

(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
2022年6月30日(30.06.2022)



(10) 国際公開番号

WO 2022/137671 A1

- (51) 国際特許分類:
C08L 59/00 (2006.01) C08K 5/17 (2006.01)
C08K 3/22 (2006.01) C08K 5/3435 (2006.01)
C08K 5/13 (2006.01) C08L 71/02 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2021/033857
- (22) 国際出願日: 2021年9月15日(15.09.2021)
- (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 2020-214497 2020年12月24日(24.12.2020) JP
- (71) 出願人: ポリプラスチック株式会社 (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: 細井 悠平(HOSOI Yuhei); 〒4168533 静岡県富士市宮島973番地 ポリプラスチック株式会社内 Shizuoka (JP). 玉岡 章宏(TAMAOKA Akihiro); 〒4168533 静岡県富士市宮島973番地 ポリプラスチック株式会社内 Shizuoka (JP). 荒井 博樹(ARAI Hiroki); 〒4168533 静岡県富士市宮島973番地 ポリプラスチック株式会社内 Shizuoka (JP). 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, IT, 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, 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, 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,

(54) Title: POLYACETAL RESIN COMPOSITION

(54) 発明の名称: ポリアセタール樹脂組成物

(57) Abstract: The purpose of the present invention is to provide a polyacetal resin composition that can give molded articles which are inhibited from being deteriorated by contact with acidic detergents and in which the portions that have contacted with the detergents are inhibited from being deteriorated by light. The purpose was accomplished with a polyacetal resin composition comprising 100 parts by mass of a polyacetal polymer (A), 0.1-2.0 parts by mass of a hindered-phenol-based antioxidant (B), 2.0-20 parts, excluding 2.0 parts, by mass of at least one oxide (C) selected from between magnesium oxide and zinc oxide, 0.5-3.0 parts by mass of a polyalkylene glycol (D), 0.2-1.5 parts by mass of a hindered amine compound (E), and 0.2-1.5 parts by mass of an ultraviolet absorber (F).

(57) 要約: 本発明は、成形品にした際、酸性洗浄剤に接触したときの劣化および洗浄剤に接した部位の光劣化を抑えることの可能なポリアセタール樹脂組成物を提供することを目的とする。本発明の目的は、少なくとも、(A)ポリアセタール重合体100質量部に対し、(B)ヒンダードフェノール系酸化防止剤0.1~2.0質量部、(C)マグネシウムまたは亜鉛の酸化物から選択される少なくとも1種を、2.0質量部を超えて20質量部以下、(D)ポリアルキレングリコール0.5~3.0質量部、(E)ヒンダードアミン化合物0.2~1.5質量部、(F)紫外線吸収剤0.2~1.5質量部、とを含有するポリアセタール樹脂組成物、によって達成された。

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)）

明 細 書

発明の名称： ポリアセタール樹脂組成物

技術分野

[0001] 本発明は、酸成分に対して高い耐性を有するポリアセタール樹脂組成物に関する。

背景技術

[0002] ポリアセタール樹脂は耐薬品性に優れることから、ポリアセタール樹脂を原料とする成形体は自動車部品として広く使用されている。例えば、燃料油と直接接触する燃料ポンプモジュール等燃料接触体に代表される燃料搬送ユニット等の大型部品として用いられる。

[0003] 近年、各国の環境規制に対応するため、燃料の低硫黄化が進められている。しかしながら、脱硫設備には多大な費用がかかることから、一部の国では未だ高硫黄燃料が流通している。これらの高硫黄燃料は、低硫黄燃料に比べてポリアセタール樹脂を劣化させやすい傾向がある。

[0004] さらに燃料搬送ユニット等の自動車部品は、ボンネット等の筐体によって覆われているものの、洗車時に洗浄剤の飛沫が付着することがある。特に、ホイールに付着したブレーキダスト等を除去する際には、高硫黄燃料を上回る強酸性の洗浄剤を用いることがあり、この洗浄剤によるポリアセタール樹脂からなる自動車部品の劣化も大きな課題としてある。

[0005] これらの課題に対して、本願出願人は、ポリアセタール樹脂にヒンダードフェノール系酸化防止剤、アルカリ土類金属酸化物、ポリアルキレングリコールを含有させることにより、大幅に改善できることを報告している（特許文献1）。

先行技術文献

特許文献

[0006] 特許文献1：特許第6386124号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0007] 燃料搬送ユニット等の自動車部品は、ボンネット等の筐体によって覆われている事が多いが、組み立て時又は使用時に太陽光が当たる場合がある。また、車種によっては燃料タンクが筐体に覆われておらず、燃料搬送ユニットにも太陽光が当たる状態で使用するものもある。さらにこれらの部品は洗車時に洗浄剤の飛沫が付着することがある。特に、ホイールには、高硫黄燃料を上回る強酸性の洗浄剤を用いることがあり、この洗浄剤により、太陽光により光劣化が進んだポリアセタール樹脂からなる自動車部品のさらなる急激な劣化も大きな課題としてある。

[0008] 本発明は、成形品にした際、太陽光が照射された部位へ酸性洗浄剤に接触したときの劣化を抑えることの可能なポリアセタール樹脂組成物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

[0009] 本発明者らは、上記課題を解決するため鋭意研究を重ねた結果、ポリアセタール樹脂組成物の組成を特定の組成にすることで、成形品にした際、太陽光照射部分に酸性洗浄剤が接触したときの劣化を最小限に抑えられることを見出した。

[0010] すなわち本発明は、

1. 少なくとも、

(A) ポリアセタール重合体 100 質量部に対し、

(B) ヒンダードフェノール系酸化防止剤 0.1～2.0 質量部、

(C) マグネシウムまたは亜鉛の酸化物から選択される少なくとも 1 種を、

2.0 質量部を超えて 20 質量部以下、

(D) ポリアルキレングリコール 0.5～3.0 質量部、

(E) ヒンダードアミン化合物 0.2～1.5 質量部、

(F) 紫外線吸収剤 0.2～1.5 質量部、

とを含有するポリアセタール樹脂組成物。

2. 前記マグネシウムまたは亜鉛の酸化物から選択される少なくとも 1 種

が酸化マグネシウムである前記 1 記載のポリアセタール樹脂組成物。

3. 前記酸化マグネシウムの BET 比表面積が $100 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上である前記 1 または 2 記載のポリアセタール樹脂組成物。

4. 前記 (F) 紫外線吸収剤が、ベンゾトリアゾール系化合物又はシュウ酸ジアミド系化合物から選ばれた少なくとも 1 種である、前記 1 ～ 3 いずれかに記載のポリアセタール樹脂組成物。

5. 前記 (F) 紫外線吸収剤が、2- (2H-ベンゾトリアゾール-2-イル)-4, 6-ビス (1-メチル-1-フェニルエチル) フェノール及び N- (2-エチルフェニル)-N'- (2-エトキシフェニル) シュウ酸ジアミドから選ばれた少なくとも 1 種である、前記 1 ～ 4 いずれかに記載のポリアセタール樹脂組成物。

6. 前記 1 ～ 5 のいずれかに記載のポリアセタール樹脂組成物の成形品からなる自動車部品。

7. 前記自動車部品が酸性洗浄剤接触自動車部品である前記 6 記載の自動車部品。

8. 前記 1 ～ 5 のいずれかに記載のポリアセタール樹脂組成物の成形品を用いて、酸成分に対する酸耐性を向上させる方法。

9. 前記酸成分が、酸性洗浄剤由来である、前記 8 に記載の方法。

発明の効果

[0011] 本発明によれば、成形品にした際、太陽光照射後に酸性洗浄剤と接触した部位の劣化を最小限に抑えることの可能なポリアセタール樹脂組成物を提供することができる。

なお、本発明において、「酸性洗浄剤」とは、pH が 6 以下、場合により pH が 2 以下の洗浄剤を言い、例えば、ホイールクリーナー等が挙げられる。

発明を実施するための形態

[0012] 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

において、適宜変更を加えて実施することができる。

[0013] <ポリアセタール樹脂組成物>

本発明のポリアセタール樹脂組成物は、(A)ポリアセタール重合体10質量部に対し、(B)ヒンダードフェノール系酸化防止剤0.1~2.0質量部、(C)マグネシウムまたは亜鉛の酸化物から選択される少なくとも1種を、2.0質量部を超えて20質量部以下、(D)ポリアルキレングリコール0.5~3.0質量部、(E)ヒンダードアミン化合物0.2~1.5質量部、(F)紫外線吸収剤0.2~1.5質量部、とを含有するポリアセタール樹脂組成物、であることを特徴とする。

[0014] <(A)ポリアセタール重合体>

本発明に使用する(A)ポリアセタール重合体は、オキシメチレン基($\text{—OCH}_2\text{—}$)を構成単位とするホモポリマーでもよいし、オキシメチレン単位以外に他のコモノマー単位を有する共重合体であってもよく、共重合体であることが好ましい。

[0015] 一般的にはホルムアルデヒド又はホルムアルデヒドの環状化合物を主モノマーとし、環状エーテルや環状ホルマールから選ばれた化合物をコモノマーとして共重合させることによって製造され、通常、熱分解、(アルカリ)加水分解等によって末端の不安定部分を除去して安定化される。

[0016] 特に、主モノマーとしてはホルムアルデヒドの環状三量体であるトリオキサンを用いるのが一般的である。トリオキサンは、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り得られ、これを蒸留などの方法で精製して使用される。重合に用いるトリオキサンは、水、メタノール、蟻酸などの不純物の含有量が極力少ないものが好ましい。

[0017] コモノマーとしては、一般的な環状エーテル及び環状ホルマール、また分岐構造や架橋構造を形成可能なグリシジルエーテル化合物などを単独で又は二種以上組み合わせて使用できる。

[0018] 上記の如きポリアセタール重合体は、一般には適量の分子量調整剤を添加し、カチオン重合触媒を用いてカチオン重合することにより得ることができ

る。使用される分子量調整剤、カチオン重合触媒、重合方法、重合装置、重合後の触媒の失活化処理、重合によって得られた粗ポリアセタール重合体の末端安定化処理法などは多くの文献によって公知であり、基本的にはそれらが何れも利用できる。

[0019] ポリアセタール重合体の特に好ましい製造方法として、以下のものが挙げられる。即ち、トリオキサンを主モノマー（a）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および環状ホルマールから選択される１種以上をコモノマー（b）とし、重合触媒（c）にヘテロポリ酸を使用して共重合し、その後アルカリ金属元素若しくはアルカリ土類金属元素の炭酸塩、炭酸水素塩、カルボン酸塩若しくはその水和物（d）を添加して熔融混練し、該重合触媒（c）を失活させるものである。本方法によるポリアセタール重合体を使用することで、成形品からのホルムアルデヒド発生量、成型時のモールドデポジット発生はより低減される。

[0020] 前記重合触媒（c）として使用す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の総称をいい、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している。

[0021] 上記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セントバナジン酸等が挙げられる。中でも、重合の安定性、ヘテロポリ酸自体の安定性から考慮して、ヘテロポリ酸は、ケイモリブデン酸、ケイタングステン酸、リンモリブデン酸又はリンタングステン酸のいずれか１種以上であることが好ましい。

[0022] 上記ヘテロポリ酸の使用量は、その種類によっても異なり、また、適当に変えて重合反応を調節することができるが、一般には重合されるべきモノマーの総量に対し 0.05～100 ppm（以下、質量／質量 ppm を示す。

）の範囲であり、好ましくは0.1～50ppmである。

[0023] 重合装置としては、バッチ式では一般に用いられる攪拌機付きの反応槽が使用でき、また、連続式としては、コニーダー、2軸スクリー式連続押出混合機、2軸パドルタイプの連続混合機、その他、これまでに提案されているトリオキサン等の連続重合装置が使用可能であり、また2種以上のタイプの重合機を組み合わせ使用することもできる。

[0024] 重合方法は特に限定されるものではないが、先に提案されているように、トリオキサン、コモノマー及び重合触媒としてのヘテロポリ酸を、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に供給して共重合反応を行えば、必要触媒量の低減が可能となり、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であり、より好適な重合方法である。重合温度は、60～120℃の温度範囲で行なわれる。

[0025] 本発明において、上記の主モノマー（a）とコモノマー（b）と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。

[0026] 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、例えばこれらがそれぞれ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。

[0027] 上記のように重合して得られた、重合触媒を含有すると共に、その末端に不安定な部分を有するポリアセタール重合体（粗ポリアセタール重合体）に、アルカリ金属元素若しくはアルカリ土類金属元素の炭酸塩、炭酸水素塩、カルボン酸塩若しくはその水和物（d）を溶融混練して、重合触媒の失活を行うと共にポリアセタール重合体（粗ポリアセタール重合体）が有する不安定末端基を低減して安定化する。

- [0028] 本発明で使用する（Ａ）ポリアセタール重合体の分子量は特に限定されないが、サイズ排除クロマトグラフィー法にて決定したPMMA（ポリメタクリル酸メチル）相当の重量平均分子量が10,000～400,000程度のものが好ましい。また、樹脂の流動性の指標となるメルトインデックス（ASTM-D1238に準じ190℃、荷重2.16kgで測定）が0.1～100g/10分であるものが好ましく、さらに好ましくは0.5～80g/10分である。
- [0029] 本発明において使用する（Ａ）ポリアセタール重合体は、特定の末端特性を有していることが特に好ましい。具体的には、ヘミホルマル末端基量が1.0mmol/kg以下、ホルミル末端基量が0.5mmol/kg以下、不安定末端量が0.5質量%以下である。ここでヘミホルマル末端基は $-OCH_2OH$ で示されるものであり、ヒドロキシメトキシ基あるいはヘミアセタール末端基とも称される。また、ホルミル末端基は $-OCHO$ で示される。このようなヘミホルマル末端基およびホルミル末端基の量は ^1H-NMR 測定により求めることができ、その具体的な測定方法は、特開2001-11143号公報に記載された方法を参照できる。
- [0030] また、不安定末端量とは、ポリアセタール重合体の末端部分に存在し、熱や塩基に対して不安定で分解し易い部分の量を示す。かかる不安定末端量は、ポリアセタール重合体1gを、0.5%（体積%）の水酸化アンモニウムを含む50%（体積%）メタノール水溶液100mlとともに耐圧密閉容器に入れ180℃で45分間加熱処理した後、冷却し、開封して得られる溶液中に分解溶出したホルムアルデヒド量を定量し、ポリアセタール重合体に対する質量%で表したものである。
- [0031] 本発明において用いる（Ａ）ポリアセタール重合体は、ヘミホルマル末端基量が1.0mmol/kg以下のものが好ましく、さらに好ましくは0.6mmol/kg以下である。またホルミル末端基量は0.5mmol/kg以下のものが好ましく、さらに好ましくは0.1mmol/kg以下である。また不安定末端量は0.5質量%以下のものが好ましく、さらに好ま

しくは0.3質量%以下である。ヘミホルマール末端基量、ホルミル末端基量、不安定末端量の下限は特に限定されるものではない。

[0032] 前記の如く特定の末端特性を有する(A)ポリアセタール重合体は、モノマー及びコモノマーに含まれる不純物の低減、製造プロセスの選択およびその製造条件の最適化などを行うことにより製造できる。

[0033] 以下に本件の発明の要件を満たす特定の末端特性を有する(A)ポリアセタール重合体を製造する方法は、例えば特開2009-286874号公報記載の方法を使用することができる。ただし、この方法に限定されるものではない。

[0034] 本発明において、(A)ポリアセタール重合体に分岐又は架橋構造を有するポリアセタール重合体を添加して使用してもよく、その場合配合量は、(A)ポリアセタール重合体100質量部に対し0.01~20質量部であり、特に好ましくは0.03~5質量部である。

[0035] <(B)ヒンダードフェノール系酸化防止剤>

本発明において使用する(B)ヒンダードフェノール系酸化防止剤としては、2,2'-メチレンビス(4-メチル-6-tert-ブチルフェノール)、1,6-ヘキサンジオールビス[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]、ペンタエリスリトールテトラキス[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]、ビス[3-(3-tert-ブチル-4-ヒドロキシ-5-メチルフェニル)プロピオン酸](エチレンビス(オキシ)ビスエチレン)、1,3,5-トリメチル-2,4,6-トリス(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジル)ベンゼン、n-オクタデシル-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、4,4'-メチレンビス(2,6-ジ-tert-ブチルフェノール)、4,4'-ブチリデン-ビス(6-tert-ブチル-3-メチルフェノール)、ジステアリル-3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジルホスホネート、2-tert-ブチル-6-(3-tert-ブチル-5-メチル-2-ヒドロキシベンジル)-4-メチルフェニルアクリレ

ート、3, 9-ビス {2-〔3-(3-*t*-ブチル-4-ヒドロキシ-5-メチルフェニル)プロピオニルオキシ]-1, 1-ジメチルエチル}-2, 4, 8, 10-テトラオキサスピロ〔5, 5〕ウンデカン等が例示される。

[0036] 本発明においては、これらの酸化防止剤から選ばれた少なくとも1種又は二種以上を使用することができる。

[0037] 本発明における(B)ヒンダードフェノール系酸化防止剤の含有量は、(A)ポリアセタール樹脂100質量部に対し、0.1~1.0質量部であり、0.2~0.5質量部であることがより好ましい。(B)酸化防止剤の配合量が少ないと、本来の目的である酸化防止特性が不十分になるだけでなく、本発明の目的である耐洗浄剤性も劣るものとなる。(B)酸化防止剤の配合量が過剰の場合は、樹脂組成物の機械特性や成形性等の好ましくない影響が生じる。

[0038] <(C)マグネシウム、または亜鉛の酸化物から選択される少なくとも1種>

本発明において使用する(C)マグネシウムまたは亜鉛の酸化物から選択される少なくとも1種(以下(C)化合物と略す)としては、酸化マグネシウム、酸化亜鉛等が挙げられる。これらの化合物の中では酸化マグネシウムが最も耐洗浄剤性の改善と機械物性や成形性等の性能のバランスが優れており好ましい。酸化マグネシウムに関して、BET比表面積が100m²/g以上である酸化マグネシウムがより好ましい。

[0039] 本発明における(C)化合物の含有量は、(A)ポリアセタール樹脂100質量部に対し、2.0質量部を超えて、30質量部以下であり、2.0質量部を超えて10質量部以下であることがより好ましい。

[0040] 2.0質量部を超えることで耐酸性洗浄剤性において特に優れ、また30質量部以内で安定的な生産が可能となり、10質量部以内で機械特性のバランスにおいて特に優れる。

これまでは(C)化合物が多くなるとポリアセタール樹脂中の不安定末端の分解を促進することがあったが、本発明の(A)ポリアセタール共重合体

であれば、その分解を抑制することができることから、(C)化合物を増量することによる酸耐性向上の特性を見出すことができた。

[0041] <(D) ポリアルキレングリコール>

本発明において使用する(D)ポリアルキレングリコールを含有させることも好ましい。これらの種類は特に限定されないが、ポリアセタール樹脂との親和性の観点から、ポリエチレングリコール又はポリプロピレングリコールを含有するものが好ましく、ポリエチレングリコールを含有するものがより好ましい。

[0042] ポリアルキレングリコールの数平均分子量(M_n)は特に限定されないが、ポリアセタール樹脂中での分散性の観点から、1,000以上50,000以下であることが好ましく、5,000以上30,000以下であることがより好ましい。なお、本明細書において、数平均分子量は、テトラヒドロフラン(THF)を溶媒とするサイズ排除クロマトグラフィー法によって求めたポリスチレン換算の分子量であるものとする。

[0043] 本発明における(D)ポリアルキレングリコールの含有量は、(A)ポリアセタール樹脂100質量部に対し、0.5～3.0質量部であり、1.0～2.0質量部であることがより好ましい。添加量の上限は、成形体の機械物性とのバランスで選択される。これらは2種以上を混合して使用しても良い。

[0044] <(E) ヒンダードアミン化合物>

本発明において使用するヒンダードアミン化合物(以下HALSともいう)に特に制限がなく、隣接する炭素にメチル基等の立体障害性基を有するピペリジン誘導体の窒素が2級または3級であるヒンダードアミン化合物が好ましく用いられる。

[0045] 本発明において使用する立体障害性基を有するピペリジン誘導体の窒素が2級であるヒンダードアミン安定剤としては、ビス(2,2,6,6-テトラメチルー4-ピペリジル)セバケート、1,2,3,4-ブタンテトラカルボン酸と2,2,6,6-テトラメチルー4-ピペリジノールとβ,β,

β' , β' -テトラメチル-3, 9-(2, 4, 8, 10-テトラオキサスピロ[5. 5]ウンデカン)-ジエタノールとの縮合物、テトラキス(2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジル)1, 2, 3, 4-ブタンテトラカルボキシレート、1, 2, 3, 4-ブタンテトラカルボン酸と2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジノールとトリデシルアルコールとの縮合物などが挙げられる。

[0046] 本発明において使用する立体障害性基を有するピペリジン誘導体の窒素が3級であるヒンダードアミン化合物としては、ビス(1, 2, 2, 6, 6-ペンタメチル-4-ピペリジル)アジペート、ビス(1-オクチルオキシ-2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジル)セバケートなどの脂肪族ジ又はトリカルボン酸-ビス又はトリスピペリジルエステル(炭素数2~20の脂肪族ジカルボン酸-ビスピペリジルエステルなど)、N, N', N'', N'''-テトラキス-(4, 6-ビス-(ブチル-(N-メチル-2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン-4-イル)アミノ)-トリアジン-2-イル)-4, 7-ジアザデカン-1, 10-ジアミン、コハク酸ジメチルと4-ヒドロキシ-2, 2, 6, 6-テトラメチル-1-ピペリジンエタノールの重合物、デカン二酸ビス(2, 2, 6, 6-テトラメチル-1-(オクチルオキシ)-4-ピペリジニル)エステル、ビス(1, 2, 2, 6, 6-ペンタメチル-4-ピペリジル)[[3, 5-ビス(1, 1-ジメチルエチル)-4-ヒドロキシフェニル]メチル]ブチルマロネート、ビス(1, 2, 2, 6, 6-ペンタメチル-4-ピペリジル)セバケート、メチル-1, 2, 2, 6, 6-ペンタメチル-4-ピペリジルセバケート、テトラキス(1, 2, 2, 6, 6-ペンタメチル-4-ピペリジニル)1, 2, 3, 4-ブタンテトラカルボキシレート、1, 2, 3, 4-ブタンテトラカルボン酸と1, 2, 2, 6, 6-ペンタメチル-4-ピペリジノールとトリデシルアルコールとの縮合物、1, 2, 3, 4-ブタンテトラカルボン酸と1, 2, 2, 6, 6-ペンタメチル-4-ピペリジノールと β , β , β' , β' -テトラメチル-3, 9-(2, 4, 8, 10-テトラオキサスピロ[5. 5]ウ

ンデカン)ージエタノールとの縮合物、過酸化処理した4ーブチルアミノー2, 2, 6, 6ーテトラメチルピペリジンと2, 4, 6ートリクロロー1, 3, 5ートリアジン、及びシクロヘキサン、N, N'ーエタンー1, 2ージイルビス(1, 3ープロパンジアミン)との反応生成物、1ー[2ー{3ー(3, 5ージー t ーブチルー4ーヒドロキシフェニル)プロピオニルオキシ}エチル]ー4ー{3ー(3, 5ージー t ーブチルー4ーヒドロキシフェニル)プロピオニルオキシ}ー2, 2, 6, 6ーテトラメチルピペリジンなどが挙げられる。

[0047] 特に好ましいものとしては、ビス(2, 2, 6, 6ーテトラメチルー4ーピペリジル)セバケート、テトラキス(1, 2, 2, 6, 6ーペンタメチルー4ーピペリジニル)1, 2, 3, 4ーブタンテトラカルボキシレート、1, 2, 3, 4ーブタンテトラカルボン酸と1, 2, 2, 6, 6ーペンタメチルー4ーピペリジノールと β , β , β' , β' ーテトラメチルー3, 9ー(2, 4, 8, 10ーテトラオキサスピロ[5. 5]ウンデカン)ージエタノールとの縮合物、コハク酸ジメチルと4ーヒドロキシー2, 2, 6, 6ーテトラメチルー1ーピペリジンエタノールの重合物が挙げられる。

[0048] 本発明において、(E)ヒンダードアミン化合物の添加量は、(A)ポリアセタール重合体100質量部に対して0.2~1.5質量部、であり、好ましくは0.4~0.8質量部である。

[0049] (E)ヒンダードアミン化合物の配合量が過少の場合は、耐候性に優れたポリアセタール樹脂組成物を得ることができず、逆に配合量が過多の場合は、機械的特性の低下、染み出しによる外観不良などの問題が生じる。

[0050] <(F)紫外線吸収剤>

本発明の紫外線吸収剤としては、ベンゾトリアゾール系化合物、シュウ酸アニリド系化合物が挙げられ、これらの光安定剤は1種又は2種以上組合せて使用できる。

[0051] ベンゾトリアゾール系化合物としては、2ー(2Hーベンゾトリアゾールー2ーイル)ー p ークレゾール、2ー(2Hーベンゾトリアゾールー2ーイル

)-4, 6-ビス(1-メチル-1-フェニルエチル)フェノール、2-[5-クロロ(2H)-ベンゾトリアゾール-2-イル]-4-メチル-6-(*t*-ブチル)フェノール、2, 4-ジ-*t*-ブチル-6-(5-クロロベンゾトリアゾール-2-イル)フェノール、2-(2H-ベンゾトリアゾール-2-イル)-4, 6-ジ-*t*-ペンチルフェノール、2-(2H-ベンゾトリアゾール-2-イル)-4-(1, 1, 3, 3-テトラメチルブチル)フェノール、2-(2'-ヒドロキシ-3', 5'-ジ-イソアミルフェニル)ベンゾトリアゾール等のヒドロキシル基及びアルキル(炭素数1~6のアルキル)基置換アリール基を有するベンゾトリアゾール類2-[2'-ヒドロキシ-3', 5'-ビス(α , α -ジメチルベンジル)フェニル]ベンゾトリアゾールなどのヒドロキシル基及びアラルキル(又はアリール)基置換アリール基を有するベンゾトリアゾール類2-(2'-ヒドロキシ-4'-オクトキシフェニル)ベンゾトリアゾールなどのヒドロキシル基及びアルコキシ(C1~12のアルコキシ)基置換アリール基を有するベンゾトリアゾール類等が挙げられる。

[0052] これらのベンゾトリアゾール化合物は、単独で又は二種以上組み合わせて使用できる。

[0053] これらのベンゾトリアゾール系化合物のうち、2-(2H-ベンゾトリアゾール-2-イル)-4, 6-ビス(1-メチル-1-フェニルエチル)フェノール、2-(2H-ベンゾトリアゾール-2-イル)-4, 6-ジ-*t*-ペンチルフェノール、2-(2H-ベンゾトリアゾール-2-イル)-4-(1, 1, 3, 3-テトラメチルブチル)フェノールなどが好ましい。

[0054] シュウ酸アニリド系化合物としては、N-(2-エチルフェニル)-N'-(2-エトキシ-5-*t*-ブチルフェニル)シュウ酸ジアミド、N-(2-エチルフェニル)-N'-(2-エトキシフェニル)シュウ酸ジアミド、窒素原子上に置換されていてもよいアリール基などを有するシュウ酸ジアミド類が挙げられる。シュウ酸アニリド化合物は、単独で又は二種以上組み合わせて使用できる。

[0055] 本発明において、(F) 紫外線吸収剤の添加量は、(A) ポリアセタール重合体 100 質量部に対して、0.2～1.5 質量部である。好ましくは、0.4～0.8 質量部である。(F) 紫外線吸収剤の配合量が過少の場合は、耐候性に優れたポリアセタール樹脂組成物を得ることができず、逆に配合量が過多の場合は、機械的特性の低下、染み出しによる外観不良などの問題が生じる。

[0056] <その他の成分>

本発明におけるポリアセタール樹脂組成物は、必要に応じて他の成分を含有するものであってもよい。本発明の目的・効果を阻害しない限り、ポリアセタール樹脂組成物に対する公知の安定剤を 1 種又は 2 種以上添加することができる。

[0057] <ポリアセタール樹脂組成物の成形品からなる自動車部品>

本発明のポリアセタール樹脂組成物からなる成形品は、自動車のホイール等車体洗浄の際に洗浄剤に触れる可能性のある自動車部品の全てに使用することができる。

[0058] この成形品は、上記ポリアセタール樹脂組成物を用いて、慣用の成形方法、例えば、射出成形、押出成形、圧縮成形、ブロー成形、真空成形、発泡成形、回転成形等の方法で成形することにより得ることができる。

本発明の成形品は、例えば pH 2 以下の強酸性洗浄剤に接触したとしても、接触部の酸による劣化および光劣化が抑制され、良好な成形品表面外観を保持できる。

実施例

[0059] 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。

[0060] 表 1、2 における各種成分は次のとおりである。表中の単位は質量部である。

(A) ポリアセタール重合体

(A-1) ポリアセタール重合体 [ヘミホルマール末端基量 = 1.0 mm

○ 1 / k g、メルトインデックス (ASTM-D 1238 に準じ 190℃、荷重 2.16 k g で測定) = 9 g / 10 分]

ポリアセタール重合体 A-1 は、次のようにして調製した。

[0061] A-1: 二軸パドルタイプの連続式重合機にトリオキサン 96.7 質量%と 1,3-ジオキソラン 3.3 質量%の混合物を連続的に供給し、触媒として三フッ化ホウ素 15 p p m を添加し重合を行った。また、重合に供するトリオキサンと 1,3-ジオキソランの混合物は、不純物として水 10 p p m、メタノール 3.5 p p m、ギ酸 5 p p m を含有するものであった。

[0062] 重合機吐出口より排出された重合体は、直ちにトリエチルアミン 1000 p p m 含有水溶液を加えて粉碎、攪拌処理を行うことにより触媒の失活を行い、次いで、遠心分離、乾燥を行うことにより粗ポリアセタール共重合体を得た。

[0063] 次いで、この粗ポリアセタール共重合体を、ベント口を有する二軸押出機に供給し、樹脂温度約 220℃で溶融混練することにより不安定末端部を分解すると共に、分解生成物を含む揮発分をベント口から減圧脱揮した。押出機のダイから取り出した重合体を冷却、細断することにより、不安定末端部の除去されたペレット状のポリアセタール共重合体 A-1 を得た。

[0064] (B) ヒンダードフェノール系酸化防止剤

(B-1) ペンタエリスリトールテトラキス [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] (製品名: I r g a n o x 1010: BASF 社製)

(B-2) ビス [3-(3-tert-ブチル-4-ヒドロキシ-5-メチルフェニル)プロピオン酸] (エチレンビスオキシ)ビスエチレン (製品名: I r g a n o x 245: BASF 社製)

[0065] (C) 金属化合物

(C-1) 酸化マグネシウム、BET 比表面積 135 m²/g、平均粒径 0.9 μm (製品名: キョーワマグ MF150、協和化学工業(株)製)

(C-2) 酸化マグネシウム、BET 比表面積 30 m²/g、平均粒径 0.

6 μm (製品名：キョーワマグMF30、協和化学工業(株)製)

(C-3) 酸化マグネシウム、BET比表面積155 m^2/g 、平均粒径7 μm (製品名：キョーワマグ150、協和化学工業(株)製)

(C-4) 酸化亜鉛、BET比表面積60~90 m^2/g (製品名：活性亜鉛華AZO、正同化学工業(株)製)

[0066] (D) ポリアルキレングリコール

(D-1) 製品名：PEG6000S (三洋化成工業(株)製)

[0067] (E) ヒンダードアミン化合物

(E-1) ビス(2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジル)セバケート (TINUVIN770DF : BASF社製)

(E-2) 1, 2, 3, 4-ブタンテトラカルボン酸と1, 2, 2, 6, 6-ペンタメチル-4-ピペリジノールと β , β , β' , β' -テトラメチル-3, 9-(2, 4, 8, 10-テトラオキサスピロ[5.5]ウンデカン)ジエタノールとの縮合物 (アデカスタブLA-63P : (株)ADEKA社製)

(E-3) テトラキス(1, 2, 2, 6, 6-ペンタメチル-4-ピペリジル)1, 2, 3, 4-ブタンテトラカルボキシレート (アデカスタブLA-52 : (株)ADEKA社製)

(E-4) 1, 2, 3, 4-ブタンテトラカルボン酸と1, 2, 2, 6, 6-ペンタメチル-4-ピペリジノールとトリデシルアルコールとの縮合物 (アデカスタブLA-62 : (株)ADEKA社製)

[0068] (F) 紫外線吸収剤

(F-1) 2-(2H-ベンゾトリアゾール-2-イル)-4, 6-ビス(1-メチル-1-フェニルエチル)フェノール (TINUVIN234 : BASF社製)

(F-2) N-(2-エチルフェニル)-N'-(2-エトキシフェニル)シュウ酸ジアミド (SanduvorVSU : クラリアント(株)製)

[0069] <実施例及び比較例>

表 1、2 に示す各種成分を表 1、2 に示す割合で添加混合し、二軸の押出機で熔融混練してペレット状のポリアセタール樹脂組成物を調製した。表内の数値は、質量部である。

[0070] <評価>

上記の通り調製したポリアセタール樹脂組成物を用い、下記条件で射出成形により厚さ4 mmのI S O t y p e 1 - A 多目的試験片を作製し、以下の評価を行った。結果を表1、2に示す。

- ・成形機： E C - 4 0 (東芝機械 (株))
- ・成形条件： シリンダー温度 (°C) ノズル - C 1 - C 2 - C 3
- 2 0 5 2 1 5 2 0 5 1 8 5 °C
- 射出圧力 4 0 (M P a)
- 射出速度 1 . 5 (m / m i n)
- 金型温度 9 0 (°C)

[0071] (1) 耐候性

SAE J2527に従い、以下の装置、条件にて耐候性を評価した。

試験装置: Ci 4000 Xenon Weather-Ometer (ATLAS社製)

光源：キセノンアークランプ

照射照度：0.55 W/m² 波長 340 nm

ブラックパネル温度：70℃

湿度：50%RH

フィルタ：（内側）石英、（外側）ボロシリケート“S”タイプ

以下の条件を1サイクルとし、152サイクル（照射強度600kJ相当）試験を行った。

1. ダーク (0 J/m^2)、両面水噴射－60分
2. ライト (1320 J/m^2)－40分
3. ライト (660 J/m^2)、前面水噴射－20分
4. ライト (1980 J/m^2)－60分

処理後の試験片の表面を目視、顕微鏡で観察し、クラックの入り方で以下の様に区分した。

○：外観異常なし

△：実体顕微鏡観察（拡大倍率50倍）でクラックが確認できる

×：目視でクラックが確認できる

[0072] （2）酸性洗浄剤への耐性の評価

ポリアセタール樹脂組成物の酸性洗浄剤への耐性を評価するため、上記多目的試験片の両端を固定し、負荷歪み：2.0%の割合で湾曲させた。そして、引張試験片の表面に酸性洗浄剤をスプレーし、スプレー後の引張試験片を60℃の条件下で4時間放置した。その後、引張試験片を23℃55%RHの条件下で4時間放置した。その後、酸性洗浄剤を再度スプレーし、23℃55%RHの条件下で16時間放置した。

[0073] 酸性洗浄剤として、以下の酸性洗浄剤を用いた。

洗浄剤：硫酸：1.5%、フッ化水素酸：1.5%、リン酸：10%

酸性洗浄剤のスプレー→引張試験片の60℃4時間の放置→引張試験片の23℃55%RH4時間の放置→再度酸性洗浄剤のスプレー→引張試験片の23℃16時間の放置を1サイクルとし、この1サイクルが終了する毎に、ダンベル試験片表面のクラック発生状況を目視で観察し、クラックが確認されたサイクル数で以下の通り×～○に区分した。

×：6未満

△：6以上16未満

○：16以上

[0074] （3）紫外線照射後の酸性洗浄剤への耐性の評価（耐酸性#2）

前記（1）の耐候性評価の38サイクル終了後に試験片を取り出し、前記（2）条件にて耐酸性評価を行った。評価結果の区分も同様である。

[0075] （4）引張破壊予備歪

ISO527-1、2に準拠した引張破壊予備歪の測定を実施し、以下の通りに×から○に判断した。測定室の温度湿度条件は25℃、50%RHで

測定を行った。

×：5 %未満

△：5 %以上8 %未満

○：8 %以上

(5) 染み出し

多目的試験片を60℃、95%RHの条件で96時間保存処理した。

《評価法》

保存処理した試験片の外観を、目視によって下記の通りに区分した。

○：試験片表面に染み出し物は観察されない。

△：試験片表面にわずかな染み出し物が観察される。

×：試験片表面に多量の染み出し物が観察される。

[0076]

[表1]

		実施例																
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17
A	ポリアセタール重 合体	A-1	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
B	酸化防止剤	B-1	0.1	0.3	2		0.5											
		B-2																
		C-1	5	5	5	2.5	20				5	5	5	5	5	5	5	5
C	金属酸化物	C-2						5										
		C-3							5									
		C-4								5								
D	ポリアルキレング リコール	D-1	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2
		E-1	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.2	1.5				0.3	0.3	0.3
E	ヒンダードアミン 化合物	E-2											0.5					
		E-3												0.3				
		E-4													0.3			
F	紫外線吸収剤	F-1	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.3	1.5	
		F-2																0.5
	耐酸性		○	○	○	○	△	△	○	△	○	○	○	○	○	○	○	○
	耐酸性#2		○	○	○	△	○	△	○	△	○	○	○	○	○	○	○	○
	耐候性		○	○	△	○	○	○	○	○	○	○	△	△	△	△	○	○
	引張破壊予備歪		○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
	染み出し		○	○	○	○	○	○	○	○	○	△	○	○	○	○	△	○

[0077] [表2]

			比較例										
			1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
A	ポリアセタール重合体	A-1	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
B	酸化防止剤	B-1	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3
C	金属酸化物	C-1		5	5		1	25	5	5	5	5	5
		C-2											
		C-3											
		C-4											
D	ポリアルキレングリコール	D-1			2	2	2	2	2	2	2	2	
E	ヒンダードアミン化合物	E-1				0.3	0.3	0.3	0.1	2.5	0.3	0.3	0.3
		E-2											
		E-3											
		E-4											
F	紫外線吸収剤	F-1				0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.1	2.5	0.5
		F-2											
耐酸性			×	△	○	×	×	○	○	○	○	○	×
耐酸性#2			×	×	×	×	×	○	×	○	×	○	×
耐候性			×	×	×	○	○	○	×	○	×	○	△
引張破壊予備歪			○	○	○	○	○	×	○	○	○	○	○
染み出し			○	○	○	○	○	○	○	×	○	×	○

[0078] 実施例 1 ～ 17 のポリアセタール樹脂組成物からなる試験片では、16 サイクル未満で試験片にクラックが生じることはなかった。

[0079] これに対し、比較例 1、4、5、11 のポリアセタール樹脂組成物からなる試験片では、16 サイクル終了するまでの間に、試験片にクラックが生じた。また紫外線照射後の耐酸性は、比較例 1 ～ 5、7、9、11 において要求性能に不足していた。

[0080] 比較例 6 では、耐酸性、耐候性は改善されたが、ポリアセタール樹脂の特性が劣化し、さらに引張破壊予備歪にも劣るものとなった。

実施例、比較例より、本発明品は、耐酸性洗浄剤性および光耐性においてともに優れていることが確認された。

請求の範囲

- [請求項1] 少なくとも、
- (A) ポリアセタール重合体 100 質量部に対し、
- (B) ヒンダードフェノール系酸化防止剤 0.1 ～ 2.0 質量部、
- (C) マグネシウムまたは亜鉛の酸化物から選択される少なくとも 1 種を、2.0 質量部を超えて 20 質量部以下、
- (D) ポリアルキレングリコール 0.5 ～ 3.0 質量部、
- (E) ヒンダードアミン化合物 0.2 ～ 1.5 質量部、
- (F) 紫外線吸収剤 0.2 ～ 1.5 質量部、
- とを含有するポリアセタール樹脂組成物。
- [請求項2] 前記マグネシウムまたは亜鉛の酸化物から選択される少なくとも 1 種が酸化マグネシウムである請求項 1 記載のポリアセタール樹脂組成物。
- [請求項3] 前記酸化マグネシウムの BET 比表面積が $100 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上である請求項 1 または 2 記載のポリアセタール樹脂組成物。
- [請求項4] 前記 (F) 紫外線吸収剤が、ベンゾトリアゾール系化合物又はシュウ酸ジアミド系化合物から選ばれた少なくとも 1 種である、請求項 1 ～ 3 いずれかに記載のポリアセタール樹脂組成物。
- [請求項5] 前記 (F) 紫外線吸収剤が、2- (2H-ベンゾトリアゾール-2-イル) -4,6-ビス (1-メチル-1-フェニルエチル) フェノール及び N- (2-エチルフェニル) -N' - (2-エトキシフェニル) シュウ酸ジアミドから選ばれた少なくとも 1 種である、請求項 1 ～ 4 いずれかに記載のポリアセタール樹脂組成物。
- [請求項6] 請求項 1 ～ 5 のいずれかに記載のポリアセタール樹脂組成物の成形品からなる自動車部品。
- [請求項7] 前記自動車部品が酸性洗浄剤接触自動車部品である請求項 6 記載の自動車部品。
- [請求項8] 請求項 1 ～ 5 のいずれかに記載のポリアセタール樹脂組成物の成形

品を用いて、酸成分に対する酸耐性を向上させる方法。

[請求項9] 前記酸成分が、酸性洗淨剤由来である、請求項8に記載の方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2021/033857

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08L 59/00(2006.01)i; **C08K 3/22**(2006.01)i; **C08K 5/13**(2006.01)i; **C08K 5/17**(2006.01)i; **C08K 5/3435**(2006.01)i;
C08L 71/02(2006.01)i

FI: C08L59/00; C08K3/22; C08K5/13; C08K5/17; C08K5/3435; C08L71/02

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)

C08L1/00-101/16; C08K3/00-13/08

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 1971-2021
 Registered utility model specifications of Japan 1996-2021
 Published registered utility model applications of Japan 1994-2021

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.
A	CN 104371267 A (HENAN ENERGY AND CHEMICAL INDUSTRY GROUP RESEARCHINSTITUTE CO., LTD.) 25 February 2015 (2015-02-25)	1-9
A	CN 104419112 A (KAILUAN ENERGY CHEMICAL CO., LTD.) 18 March 2015 (2015-03-18)	1-9
A	CN 103102640 A (YUNNAN YUNTIANHUA CO., LTD.) 15 May 2013 (2013-05-15)	1-9
A	CN 103571153 A (SHANGHAI GENIUS ADVANCED MATERIALS (GROUP) CO., LTD.) 12 February 2014 (2014-02-12)	1-9
A	WO 2004/058875 A1 (POLYPLASTICS CO., LTD.) 15 July 2004 (2004-07-15)	1-9
A	WO 2004/058884 A1 (POLYPLASTICS CO., LTD.) 15 July 2004 (2004-07-15)	1-9
A	JP 2006-321880 A (POLYPLASTICS CO., LTD.) 30 November 2006 (2006-11-30)	1-9
A	JP 2007-70574 A (POLYPLASTICS CO., LTD.) 22 March 2007 (2007-03-22)	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

30 November 2021

Date of mailing of the international search report

07 December 2021

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/JP2021/033857**C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2007-70575 A (POLYPLASTICS CO., LTD.) 22 March 2007 (2007-03-22)	1-9
A	JP 2020-518708 A (TICONA LLC) 25 June 2020 (2020-06-25)	1-9
A	WO 2018/180078 A1 (POLYPLASTICS CO., LTD.) 04 October 2018 (2018-10-04)	1-9
A	WO 2019/244477 A1 (POLYPLASTICS CO., LTD.) 26 December 2019 (2019-12-26)	1-9

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/JP2021/033857

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
CN	104371267	A	25 February 2015	(Family: none)	
CN	104419112	A	18 March 2015	(Family: none)	
CN	103102640	A	15 May 2013	(Family: none)	
CN	103571153	A	12 February 2014	(Family: none)	
WO	2004/058875	A1	15 July 2004	CN 1732219 A	
				TW 200420654 A	
WO	2004/058884	A1	15 July 2004	US 2006/0052492 A1	
				CN 1732223 A	
				TW 200420655 A	
JP	2006-321880	A	30 November 2006	(Family: none)	
JP	2007-70574	A	22 March 2007	WO 2007/029835 A1	
JP	2007-70575	A	22 March 2007	(Family: none)	
JP	2020-518708	A	25 June 2020	US 2018/0319980 A1	
				WO 2018/204809 A1	
WO	2018/180078	A1	04 October 2018	JP 2018-172456 A	
				US 2020/0172699 A1	
				EP 3604437 A1	
WO	2019/244477	A1	26 December 2019	JP 2019-218442 A	
				US 2021/0095112 A1	
				EP 3795634 A1	

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） C08L 59/00(2006.01)i; C08K 3/22(2006.01)i; C08K 5/13(2006.01)i; C08K 5/17(2006.01)i; C08K 5/3435(2006.01)i; C08L 71/02(2006.01)i FI: C08L59/00; C08K3/22; C08K5/13; C08K5/17; C08K5/3435; C08L71/02		
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）） C08L1/00-101/16; C08K3/00-13/08		
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 1971-2021年 日本国実用新案登録公報 1996-2021年 日本国登録実用新案公報 1994-2021年		
国際調査で利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
A	CN 104371267 A (HENAN ENERGY AND CHEMICAL INDUSTRY GROUP RESEARCHINSTITUTE CO., LTD.) 25.02.2015 (2015 - 02 - 25)	1-9
A	CN 104419112 A (KAILUAN ENERGY CHEMICAL CO., LTD.) 18.03.2015 (2015 - 03 - 18)	1-9
A	CN 103102640 A (YUNNAN YUNTIANHUA CO., LTD.) 15.05.2013 (2013 - 05 - 15)	1-9
A	CN 103571153 A (SHANGHAI GENIUS ADVANCED MATERIALS (GROUP) CO., LTD.) 12.02.2014 (2014 - 02 - 12)	1-9
A	WO 2004/058875 A1 (ポリプラスチックス株式会社) 15.07.2004 (2004 - 07 - 15)	1-9
A	WO 2004/058884 A1 (ポリプラスチックス株式会社) 15.07.2004 (2004 - 07 - 15)	1-9
A	JP 2006-321880 A (ポリプラスチックス株式会社) 30.11.2006 (2006 - 11 - 30)	1-9
A	JP 2007-70574 A (ポリプラスチックス株式会社) 22.03.2007 (2007 - 03 - 22)	1-9
A	JP 2007-70575 A (ポリプラスチックス株式会社) 22.03.2007 (2007 - 03 - 22)	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、一般的な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 30.11.2021		国際調査報告の発送日 07.12.2021
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） 前田 孝泰 4J 9456 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
A	JP 2020-518708 A (ティコナ・エルエルシー) 25.06.2020 (2020 - 06 - 25)	1-9
A	WO 2018/180078 A1 (ポリプラスチックス株式会社) 04.10.2018 (2018 - 10 - 04)	1-9
A	WO 2019/244477 A1 (ポリプラスチックス株式会社) 26.12.2019 (2019 - 12 - 26)	1-9

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/JP2021/033857

引用文献			公表日	パテントファミリー文献	公表日
CN	104371267	A	25.02.2015	(ファミリーなし)	
CN	104419112	A	18.03.2015	(ファミリーなし)	
CN	103102640	A	15.05.2013	(ファミリーなし)	
CN	103571153	A	12.02.2014	(ファミリーなし)	
WO	2004/058875	A1	15.07.2004	CN 1732219	A
				TW 200420654	A
WO	2004/058884	A1	15.07.2004	US 2006/0052492	A1
				CN 1732223	A
				TW 200420655	A
JP	2006-321880	A	30.11.2006	(ファミリーなし)	
JP	2007-70574	A	22.03.2007	WO 2007/029835	A1
JP	2007-70575	A	22.03.2007	(ファミリーなし)	
JP	2020-518708	A	25.06.2020	US 2018/0319980	A1
				WO 2018/204809	A1
WO	2018/180078	A1	04.10.2018	JP 2018-172456	A
				US 2020/0172699	A1
				EP 3604437	A1
WO	2019/244477	A1	26.12.2019	JP 2019-218442	A
				US 2021/0095112	A1
				EP 3795634	A1