

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4387619号
(P4387619)

(45) 発行日 平成21年12月16日(2009.12.16)

(24) 登録日 平成21年10月9日(2009.10.9)

(51) Int.Cl. F I
CO8G 2/22 (2006.01) CO8G 2/22
CO8L 59/02 (2006.01) CO8L 59/02
CO8L 59/04 (2006.01) CO8L 59/04

請求項の数 7 (全 25 頁)

(21) 出願番号	特願2001-298063 (P2001-298063)	(73) 特許権者	303046314 旭化成ケミカルズ株式会社 東京都千代田区神田神保町一丁目105番地
(22) 出願日	平成13年9月27日(2001.9.27)	(74) 代理人	100116713 弁理士 酒井 正己
(65) 公開番号	特開2003-105048 (P2003-105048A)	(74) 代理人	100094709 弁理士 加々美 紀雄
(43) 公開日	平成15年4月9日(2003.4.9)	(74) 代理人	100117145 弁理士 小松 純
審査請求日	平成15年12月12日(2003.12.12)	(72) 発明者	番 幸裕 神奈川県川崎市川崎区夜光1丁目3番1号 旭化成株式会社内
審判番号	不服2006-1135 (P2006-1135/J1)		
審判請求日	平成18年1月18日(2006.1.18)		

最終頁に続く

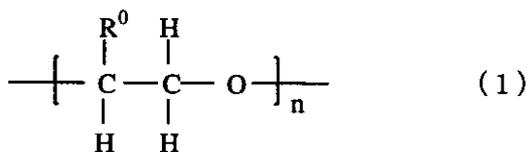
(54) 【発明の名称】 分岐ポリオキシメチレン共重合体及びその樹脂組成物

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

トリオキサン(a)100質量部、単官能グリシジル化合物(b)0.001~20質量部、環状エーテル及び/又は環状ホルマール(c)0~10質量部をカチオン重合触媒を用いて共重合して得られるオキシメチレン単位(-CH₂O-)と、下記一般式(1)に示されるオキシアルキレン単位から構成される分岐を有するポリオキシメチレン共重合体において、一般式(1)のn=1の割合がオキシアルキレン単位全体の95mol%以上、n=2の割合がオキシアルキレン単位全体の5mol%未満であることを特徴とする分岐ポリオキシメチレン共重合体。

【化1】



(式中、n=1、R⁰は水素または分子量15~2,000の有機基を表す。)

【請求項2】

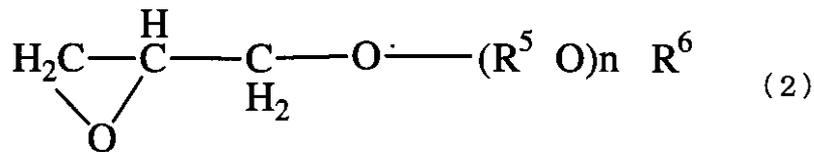
単官能グリシジル化合物(b)が単官能グリシジルエーテルであることを特徴とする請求

項 1 記載の分岐ポリオキシメチレン共重合体。

【請求項 3】

単官能グリシジルエーテルが下記一般式 (2)、(3)、(4) のいずれかで表されることを特徴とする請求項 2 記載の分岐ポリオキシメチレン共重合体。

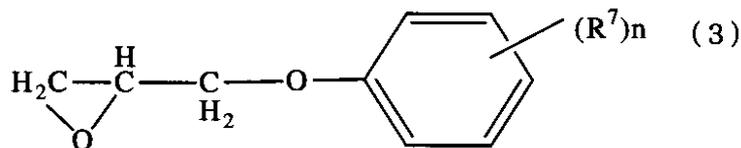
【化 2】



10

(式中 R^5 は炭素数 1 ~ 30 のアルキレン基、 n は 0 ~ 30 の整数であり、 R^6 は炭素数 1 ~ 30 のアルキル基、炭素数 2 ~ 40 のアルケニル基またはアルキニル基を表す。)

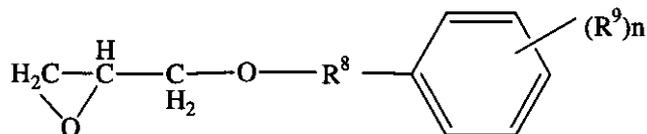
【化 3】



20

(式中 R^7 はフェニル基の水素置換基を示すものであり、ハロゲン基、アミノ基、アセチル基、炭素数 1 ~ 12 のアルキル基、アルコキシル基、炭素数 3 のアリル基、炭素数 6 ~ 20 のアリアル基、置換アリアル基を表し、 n は 0 ~ 5 の整数であり、 R^7 は同一でも異なっても良い。)

【化 4】



30

(4)

(式中 R^8 は炭素数 1 ~ 30 のアルキレン基、置換アルキレン基、炭素数 2 ~ 20 のポリアルキレンオキシドグリコール残基、 R^9 はハロゲン基、アミノ基、アセチル基、炭素数 1 ~ 12 のアルキル基、アルコキシル基、炭素数 3 のアリル基、炭素数 6 ~ 20 のアリアル基、置換アリアル基を表し、 n は 0 ~ 5 の整数であり、 R^9 は同一でも異なっても良い。)

【請求項 4】

40

両末端がヒドロキシアルキル化された水素添加液状ポリブタジエン (d) をトリオキサン 100 質量部に対して 0.001 ~ 10 質量部を共重合することを特徴とする請求項 1 ~ 3 のいずれかに記載の分岐ポリオキシメチレン共重合体。

【請求項 5】

該分岐ポリオキシメチレン共重合体が下記に示すポリオキシメチレン共重合体の有する不安定な末端部の分解除去処理を経て得られたものであることを特徴とする請求項 1 ~ 4 のいずれかに記載の分岐ポリオキシメチレン共重合体。

〔不安定な末端部の分解除去処理〕

下記一般式 (5) で表わされる少なくとも一種の第 4 級アンモニウム化合物が、ポリオキシメチレン共重合体と第 4 級アンモニウム化合物の合計質量に対する、下記式 (6) で表

50

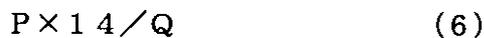
わされる第4級アンモニウム化合物由来の窒素の量に換算して0.05～50質量ppm存在下に、ポリオキシメチレン共重合体の融点以上260以下の温度で、ポリオキシメチレン共重合体を溶融させた状態で熱処理する。

【化5】



(式中、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 は、各々独立して、炭素数1～30の非置換アルキル基または置換アルキル基；炭素数6～20のアリール基；炭素数1～30の非置換アルキル基または置換アルキル基が少なくとも1個の炭素数6～20のアリール基で置換されたアラルキル基；または炭素数6～20のアリール基が少なくとも1個の炭素数1～30の非置換アルキル基または置換アルキル基で置換されたアルキルアリール基を表わし、非置換アルキル基または置換アルキル基は直鎖状、分岐状、または環状である。上記置換アルキル基の置換基はハロゲン、水酸基、アルデヒド基、カルボキシル基、アミノ基、またはアミド基である。また、上記非置換アルキル基、アリール基、アラルキル基、アルキルアリール基は水素原子がハロゲンで置換されていてもよい。 n は1～3の整数を表わす。 X は水酸基、または炭素数1～20のカルボン酸、ハロゲン化水素以外の水素酸、オキソ酸、無機チオ酸もしくは炭素数1～20の有機チオ酸の酸残基を表わす。)

【化6】



(式中、 P は第4級アンモニウム化合物のポリオキシメチレン共重合体及び第4級アンモニウム化合物の合計質量に対する量(ppm)を表わし、14は窒素の原子量であり、 Q は第4級アンモニウム化合物の分子量を表わす。)

【請求項6】

請求項1～5のいずれかに記載の分岐ポリオキシメチレン共重合体100質量部と線状ポリオキシメチレン重合体0.1～400質量部を混合してなるポリオキシメチレン樹脂組成物であって、該分岐ポリオキシメチレン共重合体又はポリオキシメチレン樹脂組成物100質量部に結晶核剤を0.001～10質量部配合してなることを特徴とするポリオキシメチレン樹脂組成物。

【請求項7】

請求項1～6のいずれかに記載の分岐ポリオキシメチレン共重合体又は、ポリオキシメチレン樹脂組成物を成形して得られる成形体。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は剛性、熱安定性、寸法精度が優れ、更にはクリープ特性が著しく優れるとともに、溶融物の流動性及び熱安定性が優れるために外観的にも優れた分岐ポリオキシメチレン共重合体及びその組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】

ポリオキシメチレン樹脂はバランスの取れた機械的特性、耐疲労性、耐摩擦・磨耗性、耐薬品性、及び成形性に優れ、自動車、電気・電子機器、その他精密機械、建材配管等に広く利用されている。しかし、用途によってはさらに剛性、クリープ特性を向上させる目的でガラス繊維、炭素繊維、アルミナ繊維、ガラスフレーク、タルク等の強化材を添加した組成物が提案されている(例えば特開昭62-91551、特開昭63-235357号公報)。

【0003】

しかしながら上記のような強化材を添加した強化ポリオキシメチレン樹脂組成物は、ポリ

10

20

30

40

50

オキシメチレン樹脂組成物単独に比較して溶融物の流動性が著しく低下するため、高温・高射出圧力で成形すると樹脂の熱劣化や変色により成形品の外観が悪くなり、さらに強化材が配向することで成形品のウエルド特性が低下したり、そりが大きくなるという問題があった。また、無機の結晶核剤をポリオキシメチレン樹脂組成物に添加することで、機械的物性を改良した組成物が提案されているが（例えば特開昭47-11136号公報）、強化材を添加した組成物に比べて機械的物性の改良の程度は小さく、要求される物性を必ずしも満足できないという問題があった。また、トリオキサンを主モノマーとしてモノグリシジル化合物、環状エーテル等をコモノマー成分として重合して得られる分岐ポリオキシメチレンの剛性、クリープ性の向上について開示されているが（例えば特開平11-279245、特開2000-38429、特開2000-95829、特開2000-95830、特開2000-264940、特開2001-2885、特開2001-2886、特開2001-2887号公報等）、その性能や物性のバランスは十分ではない。

10

【0004】

【発明が解決しようとする課題】

本発明の目的は上記の如き課題を解決し、生産性が優れ、強化剤を使用することなく、剛性、クリープ性を大幅に改良し、熱安定性の向上、更には寸法精度が著しく優れると共に、溶融物の流動性が優れるために外観的にも優れた成形品を容易に成形できる分岐ポリオキシメチレン共重合体及び、その組成物を提供することにある。

【0005】

【課題を解決するための手段】

20

本発明者らは、上記目的を達成するために鋭意検討した結果、トリオキサンにある種の特定のモノグリシジル化合物を共重合することにより、ポリオキシメチレン共重合体の剛性、クリープ性、寸法精度を向上させる効果があることを見出し、本発明に至った。

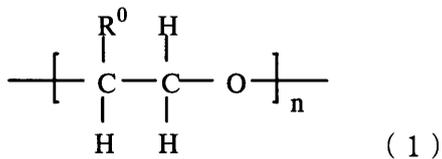
即ち本発明は、

1. トリオキサン(a)100質量部と単官能グリシジル化合物(b)0.001~20質量部、環状エーテル及び/又は環状ホルマール(c)0~10質量部をカチオン重合触媒を用いて共重合して得られるオキシメチレン単位(-CH₂O-)と、下記一般式(1)に示されるオキシアルキレン単位から構成される分岐を有するポリオキシメチレン共重合体において、一般式(1)のn=1の割合がオキシアルキレン単位全体の95mol%以上、n=2の割合がオキシアルキレン単位全体の5mol%未満である分岐ポリオキシメチレン共重合体。

30

【0006】

【化5】



40

【0007】

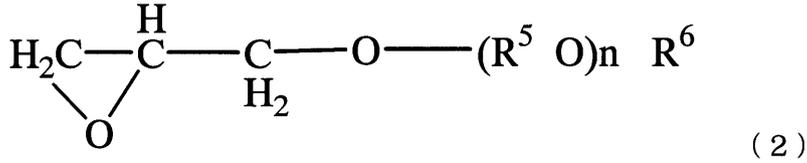
(式中、n=1、R⁰は水素または分子量15~2,000の有機基を表す。)

2. 単官能グリシジル化合物(b)が単官能グリシジルエーテルである前記1.に記載の分岐ポリオキシメチレン共重合体。

3. 単官能グリシジルエーテルが下記一般式(2)、(3)、(4)で表される前記2.に記載の分岐ポリオキシメチレン共重合体。

【0008】

【化6】



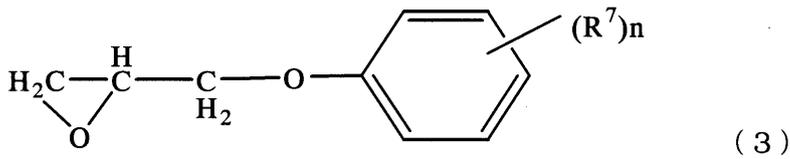
【0009】

(式中R⁵は炭素数1～30のアルキレン基、nは0～30の整数であり、R⁶は炭素数1～30のアルキル基、炭素数2～40のアルケニル基またはアルキニル基を表す。)

10

【0010】

【化7】



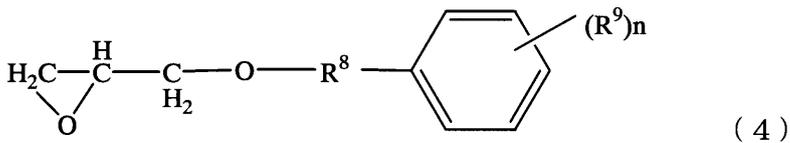
【0011】

(式中R⁷はフェニル基の水素置換基を示すものであり、ハロゲン基、アミノ基、アセチル基、炭素数1～12のアルキル基、アルコキシル基、炭素数3のアリル基、炭素数6～20のアリール基、置換アリール基を表し、nは0～5の整数であり、R³は同一でも異なっても良い。)

20

【0012】

【化8】



30

【0013】

(式中R⁸は炭素数1～30のアルキレン基、置換アルキレン基、炭素数2～20のポリアルキレンオキシドグリコール残基、R⁹はハロゲン基、アミノ基、アセチル基、炭素数1～12のアルキル基、アルコキシル基、炭素数3のアリル基、炭素数6～20のアリール基、置換アリール基を表し、nは0～5の整数であり、R⁹は同一でも異なっても良い。)

【0014】

4. 両末端がヒドロキシル化された水素添加液状ポリブタジエン(d)をトリオキサン100質量部に対して0.001～10質量部を共重合することを特徴とする前記1.～3.のいずれかに記載の分岐ポリオキシメチレン共重合体。

40

5. 該分岐ポリオキシメチレン共重合体が下記に示すポリオキシメチレン共重合体の有する不安定な末端部の分解除去処理を経て得られたものであることを特徴とする前記1.～4.のいずれかに記載の分岐ポリオキシメチレン共重合体。

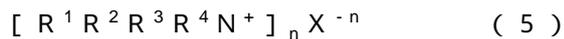
【0015】

〔不安定な末端部の分解除去処理〕

下記一般式(5)で表わされる少なくとも一種の第4級アンモニウム化合物が、ポリオキシメチレン共重合体と第4級アンモニウム化合物の合計重量に対する、下記式(6)で表わされる第4級アンモニウム化合物由来の窒素の量に換算して0.05～50重量ppm

50

存在下に、ポリオキシメチレン共重合体の融点以上260以下の温度で、ポリオキシメチレン共重合体を溶融させた状態で熱処理する。



【0016】

(式中、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 は、各々独立して、炭素数1~30の非置換アルキル基または置換アルキル基；炭素数6~20のアリール基；炭素数1~30の非置換アルキル基または置換アルキル基が少なくとも1個の炭素数6~20のアリール基で置換されたアラルキル基；または炭素数6~20のアリール基が少なくとも1個の炭素数1~30の非置換アルキル基または置換アルキル基で置換されたアルキルアリール基を表わし、非置換アルキル基または置換アルキル基は直鎖状、分岐状、または環状である。上記置換アルキル基の置換基はハロゲン、水酸基、アルデヒド基、カルボキシル基、アミノ基、またはアミド基である。また、上記非置換アルキル基、アリール基、アラルキル基、アルキルアリール基は水素原子がハロゲンで置換されていてもよい。 n は1~3の整数を表わす。 X は水酸基、または炭素数1~20のカルボン酸、ハロゲン化水素以外の水素酸、オキソ酸、無機チオ酸もしくは炭素数1~20の有機チオ酸の酸残基を表わす。)

10

【0017】



(式中、 P は第4級アンモニウム化合物のポリオキシメチレン共重合体及び第4級アンモニウム化合物の合計重量に対する量(ppm)を表わし、14は窒素の原子量であり、 Q は第4級アンモニウム化合物の分子量を表わす。)

20

【0018】

6.前記1.~5.のいずれかに記載の分岐ポリオキシメチレン共重合体100質量部と線状ポリオキシメチレン重合体0.1~400質量部を混合してなることを特徴とするポリオキシメチレン樹脂組成物。

7.前記1.~6.のいずれかに記載の分岐ポリオキシメチレン共重合体又はポリオキシメチレン樹脂組成物100質量部に結晶核剤を0.001~10質量部配合してなることを特徴とするポリオキシメチレン樹脂組成物。

8.前記1.~7.のいずれかに記載の分岐ポリオキシメチレン共重合体又はポリオキシメチレン樹脂組成物を成形して得られることを特徴とする自動車用の部品、またはオフィスオートメーション機器、音楽、映像または情報機器、通信機器、電気機器、電子機器、玩具、スポーツ用品、家具、住宅設備機器に関するものである。

30

【0019】

【発明の実施の形態】

以下、本発明につき詳しく説明する。本発明のポリオキシメチレン樹脂組成物において基本骨格となる分岐ポリオキシメチレン共重合体はトリオキサン(a)と単官能グリシジル化合物(b)、環状エーテル及び/又は環状ホルマール(c)をカチオン重合触媒を用いて共重合して得ることができる。

ここで、トリオキサン(a)は水、メタノール等の不純物の少ないものが好ましい。

【0020】

本発明における単官能グリシジル化合物(b)とはその化合物内に1つのグリシジル基を有するもので、グリシジル基に結合する有機基が本発明における分岐ポリオキシメチレン共重合体の分岐成分となる。単官能グリシジル化合物(b)としては前記一般式(2)、(3)、(4)で表されるグリシジル化合物が好ましく、メチルグリシジルエーテル、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、2-エチルヘキシルグリシジルエーテル、デシルグリシジルエーテル、ステアリルグリシジルエーテル、アリルグリシジルエーテル、2-メチルオクチルグリシジルエーテル、メトキシポリエチレングリコールモノグリシジルエーテル、エトキシポリエチレングリコールモノグリシジルエーテル、ブトキシポリエチレングリコールモノグリシジルエーテル、フェノキシポリエチレングリコールモノグリシジルエーテル、p-ターシャリーブチルフェニルグリシジルエーテル、sec-ブチルフェニルグリシジルエーテル、n-ブチルフェ

40

50

ニルグリシジルエーテル、フェニルフェノールグリシジルエーテル、クレジルグリシジルエーテル、ジブロモクレジルグリシジルエーテル等が挙げられる。好ましくは前記一般式(2)、(3)であり、特に好ましくは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、フェニルフェノールグリシジルエーテルである。単官能グリシジル化合物(b)の混合量はトリオキサン(a)100質量部に対して0.001~20質量部であり、好ましくは0.1~15質量部、特に好ましくは0.2~10質量部である。単官能グリシジル化合物が0.001質量部未満であると、得られる分岐ポリオキシメチレン共重合体のクリープ特性が目的を達するレベルに至らず、20質量部を越えると結晶化度が著しく低下することから剛性が低くなる。

【0021】

また、本発明で使用する分岐ポリオキシメチレン共重合体は上記以外の分岐または架橋構造を形成しうる化合物を併用して重合しても良い。分岐または架橋構造を形成しうる化合物としては多価アルコールまたは多官能性グリシジルエーテルであり、多価アルコールとしてはグリセリン、トリメチレールプロパン、ペンタエリスリトール、ジグリセリン、ソルビタン、ソルビタンモノエステル等が挙げられ、多官能性グリシジルエーテルとしてはエチレングリコールジグリシジルエーテル、ジエチレングリコールジグリシジルエーテル、1,4-ブタンジオールジグリシジルエーテル、グリセリントリグリシジルエーテル、トリメチロールプロパントリグリシジルエーテル、ペンタエリスリトールペンタグリシジルエーテル等が挙げられる。

【0022】

本発明における環状エーテル及び/又は環状ホルマール(c)とは、例えばエチレンオキサイド、プロピレンオキサイド、1,3-ジオキソラン、1,3-プロパンジオールホルマール、1,4-ブタンジオールホルマール、1,5-ペンタンジオールホルマール、1,6-ヘキサジオールホルマール、ジエチレングリコールホルマール、1,3,5-トリオキセパン、1,3,6-トリオキオカン及び、これらの群から選ばれる2種以上の混合物であり、これらを2種以上併用しても良く、これら環状エーテル及び/又は環状ホルマールをトリオキサン(a)100質量部に対し0~10質量部、好ましくは0~5質量部、更に好ましくは0~4質量部混合して重合する。環状エーテルまたは環状ホルマール(c)の量が10質量部より多いと重合安定性が悪くなると共に得られるポリオキシメチレン共重合体の剛性が低下し、更にクリープ性が悪くなる為、好ましくない。

【0023】

本発明に用いるカチオン重合触媒には公知の重合触媒が使用でき、例えばルイス酸、殊にホウ酸、スズ、チタン、リン、ヒ素及びアンチモン等のハロゲン化物、例えば三弗化ホウ素、四塩化スズ、四塩化チタン、五塩化リン、五弗化リン、五弗化ヒ素及び五弗化アンチモン、及びその錯化合物等または塩等の化合物、プロトン酸、例えばトリフルオロメタンスルホン酸、パークロル酸、プロトン酸のエステル、殊にパークロル酸と低級脂肪族アルコールとのエステル、プロトン酸の無水物、殊にパークロル酸と低級脂肪族カルボン酸との混合無水物、或いはイソポリ酸、ヘテロポリ酸、トリエチルオキシニウムヘキサフルオロホスファート、トリフェニルメチルヘキサフルオロアルゼナート、アセチルヘキサフルオロボラート等であり、好ましくは三弗化ホウ素ジブチルエーテラートまたは三弗化ホウ素ジ-n-ブチルエーテラートである。本発明におけるカチオン重合触媒は三弗化ホウ素ジブチルエーテラートまたは三弗化ホウ素ジ-n-ブチルエーテラートを用いた場合、トリオキサン(a)1molに対して、三弗化ホウ素として重合の進行速度と得られたポリオキシメチレン共重合体の熱安定性との観点から $1 \times 10^{-6} \text{ mol} \sim 1 \times 10^{-3} \text{ mol}$ 、好ましくは $5 \times 10^{-6} \sim 5 \times 10^{-4} \text{ mol}$ 、更に好ましくは $1 \times 10^{-5} \sim 1 \times 10^{-4} \text{ mol}$ の範囲で使用される。

【0024】

本発明において分子量調節剤には公知の分子量調節剤が使用でき、例えばホルムアルデヒドのメチル、エチル、プロピル、イソプロピル、ブチル等の低級脂肪族の群から選ばれるジアルキルアセタールとそのオリゴマー並びに、メチルアルコール、エチルアルコール、

10

20

30

40

50

プロピルアルコール、イソプロピルアルコール、ブチルアルコール等の低級脂肪族アルコール等であり、好ましくはメチラールである。分子量調節剤の純度としては、93%以上であることが好ましく、より好ましくは95%以上、さらに好ましくは98%以上、最も好ましくは99%以上である。さらに、分子量調節剤としてメチラールを使用する場合には、含有されるギ酸メチルが7%以下であることが好ましく、より好ましくは5%以下であり、さらに好ましくは2%以下であり、最も好ましくは1%以下である。本発明に用いる分子量調節剤は、目的とする分子量のポリオキシメチレン共重合体を得るために、適宜添加量を制御すればよいが、重合機への負荷および樹脂の耐クリープ性の観点からトリオキサン(a) 1 mol に対して $1 \times 10^{-6} \sim 1 \times 10^{-3}$ mol で混合して重合することが好ましい。

10

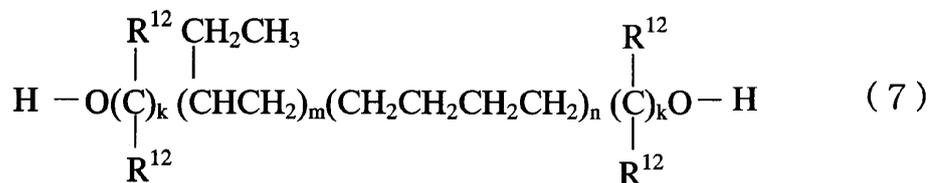
【0025】

本発明においては、下記一般式(7)で表される両末端をヒドロキシアルキル化された水素添加液状ポリブタジエン(d)を添加して重合することが好ましい。この化合物はヒドロキシアルキル基があることにより重合時に共重合体として重合体の主鎖中に取り込まれる。そのために、特に非常に分子量の高い共重合を得ようとする場合に、重合機の負荷が軽減され、更に得られた共重合体の押出や成形時に押出機、成形機にかかる負荷も軽減され、生産性が向上する。また得られる分岐ポリオキシメチレン樹脂組成物の剛性、クリープ性、成形品外観、更には寸法精度が向上する。

【0026】

【化9】

20



【0027】

(式中、 $m = 2 \sim 98$ モル%、 $n = 2 \sim 98$ モル%、 $m + n = 100$ モル%であり、 m は n に対してランダムまたはブロックで存在し、数平均分子量500~10,000である両末端をヒドロキシアルキル化された水素添加液状ポリブタジエン残基。但し、ヨウ素価20g-I₂/100g以下の不飽和結合をもつものであってもよい。 $k = 2 \sim 6$ から選ばれる整数であり、2つの k は各々同一であっても異なってもよい。 R^{12} は水素、アルキル基、置換アルキル基、アリール基、置換アリール基より選ばれ各々同一であっても異なってもよい。)

30

重合時の水素添加液状ポリブタジエン添加時期は、重合反応が開始される前であれば特に制限はなく、予めトリオキサンや単官能グリシジルエーテル、環状エーテル及び/又は環状ホルマール、又はそれらの混合物に添加しておくことも可能であるし、トリオキサンや単官能グリシジルエーテル、環状エーテル及び/又は環状ホルマールを重合装置にフィードする際に、別途フィードすることも可能である。本発明において、トリオキサン(a) 100質量部に対し両末端をヒドロキシアルキル化された水素添加液状ポリブタジエン(d)は熱安定性確保の点から0.001~10質量部を混合して重合することが好ましい。より好ましくは5質量部以下である。

40

【0028】

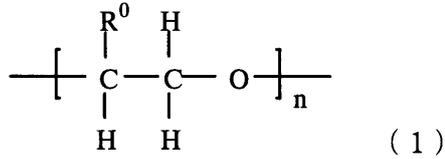
本発明において、重要なポイントは重合体中のオキシアルキレン単位のシーケンスである。即ち、オキシアルキレン単位は重合体中でブロックとして存在せず、その殆どは単独で重合体中に分散していることが好ましい。これが分岐ポリオキシメチレン共重合体で構成されるポリオキシメチレン樹脂組成物の剛性、クリープ性、更には熱安定性を向上させるということは驚くべき発見である。すなわち、分岐ポリオキシメチレン共重合体(A)

50

はオキシメチレン単位 (- C H₂O -) の繰り返しよりなる重合体中に、下式一般式 (1) に示されるようなオキシアルキレン単位が n = 1 (n はシーケンスを表す。) の割合がオキシアルキレン単位全体の 95 mol % 以上、 n = 2 の割合がオキシアルキレン単位全体の 5 mol % 未満でなければならない。

【 0 0 2 9 】

【 化 1 0 】



10

【 0 0 3 0 】

(式中、 n = 1、 R⁰ は水素または分子量 15 ~ 200 の有機基を表す。)

【 0 0 3 1 】

この様なオキシアルキレン単位のシーケンスとする為には、

(イ) 単官能グリシジル化合物 (b) と環状エーテル及び / 又は環状ホルマール (c) 及びトリオキサン (a) をあらかじめ混合した混合物にカチオン重合触媒を添加して重合を行う方法、

20

(ロ) 単官能グリシジル化合物 (b) と環状エーテル及び / 又は環状ホルマール (c) をあらかじめ混合し、更にトリオキサン (a) を混合した混合物にカチオン重合触媒を添加して重合を行う方法、

【 0 0 3 2 】

(ハ) 単官能グリシジル化合物 (b) とトリオキサン (a) をあらかじめ混合し、更に環状エーテル及び / 又は環状ホルマール (c) を混合した混合物にカチオン重合触媒を添加して重合を行う方法、により達成することができる。好ましくは (イ) 又は (ロ) の方法である。即ち (b) をあらかじめ、主モノマーである (a) 及び / またはモノマー成分となる (c) にあらかじめ混合することにより、重合する前に (a) 及び / または (c) に分散させておくことが本発明におけるシーケンスとする上で重要となる。公知である特開平 11 - 279245 にはモノグリシジルエーテル化合物、環状エーテル及び / または環状ホルマール、カチオン重合触媒の混合方法について記載されているが、いずれの混合方法においても、本発明のシーケンスを達成することはできない。

30

【 0 0 3 3 】

この様なシーケンスを達成するための混合は、配管内で連続的に混合する方法、更に配管内で連続的にスタティックミキサーで混合する方法、攪拌機付き装置内で混合する方法等が有効である。また、混合温度、混合時間は特に限定されるものではないが、混合温度は好ましくは 100 °C 以下、より好ましくは 0 ~ 100 °C、更に好ましくは 15 ~ 100 °C である。混合時間は 0.01 ~ 1000 秒、好ましくは 0.1 ~ 800 秒である。

【 0 0 3 4 】

重合体のシーケンスの測定は、重合体を 0.1 規定塩酸水溶液と混合して耐圧ビンに仕込み、それを滅菌器により加圧状態で 120 °C、2 時間分解すると、オキシメチレン基はホルムアルデヒドとなり、オキシアルキレン単位はアルキレングリコールとなるので、アルキレングリコールをガスクロマトグラフィー、液体クロマトグラフィーを用いて、定量する事により行うことができる。

40

本発明における重合機は特に限定されることはなく、バッチ式の攪拌機付き反応槽及び、連続式のコニーダー、二軸スクリュウ式連続押し出し混練機、二軸パドル型連続混合機等のセルフクリーニング型押し出し混合機その他、これまでに提案されているトリオキサン等の重合装置を使用して製造することが出来る。

【 0 0 3 5 】

50

カチオン開始剤を用いた連続塊状重合反応によって得られた粗分岐ポリオキシメチレン共重合体に含まれる重合触媒の失活は、アンモニア、トリエチルアミン、トリ - n - ブチルアミン等のアミン類、或いは、アルカリ金属またはアルカリ土類金属の水酸化物、無機酸塩、有機酸塩等の触媒中和失活剤を含む水溶液及び/または有機溶剤中に投入した後、濾過乾燥することにより行われる。この場合、触媒中和失活剤として第4級アンモニウム化合物を単独で用いる、または上記触媒失活剤と併用することも可能で、触媒の中和がより効果的に行われるため好ましい方法である。また、アンモニア、トリエチルアミン等の蒸気と粗分岐ポリオキシメチレン共重合体を接触させて触媒を失活させる方法や、ヒンダードアミン類、トリフェニルホスフィン、水酸化カルシウム、ホウ酸化合物または第4級アンモニウム化合物等の少なくとも1種と粗分岐ポリオキシメチレン共重合体を混合機で接触させて触媒を失活させる方法も実施可能である。

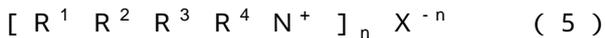
10

【0036】

本発明において触媒を失活させた粗分岐ポリオキシメチレン共重合体は重合体そのままでは末端に不安定な水酸基を有しているのものでそのままでは熱安定性が良くない。従って、末端基を化学処理することが好ましい。末端基の化学処理方法としては、例えば(1)溶融状態の重合体に塩基性物質を注入し、ついで混練する工程、及び(2)注入された上記塩基性物質の蒸気及び遊離のホルムアルデヒドを開放する工程、という2段階の工程からなる末端安定化のための操作を行う方法があり、これを連続的に実施できる2軸スクルー押し出し機等によって、溶融したポリオキシメチレン重合体から揮発成分を除去するといった方法をとることができる。上記の塩基性物質としてはアンモニア、トリエチルアミン、トリブチルアミン等のアミン化合物が上げられるが、好ましくは下記(5)式で示される第4級アンモニウム等の窒素化合物が挙げられる。また、塩基性物質と共に水やアルコール類が存在していても良い。

20

【0037】



(式中、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 は、各々独立して、炭素数1~30の非置換アルキル基または置換アルキル基；炭素数6~20のアリール基；炭素数1~30の非置換アルキル基または置換アルキル基が少なくとも1個の炭素数6~20のアリール基で置換されたアラルキル基；または炭素数6~20のアリール基が少なくとも1個の炭素数1~30の非置換アルキル基または置換アルキル基で置換されたアルキルアリール基を表わし、非置換アルキル基または置換アルキル基は直鎖状、分岐状、または環状である。上記置換アルキル基の置換基はハロゲン、水酸基、アルデヒド基、カルボキシ基、アミノ基、またはアミド基である。また、上記非置換アルキル基、アリール基、アラルキル基、アルキルアリール基は水素原子がハロゲンで置換されていてもよい。 n は1~3の整数を表わす。 X は水酸基、または炭素数1~20のカルボン酸、ハロゲン化水素以外の水素酸、オキソ酸、無機チオ酸もしくは炭素数1~20の有機チオ酸の酸残基を表す。)

30

【0038】

第4級アンモニウム化合物は、上記一般式(5)で表わされるものであれば特に制限はないが、一般式(5)における R^1 、 R^2 、 R^3 、及び R^4 が、各々独立して、炭素数1~5のアルキル基または炭素数2~4のヒドロキシアルキル基であることが好ましく、この内、更に、 R^1 、 R^2 、 R^3 、及び R^4 の少なくとも1つが、ヒドロキシエチル基であるものが特に好ましい。具体的には、テトラメチルアンモニウム、テトラエチルアンモニウム、テトラプロピルアンモニウム、テトラ - n - ブチルアンモニウム、セチルトリメチルアンモニウム、テトラデシルトリメチルアンモニウム、1,6 - ヘキサメチレンビス(トリメチルアンモニウム)、デカメチレン - ビス - (トリメチルアンモニウム)、トリメチル - 3 - クロロ - 2 - ヒドロキシプロピルアンモニウム、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、トリ - n - ブチル(2 - ヒドロキシエチル)アンモニウム、トリメチルベンジルアンモニウム、トリエチルベンジルアンモニウム、トリプロピルベンジルアンモニウム、トリ - n - ブチルベンジルアンモニウム、トリメチル

40

50

フェニルアンモニウム、トリエチルフェニルアンモニウム、トリメチル - 2 - オキシエチルアンモニウム、モノメチルトリヒドロキシエチルアンモニウム、モノエチルトリヒドロキシエチルアンモニウム、オクタデシルトリ (2 - ヒドロキシエチル) アンモニウム、テトラキス (ヒドロキシエチル) アンモニウム等の、水酸化物 ; 塩酸、臭酸、フッ酸などの水素酸塩 ; 硫酸、硝酸、燐酸、炭酸、ホウ酸、塩素酸、よう素酸、珪酸、過塩素酸、亜塩素酸、次亜塩素酸、クロロ硫酸、アミド硫酸、二硫酸、トリポリ燐酸などのオキソ酸塩 ; チオ硫酸などのチオ酸塩 ; 蟻酸、酢酸、プロピオン酸、ブタン酸、イソ酪酸、ペンタン酸、カプロン酸、カプリル酸、カプリン酸、安息香酸、シュウ酸などのカルボン酸塩等が挙げられる。中でも、水酸化物 (OH^-)、硫酸 (HSO_4^- 、 SO_4^{2-})、炭酸 (HCO_3^- 、 CO_3^{2-})、ホウ酸 ($\text{B}(\text{OH})_4^-$)、カルボン酸の塩が好ましい。カルボン酸の内、

10

【 0 0 3 9 】

上記一般式 (5) で表わされる少なくとも一種の第 4 級アンモニウム化合物は、ポリオキシメチレン共重合体と第 4 級アンモニウム化合物の合計質量に対する、下記式 (6) で表わされる第 4 級アンモニウム化合物由来の窒素の量に換算して 0 . 0 5 ~ 5 0 質量 p p m 存在下に、ポリオキシメチレン共重合体の融点以上 2 6 0 以下の温度で、ポリオキシメチレン共重合体を溶解させた状態で熱処理することが好ましい。

20

$$P \times 14 / Q \quad (6)$$

(式中、P は第 4 級アンモニウム化合物のポリオキシメチレン共重合体及び第 4 級アンモニウム化合物の合計質量に対する量 (p p m) を表わし、14 は窒素の原子量であり、Q は第 4 級アンモニウム化合物の分子量を表わす。)

【 0 0 4 0 】

本発明の線状ポリオキシメチレン重合体の分子構造は特に限定するものではなく、ポリオキシメチレン単独重合体、ポリオキシメチレン共重合体、ポリオキシメチレンブロック共重合体及び、これらの混合物からなる群から選ばれる。

ポリオキシメチレン単独重合体は、オキシメチレン基を主鎖に有し、重合体連鎖の両末端がエステル基または、エーテル基により封鎖された重合体を表し、ホルムアルデヒド及び公知の分子量調節剤を原料とし、公知のオニウム塩系重合触媒を用いて、炭化水素等を溶媒として公知のスラリー法、例えば特公昭 4 7 - 6 4 2 0 号公報や特公昭 4 7 - 1 0 0 5 9 号公報に記載の重合方法で得ることが出来る。この様にして得られたポリオキシメチレン単独粗重合体は末端基の多くが水酸基であるので、熱的に不安定であり、実用価値が少ない。本発明において、熱安定性に優れたポリオキシメチレン単独重合体とするためには、該ポリオキシメチレン単独重合体の全末端基に対する末端水酸基の濃度を 1 m o l % 以下にすることが好ましい。この方法としては、該ポリオキシメチレン単独重合体の末端水酸基を安定な末端基に化学処理する方法があり、公知の温度での末端基の化学処理条件を使用することができる。即ち、重合体 1 k g に対してその化学処理剤を 0 . 1 ~ 9 0 g 仕込み、温度は 1 4 0 ~ 1 5 0 で行い、時間は 2 0 ~ 1 0 0 分で行うことが好ましい。装置は、連続式でもバッチ式でも可能であるが、好ましくは連続式装置である。また、化学処理剤はエステル化剤やエーテル化剤等の化学処理剤を用いることができるが、本発明における末端基化学処理剤で好ましくはエステル化剤を用いる方法である。

30

40

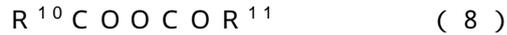
【 0 0 4 1 】

化学処理剤としてエステル化剤を用いる方法には、米特許第 3 4 5 9 7 0 9 号明細書委細の大量の酸無水物を用い、スラリー状態で行う方法と、米特許第 3 1 7 2 7 3 6 号明細書に記載の酸無水物のガスを用いて気相で行う方法がある。

該ポリオキシメチレン単独重合体の末端基化学処理に用いるエステル化剤としては、スラリー状態で行う方法、ガスを用いて気相で行う方法のいずれにおいても、下記一般式 (8) で表される有機酸無水物や、無水安息香酸、無水コハク酸、無水マレイン酸、無水グル

50

タル酸、無水フタル酸などが挙げられる。



(式中、 R^{10} 、 R^{11} は、各々、独立にアルキル基を示す。 R^{10} 、 R^{11} は、同じであっても異なってもよい。)

【0042】

上記一般式(8)で表される有機酸無水物の中では、無水プロピオン酸、無水酢酸が好ましく、無水酢酸が特に好ましい。有機酸無水物は1種でも良いが2種以上を用いることも可能である。また、気相でアセチル化を行う方法においては、ポリオキシメチレン単体重合体の末端水酸基を化学処理する際の重合体収率確保と、ポリオキシメチレン単体重合体の着色を防ぐ点とから、特開平11-92542号明細書記載の方法によってオニウム塩系重合触媒を除去した後に末端水酸基の安定化を行うことが好ましい。

10

【0043】

化学処理剤としてエーテル化剤を用いる方法としては、特公昭63-452等があり、該ポリオキシメチレン単体重合体の末端安定化に用いるエーテル化剤としては、オルトエステル、通常は脂肪族または芳香族酸と脂肪族、脂環式族または芳香族アルコールとのオルトエステル、例えばメチルまたはエチルオルトホルメート、メチルまたはエチルオルトアセテートおよびメチルまたはエチルオルトベンゾエート、およびオルトカーボネート例えばエチルオルトカーボネートから選択する。

【0044】

エーテル化反応はp-トルエンスルホン酸、酢酸及びシュウ酸のような中強度有機酸、ジメチル及びジエチルスルフェートのような中強度鉱酸等のルイス酸型の触媒をエーテル化剤1kgに対して0.001~0.02kg導入することが好ましい。

20

エーテル化反応の好ましい溶媒はペンタン、ヘキサン、シクロヘキサン及びベンゼン等の低沸点脂肪族、脂環式族及び芳香族炭化水素、塩化メチレン、クロロホルム及び四塩化炭素等のハロゲン化低級脂肪族等の有機溶媒である。

【0045】

ポリオキシメチレン共重合体は、例えば米国特許第2998409号明細書等の従来公知の方法に準拠して製造されるものであり、ホルムアルデヒドまたは、その3量体であるトリオキサノールもしくは、4量体であるテトラオキサノール等の環状オリゴマーを主体とし、これと共重合しうる分子中に炭素数2以上のオキシアルキレンユニットを有する環状エーテル化合物、例えばエチレンオキサイド、プロピレンオキサイド、1,3ジオキサラン、1,3プロパンジオールホルマール、1,4ブタンジオールホルマール、1,5ペンタンジオールホルマール、1,6ヘキサジオールホルマール、ジエチレングリコールホルマール、1,3,5-トリオキセパン、1,3,6-トリオキオカン及び、これらの群から選ばれる2種以上の混合物がモノマーとして該重合体樹脂中に導入されたものである。モノマーの含有量を、オキシメチレン単位に対する炭素数2以上のオキシアルキレン単位のモル比と定義すると、モノマー含有率は0.1~30mol%の範囲であることが好ましく、より好ましくは0.2~5mol%、さらに好ましくは0.3~2mol%、最も好ましくは0.3~0.8mol%の範囲である。

30

【0046】

該ポリオキシメチレン共重合体の製造においては、上記原料の他に公知の分子量調節剤、例えばホルムアルデヒドのメチル、エチル、プロピル、イソプロピル、ブチル等の低級脂肪族の群から選ばれるジアルキルアセタールとそのオリゴマー並びに、メチルアルコール、エチルアルコール、プロピルアルコール、イソプロピルアルコール、ブチルアルコール等の低級脂肪族アルコール等及び、公知の重合触媒、例えばルイス酸、殊にホウ酸、スズ、チタン、リン、ヒ素及びアンチモン等のハロゲン化物、例えば三弗化ホウ素、四塩化スズ、四塩化チタン、五塩化リン、五弗化リン、五弗化ヒ素及び五弗化アンチモン、及びその錯化合物等または塩等の化合物、プロトン酸、例えばトリフルオロメタンスルホン酸、パークロル酸、プロトン酸のエステル、殊にパークロル酸と低級脂肪族アルコールとのエステル、プロトン酸の無水物、殊にパークロル酸と低級脂肪族カルボン酸との混合無水物

40

50

、或いはイソポリ酸、ヘテロポリ酸、トリエチルオキシニウムヘキサフルオロホスファート、トリフェニルメチルヘキサフルオロアルゼナート、アセチルヘキサフルオロボラート等を原料とし、バッチ式の攪拌機付き反応槽又は、連続式のコニーダー、二軸スクリー式連続押し出し混練機、二軸パドル型連続混合機等のセルフクリーニング型押し出し混合機その他、これまでに提案されているトリオキサン等の重合装置を使用して製造することが出来る。

【0047】

カチオン開始剤を用いた連続塊状重合反応によって得られた粗ポリオキシメチレン共重合体に含まれる重合触媒の失活方法及び、重合触媒失活後の粗ポリオキシメチレン共重合体の末端基を安定化する処理方法としては、上記の分岐ポリオキシメチレン共重合体の製造方法に準拠することが出来る。

10

ポリオキシメチレン共重合体の融点としては、好ましくは150～173、より好ましくは162～171、最も好ましくは163～170の範囲であり、モノマー含有量によって調節することができる。

【0048】

ポリオキシメチレンブロック共重合体とは、特開平3-79618号公報に記載されたオキシメチレン単位の繰り返しよりなる線状重合体の片末端がアルキレンオキシド化合物で封鎖されたポリオキシメチレン重合体及び、特開平4-306215号公報に記載されたポリオキシメチレンセグメント(r)とポリメチレンセグメント(s)から構成されるr-s、またはr-s-rポリオキシメチレンブロック共重合体及び、これらの混合物を表す。ポリオキシメチレンブロック共重合体は、それ単独で用いても公知の潤滑剤を添加しても用いることが出来る。添加しうる潤滑剤としては例えばアルコール、エーテル、アルコールのアルキレンオキシド付加物、カルボン酸のアルキレンオキシド付加物、ポリアルキレンオキシドの末端エーテル体、ポリアルキレンオキシドとカルボン酸のジエステル等のポリアルキレングリコール油、1,4ブタンジオールラウレート、ジイソデシルアジペート等のジエステル油、液状の低分子量ポリオレフィン、ヒドロキシポリオレフィン等のポリオレフィン油、シリコン油、フッ素油等が挙げられる。

20

【0049】

本発明において分岐ポリオキシメチレン共重合体100質量部に対する線状ポリオキシメチレン重合体の混合比はポリオキシメチレン樹脂組成物の改良効果発現の点から0.1～400質量部が好ましく、更に好ましくは1～200質量部、特に好ましくは5～100質量部である。また、本発明の実施において、分岐ポリオキシメチレン共重合体と線状ポリオキシメチレン重合体の混合の時期は特に限定されない。即ち、重合後、末端安定化処理後、ペレット造粒後、成形装置内での混合、その他のいずれの段階においても可能である。また、分岐ポリオキシメチレン共重合体と線状ポリオキシメチレン重合体を予め混合してなるマスターバッチを、さらに分岐ポリオキシメチレン共重合体または、線状ポリオキシメチレン重合体に混合することで、所定の混合の割合に調整する方法も用いることが出来る。

30

【0050】

本発明における結晶核剤としては特に限定されず、公知の有機核剤、無機核剤のいずれも使用することが可能である。有機核剤としては、架橋構造を形成しうる化学成分を用いて重合した架橋ポリオキシメチレン樹脂があり、架橋成分を形成しうる化学成分の例としては、多価アルコールまたは多官能性グリシジルエーテルがあり、多価アルコールとしてはグリセリン、トリメチレールプロパン、ペンタエリスリトール、ジグリセリン、ソルビタン、ソルビタンモノエステル等が挙げられ、多官能性グリシジルエーテルとしてはエチレングリコールジグリシジルエーテル、ジエチレングリコールジグリシジルエーテル、1,4-ブタンジオールジグリシジルエーテル、グリセリントリグリシジルエーテル、トリメチロールプロパントリグリシジルエーテル、ペンタエリスリトールペンタグリシジルエーテル等が挙げられる。他の有機核剤としてはベンジリデンソルビトール化合物、シュウ酸カルシウム、シュウ酸ナトリウム、安息香酸カルシウム、フタル酸カルシウム、酒石酸カ

40

50

ルシウム、ステアリン酸マグネシウム等の有機塩類がある。無機核剤としては、窒化硼素等の窒化物、ホウ酸化合物、酸化亜鉛などの金属酸化物、炭酸ナトリウム等の炭酸塩、その他無機塩、アルミナ、タルク、マイカ、シリカ、カオリン、白土、クレー、グラファイト、カーボンブラック、亜鉛・アルミニウム粉末等、従来公知の核剤を用いることが出来る。本発明における結晶核剤の配合量はポリオキシメチレン樹脂組成物100質量部に対して好ましくは0.0001~10質量部であり、より好ましくは0.001~8質量部、更に好ましくは0.01~5質量部である。

【0051】

本発明の分岐ポリオキシメチレン共重合体は又はポリオキシメチレン樹脂組成物には前記成分の他に所望に応じて通常用いられる公知の添加剤である酸化防止剤、ホルムアルデヒド反応性窒素含有重合体または化合物、ギ酸補足剤、耐候(光)安定剤、離型(潤滑)剤、補強剤、導電剤、熱可塑性樹脂、熱可塑性エラストマー、顔料、可塑剤、過酸化物分解剤、塩基性補助剤、帯電防止剤、難燃剤、染料、充填剤等を配合することも可能である。更にその物性を損なわない範囲で他の重合体を配合することも可能である。これらの配合割合は適宜の範囲である。

【0052】

酸化防止剤としてはヒンダートフェノール系酸化防止剤が好ましい。具体的には、例えば 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 ' , 5 ' - ジ - t - ブチル - 4 ' - ヒドロキシフェニル) プロピオネート] メタン、 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、 N , N ' - ビス - 3 - (3 ' , 5 ' - ジ - t - ブチル - 4 ' - ヒドロキシフェニル) プロピオニルヘキサメチレンジアミン、 N , N ' - テトラメチレン - ビス - 3 - (3 ' - メチル - 5 ' - t - ブチル - 4 ' - ヒドロキシフェノール) プロピオニルジアミン、 N , N ' - ビス - [3 - (3 , 5 - ジ - t - ブチル - 4 - ヒドロキシフェノール) プロピオニル] ヒドラジン、 N - サリチロイル - N ' - サリチリデンヒドラジン、 3 - (N - サリチロイル) アミノ - 1 , 2 , 4 - トリアゾール、 N , N ' - ビス [2 - { 3 - (3 , 5 - ジ - t - ブチル - 4 - ヒドロキシフェニル) プロピオニルオキシ } エチル] オキシアミド等がある。好ましくは、 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] 及びテトラキス [メチレン - 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] メタンである。これらの酸化防止剤は1種類で用いても良いし、2種類以上を組み合わせ用いても良い。また、分岐ポリオキシメチレン共重合体又は、ポリオキシメチレン樹脂組成物100質量部に対して0.01~1質量部配合することが好ましい。

【0053】

ホルムアルデヒド反応性窒素を含む重合体または化合物の例としては、ナイロン4 - 6、ナイロン6、ナイロン6 - 6、ナイロン6 - 10、ナイロン6 - 12、ナイロン12等のポリアミド樹脂、及びこれらの重合体、例えば、ナイロン6 / 6 - 6 / 6 - 10、ナイロン6 / 6 - 12等を挙げることができる。また、アクリルアミド及びその誘導体、アクリルアミド及びその誘導体と他のビニルモノマーとの共重合体としては、アクリルアミド及びその誘導体と他のビニルモノマーとを金属アルコラートの存在下で重合して得られたポリ - アラニン共重合体を挙げることができる。これらのホルムアルデヒド反応性窒素原子を含む重合体は、1種類で用いても良いし、2種類以上を組み合わせても良い。

【0054】

また、アミノ置換基を有するホルムアルデヒド反応性窒素原子を含む化合物の例としては、2,4-ジアミノ-sym-トリアジン、2,4,6-トリアミノ-sym-トリアジン、N-ブチルメラミン、N-フェニルメラミン、N,N-ジフェニルメラミン、N,N-ジアリルメラミン、N,N',N'-トリフェニルメラミン、メレム、メロン、メラム、ベンゾグアナミン(2,4-ジアミノ-6-フェニル-sym-トリアジン)、アセトグアナミン(2,4-ジアミノ-6-メチル-sym-トリアジン)、2,4-ジアミノ-6-ブチル-sym-トリアジン、2,4-ジアミノ-6-ベンジルオキシ-sym-トリアジン、2,4-ジアミノ-6-プトキシ-sym-トリアジン、2,4-ジアミノ-6-シクロヘキシル-sym-トリアジン、2,4-ジアミノ-6-クロロ-sym-トリアジン、2,4-ジアミノ-6-メルカプト-sym-トリアジン、2,4-ジオキシ-6-アミノ-sym-トリアジン、2-オキシ-4,6-ジアミノ-sym-トリアジン、N,N,N',N'-テトラシアノエチルベンゾグアナミン、サクシノグアナミン、エチレンジメラミン、トリグアナミン、メラミンシアヌレート、エチレンジメラミンシアヌレート、トリグアナミンシアヌレート、アンメリン、アセトグアナミン等である。これらのトリアジン誘導体は1種類で用いても良いし、2種類以上を組み合わせて用いても良い。

10

【0055】

ホルムアルデヒド反応性窒素を含む重合体又は化合物は分岐ポリオキシメチレン共重合体及びポリオキシメチレン樹脂組成物100質量部に対して0.1~1質量部配合することが好ましい。

20

ギ酸補足剤としては、上記のアミノ置換トリアジンやアミノ置換トリアジンとホルムアルデヒドとの重縮合物、例えばメラミン-ホルムアルデヒド重縮合物等を挙げることができる。他のギ酸補足剤としては、アルカリ金属またはアルカリ土類金属の水酸化物、無機酸塩、カルボン酸塩またはアルコキシドが挙げられる。例えば、ナトリウム、カリウム、マグネシウム、カルシウムもしくはバリウムなどの水酸化物、上記金属の炭酸塩、リン酸塩、珪酸塩、ホウ酸塩、カルボン酸塩である。

【0056】

前記カルボン酸塩のカルボン酸としては、10~36個の炭素原子を有する飽和または不飽和脂肪族カルボン酸が好ましく、これらのカルボン酸は水酸基で置換されていてもよい。脂肪族カルボン酸としては、カプリン酸、ウンデシル酸、ラウリン酸、トリデシル酸、ミリスチン酸、ペンタデシル酸、パルミチン酸、ヘプタデシル酸、ステアリン酸、ノナデカン酸、アラキン酸、ベヘン酸、リグリセリン酸、セロチン酸、ヘプタコサン酸、モンタン酸、メリシン酸、ラクセル酸、ウンデシレン酸、オレイン酸、エライジン酸、セトレイン酸、エルカ酸、プラシジン酸、ソルピン酸、リノール酸、リノレン酸、アラキドン酸、プロピオ-ル酸、ステアロ-ル酸、12-ヒドロキシドデカン酸、3-ヒドロキシデカン酸、16-ヒドロキシヘキサデカン酸、10-ヒドロキシヘキサデカン酸、12-ヒドロキシオクタデカン酸、10-ヒドロキシ-8-オクタデカン酸、d1-エリスロ-9・10-ジヒドロキシオクタデカン酸等が挙げられる。

30

【0057】

前記カルボン酸塩の具体的な例としては、ジミリスチン酸カルシウム、ジパルミチン酸カルシウム、ジステアリン酸カルシウム、(ミリスチン酸-パルミチン酸)カルシウム、(ミリスチン酸-ステアリン酸)カルシウム、(パルミチン酸-ステアリン酸)カルシウムが挙げられ、中でも好ましくは、ジパルミチン酸カルシウム、ジステアリン酸カルシウムである。本発明においては、2種以上のギ酸補足剤を同時に添加してもよく、何等制限するものではない。

40

【0058】

これらカルボン酸塩は、分岐ポリオキシメチレン共重合体及びポリオキシメチレン樹脂組成物100質量部に対して0.005~0.2質量部配合することが特に有効である。

耐候(光)安定剤は、ベンゾトリアゾール系及びシュウ酸アニリド系紫外線吸収剤及びヒ

50

ンダードアミン系光安定剤の中から選ばれる 1 種若しくは 2 種以上が好ましい。

【0059】

ベンゾトリアゾール系紫外線吸収剤の例としては、2 - (2 ' - ヒドロキシ - 5 ' - メチル - フェニル) ベンゾトリアゾール、2 - (2 ' - ヒドロキシ - 3 , 5 ' - ジ - t - ブチル - フェニル) ベンゾトリアゾール、2 - [2 ' - ヒドロキシ - 3 ' , 5 ' - ビス (, - ジメチルベンジル) フェニル] ベンゾトリアゾール、2 - (2 ' - ヒドロキシ - 3 ' , 5 ' - ジ - t - アミルフェニル) ベンゾトリアゾール、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、2 - [2 ' - ヒドロキシ - 3 , 5 ' - ビス - (, - ジメチルベンジル) フェニル] - 2 H - ベンゾトリアゾール、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等が挙げられる。

10

【0060】

シュウ酸アニリド系紫外線吸収剤の例としては、2 - エトキシ - 2 ' - エチルオキザリックアシッドビスアニリド、2 - エトキシ - 5 - t - ブチル - 2 ' - エチルオキザリックアシッドビスアニリド、2 - エトキシ - 3 ' - ドデシルオキザリックアシッドビスアニリド等が挙げられる。これらの紫外線吸収剤はそれぞれ単独で用いても良いし、2 種類以上を組み合わせ用いても良い。

【0061】

ヒンダードアミン系光安定剤の例としては、4 - アセトキシ - 2 , 2 , 6 , 6 - テトラメチルピペリジン、4 - ステアロイルオキシ - 2 , 2 , 6 , 6 - テトラメチルピペリジン、4 - アクリロイルオキシ - 2 , 2 , 6 , 6 - テトラメチルピペリジン、4 - (フェニルアセトキシ) - 2 , 2 , 6 , 6 - テトラメチルピペリジン、4 - ベンゾイルオキシ - 2 , 2 , 6 , 6 - テトラメチルピペリジン、4 - メトキシ - 2 , 2 , 6 , 6 - テトラメチルピペリジン、4 - ステアリルオキシ - 2 , 2 , 6 , 6 - テトラメチルピペリジン、4 - シクロヘキシルオキシ - 2 , 2 , 6 , 6 - テトラメチルピペリジン、4 - ベンジルオキシ - 2 , 2 , 6 , 6 - テトラメチルピペリジン、4 - フェノキシ - 2 , 2 , 6 , 6 - テトラメチルピペリジン、4 - (エチルカルバモイルオキシ) - 2 , 2 , 6 , 6 - テトラメチルピペリジン、4 - (シクロヘキシルカルバモイルオキシ) - 2 , 2 , 6 , 6 - テトラメチルピペリジン、4 - (フェニルカルバモイルオキシ) - 2 , 2 , 6 , 6 - テトラメチルピペリジン、ビス (2 , 2 , 6 , 6 - テトラメチル - 4 - ピペリジル) - カーボネイト、ビス (2 , 2 , 6 , 6 - テトラメチル - 4 - ピペリジル) - オキサレート、ビス (2 , 2 , 6 , 6 - テトラメチル - 4 - ピペリジル) - マロネート、ビス (2 , 2 , 6 , 6 - テトラメチル - 4 - ピペリジル) - セバケート、ビス (2 , 2 , 6 , 6 - テトラメチル - 4 - ピペリジル) - アジペート、ビス (2 , 2 , 6 , 6 - テトラメチル - 4 - ピペリジル) - テレフタレート、1 , 2 - ビス (2 , 2 , 6 , 6 - テトラメチル - 4 - ピペリジルオキシ) - エタン、' - ビス (2 , 2 , 6 , 6 - テトラメチル - 4 - ピペリジルオキシ) - p - キシレン、ビス (2 , 2 , 6 , 6 - テトラメチル - 4 - ピペリジルトリレン - 2 , 4 - ジカルバメート、ビス (2 , 2 , 6 , 6 - テトラメチル - 4 - ピペリジル) - ヘキサメチレン - 1 , 6 - ジカルバメート、トリス (2 , 2 , 6 , 6 - テトラメチル - 4 - ピペリジル) - ベンゼン - 1 , 3 , 5 - トリカルボキシレート、トリス (2 , 2 , 6 , 6 - テトラメチル - 4 - ピペリジル) - ベンゼン - 1 , 3 , 4 - トリカルボキシレート、1 - [2 - { 3 - (3 , 5 - ジ - t - ブチル - 4 - ヒドロキシフェニル) プロピオニルオキシ } ブチル] - 4 - [3 - (3 , 5 - ジ - t - ブチル - 4 - ヒドロキシフェニル) プロピオニルオキシ] 2 , 2 , 6 , 6 - テトラメチルピペリジン、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 , , ' , ' , - 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等が挙げられる。上記ヒンダードアミン系光安定剤はそれぞれ単独で用いても良いし、2 種類以上を組み合わせ用いても良い。

20

30

40

【0062】

中でも好ましい耐候剤は、2 - [2 ' - ヒドロキシ - 3 ' , 5 ' - ビス (, - ジメチ

50

ルベンジル)フェニル]ベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-3',5'-ジ-t-ブチルフェニル)ベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-3',5'-ジ-t-アミルフェニル)ベンゾトリアゾール、ビス(1,2,2,6,6-ペンタメチル-4-ピペリジニル)セバケート、ビス-(N-メチル-2,2,6,6-テトラメチル-4-ピペリジニル)セバケート、ビス(2,2,6,6-テトラメチル-4-ピペリジニル)セバケート、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、',',',',-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である。配合することが好ましい。

【0063】

これら耐候安定剤は分岐ポリオキシメチレン共重合体及びポリオキシメチレン樹脂組成物100質量部に対して0.1~1質量部配合することが好ましい。

離型剤としては、アルコール、脂肪酸及びそれらの脂肪酸エステル、ポリオキシアルキレングリコール、平均重合度が10~500であるオレフィン化合物、シリコンが好ましく使用される。

これら離型剤は分岐ポリオキシメチレン共重合体及びポリオキシメチレン樹脂組成物100質量部に対して0.001~5質量部配合することが好ましい。

【0064】

補強剤としては、無機フィラー、ガラス繊維、ガラスビーズ、カーボン繊維が挙げられる。また、導電材としては、導電性カーボンブラック、金属粉末または繊維が挙げられる。熱可塑性樹脂としては、ポリオレフィン樹脂、アクリル樹脂、スチレン樹脂、ポリカーネート樹脂、未硬化のエポキシ樹脂が上げられる。また、これらの変性物も含まれる。

【0065】

熱可塑性エラストマーの代表例としては、ポリウレタン系エラストマー、ポリエステル系エラストマー、ポリスチレン系エラストマー、ポリアミド系エラストマーが挙げられる。これら補強剤、熱可塑性樹脂、熱可塑性エラストマーは分岐ポリオキシメチレン共重合体及びポリオキシメチレン樹脂組成物100質量部に対して5~40質量部配合することが好ましい。

【0066】

本発明で用いられる顔料は熱安定性の点から0~5質量部の範囲で使用されることが好ましい。顔料としては、無機顔料及び有機顔料が挙げられる。無機顔料とは樹脂の着色用として一般的に使用されているものを言い、例えば、硫化亜鉛、酸化チタン、硫酸バリウム、チタンイエロー、コバルトブルー等を言う。有機顔料とは縮合ウソ系、イノン系、フロタシアニン系、モノアゾ系等の顔料である。

【0067】

本発明の分岐ポリオキシメチレン共重合体又はその樹脂組成物は、強化材を使用することなく剛性、クリープ性を大幅に改良し、溶融物の流動性及び熱安定性が優れるために、外観も優れた成形品を従来公知の射出成形、ガスアシスト射出成形、押出成形、ブロー成形、または加圧成形等の方法で容易に成形出来る。またこれらの成形後、切削加工することも可能である。

【0068】

かかる成形品は、ギア、カム、スライダー、レバー、アーム、クラッチ、フェルトクラッチ、イドラギア、プーリー、ローラー、コロ、キーステム、キートップ、シャッター、リール、シャフト、関節、軸、軸受け及び、ガイド等に代表される機構部品、アウトサート成形の樹脂部品、インサート成形の樹脂部品、シャーシ、トレイ、側板、プリンター及び複写機に代表されるオフィスオートメーション機器用部品、VTR、ビデオムービー、デジタルビデオカメラ、カメラ及び、デジタルカメラに代表されるカメラ、またはビデオ機器用部品、カセットプレイヤー、DAT、LD、MD、CD、DVD、その他光ディスクドライブ、MFD、MO、ナビゲーションシステム及びモバイルパーソナルコンピュータに代表される音楽、映像または情報機器、携帯電話およびファクシミリに代表される

10

20

30

40

50

通信機器用部品、電気機器用部品、電子機器用部品、自動車用の部品として、ガソリタンク、フュエルポンプモジュール、バルブ類、ガソリタンクフランジ等に代表される燃料廻り部品、ドアロック、ドアハンドル、ウインドウレギュレータ、スピーカークリル等に代表されるドア廻り部品、シートベルト用スリップリング、プレスボタン等に代表されるシートベルト周辺部品、コンビスイッチ部品、スイッチ類及び、クリップ類の部品、さらにシャープペンシルのペン先及び、シャープペンシルの芯を出し入れする機構部品、洗面台及び、排水口及び、排水栓開閉機構部品、自動販売機の開閉部ロック機構及び、商品排出機構部品、衣料用のコードストッパー、アジャスター及び、ボタン、散水用のノズル及び、散水ホース接続ジョイント、階段手すり部及び、床材の支持具である建築用品、使い捨てカメラ、玩具、ファスナー、チェーン、コンベア、バックル、スポーツ用品、自動販売機、家具、楽器及び、住宅設備機器に代表される工業部品として好適に使用できる。

10

【0069】

以下、実施例により本発明を具体的に説明するが、本発明はこれら実施例により限定されるものではない。実施例及び比較例における用語及び測定法は以下の通りである。

<シークエンス>

重合体100gを0.1規定塩酸水溶液300mlと混合して耐圧ピンに仕込み、それを滅菌器により加圧状態で120、2時間分解させ、ガスクロマトグラフィーを用いて、オキシアルキレングリコールの定量を行い、シークエンスn=1及びn=2の量をmol%で示した。

【0070】

20

<MI (melt index : g / 10 min)>

ASTM D1238により東洋精機製のMELT INDEXERを用いて190、2169gの条件下でメルトインデックス(g / 10 min)を測定した。

<曲げ試験>

東芝(株)製IS-80A射出成形機を用い、シリンダー温度200、射出圧力60kgf/cm²、射出時間15秒、冷却時間25秒、金型温度70にて試験片を作製し、ASTMD790に基づき測定した。

【0071】

<引っ張り試験>

東芝(株)製IS-80A射出成形機を用い、シリンダー温度200、射出圧力60kgf/cm²、射出時間15秒、冷却時間25秒、金型温度70にて試験片を作製し、ASTMD638に基づき測定した。

30

<IZOD衝撃強さ(J/m)>

東芝(株)製IS-80A射出成形機を用い、シリンダー温度200、射出圧力5.9MPa、射出時間15秒、冷却時間25秒、金型温度70にて試験片を作製し、ASTMD256に基づき、温度23、ノッチ有りにて測定した。

【0072】

<耐クリープ性>

東芝(株)製IS-80A射出成形機を用い、シリンダー温度200、射出圧力5.9MPa、射出時間15秒、冷却時間25秒、金型温度70にて、寸法110mm×6.5mm×3mmの短冊状の試験片を作製した。この試験片に22MPaの引っ張り応力をかけて、80の空气中に放置し試験片が破壊されるまでの時間を測定した。破壊されるまでの時間が長いほど、耐クリープ性に優れる。

40

【0073】

<熱安定性>

前述の方法で成型した試験片を140で空气中に放置し、試験片の引っ張り強度が初期引っ張り強度の60%以下となる時間を日数で示した。

<二次収縮率(%)>

曲げ弾性率測定用試験片作製と全く同じ射出成形機、射出条件で試験片を作製した。成形完了後、23、湿度50%の環境下に48時間放置した後の流動方向の寸法をD₁(m

50

m)とし、成形完了後、23℃、湿度50%の環境下に72時間放置した後、120℃で24時間加熱し、その後23℃で48時間放置した後の流動方向の寸法を D_2 (mm)として、次式に従い二次収縮率を(%)を求めた。

$$\text{二次収縮率}(\%) = \{(D_1 - D_2) / \text{金型寸法}\} \times 100$$

ただし、金型寸法は130mm、厚さは3mmで、値が小さい程二次収縮性に優れる。

【0074】

<表面外観>

前述の方法で成型した試験片の表面にメルトフラクチャーが発生しているか否かを4段階にて評価した。メルトフラクチャーの発生がないものを○、0~0.5cmの長さで発生しているものを△、0.5~1cmの長さで発生しているものを□、1cm以上の長さで発生しているものを×とした。

<%、ppm>

特に断らない限り、全て質量基準である。

【0075】

【実施例1~6および9~14】

熱媒を通すことができるジャケット付きの2軸パドル型連続重合機(スクリー径3インチ、 $L/D=10$)を80℃に調整し、スタティックミキサーを設置した配管を用いて表1に示すような量のモノマーであるトリオキサン(a)、コモノマーである1,3-ジオキソラン(c)、ブチルグリシジルエーテル(b-1)、フェニルグリシジルエーテル(b-2)またはフェニルフェノールグリシジルエーテル(b-3)と、分子量調節剤として純度98%、ギ酸メチル含有量が1.1%のメチラルを混合して連続的に添加した。さらに、重合触媒として、三フッ化ホウ素が、トリオキサン1モルに対して 1.5×10^{-5} モルになるように、三フッ化ホウ素ジ-n-ブチルエーテラート1wt%のシクロヘキサン溶液を連続的に添加し重合を行った。連続重合機から排出された分岐ポリオキシメチレン共重合体をトリエチルアミン0.1%水溶液中に投入し重合触媒の失活を行った。失活された分岐ポリオキシメチレン共重合体を遠心分離機でろ過した。ここでの粗収率は86%であった。ろ過後の分岐ポリオキシメチレン共重合体100質量部に対して、第4級アンモニウム化合物として水酸化コリン蟻酸塩(トリメチル-2-ヒドロキシエチルアンモニウムフォルメート)を含有した水溶液1質量部を添加して、均一に混合した後120℃で乾燥した。水酸化コリン蟻酸塩の添加量は窒素の量に換算して20ppmとした。水酸化コリン蟻酸塩の添加量は、添加する水酸化コリン蟻酸塩を含有した水溶液中の水酸化コリン蟻酸塩の濃度を調整することにより行った。この乾燥後のパウダー状の分岐ポリオキシメチレン共重合体100質量部に対して、酸化防止剤として、2,2'-メチレンビス-(4-メチル-t-ブチルフェノール)を0.3質量部添加し、ベント付き2軸スクリー式押出機に供給した。押出機中の熔融しているポリオキシメチレン共重合体100質量部に対して水0.5質量部添加し、押出機設定温度200℃、押出機における滞留時間5分でベント真空度20 Torrの条件下に脱揮しながら不安定末端部の分解を行った。押出機ダイス部よりストランドとして排出されたポリオキシメチレン樹脂組成物を、冷水浴中にて冷却した後、ストランドカッターを用いてペレット化した。得られたポリオキシメチレン樹脂組成物を80℃で3時間乾燥した後、シークエンス、MIを測定し、更に成形片の曲げ強度、引っ張り強度、Izod衝撃値、耐クリーブ特性、熱安定性を測定した。また実施例2について重合、押出時の電流負荷を観察した。結果を表1、2、3に示した。

【0076】

【実施例7、8】

コモノマーである1,3-ジオキソラン(c)を導入しない以外は実施例2、3と同様な方法で分岐ポリオキシメチレン共重合体を製造し、ペレット状のポリオキシメチレン樹脂組成物を得た。得られたポリオキシメチレン樹脂組成物を80℃で3時間乾燥した後、シークエンス、MIを測定し、更に成形片の曲げ強度、引っ張り強度、Izod衝撃値、耐クリーブ特性、熱安定性を測定した。結果を表1、2に示した。

【 0 0 7 7 】

【実施例 1 5 ~ 2 3 および 2 6 ~ 2 9 】

実施例 2、3、10、13と同様にして、重合、触媒の失活、水酸化コリン蟻酸塩を添加後に乾燥を行ったパウダー状の分岐ポリオキシメチレン共重合体と、グリシジル化合物を導入しない以外は実施例 1 ~ 14と同様な方法で製造したパウダー状の線状ポリオキシメチレン重合体または旭化成(株)製「TENAC-2010」または「TENAC-C3510」を表1の様な混合比で混合し、実施例 1 ~ 14と同様な方法でペレット状のポリオキシメチレン樹脂組成物を得た。得られたポリオキシメチレン樹脂組成物を 80 で 3 時間乾燥した後、シークエンス、MIを測定し、更に成形品の曲げ強度、引っ張り強度、I z o d 衝撃値、耐クリープ特性、熱安定性を測定した。結果を表 1、2 に示した。

10

【 0 0 7 8 】

【実施例 2 4、2 5 】

コモノマーである 1, 3 - ジオキソラン(c)を混合しない以外は実施例 2と同様な方法で製造した分岐ポリオキシメチレン共重合体とグリシジル化合物を導入しない以外は実施例 2、3と同様な方法で製造したパウダー状の線状ポリオキシメチレン重合体を表1の様な混合比で混合し、実施例 1 ~ 14と同様な方法でペレット状のポリオキシメチレン樹脂組成物を得た。得られたポリオキシメチレン樹脂組成物を 80 で 3 時間乾燥した後、シークエンス、MIを測定し、更に成形品の曲げ強度、引っ張り強度、I z o d 衝撃値、耐クリープ特性、熱安定性を測定した。結果を表 1、2 に示した。

20

【 0 0 7 9 】

【実施例 3 0、3 1 】

実施例 2と同様な重合機を用いて、スタティックミキサーを設置した配管にナトリウムを触媒としてブタジエンを重合しエチレンオキシドで両末端をヒドロキシアルキル化され次いで水素添加処理された両末端ヒドロキシエチル化された 2 3、1 気圧で液状の水素添加ポリブタジエン(1, 2 結合を 80 モル%、1, 4 結合を 20 モル%、1, 4 結合は 1, 2 結合に対しランダムに存在する。以降断らない限り 1, 4 結合と 1, 2 結合はランダムに存在するものとする。数平均分子量 2, 3 9 0、ヨウ素価 1 8 g - I₂ / 1 0 0 g、Mw / Mn = 1. 5) (d)を更に添加する以外は実施例 2と同様な方法でペレットを得た。得られたポリオキシメチレン樹脂組成物を 80 で 3 時間乾燥した後、シークエンス、MIを測定し、更に成形品の曲げ強度、引っ張り強度、I z o d 衝撃値、耐クリープ特性、熱安定性を測定した。また重合、押出時の電流負荷を観察した。結果を表 1、2、3 に示した。

30

【 0 0 8 0 】

【実施例 3 2 ~ 3 4 】

実施例 2と同様な方法でパウダー状の分岐ポリオキシメチレン共重合体を製造し、実施例 2と同様な酸化防止剤と表 1 に示される結晶核剤(E - 1 または E - 2)を配合し、実施例 2と同様な方法でペレット状のポリオキシメチレン樹脂組成物を得た。得られたポリオキシメチレン樹脂組成物を 80 で 3 時間乾燥した後、シークエンス、MIを測定し、更に成形品の曲げ強度、引っ張り強度、I z o d 衝撃値、耐クリープ特性、熱安定性を測定した。結果を表 1、2 に示した。

40

【 0 0 8 1 】

【実施例 3 5 】

実施例 3 1と同様な方法で得られたパウダー状の分岐ポリオキシメチレン共重合体と実施例 2と同様な酸化防止剤と表 1 に示される結晶核剤(E - 1)を配合し、実施例 2と同様な方法でペレット状のポリオキシメチレン樹脂組成物を得た。得られたポリオキシメチレン樹脂組成物を 80 で 3 時間乾燥した後、シークエンス、MIを測定し、更に成形品の曲げ強度、引っ張り強度、I z o d 衝撃値、耐クリープ特性、熱安定性を測定した。結果を表 1、2 に示した。

【 0 0 8 2 】

【実施例 3 6、3 8 】

50

実施例 3 1 と同様な方法で製造したパウダー状の分岐ポリオキシメチレン共重合体にグリシジルエーテルを導入しない以外は実施例 3 と同様な方法で製造したパウダー状の線状ポリオキシメチレン重合体及び / または表 1 で示される結晶核剤を配合し、実施例 1 ~ 1 4 と同様な方法でペレット状のポリオキシメチレン樹脂組成物を得た。得られたポリオキシメチレン樹脂組成物を 80 で 3 時間乾燥した後、シークエンス、M I を測定し、更に成形品の曲げ強度、引っ張り強度、I z o d 衝撃値、耐クリープ特性、熱安定性を測定した。結果を表 1、2 に示した。

【 0 0 8 3 】

【 実施例 3 7 】

実施例 2 と同様な方法で製造したパウダー状の分岐ポリオキシメチレン共重合体とグリシジルエーテルを導入しない以外は実施例 3 と同様な方法で製造したパウダー状の線状ポリオキシメチレン重合体及び表 1 で示される結晶核剤 (E - 1) を配合し、実施例 1 ~ 1 4 と同様な方法でペレット状のポリオキシメチレン樹脂組成物を得た。得られたポリオキシメチレン樹脂組成物を 80 で 3 時間乾燥した後、シークエンス、M I を測定し、更に成形品の曲げ強度、引っ張り強度、I z o d 衝撃値、耐クリープ特性、熱安定性を測定した。結果を表 1、2 に示した。

【 0 0 8 4 】

【 比較例 1 ~ 3 】

グリシジルエーテルを導入しない以外は実施例 1 ~ 3 と同様な方法でペレット状の線状ポリオキシメチレン重合体を得た。得られたポリオキシメチレン樹脂組成物を 80 で 3 時間乾燥した後、シークエンス、M I を測定し、更に成形品の曲げ強度、引っ張り強度、I z o d 衝撃値、耐クリープ特性、熱安定性を測定した。結果を表 1、2 に示した。

【 0 0 8 5 】

【 比較例 4 】

熱媒を通すことができるジャケット付きの 2 軸パドル型連続重合機 (スクリュー径 3 インチ、L / D = 1 0) を 80 に調整し、表 1 に示すような量のモノマーであるトリオキサン、コモノマーである 1 , 3 - ジオキソラン、ブチルグリシジルエーテルと、分子量調節剤として純度 9 8 %、ギ酸メチル含有量が 1 . 1 % のメチラールをそれぞれ単独に連続的に添加した。さらに、重合触媒として、三フッ化ホウ素が、トリオキサン 1 モルに対して $1 . 5 \times 1 0^{-5}$ モルになるように、三フッ化ホウ素ジ - n - ブチルエーテラート 1 w t % のシクロヘキサン溶液を連続的に添加し重合を行った。得られた分岐ポリオキシメチレンを実施例 1 と同様な方法でペレット状のポリオキシメチレン樹脂組成物とした。得られたポリオキシメチレン樹脂組成物を 80 で 3 時間乾燥した後、シークエンス、M I を測定し、更に成形品の曲げ強度、引っ張り強度、I z o d 衝撃値、耐クリープ特性、熱安定性を測定した。結果を表 1、2 に示した。

【 0 0 8 6 】

【 比較例 5 】

コモノマーである 1 , 3 - ジオキソランを導入しない以外は比較例 4 と同様な方法で分岐ポリオキシメチレン共重合体を製造し、ペレット状のポリオキシメチレン樹脂組成物を得た。得られたポリオキシメチレン樹脂組成物を 80 で 3 時間乾燥した後、シークエンス、M I を測定し、更に成形品の曲げ強度、引っ張り強度、I z o d 衝撃値、耐クリープ特性、熱安定性を測定した。結果を表 1、2 に示した。

【 0 0 8 7 】

【 比較例 6、7 】

「 T E N A C - 2 0 1 0 」、 「 T E N A C - C 3 5 1 0 」 ペレットを 80 で 3 時間乾燥した後、シークエンス、M I を測定し、更に成形品の曲げ強度、引っ張り強度、I z o d 衝撃値、耐クリープ特性、熱安定性を測定した。結果を表 1、2 に示した。

【 0 0 8 8 】

【 表 1 】

10

20

30

40

	分岐ポリオキシメチレン共重合体											POM樹脂組成物				
	(a) 質量部	(b)		(c)		(d)		結晶核剤		MI g/10min	シーケンス/mol% (対オキサルキレン単位)		分岐POM 共重合体 質量部	線状POM重合体		備考
		種類	導入量 質量部	質量部	質量部	種類	質量部	n=1	n≥2		MI g/10min	質量部				
														質量部	質量部	
実施例	1	100	b-1	1.0	1.23	-	-	-	2.0	98.8	1.2	100	-	-		
	2	100	b-1	1.0	1.23	-	-	-	5.0	98.1	1.9	100	-	-		
	3	100	b-1	1.0	1.23	-	-	-	10.0	99.5	0.5	100	-	-		
	4	100	b-1	0.3	1.23	-	-	-	5.0	99.1	0.9	100	-	-		
	5	100	b-1	5.0	1.23	-	-	-	5.0	98.0	2.0	100	-	-		
	6	100	b-1	8.0	1.23	-	-	-	5.0	98.1	1.9	100	-	-		
	7	100	b-1	1.0	-	-	-	-	5.0	99.1	0.9	100	-	-		
	8	100	b-1	1.0	-	-	-	-	10.0	98.0	2.0	100	-	-		
	9	100	b-2	0.3	1.23	-	-	-	5.0	99.7	0.3	100	-	-		
	10	100	b-2	1.0	1.23	-	-	-	5.0	99.3	0.7	100	-	-		
	11	100	b-2	5.0	1.23	-	-	-	5.0	97.5	2.5	100	-	-		
	12	100	b-3	0.3	1.23	-	-	-	5.0	98.7	1.3	100	-	-		
	13	100	b-3	1.0	1.23	-	-	-	5.0	99.8	0.2	100	-	-		
	14	100	b-3	5.0	1.23	-	-	-	5.0	96.8	3.2	100	-	-		
	15	100	b-1	1.0	1.23	-	-	-	5.0	99.1	0.9	100	2.0	10		
	16	100	b-1	1.0	1.23	-	-	-	5.0	99.1	0.9	100	5.0	10		
	17	100	b-1	1.0	1.23	-	-	-	5.0	99.1	0.9	100	10.0	10		
	18	100	b-1	1.0	1.23	-	-	-	5.0	99.1	0.9	100	10.0	20		
	19	100	b-1	1.0	1.23	-	-	-	5.0	99.1	0.9	100	10.0	30		
	20	100	b-1	1.0	1.23	-	-	-	10.0	98.9	1.1	100	5.0	10		
	21	100	b-1	1.0	1.23	-	-	-	10.0	98.9	1.1	100	10.0	10		
	22	100	b-1	1.0	1.23	-	-	-	5.0	98.9	1.1	100	1.7	10	TENAC-2010	
	23	100	b-1	1.0	1.23	-	-	-	5.0	98.9	1.1	100	2.8	10	TENAC-C3510	
	24	100	b-1	1.0	-	-	-	-	5.0	99.1	0.9	100	5.0	10		
	25	100	b-1	1.0	-	-	-	-	5.0	99.1	0.9	100	10.0	10		
	26	100	b-2	1.0	1.23	-	-	-	5.0	99.3	0.7	100	5.0	10		
	27	100	b-2	1.0	1.23	-	-	-	5.0	99.3	0.7	100	5.0	20		
	28	100	b-3	1.0	1.23	-	-	-	5.0	99.8	0.2	100	5.0	10		
	29	100	b-3	1.0	1.23	-	-	-	5.0	99.8	0.2	100	5.0	20		
	30	100	b-1	1.0	1.23	0.05	-	-	5.0	99.6	0.4	100	-	-		
	31	100	b-1	1.0	1.23	0.10	-	-	5.0	98.9	1.1	100	-	-		
	32	100	b-1	1.0	1.23	-	E-1	0.1	5.0	98.9	1.1	100	-	-		
	33	100	b-1	1.0	1.23	-	E-1	1.0	5.0	99.0	1.0	100	-	-		
	34	100	b-1	1.0	1.23	-	E-2	1.0	5.0	99.0	1.0	100	-	-		
	35	100	b-1	1.0	1.23	0.10	E-1	1.0	5.0	99.5	0.5	100	-	-		
	36	100	b-1	1.0	1.23	0.10	-	-	5.0	98.9	1.1	100	10.0	10		
	37	100	b-1	1.0	1.23	-	E-1	1.0	5.0	99.0	1.0	100	10.0	10		
	38	100	b-1	1.0	1.23	0.10	E-1	1.0	5.0	99.5	0.5	100	10.0	10		
比較例	1	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	2.0	100			
	2	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	5.0	100			
	3	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	10.0	100			
	4	100	b-1	1.0	1.23	-	-	-	5.0	89.0	11.0	100	-	-		
	5	100	b-1	1.0	-	-	-	-	5.0	86.0	14.0	100	-	-		
	6	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	1.7	100	TENAC-2010	
	7	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	2.8	100	TENAC-C3510	

b-1: n-ブチルグリシジルエーテル
b-2: フェニルグリシジルエーテル
b-3: o-フェニルフェノールグリシジルエーテル
E-1: 架橋ポリアセタール樹脂
E-2: 窒化硼素

【 0 0 8 9 】

【 表 2 】

10

20

30

40

	機械的特性				熱安定性	成形性	表面外観	
	曲げ弾性率	引張強度	Izod衝撃値	耐クリープ性	保持日数	2次収縮率		
	MPa	MPa	J/m	時間	日	%		
実 施 例	1	2800	68	89	1000	200	0.18	○
	2	2990	68	85	900	205	0.17	○
	3	3050	69	83	500	185	0.19	○
	4	2800	66	80	800	200	0.19	○
	5	3000	68	89	1110	200	0.18	○
	6	3040	70	91	1200	200	0.16	○
	7	3010	68	83	800	200	0.19	○
	8	3070	68	82	495	185	0.19	○
	9	3000	68	90	820	200	0.19	○
	10	2920	67	86	850	200	0.18	○
	11	2980	67	88	1100	200	0.16	○
	12	2890	68	80	810	200	0.18	○
	13	3000	68	85	810	200	0.18	○
	14	2950	68	90	1120	200	0.16	○
	15	2970	68	85	860	200	0.18	○
	16	2980	68	84	850	200	0.17	○
	17	2980	68	83	830	195	0.17	◎
	18	2980	67	82	820	190	0.19	◎
	19	2970	67	82	830	200	0.20	◎
	20	3000	69	82	500	185	0.19	○
	21	3000	69	82	495	185	0.19	◎
	22	2960	69	100	920	160	0.19	○
	23	2830	66	84	880	195	0.18	○
	24	3000	68	82	800	200	0.19	○
	25	3000	67	82	795	200	0.20	◎
	26	2900	68	84	800	200	0.18	○
	27	2900	67	85	786	200	0.19	○
	28	2950	68	85	800	200	0.18	○
	29	2900	68	84	795	200	0.19	○
	30	2990	68	85	900	205	0.15	◎
	31	2990	68	85	900	205	0.14	◎
	32	3000	68	86	910	200	0.16	○
	33	3050	68	87	920	205	0.15	○
	34	3030	68	86	920	200	0.15	○
	35	3050	68	86	910	205	0.15	◎
	36	2990	68	84	900	200	0.19	◎
	37	3030	67	86	915	205	0.16	○
	38	3040	68	86	905	200	0.16	◎
比 較 例	1	2700	65	83	300	190	0.23	△
	2	2830	65	72	150	180	0.23	△
	3	2900	65	68	1000	175	0.24	○
	4	2850	65	72	200	180	0.22	○
	5	2860	65	72	250	190	0.22	○
	6	2740	67	127	910	30	0.27	×
	7	2500	61	78	210	180	0.25	△

10

20

30

40

【 0 0 9 0 】

【 表 3 】

	(d)成分 重量部	MI g/10分	重合機電流値 A	押出機電流値 A
実施例 2		5.0	6.0	24.0
実施例 30	0.05	5.0	5.0	22.0
実施例 31	0.10	5.0	4.0	18.0

【 0 0 9 1 】

10

【発明の効果】

以上に説明の如く、本発明では、生産性が優れ、強化剤を使用することなく、剛性、クリープ性を大幅に改良し、熱安定性の向上、更には寸法精度が著しく優れると共に、熔融物の流動性が優れるために外観にも優れた成形品を容易に成形できるポリオキシメチレン樹脂組成物を提供することができる。

フロントページの続き

(72)発明者 佐々木 幸義
岡山県倉敷市潮通3丁目13番1 旭化成株式会社内

合議体

審判長 一色 由美子

審判官 前田 孝泰

審判官 小野寺 務

(56)参考文献 特開2001-2887(JP,A)
特開2000-63464(JP,A)
特開2001-2886(JP,A)
特開平4-306215(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
C08G2/00-2/38