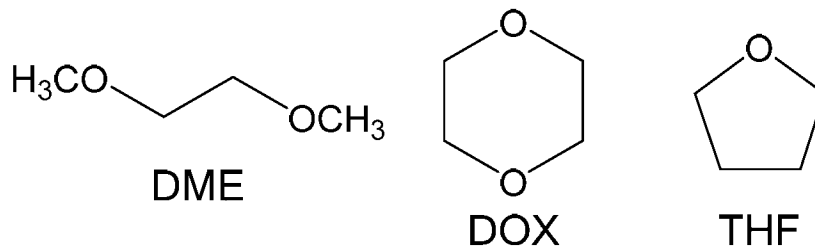
[0128]

[表1]

	フッ素原子含有カチオン性 重合開始剤(A)		親水性エーテル 溶媒(B)		ベンゼン	水	合計
	BF ₃ ·EtO ₂	TPB·3H ₂ O	種類	含有量 (質量%)	含有量 (質量%)	含有量 (ppm)	
	含有量 (質量%)	含有量 (質量%)					
実施例1	7.1	0	DME	3	89.9	288	100
実施例2	7.1	0	DME	25	67.9	327	100
実施例3	7.1	0	DME	92.9	0	332	100
実施例4	7.1	0	DOX	3	89.9	326	100
実施例5	7.1	0	DOX	25	67.9	340	100
実施例6	7.1	0	DOX	92.9	0	348	100
実施例7	7.1	0	THF	3	89.9	306	100
実施例8	7.1	0	THF	10	82.9	327	100
実施例9	7.1	0	THF	25	67.9	351	100
実施例10	7.1	0.3	DME	3	89.6	642	100
実施例11	7.1	0.3	DME	10	82.6	659	100
実施例12	7.1	0.3	DME	92.6	0	662	100
比較例1	7.1	0	-	0	92.9	276	100
比較例2	7.1	0	DME	2.2	90.7	291	100
比較例3	7.1	0.3	-	0	92.6	619	100
比較例4	7.1	0.3	DME	2.2	90.4	595	100

[0129] 親水性エーテル溶媒 (B) であるジメトキシエタン (DME)、1, 4-ジオキサン (DOX)、テトラヒドロフラン (THF) の構造式を以下に示す。

[0130] [化1]



[0131] [評価]

実施例1～12および比較例1～4で製造したカチオン性重合開始剤組成物について、金属腐食性、並びに製造されるオキシメチレン共重合体に係るPOM含有率およびメルトマスフローレイト (MFR) の評価を行った。なお、以下の記載では、末端安定化前のオキシメチレン共重合体を特に「粗オ

キシメチレン共重合体」と称することがある。

[0132] (金属腐食性)

幅20mm、長さ30mm、厚さ1.5mmのSUS304(Cr-Ni系オーステナイト系ステンレス鋼)平板2枚を、SUS304の溶接棒を用いて、前記平板2枚の短辺(20mm)同士で両面溶接し、両面にバフ処理を施した。溶接・バフ処理したSUS平板を、アセトンで脱脂後、乾燥して「金属腐食性試験前の試験片」を得た。

[0133] 試験片およびカチオン性重合開始剤組成物100mLを100mLのねじ口びんに投入し、密栓して23℃の暗所に静置した。40日後にカチオン性重合開始剤組成物から試験片を取り出し、試験片をアセトン洗浄および乾燥して「金属腐食性試験後の試験片」を得た。

[0134] 以下の式により、試験片の重量減少率(%)を算出した。

$$\text{重量減少率}(\%) = (W1 - W2) / (W1) \times 100$$

この際、W1は「金属腐食性試験前の試験片」の重量(g)であり、W2は「金属腐食性試験後の試験片」の重量(g)である。

[0135] カチオン性重合開始剤組成物の金属腐食性は、以下の基準に従って評価した。得られた結果を下記表3に示す。

○：重量減少率が0.02%以下

×：重量減少率が0.02%超

[0136] なお、金属腐食性試験後の試験片が取り出されたカチオン性重合開始剤組成物を別途回収した。以下、金属腐食性試験後のカチオン性重合開始剤組成物を、「カチオン性重合開始剤組成物(金属腐食性試験後)」とも称する。また、金属腐食性試験前のカチオン性重合開始剤組成物を「カチオン性重合開始剤組成物(金属腐食性試験前)」とも称する。

[0137] (粗オキシメチレン共重合体(POM)含有率)

(1) カチオン性重合開始剤組成物(金属腐食性試験前)のPOM含有率
ジャケットに65℃の温水を通液して加温したジャケット付きバッチ反応器(容積5L)に、1, 3, 5-トリオキサン(TOX)を1200g、コ

モノマーである1,3-ジオキサランを48g、および連鎖移動剤であるメチラールを1,3,5-トリオキサンに対して300ppm投入した。次いで攪拌翼を60rpmで回転させ、内容物を攪拌混合しながら、カチオン性重合開始剤組成物（金属腐食性試験前）を注入し、重合反応を開始した。重合反応開始から15分後にバッチ反応器の攪拌翼を停止し、反応物として粗オキシメチレン共重合体を得た。

[0138] なお、重合反応の条件を下記表2に示す。なお、表2において、「ppm-TOX」は、1,3,5-トリオキサンの添加量に対する各成分の添加量（ppm）を意味する。また、「mmol/mol-TOX」は、1,3,5-トリオキサンの添加量（1mol）に対する各成分の添加量（mmol）を意味する。

[0139]

[表2]

	フッ素原子含有カチオン性 重合開始剤(A)						親水性エーテル 溶媒(B)		ベンゼン ppm-TOX	メチラール ppm-TOX
	BF ₃ ·EtO ₂		TPB·3H ₂ O		種類	ppm-TOX				
	ppm-TOX	mmol/mol-TOX	ppm-TOX	mmol/mol-TOX						
実施例1	54.9	0.035	0	0	DME	23.2	695.5	300		
実施例2	54.9	0.035	0	0	DME	193.4	525.3	300		
実施例3	54.9	0.035	0	0	DME	718.7	0	300		
実施例4	54.9	0.035	0	0	DOX	23.2	695.5	300		
実施例5	54.9	0.035	0	0	DOX	193.4	525.3	300		
実施例6	54.9	0.035	0	0	DOX	718.7	0	300		
実施例7	54.9	0.035	0	0	THF	23.2	695.5	300		
実施例8	54.9	0.035	0	0	THF	77.4	641.3	300		
実施例9	54.9	0.035	0	0	THF	193.4	525.3	300		
実施例10	47.1	0.030	1.9	0.0003	DME	19.9	594.3	300		
実施例11	47.1	0.030	1.9	0.0003	DME	66.3	547.9	300		
実施例12	47.1	0.030	1.9	0.0003	DME	614	0	300		
比較例1	54.9	0.035	0	0	-	0	718.7	300		
比較例2	54.9	0.035	0	0	DME	17.0	701.7	300		
比較例3	47.1	0.030	1.9	0.0003	-	0	614.2	300		
比較例4	47.1	0.030	1.9	0.0003	DME	14.6	599.6	300		

[0140] 重合反応後に反応器から粗粒状の粗オキシメチレン共重合体の一部を採取した。次いで、採取した粗粒状の粗オキシメチレン共重合体を、アセトンで

2回洗浄した後、サンプルミルにより粉碎し、真空乾燥機により60℃で2時間真空乾燥した。これにより、アセトンおよび残存する未反応モノマーを除去した。

[0141] 以下の式により、粗粒状の粗オキシメチレン共重合体中に含まれる粗オキシメチレン共重合体（POM）の含有率（質量％）を算出した。

$$\text{POM含有率（質量％）} = (B/A) \times 100$$

この際、Aは未反応モノマー除去前の粗オキシメチレン共重合体の質量（g）であり、Bは未反応モノマー除去後の粗オキシメチレン共重合体の質量（g）である。

[0142] POM含有率は、以下の基準に従って評価した。なお、POM含有率が高いほど、未反応モノマーが少なく、重合反応が十分に進んだことを意味する。得られた結果を下記表3に示す。

◎：POM含有率が97.5質量％以上

○：POM含有率が97質量％以上97.5質量％未満

△：POM含有率が96質量％以上97質量％未満

×：POM含有率が96質量％未満

[0143] (2) カチオン性重合開始剤組成物（金属腐食性試験後）のPOM含有率
カチオン性重合開始剤組成物（金属腐食性試験前）に代えて、カチオン性重合開始剤組成物（金属腐食性試験後）を用いて同様にPOM含有率を評価した。得られた結果を下記表3に示す。

[0144] (3) POM含有率の変化率判定

以下の式により、POM含有率の変化率（％）を算出した。

$$\text{変化率（％）} = (\text{金属腐食性試験後のPOM含有率} - \text{金属腐食性試験前のPOM含有率}) / (\text{金属腐食性試験前のPOM含有率}) \times 100$$

[0145] 変化率は、以下の基準に従って評価した。なお、変化率が低い（マイナスの数値が小さい）ほど、金属腐食性試験によりカチオン性重合開始剤組成物中に溶出した金属成分が、重合反応を阻害しなかったことを意味する。得られた結果を下記表3に示す。

- ◎ : - 0. 2 %以上
- : - 0. 5 %以上 - 0. 2 %未満
- △ : - 0. 8 %以上 - 0. 5 %未満
- × : - 0. 8 %未満

[0146] (メルトマスフローレイト (MFR))

(1) カチオン性重合開始剤組成物 (金属腐食性試験前) のMFR

カチオン性重合開始剤組成物 (金属腐食性試験前) のPOM含有率に記載の方法と同様の方法で重合反応を行った。得られた粗オキシメチレン共重合体について、フッ素原子含有カチオン性重合開始剤 (A) の失活および末端安定化を行った後に、メルトマスフローレイト (MFR) を測定した。

[0147] フッ素原子含有カチオン性重合開始剤 (A) の失活および末端安定化は以下のように行った。重合反応後の反応器から採取した粗粒状の粗オキシメチレン共重合体を、トリエチルアミン1%溶液 (水:メタノール=1:4 (体積比)) 中で湿式粉碎し、アセトンで2回洗浄して、真空乾燥機を用いて60°Cで2時間真空乾燥させた。乾燥後の粉末状の粗オキシメチレン共重合体100質量部に対して、トリエチレングリコールビス [3- (3-t-ブチル-5-メチル-4-ヒドロキシフェニル) プロピオネート] (Irganox (登録商標) 245、BASFジャパン株式会社製) 0.3重量部、メラミン (三井化学株式会社製) 0.05重量部を加え、加熱混練機 (Labo Plastomill 4C150、株式会社東洋精機製作所製) を用いて220°Cで20分溶融混練した。

[0148] 末端安定化したオキシメチレン共重合体をASTM-D1238 (190°C、2.16kg加重下) に従って、MFR (g/10分) を測定した。

[0149] MFRは、以下の基準に従って評価した。なお、MFRが小さいほど、分子量が大きいことを意味する。得られた結果を下記表3に示す。

- ◎ : MFRが6.1g/10分以下
- : MFRが6.1g/10分超6.2g/10分以下
- △ : MFRが6.2g/10分超7.0g/10分以下

× : MFRが7.0g / 10分超

[0150] (2) カチオン性重合開始剤組成物（金属腐食性試験後）のMFR
カチオン性重合開始剤組成物（金属腐食性試験前）に代えて、カチオン性重合開始剤組成物（金属腐食性試験後）を用いて同様にMFRを評価した。得られた結果を下記表3に示す。

[0151] (3) MFRの変化率判定

以下の式により、MFRの変化率（%）を算出した。

$$\text{変化率（\%）} = (\text{金属腐食試験後のMFR} - \text{金属腐食性試験前のMFR}) / (\text{金属腐食性試験前のMFR}) \times 100$$

[0152] 変化率は、以下の基準に従って評価した。なお、変化率が低い（プラスの数値が小さい）ほど、金属腐食性試験によりカチオン性重合開始剤組成物中に溶出した金属成分が、重合反応を阻害しなかったことを意味する。得られた結果を下記表3に示す。

◎ : 3%以下

○ : 3%超5%以下

△ : 5%超7%以下

× : 7%超

[0153]

[表3]

	金属腐食性	POM含有率			MFR		
		腐食性試験前	腐食性試験後	変化率判定	腐食性試験前	腐食性試験後	変化率判定
実施例1	○	◎	◎	◎	○	○	◎
実施例2	○	◎	◎	◎	○	○	○
実施例3	○	◎	◎	◎	○	○	△
実施例4	○	◎	◎	◎	○	○	◎
実施例5	○	◎	◎	◎	○	○	○
実施例6	○	○	○	◎	○	△	△
実施例7	○	○	◎	◎	○	○	◎
実施例8	○	○	○	◎	○	△	○
実施例9	○	○	△	○	○	△	△
実施例10	○	◎	◎	◎	○	○	◎
実施例11	○	◎	◎	◎	○	○	◎
実施例12	○	◎	◎	◎	○	○	△
比較例1	x	◎	△	△	△	x	x
比較例2	x	◎	△	x	△	x	△
比較例3	x	◎	◎	x	○	△	x
比較例4	x	◎	◎	x	○	○	x

[0154] 表3の結果から、実施例1～12のカチオン性重合開始剤組成物は、金属

腐食を防止できたことが分かる。また、POM含有率の変化率が低かったことから、金属腐食を防止できたことにより金属成分の溶出を抑制することができ、重合反応の阻害を抑制できたことが分かる。さらに、MFRの変化率が低かったことから、得られるオキシメチレン共重合体の物性の低下を抑制できたことが分かる。

請求の範囲

- [請求項1] フッ素原子含有カチオン性重合開始剤（A）と、アセタール構造および活性水酸基を有さない親水性エーテル溶媒（B）と、を含む、カチオン性重合開始剤組成物であって、
- 前記親水性エーテル溶媒（B）の含有量が、カチオン性重合開始剤組成物の全質量に対して、2.5質量%以上である、カチオン性重合開始剤組成物。
- [請求項2] 前記フッ素原子含有カチオン性重合開始剤（A）が、三フッ化ホウ素化合物を含む、請求項1に記載のカチオン性重合開始剤組成物。
- [請求項3] 前記フッ素原子含有カチオン性重合開始剤（A）が、フッ化アリールホウ素化合物を含む、請求項2に記載のカチオン性重合開始剤組成物。
- [請求項4] 前記親水性エーテル溶媒（B）が、酸素原子を2以上含む鎖状エーテルおよび酸素原子を2以上含む環状エーテルの少なくとも1つを含む、請求項1に記載のカチオン性重合開始剤組成物。
- [請求項5] 前記親水性エーテル溶媒（B）の含有量が、カチオン性重合開始剤組成物の全質量に対して、2.5～60質量%である、請求項4に記載のカチオン性重合開始剤組成物。
- [請求項6] 前記親水性エーテル溶媒（B）が、酸素原子を1つ含む鎖状エーテルおよび酸素原子を1つ含む環状エーテルの少なくとも1つを含む、請求項1に記載のカチオン性重合開始剤組成物。
- [請求項7] 前記親水性エーテル溶媒（B）の含有量が、カチオン性重合開始剤組成物の全質量に対して、2.5～20質量%である、請求項6に記載のカチオン性重合開始剤組成物。
- [請求項8] 1, 3, 5-トリオキサンを含む重合原料（C）と、請求項1～7のいずれか1項に記載のカチオン性重合開始剤組成物と、を含む反応溶液からオキシメチレン重合体を得る重合工程を含む、オキシメチレン共重合体の製造方法。

- [請求項9] 前記反応溶液における親水性エーテル溶媒（B）の含有量が、1，3，5-トリオキサンに対して、18 ppm以上である、請求項8に記載の製造方法。
- [請求項10] 前記反応溶液における親水性エーテル溶媒（B）の含有量が、1，3，5-トリオキサンに対して、18～100 ppmである、請求項9に記載の製造方法。
- [請求項11] 請求項8に記載の方法で製造されたオキシメチレン重合体を成形することを含む、成形品の製造方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2024/006187

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER		
C08G 2/06(2006.01)i FI: C08G2/06		
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) C08G2/00-2/38		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Published examined utility model applications of Japan 1922-1996 Published unexamined utility model applications of Japan 1971-2024 Registered utility model specifications of Japan 1996-2024 Published registered utility model applications of Japan 1994-2024		
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	WO 2020/054730 A1 (ASAHI KASEI KABUSHIKI KAISHA) 19 March 2020 (2020-03-19) claims 1-17, paragraphs [0091], [0120], [0148], [0182], example B8, comparative examples A5, D5	1-2, 4-5, 8-11
Y		3
A		6-7
X	JP 2012-111830 A (ASAHI KASEI CHEMICALS CORPORATION) 14 June 2012 (2012-06-14) claims 1-4, examples, comparative examples	1, 4-5, 8-11
A		2-3, 6-7
X	JP 11-12337 A (POLYPLASTICS CO., LTD.) 19 January 1999 (1999-01-19) claims 1-2, paragraph [0008], examples	1-2, 6-11
Y		3
A		4-5
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> 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 "D" document cited by the applicant in the international application "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 11 April 2024		Date of mailing of the international search report 23 April 2024
Name and mailing address of the ISA/JP Japan Patent Office (ISA/JP) 3-4-3 Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915 Japan		Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2024/006187

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y A	JP 2002-167415 A (POLYPLASTICS CO., LTD.) 11 June 2002 (2002-06-11) claims 1-7, paragraphs [0025]-[0026], examples	1-2, 6-11 3 4-5
Y A	JP 2003-510374 A (E.I. DU PONT DE NEMOURS AND COMPANY) 18 March 2003 (2003-03-18) claims 1-17, paragraph [0001], examples	3 1-2, 4-11
A	JP 57-055916 A (ASAHI CHEMICAL INDUSTRY CO., LTD.) 03 April 1982 (1982-04-03) claims 1-16, examples	1-11
P, X P, A	JP 2023-127499 A (ASAHI KASEI KABUSHIKI KAISHA) 13 September 2023 (2023-09-13) claims 1-9, paragraph [0022], example 7	1-2, 4, 8, 11 3, 5-7, 9-10
P, X P, A	JP 2023-051807 A (ASAHI KASEI KABUSHIKI KAISHA) 11 April 2023 (2023-04-11) claims 1-3, paragraphs [0019]-[0020], examples	1-2, 4, 8, 11 3, 5-7, 9-10
P, X P, A	WO 2023/026907 A1 (MITSUBISHI GAS CHEMICAL COMPANY, INC.) 02 March 2023 (2023-03-02) claims 1-10, paragraph [0042], examples, comparative examples	1-4, 6, 8-11 5, 7

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/JP2024/006187

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
WO	2020/054730	A1	19 March 2020	US 2022/0033558 A1 claims 1-17, paragraphs [0212], [0213], [0271], [0311], [0363], example B8, comparative examples A5, D5	
				EP 3851466 A1	
				EP 4059970 A1	
				KR 10-2021-0008529 A	
				CN 112513115 A	
JP	2012-111830	A	14 June 2012	(Family: none)	
JP	11-12337	A	19 January 1999	(Family: none)	
JP	2002-167415	A	11 June 2002	(Family: none)	
JP	2003-510374	A	18 March 2003	US 6072021 A claims 1-13, column 1, lines 10-15, examples	
				WO 99/021903 A1	
				EP 1025139 A1	
				CN 1276803 A	
JP	57-055916	A	03 April 1982	(Family: none)	
JP	2023-127499	A	13 September 2023	(Family: none)	
JP	2023-051807	A	11 April 2023	CN 115894829 A claims 1-3, paragraphs [0042]-[0044], examples	
WO	2023/026907	A1	02 March 2023	CN 117858912 A claims 1-10, paragraph [0062], examples, comparative examples	
				TW 202323341 A	

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） C08G 2/06(2006.01)i FI: C08G2/06		
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）） C08G2/00-2/38 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 1971-2024年 日本国実用新案登録公報 1996-2024年 日本国登録実用新案公報 1994-2024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 Y A	WO 2020/054730 A1 (旭化成株式会社) 19.03.2020 (2020-03-19) 請求項1-17, [0091], [0120], [0148], [0182], 実施例B8, 比較例A5, 比較例D5	1-2, 4-5, 8-11 3 6-7
X A	JP 2012-111830 A (旭化成ケミカルズ株式会社) 14.06.2012 (2012-06-14) 請求項1-4, 実施例比較例	1, 4-5, 8-11 2-3, 6-7
X Y A	JP 11-12337 A (ポリプラスチック株式会社) 19.01.1999 (1999-01-19) 請求項1-2, [0008], 実施例	1-2, 6-11 3 4-5
<input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input checked="" type="checkbox"/> 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 “D” 国際出願で出願人が先行技術文献として記載した文献 “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抵触するものではなく、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 11.04.2024	国際調査報告の発送日 23.04.2024	
名称及びあて先 日本国特許庁(ISA/JP) 〒100-8915 日本国 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	権限のある職員（特許庁審査官） 中川 裕文 4J 5580 電話番号 03-3581-1101 内線 3457	

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 Y A	JP 2002-167415 A (ポリプラスチック株式会社) 11.06.2002 (2002 - 06 - 11) 請求項1-7, [0025]-[0026], 実施例	1-2, 6-11 3 4-5
Y A	JP 2003-510374 A (イー・アイ・デュボン・ドウ・ヌムール・アンド・カンパニー) 18.03.2003 (2003 - 03 - 18) 請求項1-17, [0001], 実施例	3 1-2, 4-11
A	JP 57-055916 A (旭化成工業株式会社) 03.04.1982 (1982 - 04 - 03) 請求項1-16, 実施例	1-11
P, X P, A	JP 2023-127499 A (旭化成株式会社) 13.09.2023 (2023 - 09 - 13) 請求項1-9, [0022], 実施例7	1-2, 4, 8, 11 3, 5-7, 9-10
P, X P, A	JP 2023-051807 A (旭化成株式会社) 11.04.2023 (2023 - 04 - 11) 請求項1-3, [0019]-[0020], 実施例	1-2, 4, 8, 11 3, 5-7, 9-10
P, X P, A	WO 2023/026907 A1 (三菱瓦斯化学株式会社) 02.03.2023 (2023 - 03 - 02) 請求項1-10, [0042], 実施例比較例	1-4, 6, 8-11 5, 7

国際調査報告
 パテントファミリーに関する情報

国際出願番号

PCT/JP2024/006187

引用文献	公表日	パテントファミリー文献	公表日
WO 2020/054730 A1	19.03.2020	US 2022/0033558 A1 請求項1-17, [0212]-[0213], [0271], [0311], [0363], 実施 例B8, 比較例A5, 比較例D5 EP 3851466 A1 EP 4059970 A1 KR 10-2021-0008529 A CN 112513115 A	
JP 2012-111830 A	14.06.2012	(ファミリーなし)	
JP 11-12337 A	19.01.1999	(ファミリーなし)	
JP 2002-167415 A	11.06.2002	(ファミリーなし)	
JP 2003-510374 A	18.03.2003	US 6072021 A 請求項1-13, 第1欄第10行-第 15行, 実施例 WO 99/021903 A1 EP 1025139 A1 CN 1276803 A	
JP 57-055916 A	03.04.1982	(ファミリーなし)	
JP 2023-127499 A	13.09.2023	(ファミリーなし)	
JP 2023-051807 A	11.04.2023	CN 115894829 A 請求項1-3, [0042]-[0044], 実施例	
WO 2023/026907 A1	02.03.2023	CN 117858912 A 請求項1-10, [0062], 実施例 比較例 TW 202323341 A	