

202440701



(19) 中華民國智慧財產局

(12) 發明說明書公開本

(11) 公開編號：TW 202440701 A

(43) 公開日：中華民國 113 (2024) 年 10 月 16 日

(21) 申請案號：113106060

(22) 申請日：中華民國 113 (2024) 年 02 月 21 日

(51) Int. Cl. : C08G2/06 (2006.01)

C08G2/22 (2006.01)

(30) 優先權：2023/02/28 日本

2023-029522

(71) 申請人：日商三菱瓦斯化學股份有限公司 (日本) MITSUBISHI GAS CHEMICAL COMPANY, INC. (JP)

日本

(72) 發明人：岡田拓也 OKADA, TAKUYA (JP)

(74) 代理人：林志剛

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：11 項 圖式數：0 共 44 頁

(54) 名稱

陽離子性聚合起始劑組成物、使用其之甲醛共聚物，及成形品之製造方法

(57) 摘要

提供防止因含氟原子之陽離子性聚合起始劑所致之金屬腐蝕的手段。

含有含氟原子之陽離子性聚合起始劑(A)與不具有縮醛構造及活性羥基的親水性醚溶劑(B)的陽離子性聚合起始劑組成物，且前述親水性醚溶劑(B)的含量相對陽離子性聚合起始劑組成物的全質量而言為 2.5 質量%以上之陽離子性聚合起始劑組成物。



## 【發明摘要】

### 【中文發明名稱】

陽離子性聚合起始劑組成物、使用其之甲醛共聚物，  
及成形品之製造方法

### 【中文】

提供防止因含氟原子之陽離子性聚合起始劑所致之金屬腐蝕的手段。

含有含氟原子之陽離子性聚合起始劑(A)與不具有縮醛構造及活性羥基的親水性醚溶劑(B)的陽離子性聚合起始劑組成物，且前述親水性醚溶劑(B)的含量相對陽離子性聚合起始劑組成物的全質量而言為2.5質量%以上之陽離子性聚合起始劑組成物。

【指定代表圖】無

【代表圖之符號簡單說明】無

【特徵化學式】無

# 【發明說明書】

## 【中文發明名稱】

陽離子性聚合起始劑組成物、使用其之甲醛共聚物，  
及成形品之製造方法

## 【技術領域】

【0001】本發明係關於陽離子性聚合起始劑組成物、  
以及使用其之甲醛共聚物及成形品之製造方法等。

## 【先前技術】

【0002】以往，甲醛共聚物(聚縮醛共聚物)因強度、  
彈性率、耐衝擊性、滑動性等優異，故作為纖維、薄膜、  
齒輪、軸承等廣泛被用於電子機器、車輛等。

【0003】製造如此之甲醛共聚物之場合，通常使用陽  
離子性聚合起始劑。

【0004】例如，專利文獻1中記載將含有陽離子聚合  
觸媒(陽離子性聚合起始劑)與有機溶劑之溶液使用配管進  
行送液之方法，且前述配管之內壁的算術平均表面粗度  
(Ra)為 $3\mu\text{m}$ 以下之送液方法之發明。根據專利文獻1，記載  
藉由前述發明，可抑制基於陽離子性聚合起始劑凝集等所  
產生之水垢(在配管內生成的堆積物)的產生，長期間維持  
安定，可以高產量製造甲醛共聚物。

## [先前技術文獻]

[專利文獻]

【0005】

[專利文獻1] 特開2017-149853號公報

【發明內容】

[發明所欲解決之課題]

【0006】然而，明白陽離子性聚合起始劑中，尤其使用含有氟原子的陽離子性聚合起始劑(含氟原子之陽離子性聚合起始劑)的場合，有使構成配管或儲罐等的金屬腐蝕之情形。

【0007】因此，本發明提供防止因含氟原子之陽離子性聚合起始劑所致之金屬腐蝕的手段。

[用以解決課題之手段]

【0008】本發明例如下示。

【0009】[1] 一種陽離子性聚合起始劑組成物，其係含有含氟原子之陽離子性聚合起始劑(A)與不具有縮醛構造及活性羥基的親水性醚溶劑(B)的陽離子性聚合起始劑組成物，

前述親水性醚溶劑(B)的含量相對陽離子性聚合起始劑組成物的全質量而言為2.5質量%以上。

[2] 如上述[1]記載之陽離子性聚合起始劑組成物，其中前述含氟原子之陽離子性聚合起始劑(A)含有三氟化硼化合物。

[3] 如上述[1]或[2]記載之陽離子性聚合起始劑組成物，其中前述含氟原子之陽離子性聚合起始劑(A)含有氟化芳基硼化合物。

[4] 如上述[1]~[3]之任一記載之陽離子性聚合起始劑組成物，其中前述親水性醚溶劑(B)含有含2個以上之氧原子的鏈狀醚及含2個以上之氧原子的環狀醚之至少1個。

[5] 如上述[4]記載之陽離子性聚合起始劑組成物，其中前述親水性醚溶劑(B)的含量相對陽離子性聚合起始劑組成物的全質量而言為2.5~60質量%。

[6] 如上述[1]~[3]記載之陽離子性聚合起始劑組成物，其中前述親水性醚溶劑(B)含有含1個氧原子的鏈狀醚及含1個氧原子的環狀醚之至少1個。

[7] 如上述[6]記載之陽離子性聚合起始劑組成物，其中前述親水性醚溶劑(B)的含量相對陽離子性聚合起始劑組成物的全質量而言為2.5~20質量%。

[8] 一種甲醛共聚物之製造方法，其係包含由含有含1,3,5-三噁烷的聚合原料(C)與上述[1]~[7]之任一記載之陽離子性聚合起始劑組成物之反應溶液得到甲醛聚合物之聚合步驟。

[9] 如上述[8]記載之製造方法，其中前述反應溶液中的親水性醚溶劑(B)的含量相對1,3,5-三噁烷而言為18ppm以上。

[10] 如上述[9]記載之製造方法，其中前述反應溶液中的親水性醚溶劑(B)的含量相對1,3,5-三噁烷而言為18~

100ppm。

[11] 一種成形品之製造方法，其係包含使以上述[8]～[10]之任一記載之方法製造的甲醛聚合物成形。

[發明之效果]

【0010】根據本發明，可防止因含氟原子之陽離子性聚合起始劑所致之金屬腐蝕。藉此，可抑制例如製造設備的劣化、甲醛共聚物的生產性的降低、得到的甲醛共聚物的物性的降低等。

[實施發明之最佳形態]

【0011】以下，詳細說明實施本發明之最佳形態。

【0012】

#### 1.陽離子性聚合起始劑組成物

本發明之陽離子性聚合起始劑組成物，含有含氟原子之陽離子性聚合起始劑(A)與不具有縮醛構造及活性羥基的親水性醚溶劑(B)。此時，前述親水性醚溶劑(B)的含量相對陽離子性聚合起始劑組成物的全質量而言為2.5質量%以上。

【0013】根據本發明之陽離子性聚合起始劑組成物，可防止因含氟原子之陽離子性聚合起始劑(A)所致之金屬腐蝕。其理由例如係如以下所述。即，使用含有氟原子的陽離子性聚合起始劑(含氟原子之陽離子性聚合起始劑(A))時，則有因系統內存在之水而生成氟化氫酸(HF)等之金屬

腐蝕成分之情形。如此之場合，金屬腐蝕成分使構成配管或儲罐等的金屬腐蝕，配管或儲罐等之製造設備變得易劣化。又，因金屬腐蝕而溶出的金屬成分阻礙聚合反應，故可能造成甲醛共聚物的生產性的降低、得到的甲醛共聚物的物性的降低。

**【0014】** 相對於此，本發明之陽離子性聚合起始劑組成物含有含氟原子之陽離子性聚合起始劑(A)以及指定量之不具有縮醛構造及活性羥基的親水性醚溶劑(B)(以下，有亦僅稱「親水性醚溶劑(B)」之情況)。藉由含有前述親水性醚溶劑(B)，可抑制金屬腐蝕成分之產生。藉此，可抑制構成配管或儲罐等的金屬腐蝕，可抑制製造設備的劣化。又，因金屬腐蝕被抑制，金屬成分溶出亦被抑制，故可防止金屬成分所致之聚合反應之阻礙。結果，可抑制甲醛共聚物的生產性的降低、得到的甲醛共聚物的物性的降低。

### **【0015】**

(1)含氟原子之陽離子性聚合起始劑(A)

含氟原子之陽離子性聚合起始劑(A)具有作用在1,3,5-三噁烷及/或共聚單體，使陽離子活性種產生，促進共聚反應之機能等。

**【0016】** 含氟原子之陽離子性聚合起始劑(A)方面，雖不特別限制，可舉例如三氟化硼化合物、氟化芳基硼化合物、含氟原子之質子酸等。

**【0017】** 前述三氟化硼化合物方面，例如，三氟化硼

二甲基醚錯合物( $\text{BF}_3 \cdot \text{Me}_2\text{O}$ )、三氟化硼二乙基醚錯合物( $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ )、三氟化硼二丁基醚錯合物( $\text{BF}_3 \cdot \text{Bu}_2\text{O}$ )、三氟化硼四氫呋喃錯合物( $\text{BF}_3 \cdot \text{THF}$ )、三氟化硼二水合物( $\text{BF}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ )、三氟化硼甲醇錯合物( $\text{BF}_3 \cdot \text{CH}_3\text{OH}$ )、三氟化硼酚錯合物( $\text{BF}_3 \cdot 2\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$ )、三氟化硼乙酸錯合物( $\text{BF}_3 \cdot 2\text{CH}_3\text{COOH}$ )、三氟化硼乙基胺錯合物( $\text{BF}_3 \cdot \text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2$ )等。

【0018】前述氟化芳基硼化合物方面，例如，三苯基硼烷、參(五氟苯基)硼烷(TPB)、雙(五氟苯基)氟硼烷、五氟苯基二氟硼烷、參(2,3,4,5-四氟苯基)硼、參(2,3,4,6-四氟苯基)硼、參(2,3,5,6-四氟苯基)硼、參(2,3,5-三氟苯基)硼、參(2,4,6-三氟苯基)硼、參(1,3-二氟苯基)硼、參(2,3,5,6-四氟-4-甲基苯基)硼、參(2,3,4,6-四氟-5-甲基苯基)硼、參(2,4,5-三氟-6-甲基苯基)硼、參(2,3,6-三氟-4-甲基苯基)硼、參(2,4,6-三氟-3-甲基苯基)硼、參(2,6-二氟-3-甲基苯基)硼、參(2,4-二氟-5-甲基苯基)硼、參(3,5-二氟-2-甲基苯基)硼、參(4-甲氧基-2,3,5,6-四氟苯基)硼、參(3-甲氧基-2,4,5,6-四氟苯基)硼、參(2-甲氧基-3,5,6-三氟苯基)硼、參(3-甲氧基-2,5,6-三氟苯基)硼、參(3-甲氧基-2,4,6-三氟苯基)硼、參(2-甲氧基-3,5-二氟苯基)硼、參(3-甲氧基-2,6-二氟苯基)硼、參(3-甲氧基-4,6-二氟苯基)硼、參(2-甲氧基-4,6-二氟苯基)硼、參(4-甲氧基-2,6-二氟苯基)硼等。此等之氟化芳基硼化合物亦可為與水(水合物)、氨、二甲基醚、二乙基醚、二丁基醚、酚、乙基胺等配位

的配位化合物，且該配位化合物包含於氟化芳基硼化合物。

【0019】前述含氟原子之質子酸方面，雖不特別限制，可舉例如三氟乙酸 ( $\text{CF}_3\text{COOH}$ )、三氟甲磺酸 ( $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$ )等。

【0020】一實施形態中，含氟原子之陽離子性聚合起始劑(A)以含三氟化硼化合物為佳、含三氟化硼二甲基醚錯合物 ( $\text{BF}_3 \cdot \text{Me}_2\text{O}$ )、三氟化硼二乙基醚錯合物 ( $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ )、三氟化硼二丁基醚錯合物 ( $\text{BF}_3 \cdot \text{Bu}_2\text{O}$ )、及三氟化硼四氫呋喃錯合物 ( $\text{BF}_3 \cdot \text{THF}$ )所構成群組中選出的至少1種更佳、含三氟化硼二乙基醚錯合物 ( $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ )再更佳。

【0021】一實施形態中，含氟原子之陽離子性聚合起始劑(A)以含氟化芳基硼化合物為佳、含參(五氟苯基)硼烷 (TPB)、雙(五氟苯基)氟硼烷、五氟苯基二氟硼烷、參(2,3,4,5-四氟苯基)硼、參(2,3,4,6-四氟苯基)硼、參(2,3,5,6-四氟苯基)硼、參(2,3,5-三氟苯基)硼、參(2,4,6-三氟苯基)硼、參(1,3-二氟苯基)硼、參(2,3,5,6-四氟-4-甲基苯基)硼、參(2,3,4,6-四氟-5-甲基苯基)硼、參(2,4,5-三氟-6-甲基苯基)硼、參(2,3,6-三氟-4-甲基苯基)硼、參(2,4,6-三氟-3-甲基苯基)硼、參(2,6-二氟-3-甲基苯基)硼、參(2,4-二氟-5-甲基苯基)硼、參(3,5-二氟-2-甲基苯基)硼、參(4-甲氧基-2,3,5,6-四氟苯基)硼、參(3-甲氧基-2,4,5,6-四氟苯基)硼、參(2-甲氧基-3,5,6-三氟苯基)硼、參(3-甲氧基

-2,5,6-三氟苯基)硼、參(3-甲氧基-2,4,6-三氟苯基)硼、參(2-甲氧基-3,5-二氟苯基)硼、參(3-甲氧基-2,6-二氟苯基)硼、參(3-甲氧基-4,6-二氟苯基)硼、參(2-甲氧基-4,6-二氟苯基)硼、及參(4-甲氧基-2,6-二氟苯基)硼、以及此等之配位化合物所構成群組中選出的至少1種更佳、含參(五氟苯基)硼烷(TPB)或其配位化合物再更佳。

**【0022】**一實施形態中，含氟原子之陽離子性聚合起始劑(A)以含三氟化硼化合物及氟化芳基硼化合物所構成群組中選出的至少1種為佳、含三氟化硼二甲基醚錯合物( $\text{BF}_3 \cdot \text{Me}_2\text{O}$ )、三氟化硼二乙基醚錯合物( $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ )、三氟化硼二丁基醚錯合物( $\text{BF}_3 \cdot \text{Bu}_2\text{O}$ )、及三氟化硼四氫呋喃錯合物( $\text{BF}_3 \cdot \text{THF}$ )所構成群組中選出的至少1種與參(五氟苯基)硼烷(TPB)、雙(五氟苯基)氟硼烷、五氟苯基二氟硼烷、參(2,3,4,5-四氟苯基)硼、參(2,3,4,6-四氟苯基)硼、參(2,3,5,6-四氟苯基)硼、參(2,3,5-三氟苯基)硼、參(2,4,6-三氟苯基)硼、參(1,3-二氟苯基)硼、參(2,3,5,6-四氟-4-甲基苯基)硼、參(2,3,4,6-四氟-5-甲基苯基)硼、參(2,4,5-三氟-6-甲基苯基)硼、參(2,3,6-三氟-4-甲基苯基)硼、參(2,4,6-三氟-3-甲基苯基)硼、參(2,6-二氟-3-甲基苯基)硼、參(2,4-二氟-5-甲基苯基)硼、參(3,5-二氟-2-甲基苯基)硼、參(4-甲氧基-2,3,5,6-四氟苯基)硼、參(3-甲氧基-2,4,5,6-四氟苯基)硼、參(2-甲氧基-3,5,6-三氟苯基)硼、參(3-甲氧基-2,5,6-三氟苯基)硼、參(3-甲氧基-2,4,6-三氟苯基)硼、參(2-甲氧基-3,5-二氟苯基)硼、參(3-甲氧基-2,6-二氟苯基)

硼、參(3-甲氧基-4,6-二氟苯基)硼、參(2-甲氧基-4,6-二氟苯基)硼、及參(4-甲氧基-2,6-二氟苯基)硼、以及此等之配位化合物所構成群組中選出的至少1種更佳、含三氟化硼二乙基醚錯合物( $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ )及參(五氟苯基)硼烷(TPB)或其配位化合物再更佳。

【0023】又，上述之含氟原子之陽離子性聚合起始劑(A)可單獨使用亦可2種以上組合使用。

【0024】含氟原子之陽離子性聚合起始劑(A)的含量相對於陽離子性聚合起始劑組成物的全質量，以0.1~20質量為佳、0.5~15質量%較佳、1~10質量%再佳、5~10質量%特別佳。又，含有2種以上含氟原子之陽離子性聚合起始劑(A)之場合，其總含量以包含在上述範圍為佳。

【0025】一實施形態中，含氟原子之陽離子性聚合起始劑(A)含三氟化硼化合物之場合，三氟化硼化合物的含量相對於陽離子性聚合起始劑組成物的全質量，以1~20質量為佳、2~15質量%較佳、3~10質量%再佳、5~10質量%特別佳。

【0026】一實施形態中，含氟原子之陽離子性聚合起始劑(A)含氟化芳基硼化合物之場合，氟化芳基硼化合物的含量相對於陽離子性聚合起始劑組成物的全質量，以0.1~10質量為佳、0.1~5質量%較佳、0.1~3質量%再佳、0.1~1質量%特別佳。

【0027】

(2)其他聚合起始劑

陽離子性聚合起始劑組成物亦可含有其他聚合起始劑。又，本說明書中「其他聚合起始劑」係指含氟原子之陽離子性聚合起始劑(A)以外的陽離子性聚合起始劑，換言之，係不含有氟原子之陽離子性聚合起始劑。藉由使用其他聚合起始劑，可控制聚合反應。

【0028】其他聚合起始劑方面，雖不特別限制，可舉例如不含有氟原子之路易士酸、不含有氟原子之質子酸。

【0029】前述不含有氟原子之路易士酸方面，例如，三氯化硼( $\text{BCl}_3$ )、氯化鋁( $\text{AlCl}_3$ )、四氯化錫( $\text{SnCl}_4$ )、氯化鋅( $\text{ZnCl}_2$ )、氯化鐵( $\text{FeCl}_3$ )、氯化鎵( $\text{GaCl}_3$ )、氯化銻( $\text{ZrCl}_4$ )、五氯化鈮( $\text{NbCl}_5$ )等。

【0030】前述不含有氟原子之質子酸方面，例如，過氯酸( $\text{HClO}_4$ )、氯化氫( $\text{HCl}$ )、硫酸( $\text{H}_2\text{SO}_4$ )、三氯乙酸( $\text{CCl}_3\text{COOH}$ )、p-甲苯磺酸、磷鎢酸及此等之衍生物等。

【0031】前述不含有氟原子之質子酸的衍生物方面，例如，無水過氯酸、過氧乙醯基過氯酸鹽等。

【0032】上述之其他聚合起始劑可單獨使用亦可2種以上組合使用。

【0033】其他聚合起始劑的含量相對於陽離子性聚合起始劑組成物的全質量，以0.1~20質量為佳、0.1~15質量%較佳、0.5~10質量%再更佳。又，含有2種以上其他聚合起始劑之場合，其總含量以包含在上述範圍為佳。

【0034】

(3)不具有縮醛構造及活性羥基的親水性醚溶劑(B)

親水性醚溶劑(B)具有抑制含氟原子之陽離子性聚合起始劑(A)與水接觸而產生的氟化氫酸(HF)等之金屬腐蝕成分的產生之機能。藉此，可防止金屬腐蝕成分所致之金屬腐蝕。又，可防止因金屬腐蝕而溶出的金屬成分所致之聚合反應之阻礙，結果，可抑制甲醛共聚物的生產性的降低、得到的甲醛共聚物的物性的降低。

【0035】親水性醚溶劑(B)方面，可舉例如含1個氧原子的鏈狀醚、含1個氧原子的環狀醚、含2個以上之氧原子的鏈狀醚、含2個以上之氧原子的環狀醚。

【0036】含1個氧原子的鏈狀醚方面，例如，二甲基醚、二乙基醚、乙基甲基醚等。

【0037】含1個氧原子的環狀醚方面，例如，氧雜環丁烷、2-甲基氧雜環丁烷、3-甲基氧雜環丁烷、2-乙基氧雜環丁烷、3-乙基氧雜環丁烷、2-丙基氧雜環丁烷、2,2-二甲基氧雜環丁烷、3,3-二甲基氧雜環丁烷、2,3-二甲基氧雜環丁烷、2-乙基-3-甲基氧雜環丁烷等之含1個氧原子的4員環的環狀醚；四氫呋喃(THF)、2-甲基四氫呋喃(MHF)、3-甲基四氫呋喃、2-乙基四氫呋喃、3-乙基四氫呋喃、2-丙基四氫呋喃、2,2-二甲基四氫呋喃、3,3-二甲基四氫呋喃、2,3-二甲基四氫呋喃、2,4-二甲基四氫呋喃、2-乙基-3-甲基四氫呋喃、2-乙基-4-甲基四氫呋喃等之含1個氧原子的5員環的環狀醚；四氫吡喃、2-甲基四氫吡喃、3-甲基四氫吡喃、4-甲基四氫吡喃(MTHP)、2-乙基四氫吡喃、3-乙基四氫吡喃、4-乙基四氫吡喃、2-丙基四

氫吡喃、2,2-二甲基四氫吡喃、3,3-二甲基四氫吡喃、4,4-二甲基四氫吡喃、2,3-二甲基四氫吡喃、2,5-二甲基四氫吡喃、2-乙基-5-甲基四氫吡喃等之含1個氧原子的6員環的環狀醚等。

【0038】含2個以上之氧原子的鏈狀醚方面，例如，二甲氧基甲烷(甲縮醛)、二乙氧基甲烷、二丙基氧基甲烷、二異丙基氧基甲烷、二丁氧基甲烷、1,2-二甲氧基乙烷(DME)、1,2-二乙氧基乙烷、1,3-二甲氧基丙烷、1,3-二乙氧基丙烷等之含2個氧原子的鏈狀醚；原甲酸三甲酯(甲氧基甲縮醛)、原甲酸三乙酯、原甲酸三異丙酯、二乙二醇二甲基醚、二乙二醇二乙基醚、二乙二醇二丁基醚等之含3個氧原子的鏈狀醚；三乙二醇二甲基醚、三乙二醇二乙基醚、聚乙二醇二甲基醚、聚乙二醇二乙基醚等之含4個以上氧原子的鏈狀醚等。

【0039】含2個以上之氧原子的環狀醚方面，例如，1,4-二噁烷、2-甲基-1,3-二噁烷、4-甲基-1,3-二噁烷等之含2個氧原子的環狀醚；12-冠-4、15-冠-5、18-冠-6、二苯并-18-冠-6等之含3個以上氧原子的環狀醚。

【0040】一實施形態中，親水性醚溶劑(B)以含有含2個以上之氧原子的鏈狀醚及含2個以上之氧原子的環狀醚之至少1種為佳、含有含2個氧原子的鏈狀醚及含2個氧原子的環狀醚之至少1種更佳、含有二甲氧基甲烷、二乙氧基甲烷、1,2-二甲氧基乙烷(DME)、1,2-二乙氧基乙烷、及1,4-二噁烷所構成群組中選出的至少1種再佳、含有1,2-二

甲氧基乙烷(DME)、1,2-二乙氧基乙烷、及1,4-二噁烷所構成群組中選出的至少1種特別佳。

【0041】一實施形態中，以含有含1個氧原子的鏈狀醚及含1個氧原子的環狀醚之至少1種為佳、含有含1個氧原子的環狀醚更佳、含有含1個氧原子的4員環的環狀醚及含1個氧原子的5員環的環狀醚之至少1種再佳、含有含1個氧原子的5員環的環狀醚特佳、含有四氫呋喃(THF)、2-甲基四氫呋喃(MHF)、3-甲基四氫呋喃、2-乙基四氫呋喃、及3-乙基四氫呋喃所構成群組中選出的至少1種最佳。

【0042】又，上述之親水性醚溶劑(B)可單獨使用亦可2種以上組合使用。

【0043】親水性醚溶劑(B)的含量，相對陽離子性聚合起始劑組成物的全質量，為2.5質量%以上、較佳為2.5~99質量%、更佳為2.5~60質量%、進一步更佳為2.5~40質量%、尤佳為20~20質量%、最佳為2.5~8質量%。又，含有2種以上親水性醚溶劑(B)之場合，其總含量以包含在上述範圍為佳。

【0044】一實施形態中，親水性醚溶劑(B)含有含2個以上之氧原子的鏈狀醚及含2個以上之氧原子的環狀醚之至少1種之場合，親水性醚溶劑(B)的含量相對於陽離子性聚合起始劑組成物的全質量，以2.5~60質量%為佳、2.5~20質量%較佳、2.5~8質量%再更佳。

【0045】一實施形態中，親水性醚溶劑(B)含有含1個氧原子的鏈狀醚及含1個氧原子的環狀醚之至少1種之場

合，親水性醚溶劑(B)的含量相對於陽離子性聚合起始劑組成物的全質量，以2.5~20質量%為佳、2.5~8質量%較佳、2.5~5質量%再更佳。

#### 【0046】

#### (4)其他溶劑

陽離子性聚合起始劑組成物亦可含有其他溶劑。又，本說明書中「其他溶劑」係指不具有縮醛構造及活性羥基的親水性醚溶劑(B)以外的溶劑。藉由使用其他溶劑，可控制聚合反應。

【0047】其他溶劑方面，雖不特別限制，可舉例如己烷、庚烷、環己烷等之脂肪族烴；苯、甲苯、二甲苯等之芳香族烴等。此等之其他溶劑可單獨使用亦可2種以上組合使用。

【0048】其他溶劑的含量相對於陽離子性聚合起始劑組成物的全質量，以1~95質量%為佳、10~95質量較佳、40~95質量%再佳、70~95質量%特佳、85~95質量%最佳。又，含有2種以上其他溶劑之場合，其總含量以包含在上述範圍為佳。

#### 【0049】

#### (5)水

陽離子性聚合起始劑組成物可含有水。

水通常源自於大氣中存在之水、源自陽離子性聚合起始劑組成物所含有的成分之水(例如，源自參(五氟苯基)硼烷(TPB)三水合物之水)。其他，亦可為因應必要被刻意添

加之水。

【0050】水的含量相對於陽離子性聚合起始劑組成物的全質量，以1500ppm以下為佳、10~1000ppm較佳、50~750ppm再更佳。

### 【0051】

## 2. 甲醛共聚物之製造方法

根據本發明之一形態，提供甲醛共聚物之製造方法。甲醛共聚物之製造方法包含從含有含1,3,5-三噁烷的聚合原料(C)與上述之陽離子性聚合起始劑組成物的反應溶液，得到甲醛聚合物之聚合步驟。其他，因應必要亦可進一步含有安定化步驟、添加劑添加步驟等。

### 【0052】

#### (1) 聚合步驟

聚合步驟為從含有含1,3,5-三噁烷(以下，亦僅稱「三噁烷」)的聚合原料(C)與得到上述之合體之步驟的陽離子性聚合起始劑組成物之反應溶液，得到甲醛聚合物之步驟。

### 【0053】

#### < 反應溶液 >

反應溶液包含聚合原料(C)與上述之陽離子性聚合起始劑組成物。

### 【0054】

#### [ 聚合原料(C) ]

聚合原料(C)含有三噁烷。聚合原料(C)亦可進一步含

有共聚單體、鏈轉移劑等。

**【0055】**

(三噁烷)

三噁烷藉由在聚合反應時進行開環聚合，成為甲醛共聚物的甲醛單位( $[-CH_2O-]_n$ )。

**【0056】** 三噁烷的含量相對於聚合原料(C)的全質量，以80.0~99.9質量%為佳、90.0~99.5質量%更佳。

**【0057】**

(共聚單體)

共聚單體為可與三噁烷共聚合之三噁烷以外的單體。又，共聚單體使甲醛共聚物的熱安定性提升。又，共聚單體在甲醛共聚物中作為非晶質成分存在。

**【0058】** 共聚單體方面，雖不特別限制，可舉例如1,3-二氧戊環、2-乙基-1,3-二氧戊環、2-丙基-1,3-二氧戊環、2-丁基-1,3-二氧戊環、2,2-二甲基-1,3-二氧戊環、2-苯基-2-甲基-1,3-二氧戊環、4-甲基-1,3-二氧戊環、2,4-二甲基-1,3-二氧戊環、2-乙基-4-甲基-1,3-二氧戊環、4,4-二甲基-1,3-二氧戊環、4,5-二甲基-1,3-二氧戊環、2,2,4-三甲基-1,3-二氧戊環、4-羥甲基-1,3-二氧戊環、4-丁基氧基甲基-1,3-二氧戊環、4-苯氧基甲基-1,3-二氧戊環、4-氯甲基-1,3-二氧戊環、環氧乙烷、氧化丙烯、丁烯氧化物、苯乙炔氧化物、表氯醇、表溴醇、縮水甘油基甲基醚、乙基縮水甘油基醚、丁基縮水甘油基醚、苯基縮水甘油基醚等之衍生氧乙炔單體的共聚單體；前述衍生氧乙炔單體的共

聚單體的環狀甲縮醛等。此等之共聚單體可單獨使用亦可2種以上組合使用。

**【0059】** 此等中，由熱安定性、結晶性優異觀點，共聚單體以含有衍生氧乙烯單位的共聚單體為佳、含1,3-二氧戊環及/或環氧乙烷更佳、含1,3-二氧戊環再更佳。

**【0060】** 共聚單體的含量相對於聚合原料(C)的全質量，以0.1~20質量%為佳、0.5~10質量%更佳。

**【0061】**

(鏈轉移劑)

鏈轉移劑具有調整甲醛共聚物的分子量之機能。

**【0062】** 鏈轉移劑方面，雖不特別限制，可舉例如水、甲酸、甲醇、甲醛、酚、2,6-二甲基酚等之質子性化合物；二甲氧基甲烷(甲縮醛)、原甲酸三甲酯(甲氧基甲縮醛)、二丁氧基甲烷等之醚化合物等。此等之鏈轉移劑可單獨使用亦可2種以上組合使用。

**【0063】** 此等中，鏈轉移劑以含有醚化合物為佳，因得到的甲醛共聚物的末端被安定的甲氧基(-OCH<sub>3</sub>)封端，而以含甲縮醛更佳。

**【0064】** 又，鏈轉移劑可為源自三噁烷之製造步驟者，亦可為另外添加者，以另外添加者為佳。又，源自三噁烷之製造步驟的鏈轉移劑方面，可舉例如水、甲酸、甲醇、甲醛等。此等之源自三噁烷之製造步驟的鏈轉移劑以藉由使三噁烷以蒸餾等精製，在共聚合反應前除去為佳。

**【0065】**

[陽離子性聚合起始劑組成物]

陽離子性聚合起始劑組成物方面，係使用上述者。

**【0066】**

[反應溶液的組成]

反應溶液的組成可因應反應條件、期望的甲醛共聚物的物性等來設定。

**【0067】** 反應溶液中的共聚單體的含量相對於三噁烷100質量份，以0.01~10質量份為佳、0.1~7.5質量份較佳、0.1~5.0質量份再佳、0.3~1.0質量份特別佳。

**【0068】** 反應溶液中的共聚單體的含量相對於三噁烷1mol，以0.001~1mol為佳、0.001~0.1mol較佳、0.001~0.05mol再佳、0.003~0.01mol特別佳。

**【0069】** 反應溶液中的含氟原子之陽離子性聚合起始劑(A)的含量相對於三噁烷，以10~100ppm為佳、20~80ppm較佳、30~60ppm再更佳。

**【0070】** 反應溶液中的含氟原子之陽離子性聚合起始劑(A)的含量相對於三噁烷1mol，以0.00001~1mmol為佳、0.001~0.5mmol較佳、0.005~0.1mmol再佳、0.01~0.05mmol再更佳。

**【0071】** 反應溶液中的其他聚合起始劑的含量相對於三噁烷，以10~100ppm為佳、20~80ppm較佳、30~60ppm再更佳。

**【0072】** 反應溶液中的其他聚合起始劑的含量相對於三噁烷1mol，以0.00001~1mmol為佳、0.001~0.5mmol較

佳、0.005~0.1mmol再佳、0.01~0.05mmol再更佳。

【0073】反應溶液中的親水性醚溶劑(B)的含量相對於三噁烷，以18ppm以上為佳、18~1000ppm較佳、18~300ppm再佳、18~100ppm特佳、18~50ppm最佳。

【0074】反應溶液中的其他溶劑的含量相對於三噁烷1mol，以10~1500ppm為佳、100~1000ppm較佳、300~900ppm再佳、600~800ppm特別佳。

【0075】反應溶液係將聚合原料(C)與上述之陽離子性聚合起始劑組成物混合來調製。但，根據聚合原料(C)及陽離子性聚合起始劑組成物的組成等，在反應溶液可添加適宜成分(共聚單體、鏈轉移劑等)。例如，聚合原料(C)及陽離子性聚合起始劑組成物中之鏈轉移劑的含量的合計值相對於設定值為不足之場合，可對反應溶液添加鏈轉移劑，調整反應溶液中的鏈轉移劑的含量。

#### 【0076】

#### < 氧乙烯共聚物之製造 >

在聚合步驟，由反應溶液得到甲醛聚合物。具體上，在含氟原子之陽離子性聚合起始劑(A)及親水性醚溶劑(B)的存在下，使三噁烷及共聚單體共聚合。

【0077】共聚合的反應溫度以50~150°C為佳、60~120°C更佳。

【0078】共聚合的反應時間以0.1~60分鐘為佳、1~30分鐘更佳。

【0079】共聚合後，以藉由添加聚合停止劑，使含氟

原子之陽離子性聚合起始劑(A)及/或陽離子活性種失活，使共聚合反應停止為佳。

**【0080】** 聚合停止劑方面，雖不特別限制，可舉例如三苯基膦；氨；二乙基胺、三乙基胺、三丁基胺等之胺；三乙醇胺、N-甲基二乙醇胺、N,N-二乙基羥基胺、N-異丙基羥基胺、N,N-雙十八基羥基胺、N,N-二苄基羥基胺等之乙醇胺等。此等之聚合停止劑可單獨使用亦可2種以上組合使用。

**【0081】** 聚合停止劑的添加量為使含氟原子之陽離子性聚合起始劑(A)失活的充分量則不特別限制，相對於含氟原子之陽離子性聚合起始劑(A)的添加量之莫耳比(聚合停止劑的添加量/含氟原子之陽離子性聚合起始劑(A)的添加量)方面，通常使用 $1.0 \times 10^{-1} \sim 1.0 \times 10^1$ 之範圍。

**【0082】** 與共聚合反應的產量相關之POM含有率以80%以上為佳、90%以上較佳、96%以上再佳、97%以上特佳、97.5%以上最佳。又，POM含有率之上限值為100%。又，本說明書中「POM含有率」係藉由實施例記載之方法測定。

### **【0083】**

#### (2)末端安定化步驟

一實施形態中，聚合步驟後，亦可含有末端安定化步驟。該末端安定化步驟為進行甲醛共聚物的末端安定化之步驟。

### **【0084】**

### < 末端安定化 >

得到的甲醛共聚物在末端可具有不安定部 $(-(\text{CH}_2\text{O})_n-\text{H})$ 。藉由進行末端安定化，使前述不安定部解聚合，可變換為安定的末端 $(-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH})$ 。

**【0085】** 末端安定化的方法雖不特別限制，但以使甲醛共聚物熔融進行加熱之方法為佳。末端安定化通常藉由以擠出機進行熔融混煉進行。此時，末端安定化以在末端安定化劑、無機粒子、抗氧化劑、及捕捉劑所構成群組中選出的至少1種存在下進行為佳。

### **【0086】**

#### [末端安定化劑]

末端安定化劑具有使甲醛共聚物中之不安定部的分解速度提升之機能。

**【0087】** 末端安定化劑方面，雖不特別限制，可舉例如氨；三甲基胺、三乙基胺、三丁基胺等之胺；四甲基銨、四乙基銨、乙基三甲基銨、三甲基(2-羥基乙基)銨、三乙基(2-羥基乙基)銨、三丙基(2-羥基乙基)銨、苄基三甲基銨、苄基三乙基銨、苄基三丙基銨等之4級銨的氫氧化物鹽、氫酸鹽(鹽酸鹽、溴氫酸鹽等)、含氧酸鹽(硫酸鹽、硝酸鹽、碳酸鹽等)、羧酸鹽(甲酸鹽、乙酸鹽、丙酸鹽、安息香酸鹽、草酸等)等。此等之末端安定化劑可單獨使用亦可2種以上組合使用。

**【0088】** 此等中，末端安定化劑以含4級銨的氫氧化物鹽為佳、含四甲基銨、四乙基銨、乙基三甲基銨、三甲

基(2-羥基乙基)銨、三乙基(2-羥基乙基)銨、三丙基(2-羥基乙基)銨、苜基三甲基銨、苜基三乙基銨、苜基三丙基銨的氫氧化物鹽之至少1種更佳。

【0089】末端安定化劑的添加量相對於甲醛共聚物100質量份，以0.01~10質量份為佳、0.05~5質量份更佳。

#### 【0090】

[無機粒子]

無機粒子具有使得到的甲醛共聚物的熱安定性提升之機能等。

【0091】無機粒子方面，雖不特別限制，可舉例如滑石、雲母、矽灰石、二氧化矽、層狀雙氫氧化物、碳酸鈣、氫氧化鎂、氫氧化鈣等。此等之無機粒子可單獨使用亦可2種以上組合使用。

【0092】此等中，無機粒子以含滑石、雲母、及層狀雙氫氧化物所構成群組中選出的至少1種為佳、含層狀雙氫氧化物更佳。

【0093】無機粒子的添加量相對於甲醛共聚物100質量份，以0.0001~1質量份為佳、0.005~0.5質量份較佳、0.01~0.2質量再更佳。

#### 【0094】

[抗氧化劑]

抗氧化劑具有防止得到的甲醛共聚物的氧化之機能。

【0095】抗氧化劑方面，雖不特別限制，可舉例如受

阻酚。前述受阻酚方面，例如n-十八基-3-(3',5'-二-t-丁基-4'-羥基苯基)丙酸酯、n-十八基-3-(3'-甲基-5'-t-丁基-4'-羥基苯基)丙酸酯、n-十四基-3-(3',5'-二-t-丁基-4'-羥基苯基)丙酸酯、1,6-己二醇-雙[3-(3,5-二-t-丁基-4-羥基苯基)丙酸酯]、1,4-丁二醇-雙[3-(3,5-二-t-丁基-4-羥基苯基)丙酸酯)、三乙二醇-雙[3-(3-t-丁基-5-甲基-4-羥基苯基)丙酸酯]、肆[亞甲基-3-(3'-t-丁基-4-羥基苯基)丙酸酯]甲烷、N,N'-雙[3-(3,5-二-t-丁基-4-羥基苯基)丙醯基]肼等。此等之抗氧化劑可單獨使用亦可2種以上組合使用。

【0096】此等中，抗氧化劑以含三乙二醇-雙[3-(3-t-丁基-5-甲基-4-羥基苯基)丙酸酯]為佳。

【0097】抗氧化劑的添加量相對於甲醛共聚物100質量份，以0.0001~1質量份為佳、0.001~5質量份較佳、0.003~3質量再更佳。

#### 【0098】

[捕捉劑]

捕捉劑具有捕捉甲醛共聚物的至少一部份經分解等而產生的甲酸及/或甲醛之機能。

【0099】捕捉劑方面，雖不特別限制，例如尼龍6、尼龍11、尼龍12、尼龍66、尼龍610、尼龍6T、尼龍612等之聚醯胺樹脂；硬脂醯基硬脂酸醯胺、硬脂醯基油酸醯胺、硬脂醯基芥酸醯胺、乙二胺-二硬脂酸醯胺、乙二胺-二二十二酸醯胺等之醯胺化合物；脲、N-苯基脲、N,N'-二苯基脲、N-苯基硫脲、N,N'-二苯基硫脲等之脲化合

物；三聚氰胺、苯并胍胺、N-苯基三聚氰胺、梅勒姆、N,N'-二苯基三聚氰胺、N-羥甲基三聚氰胺、N,N'-三羥甲基三聚氰胺、2,4-二胺基-6-環己基三嗪等之三嗪化合物等。此等之捕捉劑可單獨使用亦可2種以上組合使用。

【0100】此等中，捕捉劑以含脲化合物及/或三嗪化合物為佳、含三嗪化合物更佳、含三聚氰胺再更佳。

【0101】捕捉劑的添加量相對於甲醛共聚物100質量份，以0.0001～10質量份為佳、0.001～5質量份較佳、0.003～3質量再更佳。

#### 【0102】

[末端安定化的條件]

末端安定化的溫度方面，雖不特別限制，以260℃以下為佳、240℃以下更佳。末端安定化的溫度的下限方面，為甲醛共聚物的熔點以上之溫度則不特別限制，但以150℃以上為佳、180℃以上較佳、200℃以上再更佳。一實施形態中，末端安定化的溫度以150～260℃為佳、180～260℃較佳、200～240℃再更佳。

【0103】末端安定化的時間方面，雖不特別限制，以1分鐘～3小時為佳、2分鐘～1小時較佳、3分鐘～30分鐘再更佳。

【0104】末端安定化可進行減壓後進行。此時，末端安定化的壓力方面，雖不特別限制，以10～100KPa為佳、10～80KPa較佳、10～50KPa再更佳。

#### 【0105】

### (3)添加劑添加步驟

一實施形態中，在聚合步驟後或末端安定化步驟後亦可包含添加劑添加步驟。該添加劑添加步驟為在甲醛共聚物添加添加劑之步驟。

【0106】前述添加劑方面，雖不特別限制，上述之安定化劑、無機粒子、抗氧化劑、捕捉劑之外，可舉例如著色劑、可塑劑、脫模劑、螢光增白劑、抗靜電劑等。

【0107】藉由在甲醛共聚物添加添加劑，可調整物性。

#### 【0108】

### 3.成形品之製造方法

根據本發明之一形態，提供成形品之製造方法。前述成形品之製造方法包含使上述之方法所製造的甲醛共聚物成形。

【0109】上述之方法所製造的甲醛共聚物因具有高物性，故使用其而成形的成形品亦具有高物性。前述成形品可適用在高性能、高機能的纖維、薄膜、齒輪、軸承等。

#### 【實施方式】

##### [實施例]

【0110】以下，舉實施例將本發明具體地說明，但本發明不限於此等。

#### 【0111】

##### [實施例1]

將含氟原子之陽離子性聚合起始劑(A)之三氟化硼二乙基醚錯合物( $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ )、不具有縮醛構造及活性羥基的親水性醚溶劑(B)之1,2-二甲氧基乙烷(DME)、以及其他溶劑之苯，各自成為7.1質量%、3質量%、及89.9質量%之方式進行混合，藉此製造陽離子性聚合起始劑組成物。

又，陽離子性聚合起始劑組成物所含有的水的含量藉由卡爾費休水分儀測定，為288ppm。

### 【0112】

#### [實施例2]

除使DME的含量變更為25質量%，苯的含量變更為67.9質量%外，以與實施例1相同的方法，製造陽離子性聚合起始劑組成物。

又，以與實施例1相同的方法，測定陽離子性聚合起始劑組成物所含有的水的含量，為327ppm。

### 【0113】

#### [實施例3]

除將DME的含量變更為92.9質量%，苯的含量變更為0質量%之外，以與實施例1相同的方法，製造陽離子性聚合起始劑組成物。

又，以與實施例1相同的方法，測定陽離子性聚合起始劑組成物所含有的水的含量，為332ppm。

### 【0114】

#### [實施例4]

取代DME，使用1,4-二噁烷(DOX)之外，以與實施例1

相同的方法，製造陽離子性聚合起始劑組成物。

又，以與實施例1相同的方法，測定陽離子性聚合起始劑組成物所含有的水的含量，為326ppm。

**【0115】**

[實施例5]

除將DOX的含量變更為25質量%，苯的含量變更為67.9質量%之外，以與實施例4相同的方法，製造陽離子性聚合起始劑組成物。

又，以與實施例1相同的方法，測定陽離子性聚合起始劑組成物所含有的水的含量，為340ppm。

**【0116】**

[實施例6]

除將DOX的含量變更為92.9質量%，苯的含量變更為0質量%之外，以與實施例4相同的方法，製造陽離子性聚合起始劑組成物。

又，以與實施例1相同的方法，測定陽離子性聚合起始劑組成物所含有的水的含量，為348ppm。

**【0117】**

[實施例7]

除取代DME，使用四氫呋喃(THF)以外，以與實施例1相同的方法，製造陽離子性聚合起始劑組成物。

又，以與實施例1相同的方法，測定陽離子性聚合起始劑組成物所含有的水的含量，為306ppm。

**【0118】**

**[實施例 8]**

除將 THF 的含量變更為 10 質量%，苯的含量變更為 82.9 質量%之外，以與實施例 7 相同的方法，製造陽離子性聚合起始劑組成物。

又，以與實施例 1 相同的方法，測定陽離子性聚合起始劑組成物所含有的水的含量，為 327 ppm。

**【 0119】****[實施例 9]**

除將 THF 的含量變更為 25 質量%，苯的含量變更為 67.9 質量%之外，以與實施例 7 相同的方法，製造陽離子性聚合起始劑組成物。

又，以與實施例 1 相同的方法，測定陽離子性聚合起始劑組成物所含有的水的含量，為 351 ppm。

**【 0120】****[實施例 10]**

除添加含氟原子之陽離子性聚合起始劑(A)之參(五氟苯基)硼烷三水合物(TPB·3H<sub>2</sub>O)成為 0.3 質量%，苯的含量變更為 89.6 質量%之外，以與實施例 1 相同的方法，製造陽離子性聚合起始劑組成物。

又，以與實施例 1 相同的方法，測定陽離子性聚合起始劑組成物所含有的水的含量，為 642 ppm。

**【 0121】****[實施例 11]**

除將 DME 的含量變更為 10 質量%，苯的含量變更為

82.6質量%之外，以與實施例10相同的方法，製造陽離子性聚合起始劑組成物。

又，以與實施例1相同的方法，測定陽離子性聚合起始劑組成物所含有的水的含量，為659ppm。

**【0122】**

[實施例12]

除將DME的含量變更為92.6質量%，苯的含量變更為0質量%之外，以與實施例10相同的方法，製造陽離子性聚合起始劑組成物。

又，以與實施例1相同的方法，測定陽離子性聚合起始劑組成物所含有的水的含量，為662ppm。

**【0123】**

[比較例1]

除將DME的含量變更為0質量%，苯的含量變更為92.9質量%之外，以與實施例1相同的方法，製造陽離子性聚合起始劑組成物。

又，以與實施例1相同的方法，測定陽離子性聚合起始劑組成物所含有的水的含量，為276ppm。

**【0124】**

[比較例2]

除將DME的含量變更為2.2質量%，苯的含量變更為90.7質量%之外，以與實施例1相同的方法，製造陽離子性聚合起始劑組成物。

又，以與實施例1相同的方法，測定陽離子性聚合起

始劑組成物所含有的水的含量，為291ppm。

**【0125】**

[比較例3]

除添加TPB·3H<sub>2</sub>O成為0.3質量%，DME的含量變更為0質量%，苯的含量變更為92.6質量%之外，以與實施例1相同的方法，製造陽離子性聚合起始劑組成物。

又，以與實施例1相同的方法，測定陽離子性聚合起始劑組成物所含有的水的含量，為619ppm。

**【0126】**

[比較例4]

除添加TPB·3H<sub>2</sub>O成為0.3質量%，DME的含量變更為2.2質量%，苯的含量變更為90.4質量%之外，以與實施例1相同的方法，製造陽離子性聚合起始劑組成物。

又，以與實施例1相同的方法，測定陽離子性聚合起始劑組成物所含有的水的含量，為595ppm。

**【0127】** 以實施例1～12及比較例1～4製造的陽離子性聚合起始劑組成物表示於下述表1。

**【0128】**

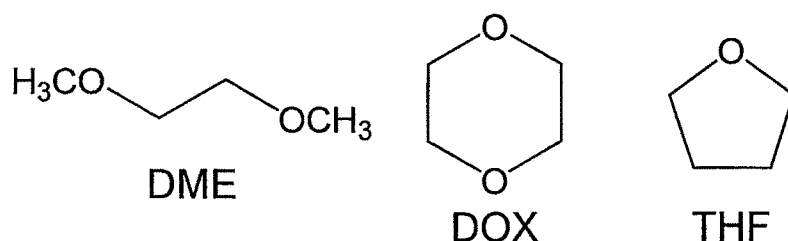
[表1]

	含氟原子之陽離子性 聚合起始劑 (A)		親水性醚 溶劑 (B)		苯	水	合計
	BF <sub>3</sub> ·EtO <sub>2</sub>	TPB·3H <sub>2</sub> O	種類	含量 (質量%)	含量 (質量%)	含量 (ppm)	
	含量 (質量%)	含量 (質量%)					
實施例 1	7.1	0	DME	3	89.9	288	100
實施例 2	7.1	0	DME	25	67.9	327	100
實施例 3	7.1	0	DME	92.9	0	332	100
實施例 4	7.1	0	DOX	3	89.9	326	100
實施例 5	7.1	0	DOX	25	67.9	340	100
實施例 6	7.1	0	DOX	92.9	0	348	100
實施例 7	7.1	0	THF	3	89.9	306	100
實施例 8	7.1	0	THF	10	82.9	327	100
實施例 9	7.1	0	THF	25	67.9	351	100
實施例 10	7.1	0.3	DME	3	89.6	642	100
實施例 11	7.1	0.3	DME	10	82.6	659	100
實施例 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】親水性醚溶劑(B)之二甲氧基乙烷(DME)、1,4-二噁烷(DOX)、四氫呋喃(THF)的構造式如以下所示。

## 【0130】

【化1】



## 【0131】

[評估]

關於實施例 1~12 及比較例 1~4 所製造的陽離子性聚合起始劑組成物，進行金屬腐蝕性、以及製造之甲醛共聚物之 POM 含有率及熔體流動速率 (MFR) 的評估。又，在以

下的記載，有將末端安定化前之甲醛共聚物特別稱為「粗甲醛共聚物」之情況。

### 【0132】

(金屬腐蝕性)

將寬20mm、長30mm、厚度1.5mm的SUS304(Cr-Ni系沃斯田鐵系不鏽鋼)平板2枚，使用SUS304之熔接棒，以前述平板2枚之短邊(20mm)彼此兩面熔接，對兩面實施拋光處理。使經熔接·拋光處理的SUS平板以丙酮脫脂後，進行乾燥，得到「金屬腐蝕性試驗前的試驗片」。

【0133】將試驗片及陽離子性聚合起始劑組成物100mL投入100mL之螺旋蓋瓶，關緊後靜置於23℃的暗處。40日後從陽離子性聚合起始劑組成物取出試驗片，將試驗片以丙酮洗淨及乾燥，得到「金屬腐蝕性試驗後的試驗片」。

【0134】由下式算出試驗片之重量減少率(%)。

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

此時，W1為「金屬腐蝕性試驗前的試驗片」之重量(g)、W2為「金屬腐蝕性試驗後的試驗片」之重量(g)。

【0135】陽離子性聚合起始劑組成物的金屬腐蝕性用以下的基準進行評估。得到的結果如下述表3。

○：重量減少率為0.02%以下

x：重量減少率超過0.02%

【0136】又，另外回收取出金屬腐蝕性試驗後的試驗片的陽離子性聚合起始劑組成物。以下，金屬腐蝕性試驗

後的陽離子性聚合起始劑組成物亦稱為「陽離子性聚合起始劑組成物(金屬腐蝕性試驗後)」。又，金屬腐蝕性試驗前的陽離子性聚合起始劑組成物亦稱為「陽離子性聚合起始劑組成物(金屬腐蝕性試驗前)」。

### 【0137】

(粗甲醛共聚物(POM)含有率)

(1)陽離子性聚合起始劑組成物(金屬腐蝕性試驗前)的POM含有率

於夾套通過65°C的溫水加溫的附夾套批次反應器(容積5L)中，投入1,3,5-三噁烷(TOX)1200g、共聚單體之1,3-二氧戊環48g、及鏈轉移劑之甲縮醛相對1,3,5-三噁烷為300ppm。接著使攪拌翼以60rpm進行旋轉，使內容物邊攪拌混合，邊將陽離子性聚合起始劑組成物(金屬腐蝕性試驗前)注入，開始聚合反應。自聚合反應開始15分鐘後，停止批次反應器之攪拌翼，得到粗甲醛共聚物作為反應物。

【0138】又，聚合反應的條件如下述表2。又，表2中，「ppm-TOX」為相對於1,3,5-三噁烷的添加量之各成分的添加量(ppm)。又，「mmol/mol-TOX」為相對於1,3,5-三噁烷的添加量(1mol)之各成分的添加量(mmol)。

### 【0139】

[表2]

	含氟原子之陽離子性 聚合起始劑 (A)						親水性醚 溶劑 (B)		苯	甲縮醛
	BF <sub>3</sub> ·EtO <sub>2</sub>		TPB·3H <sub>2</sub> O		種類	ppm-TOX	ppm-TOX			
	ppm-TOX	mmol/mol-TOX	ppm-TOX	mmol/mol-TOX						
實施例 1	54.9	0.035	0	0	DME	23.2	695.5	300		
實施例 2	54.9	0.035	0	0	DME	193.4	525.3	300		
實施例 3	54.9	0.035	0	0	DME	718.7	0	300		
實施例 4	54.9	0.035	0	0	DOX	23.2	695.5	300		
實施例 5	54.9	0.035	0	0	DOX	193.4	525.3	300		
實施例 6	54.9	0.035	0	0	DOX	718.7	0	300		
實施例 7	54.9	0.035	0	0	THF	23.2	695.5	300		
實施例 8	54.9	0.035	0	0	THF	77.4	641.3	300		
實施例 9	54.9	0.035	0	0	THF	193.4	525.3	300		
實施例 10	47.1	0.030	1.9	0.0003	DME	19.9	594.3	300		
實施例 11	47.1	0.030	1.9	0.0003	DME	66.3	547.9	300		
實施例 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】聚合反應後從反應器採取粗粒狀的粗甲醛共聚物的一部份。接著，將採取的粗粒狀的粗甲醛共聚物以丙酮進行2次洗淨後，以樣品磨機粉碎，藉由真空乾燥機在60℃進行2小時真空乾燥。藉此，除去丙酮及殘存之未反應單體。

【0141】藉由下式，算出粗粒狀的粗甲醛共聚物中所含有的粗甲醛共聚物(POM)的含有率(質量%)。

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

此時，A為未反應單體除去前的粗甲醛共聚物的質量(g)、B為未反應單體除去後的粗甲醛共聚物的質量(g)。

【0142】POM含有率係遵照以下的基準進行評估。又，POM含有率愈高，未反應單體愈少，意味著聚合反應充分進行。得到的結果如下述表3。

◎：POM含有率為97.5質量%以上

○：POM含有率為97質量%以上未達97.5質量%

△：POM含有率為96質量%以上未達97質量%

x：POM含有率未達96質量%

【0143】

(2)陽離子性聚合起始劑組成物(金屬腐蝕性試驗後)的POM含有率

取代陽離子性聚合起始劑組成物(金屬腐蝕性試驗前)，使用陽離子性聚合起始劑組成物(金屬腐蝕性試驗後)，同樣地評估POM含有率。得到的結果如下述表3。

【0144】

### (3)POM含有率的變化率判定

藉由下式，算出POM含有率的變化率(%)。

變化率(%)=(金屬腐蝕性試驗後的POM含有率-金屬腐蝕性試驗前的POM含有率)/(金屬腐蝕試驗前的POM含有率)×100

【0145】變化率係遵照以下的基準進行評估。又，變化率愈低(負之數值愈小)，意味著藉由金屬腐蝕性試驗，在陽離子性聚合起始劑組成物中溶出的金屬成分愈不阻礙聚合反應。得到的結果如下述表3。

◎：-0.2%以上

○：-0.5%以上未達-0.2%

△：-0.8%以上未達-0.5%

x：未達-0.8%

### 【0146】

(熔體流動速率(MFR))

(1)陽離子性聚合起始劑組成物(金屬腐蝕性試驗前)的MFR

以與陽離子性聚合起始劑組成物(金屬腐蝕性試驗前)的POM含有率記載之方法同樣的方法進行聚合反應。對得到的粗甲醛共聚物，進行含氟原子之陽離子性聚合起始劑(A)的失活及末端安定化後，測定熔體流動速率(MFR)。

【0147】含氟原子之陽離子性聚合起始劑(A)的失活及末端安定化如以下進行。將從聚合反應後的反應器採取的粗粒狀的粗甲醛共聚物在三乙基胺1%溶液(水：甲醇=1:4(體積比))中進行濕式粉碎，以丙酮進行2次洗淨後，

使用真空乾燥機在60℃進行2小時真空乾燥。對乾燥後的粉末狀的粗甲醛共聚物100質量份，加入三乙二醇-雙[3-(3-t-丁基-5-甲基-4-羥基苯基)丙酸酯](Irganox(註冊商標)245、BASF日本股份公司製)0.3重量份、三聚氰胺(三井化學股份公司製)0.05重量份，使用加熱混煉機(Labo Plastomil 14C150、股份公司東洋精機製作所製)，在220℃進行20分鐘熔融混煉。

【0148】使經末端安定化的甲醛共聚物藉由ASTM-D1238(190℃、2.16kg加重下)，測定MFR(g/10分鐘)。

【0149】MFR係遵照以下基準進行評估。又，MFR愈小，意味著分子量愈大。得到的結果如下述表3。

◎：MFR為6.1g/10分鐘以下

○：MFR超過6.1g/10分鐘6.2g/10分鐘以下

△：MFR超過6.2g/10分鐘7.0g/10分鐘以下

x：MFR超過7.0g/10分鐘

【0150】

(2)陽離子性聚合起始劑組成物(金屬腐蝕性試驗後)的MFR

取代陽離子性聚合起始劑組成物(金屬腐蝕性試驗前)，使用陽離子性聚合起始劑組成物(金屬腐蝕性試驗後)，同樣地評估MFR。得到的結果如下述表3。

【0151】

(3)MFR之變化率判定

藉由下式，算出MFR之變化率(%)。

變化率(%)=(金屬腐蝕試驗後的MFR-金屬腐蝕性試驗

前的MFR)/(金屬腐蝕性試驗前的MFR)×100

【0152】變化率藉由以下的基準進行評估。又，變化率愈低(正之數值愈小)，意味著藉由金屬腐蝕性試驗於陽離子性聚合起始劑組成物中溶出之金屬成分愈不阻礙聚合反應。得到的結果如下述表3。

◎：3%以下

○：超過3%且5%以下

△：超過5%且7%以下

×：超過7%

【0153】

[表3]

	金屬腐蝕性	POM含有率			MFR		
		腐蝕性試驗前	腐蝕性試驗後	變化率判定	腐蝕性試驗前	腐蝕性試驗後	變化率判定
實施例1	○	◎	◎	◎	○	○	◎
實施例2	○	◎	◎	◎	○	○	○
實施例3	○	◎	◎	◎	○	○	△
實施例4	○	◎	◎	◎	○	○	◎
實施例5	○	◎	◎	◎	○	○	○
實施例6	○	○	○	◎	○	△	△
實施例7	○	○	◎	◎	○	○	◎
實施例8	○	○	○	◎	○	△	○
實施例9	○	○	△	○	○	△	△
實施例10	○	◎	◎	◎	○	○	◎
實施例11	○	◎	◎	◎	○	○	◎
實施例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】由表3之結果，可知實施例1~12之陽離子性聚合起始劑組成物可防止金屬腐蝕。又，可知因POM含有率的變化率低，故可藉由防止金屬腐蝕而可抑制金屬成分的溶出，可抑制聚合反應之阻礙。進一步可知因MFR之變化率低故可抑制得到的甲醛共聚物的物性的降低。

## 【發明申請專利範圍】

【請求項1】一種陽離子性聚合起始劑組成物，其係含有含氟原子之陽離子性聚合起始劑(A)與不具有縮醛構造及活性羥基的親水性醚溶劑(B)，

前述親水性醚溶劑(B)的含量相對陽離子性聚合起始劑組成物的全質量而言為2.5質量%以上。

【請求項2】如請求項1記載之陽離子性聚合起始劑組成物，其中，前述含氟原子之陽離子性聚合起始劑(A)含有三氟化硼化合物。

【請求項3】如請求項2記載之陽離子性聚合起始劑組成物，其中，前述含氟原子之陽離子性聚合起始劑(A)含有氟化芳基硼化合物。

【請求項4】如請求項1記載之陽離子性聚合起始劑組成物，其中，前述親水性醚溶劑(B)含有含2個以上之氧原子的鏈狀醚及含2個以上之氧原子的環狀醚之至少1個。

【請求項5】如請求項4記載之陽離子性聚合起始劑組成物，其中，前述親水性醚溶劑(B)的含量相對陽離子性聚合起始劑組成物的全質量而言為2.5~60質量%。

【請求項6】如請求項1記載之陽離子性聚合起始劑組成物，其中，前述親水性醚溶劑(B)含有含1個氧原子的鏈狀醚及含1個氧原子的環狀醚之至少1個。

【請求項7】如請求項6記載之陽離子性聚合起始劑組成物，其中，前述親水性醚溶劑(B)的含量相對陽離子性聚合起始劑組成物的全質量而言為2.5~20質量%。

【請求項8】一種甲醛共聚物之製造方法，其係具有由含有含1,3,5-三噁烷的聚合原料(C)與請求項1～7中任1項記載之陽離子性聚合起始劑組成物之反應溶液得到甲醛聚合物之聚合步驟。

【請求項9】如請求項8記載之製造方法，其中，前述反應溶液中的親水性醚溶劑(B)的含量相對1,3,5-三噁烷而言為18ppm以上。

【請求項10】如請求項9記載之製造方法，其中，前述反應溶液中的親水性醚溶劑(B)的含量相對1,3,5-三噁烷而言為18～100ppm。

【請求項11】一種成形品之製造方法，其係包含將以請求項8記載之方法製造的甲醛聚合物成形者。