

(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
2019年9月6日(06.09.2019)



(10) 国際公開番号

WO 2019/167464 A1

- (51) 国際特許分類:
C08G 2/22 (2006.01) *C08G 2/24* (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2019/001529
- (22) 国際出願日: 2019年1月18日(18.01.2019)
- (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 2018-034562 2018年2月28日(28.02.2018) JP
- (71) 出願人: ポリプラスチックス株式会社 (POLYPLASTICS CO., LTD.) [JP/JP];
〒1088280 東京都港区港南二丁目1番1号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 喜来 直裕 (KIRAI Naohiro); 〒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); 〒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, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, 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, 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, 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:** POLYACETAL COPOLYMER AND METHOD FOR POLYMERIZING SAME

(54) 発明の名称: ポリアセタール共重合体およびその重合方法

(57) **Abstract:** The purpose of the present invention is to provide a polyacetal copolymer and a polymerization method having excellent production stability and heat stability such as the amount of formaldehyde generated while maintaining the level of rigidity, creep property, and sliding property. This goal was attained by a polyacetal copolymer obtained by copolymerizing a trioxane, a cyclic acetal compound having a C2 or higher oxyalkylene group in the ring, and a polyepoxy compound having two or more epoxy groups per molecule and, other than the epoxy groups, comprising a hydrocarbon, and a method for polymerizing a polyacetal copolymer that copolymerizes a trioxane, a cyclic acetal compound having a C2 or higher oxyalkylene group in the ring, and a polyepoxy compound having two or more epoxy groups per molecule and, other than the epoxy groups, comprising a hydrocarbon, in the presence of a cationic polymerization catalyst.

(57) 要約: 本発明の目的は、剛性、クリープ特性、摺動特性のレベルを維持しながらも、生産安定性、ホルムアルデヒドの発生量等の熱安定性に優れたポリアセタール共重合体および重合方法を提供することである。トリオキサン、炭素数2以上のオキシアルキレン基を環内に有する環状アセタール化合物および1分子中にエポキシ基を2個以上有しエポキシ基以外は炭化水素からなるポリエポキシ化合物、とを共重合させたポリアセタール共重合体、およびトリオキサン、炭素数2以上のオキシアルキレン基を環内に有する環状アセタール化合物および1分子中にエポキシ基を2個以上有しエポキシ基以外は炭化水素からなるポリエポキシ化合物、とをカチオン重合触媒の存在下、共重合させるポリアセタール共重合体の重合方法、によって達成された。



WO 2019/167464 A1

明 細 書

発明の名称： ポリアセタール共重合体およびその重合方法

技術分野

[0001] 本発明は、剛性が高く、クリープ特性、摺動特性に優れ、さらにはホルムアルデヒドの発生量が極めて少ないポリアセタール共重合体およびその重合方法に関する。

背景技術

[0002] ポリアセタール樹脂は、機械的特性、熱的特性、電気的特性、摺動性、成形性等において、優れた特性を持っており、主に構造材料や機構部品等として電気機器、自動車部品、精密機械部品等に広く使用されている。しかし、ポリアセタール樹脂が利用される分野の拡大に伴い、要求特性は益々高度化、複合化、特殊化する傾向にある。そのような要求特性として、ポリアセタール樹脂が本来有する優れた摺動性、外観等を維持したまま、剛性改良、ホルムアルデヒドの発生抑制に対し一層の向上が要求される。

[0003] これに対し、単に剛性を向上させるだけの目的であれば、ポリアセタール樹脂に繊維状フィラー等を充填する方法が一般的であるが、この方法では、繊維状フィラー等の充填による成形品の外観不良や摺動特性の低下等の問題、更には靱性低下の問題がある。

[0004] また、ポリアセタール共重合体では、モノマー量を減少させることにより、摺動性や外観を実質的に損なうことなく剛性を向上させることが知られているが、モノマー減量の手法においては、靱性が低下するのみならずポリマーの熱安定性も低下する等の問題が生じ、必ずしも要求に応え得るものではなかった。

分岐構造導入による剛性向上も試みられているが、モノマーの種類によっては、カチオン重合触媒、特にプロトン酸を重合触媒とする場合に、重合開始が遅れ、突然爆発的に重合が起こってしまうことがあり、生産安定性の面からも課題があった。

[0005] 例えば、ポリアセタール共重合体に関して、トリオキサンと、1分子中にグリシジルエーテル基を2個以上有する化合物とを共重合させた共重合体が提案されている（特許文献1）。しかし、グリシジルエーテル基に代表されるエポキシ基とエーテル酸素を官能基として複数個有する化合物を重合に使用する場合、重合安定性に課題が残っている。特にプロトン酸を重合触媒に使用した場合、低触媒量では重合が起こらず、触媒量を上げると、不規則な誘導期ののち、突然激しい重合反応が起こる現象が発生し、重合制御を難しくしている。

先行技術文献

特許文献

[0006] 特許文献1：特開2001-163944

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0007] ポリアセタール共重合体において、ホルムアルデヒドの発生を抑制することは、継続的な課題であるが、その要求は年々厳しさを増している。

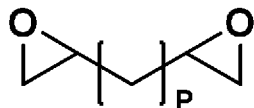
[0008] 本発明の目的は、上記の如き分岐構造導入により剛性、クリープ特性、摺動特性のレベルを維持しながらも、生産安定性、ホルムアルデヒドの発生量等の熱安定性に優れたポリアセタール共重合体および重合方法を提供することにある。

課題を解決するための手段

[0009] 本発明の目的は、下記によって達成された。

1. トリオキサン、炭素数2以上のオキシアルキレン基を環内に有する環状アセタール化合物および1分子中にエポキシ基を2個以上有しエポキシ基以外は炭化水素からなるポリエポキシ化合物、とを共重合させたポリアセタール共重合体。
2. 前記ポリエポキシ化合物が、下記式で表されるポリエポキシ化合物である前記1記載のポリアセタール共重合体。

[化1]

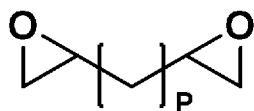


Pは0～20の整数を表す。

3. トリオキサン、炭素数2以上のオキシアルキレン基を環内に有する環状アセタール化合物および1分子中にエポキシ基を2個以上有しエポキシ基以外は炭化水素からなるポリエポキシ化合物、とをカチオン重合触媒の存在下、共重合させるポリアセタール共重合体の重合方法。

4. 前記ポリエポキシ化合物が、下記式で表されるポリエポキシ化合物である前記3記載のポリアセタール共重合体の重合方法。

[化2]



Pは0～20の整数を表す。

5. 前記カチオン重合触媒が、プロトン酸である前記3または4記載のポリアセタール共重合体の重合方法。

発明の効果

[0010] 本発明によると、剛性、クリープ特性、摺動特性のレベルを維持しながらも、生産安定性、ホルムアルデヒドの発生量等の熱安定性に優れたポリアセタール共重合体および重合方法を提供することができる。

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。

[0012] <ポリアセタール共重合体>

本発明のポリアセタール共重合体は、トリオキサン、炭素数2以上のオキ

シアルキレン基を環内に有する環状アセタール化合物および1分子中にエポキシ基を2個以上有しエポキシ基以外は炭化水素からなるポリエポキシ化合物とを共重合させたポリアセタール共重合体であることを特徴とする。

[0013] 《トリオキサン》

本発明において用いられるトリオキサンとは、ホルムアルデヒドの環状三量体であり、一般的には酸性触媒の存在下でホルムアルデヒド水溶液を反応させることによって得られ、これを蒸留等の方法で精製して用いられる。

[0014] 《炭素数2以上のオキシエチレン基を環内に有する環状アセタール化合物（以下、（A）成分ともいう）》

本発明の炭素数2以上のオキシエチレン基を環内に有する環状アセタール化合物とは、ポリアセタール共重合体の製造においてモノマーとして一般に使用される化合物である、具体的には、1、3-ジオキソラン、1、3、6-トリオキソカン、1、4-ブタンジオールホルマール等が挙げられる。

[0015] 本発明において、（A）成分は、トリオキサン100質量部に対して0.01～20質量部の範囲となるように使用するのが好ましく、さらに好ましくは0.05～5質量部の範囲である。

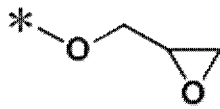
[0016] 《1分子中にエポキシ基を2個以上有しエポキシ基以外は炭化水素からなるポリエポキシ化合物（以下、（B）成分ともいう）》

本発明で使用する（B）成分は、1分子中にエポキシ基を2個以上有しエポキシ基以外は炭化水素からなるポリエポキシ化合物であることを特徴とする。

[0017] 一般に分子内にエポキシ基を導入する場合、エピクロルヒドリンを原材料としてグリシジルエーテル基の構造で導入されることが多いが、本発明のエポキシ基は、グリシジルエーテル基由来ではないエポキシ基を有することを特徴とする。

本発明のグリシジルエーテル基とは、下記の構造の基をいう。*は他の構造との結合部位を表す。

[化3]



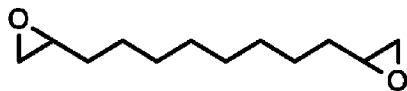
[0018] ジグリシジルエーテル基のみに由来のエポキシ基を有するエポキシ化合物をモノマーとすることが周知技術として知られているが、本発明では、グリシジルエーテル基が存在しない方が、ポリアセタール共重合体の強度を維持しながら、ホルムアルデヒドの発生量を抑えられることを見出したものである。

[0019] 具体的には、1、3－ブタジエンジエポキシド（下記B－5）、1、4－ペンタジエンジエポキシド、1、5－ヘキサジエンジエポキシド（下記B－4）、1、6－ヘプタジエンジエポキシド、1、7－オクタジエンジエポキシド（下記B－3）、1、8－ノナジエンジエポキシド、1、9－デカジエンジエポキシド（下記B－2）、1、10－ウンデカジエンジエポキシド、1、11－ドデカジエンジエポキシド（下記B－1）等を挙げることができる。

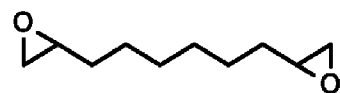
[0020]

[化4]

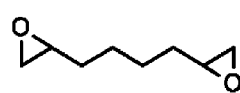
B-1



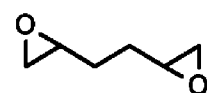
B-2



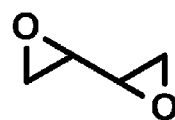
B-3



B-4



B-5



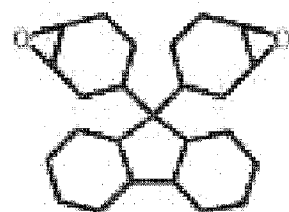
B-6



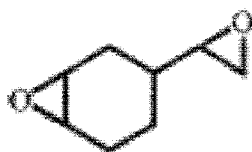
B-7



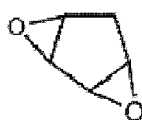
B-8



B-9



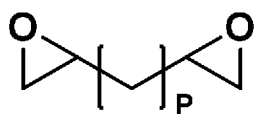
B-10



好ましくは、下記一般式 1、2 で表されるエポキシ化合物である。

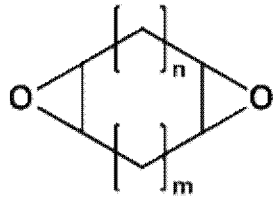
式 1

[化5]



式 2

[化6]



Pは、0～20の整数、nは、0～10の整数、mは、1～10の整数を表す。

[0021] 本発明において、(B)成分は、トリオキサン100質量部に対して0.01～5質量部の範囲となるように使用するのが好ましく、さらに好ましくは0.03～1質量部の範囲である。

[0022] <ポリアセタール共重合体の重合方法>

本発明のポリアセタール共重合体の重合方法は、トリオキサン、炭素数2以上のオキシアルキレン基を環内に有する環状アセタール化合物および1分子中にエポキシ基を2個以上有しエポキシ基以外は炭化水素からなるポリエポキシ化合物とを、カチオン重合触媒の存在下、共重合させることを特徴とする。

[0023] <カチオン重合触媒>

カチオン重合触媒としては、トリオキサンを主モノマーとするカチオン共重合において公知の重合触媒が使用できる。代表的には、ルイス酸、プロトン酸が挙げられる。特に、プロトン酸であることが好ましい。

[0024] <<プロトン酸>>

プロトン酸としては、パーフルオロアルカンスルホン酸、ヘテロポリ酸、イソポリ酸等が挙げられる。

パーフルオロアルカンスルホン酸の具体例として、トリフルオロメタンスルホン酸、ペンタフルオロエタンスルホン酸、ヘptaフルオロプロパンスルホン酸、ノナフルオロブタンスルホン酸、ウンデカフルオロペンタンスルホ

ン酸、トリデカフルオロヘキサンスルホン酸、ペンタデカフルオロヘプタンスルホン酸、ヘプタデカフルオロオクタンスルホン酸が挙げられる。

[0025] 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。

[0026] 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。

[0027] 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。

[0028] 《ルイス酸》

ルイス酸としては、例えば、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が挙げられ、具体的には三フッ化ホウ素、四塩化スズ、四塩化チタン、五フッ化リン、五塩化リン、五フッ化アンチモン及びその錯化合物又は塩が挙げられる。

[0029] 重合触媒の量は特に限定されるものでないが、全モノマーの合計に対して0.1ppm以上50ppm以下であることが好ましく、0.1ppm以上30ppm以下であることがより好ましい。特に好ましくは0.1ppm以上10ppm以下である。

- [0030] 本発明のポリアセタール共重合体の製造においては、上記成分の他に分子量を調整する成分を併用し、末端基量を調整することができる。分子量を調整する成分としては、不安定末端を形成することのない連鎖移動剤、即ち、メチラール、モノメトキシメチラール、ジメトキシメチラール等のアルコキシ基を有する化合物が例示される。
- [0031] 本発明のポリアセタール共重合体の重合方法は、特に限定されるものではない。製造するにあたり、重合装置も特に限定されるものではなく、公知の装置が使用され、バッチ式、連続式等、いずれの方法も可能である。また、重合温度は65℃以上135℃以下に保つことが好ましい。
- [0032] カチオン重合触媒は、重合に悪影響のない不活性な溶剤で希釈して使用することが好ましい。
- [0033] 重合後の重合触媒の失活は従来公知の方法で行うことができる。例えば、重合反応後、重合機より排出される生成反応物、重合機中の反応生成物に塩基性化合物又はその水溶液等を加えて行うこともできる。
- [0034] 重合触媒を中和し失活するための塩基性化合物は、特に限定されるものではない。重合及び失活の後、必要に応じて更に、洗浄、未反応モノマーの分離回収、乾燥等を従来公知の方法にて行う。
- [0035] 上記のようにして得られるポリアセタール共重合体は、その重量平均分子量が10000～500000であることが好ましく、特に好ましくは20000～150000である。また、末端基については、¹H-NMRにより検出されるヘミホルマル量が0～4mol/kgであることが好ましく、特に好ましくは0～2mol/kgである。
- [0036] ヘミホルマル末端基量を上記範囲に制御するためには、重合に供するモノマー、コモノマー総量中の不純物、特に水分を20ppm以下にするのが好ましく、特に好ましくは10ppm以下である。
- [0037] 更に、本発明のポリアセタール共重合体には、必要に応じて、熱可塑性樹脂に対する一般的な添加剤、例えば染料、顔料等の着色剤、滑剤、核剤、離型剤、帯電防止剤、界面活性剤、或いは、有機高分子材料、無機または有機

の繊維状、粉体状、板状の充填剤等を１種または２種以上添加することができる。

実施例

[0038] 以下、実施例によって本発明を具体的に説明するが、本発明はこれら実施例に限定されるものではない。

<重合反応>

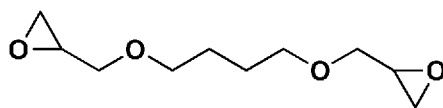
熱媒を通すことのできるジャケットと攪拌羽根を有する密閉オートクレーブ中に３００ｇのトリオキサンを入れ、さらに（Ａ）成分として１、３－ジオキソラン（ＤＯ）を、（Ｂ）成分として表１に示す化合物を、それぞれ表１に示した質量部の割合になるように添加した。これら内容物を攪拌し、ジャケットに８０℃の温水を通して内部温度を約８０℃に保った後、触媒溶液（ヘテロポリ酸はギ酸メチルの溶液、トリフルオロメタンスルホン酸、三フッ化ホウ素ジブチルエーテラートはシクロヘキサンの溶液）を表１に示す触媒濃度（対全モノマー）になる様に加えて重合を開始した。

[0039] ５分後にこのオートクレーブヘトリエチルアミン０．１％を含む水３００ｇを加えて反応を停止し、内容物を取り出して２００メッシュ以下に粉碎し、アセトン洗浄及び乾燥後、ポリアセタール共重合体収率（添加全モノマーに対して得られた共重合体の割合（％））を算出した。この結果を表１に示した。

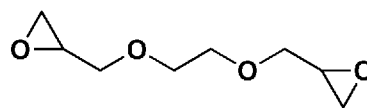
[0040] 比較として下記ジグリシジル化合物（グリシジルエーテル基が２個のもの）を本発明の（Ｂ）成分に替えて使用したポリアセタール共重合体を重合し、比較のポリアセタール共重合体を得た。

[0041] [化7]

X-1



X-2



[0042] 上記の方法で得たポリアセタール共重合体１００質量部に、安定剤として

ペンタエリスリチルーテトラキス〔3-（3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル）プロピオネート〕を0.3質量部、およびメラミン0.15質量部を添加し、小型2軸押出機にて210℃で熔融混練し、ペレット状のポリアセタール樹脂組成物を得た。

このペレットを使用し下記の評価を行った。

[0043] <熱安定性>

[溶融体からのホルムアルデヒド発生量]

5 gのペレットを正確に秤量し、金属製容器中に200℃で5分間保持した後、容器内の雰囲気蒸留水中に吸収させる。この水溶液のホルムアルデヒド量をJISK0102、29.（ホルムアルデヒドの項）に従って定量し、ペレットから発生するホルムアルデヒドガス量（ppm）を算出した。結果を表1に示す。

[0044]

[表1]

	ポリアセタール共重合体				触媒		触媒添加後5分経過時のポリアセタール共重合体の収率 (%)	ホルムアルデヒド発生量 (ppm)	
	トリオキサン	(A)		(B)		種類			全モノマーに対する濃度 (ppm)
		種類	質量部	種類	質量部				
実施例 1	100	DO	3.3	B-1	0.07	リンタングステン酸	6	25	
実施例 2	100	DO	3.3	B-1	0.10	リンタングステン酸	8	33	
実施例 3	100	DO	3.3	B-2	0.06	リンモリブデン酸	6	28	
実施例 4	100	DO	3.3	B-3	0.05	リンモリブデン酸	6	30	
実施例 5	100	DO	3.3	B-4	0.04	リンタングステン酸	6	25	
実施例 6	100	DO	3.3	B-5	0.03	リンタングステン酸	6	30	
実施例 7	100	DO	3.3	B-1	0.07	トリフルオロメタンスルホン酸	4	30	
実施例 8	100	DO	3.3	B-1	0.30	BF3・OEt2	30	50	
比較例 1	100	DO	3.3	X-1	0.07	リンタングステン酸	6	-	
比較例 2	100	DO	3.3	X-1	0.07	リンタングステン酸	20	300	
比較例 3	100	DO	3.3	X-2	0.06	リンタングステン酸	6	-	
比較例 4	100	DO	3.3	X-2	0.06	リンタングステン酸	20	330	
比較例 5	100	DO	3.3	X-1	0.07	トリフルオロメタンスルホン酸	4	-	
比較例 6	100	DO	3.3	X-1	0.30	BF3・OEt2	150	200	

[0045] 実施例 1 ～ 8 において、低触媒量で、高収率でポリアセタール共重合体を得られ、ホルムアルデヒドの発生量の少ない熱安定性に優れたポリアセタール共重合体であることが明らかになった。比較例 1、3 および 5 では、低触媒量では、重合反応は観測されなかった。

比較例 2 および 4 では、高触媒量条件で重合反応は起こったものの、白濁

直後から極めて激しい爆発的反応となり、反応制御に困難性が観測された。

[0046] また得られたポリアセタール共重合体の収率は実施例と比較して低く、そのホルムアルデヒド発生量も高い値であった。比較例6においても実施例8と比較して、収率はやや低く、ホルムアルデヒド発生量は高い値となった。

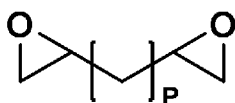
[0047] 表1の結果から明らかなように、本発明によると、生産安定性、ホルムアルデヒドの発生量等の熱安定性に優れたポリアセタール共重合体および重合方法を提供することができる。

請求の範囲

【請求項1】 トリオキサン、炭素数2以上のオキシアルキレン基を環内に有する環状アセタール化合物および1分子中にエポキシ基を2個以上有しエポキシ基以外は炭化水素からなるポリエポキシ化合物、とを共重合させたポリアセタール共重合体。

【請求項2】 前記ポリエポキシ化合物が、下記式で表されるポリエポキシ化合物である請求項1記載のポリアセタール共重合体。

【化1】

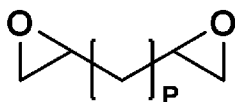


Pは0～20の整数を表す。

【請求項3】 トリオキサン、炭素数2以上のオキシアルキレン基を環内に有する環状アセタール化合物および1分子中にエポキシ基を2個以上有しエポキシ基以外は炭化水素からなるポリエポキシ化合物、とをカチオン重合触媒の存在下、共重合させるポリアセタール共重合体の重合方法。

【請求項4】 前記ポリエポキシ化合物が、下記式で表されるポリエポキシ化合物である請求項3記載のポリアセタール共重合体の重合方法。

【化2】



Pは0～20の整数を表す。

【請求項5】 前記カチオン重合触媒が、プロトン酸である請求項3または4記載のポリアセタール共重合体の重合方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2019/001529

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl. C08G2/22 (2006.01) i, C08G2/24 (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)

Int.Cl. C08G2/22, C08G2/24

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	1971-2019
Registered utility model specifications of Japan	1996-2019
Published registered utility model applications of Japan	1994-2019

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

CAPLUS/REGISTRY (STN)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2-113010 A (HOECHST CELANESE CORPORATION) 25 April 1990, claims, page 3, lower left column, line 8 to lower right column, line 7, page 5, upper left column, line 12 to upper right column, line 13, page 5, lower right column, line 12 to page 6, upper left column, line 12, examples 1-4, page 8, lower right column, lines 2-5 & JP 2-294353 A & US 4898925 A & US 5045607 A & US 4898925 A, claims, column 2, line 56 to column 3, line 7, column 4, line 54 to column 5, line 7, column 5, line 40 to column 6, line 3, examples 1-4, column 9, lines 14-17 & EP 359451 A2 & EP 391681 A2 & CA 2013288 A	1-5

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"I" 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
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"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
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date	"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
"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)	"&" document member of the same patent family
"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	

Date of the actual completion of the international search
26 March 2019 (26.03.2019)

Date of mailing of the international search report
09 April 2019 (09.04.2019)

Name and mailing address of the ISA/
Japan Patent Office
3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku,
Tokyo 100-8915, Japan

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2019/001529

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	JP 44-19263 B1 (TOYO RAYON CO., LTD.) 21 August 1969, claims, page 1, column 1, line 37 to column 2, line 33, examples 2, 3, 7 (Family: none)	1-4 5
Y A	JP 2000-319342 A (POLYPLASTICS CO., LTD.) 21 November 2000, claims, paragraphs [0032]-[0034] (Family: none)	5 1-4
A	JP 2010-59356 A (MITSUBISHI GAS CHEMICAL CO., INC.) 18 March 2010 (Family: none)	1-5
A	JP 2005-232404 A (MITSUBISHI GAS CHEMICAL CO., INC.) 02 September 2005 (Family: none)	1-5

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. C08G2/22 (2006.01)i, C08G2/24 (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. C08G2/22, C08G2/24

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	1971-2019年
日本国実用新案登録公報	1996-2019年
日本国登録実用新案公報	1994-2019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)

CAplus/REGISTRY (STN)

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	JP 2-113010 A (ヘキスト・セラニーズ・コーポレーション) 1990.04.25, 特許請求の範囲, 第3頁左下欄第8行-右下欄第7行, 第5頁左上欄第12行-右上欄第13行, 第5頁右下欄第12行- 第6頁左上欄第12行, 実施例1-4, 第8頁右下欄第2行-第5 行 & JP 2-294353 A & US 4898925 A & US 5045607 A & US 4898925 A, 特許請求の範囲, 第2欄第56行-第3欄第7行, 第4欄第54行-第5欄第7行, 第5欄第40行-第6欄第3行,	1-5

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

26.03.2019

国際調査報告の発送日

09.04.2019

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)

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)

内田 靖恵

4 J

9553

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
	実施例 1 - 4, 第 9 欄第 14 行 - 17 行 & EP 359451 A2 & EP 391681 A2 & CA 2013288 A	
X Y	JP 44-19263 B1 (東洋レーヨン株式会社) 1969.08.21, 特許請求の 範囲, 第 1 頁第 1 欄第 37 行 - 第 2 欄第 33 行, 実施例 2, 実施例 3, 実施例 7 (ファミリーなし)	1-4 5
Y A	JP 2000-319342 A (ポリプラスチックス株式会社) 2000.11.21, 特許請求の範囲, [0032] - [0034] (ファミリーなし)	5 1-4
A	JP 2010-59356 A (三菱瓦斯化学株式会社) 2010.03.18 (ファミリーなし)	1-5
A	JP 2005-232404 A (三菱瓦斯化学株式会社) 2005.09.02 (ファミリーなし)	1-5