

(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
2014年11月27日(27.11.2014)



(10) 国際公開番号
WO 2014/189139 A1

- (51) 国際特許分類:
C08G 2/04 (2006.01) C08G 2/10 (2006.01)
C08G 2/06 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2014/063733
- (22) 国際出願日: 2014年5月23日(23.05.2014)
- (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 2013-109937 2013年5月24日(24.05.2013) JP
- (71) 出願人: 三菱瓦斯化学株式会社(MITSUBISHI GAS CHEMICAL COMPANY, INC.) [JP/JP]; 〒1008324 東京都千代田区丸の内二丁目5番2号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 伊東 顕(ITO, Akira); 〒5100886 三重県四日市市日永東二丁目4番16号 三菱瓦斯化学株式会社 四日市工場内 Mie (JP). 三上 素直(MIKAMI, Sunao); 〒5100886 三重県四日市市日永東二丁目4番16号 三菱瓦斯化学株式会社 四日市工場内 Mie (JP).
- (74) 代理人: 特許業務法人 津国, 外(TSUKUNI & ASSOCIATES et al.); 〒1020083 東京都千代田区麹町5-3-1 麹町ビジネスセンター 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, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

(54) Title: METHOD FOR PRODUCING OXYMETHYLENE COPOLYMER

(54) 発明の名称: オキシメチレン共重合体の製造方法

(57) Abstract: Provided is a method for producing an oxymethylene copolymer having excellent extrusion moldability and reduced voids in a molded article without lowering the inherent performance of an oxymethylene copolymer. Provided is a method for producing an oxymethylene copolymer, including: a step for copolymerizing a monomer raw material containing trioxane and 5-7 mass% of 1,3-dioxolane relative to the trioxane, in the presence of 0.025-0.07 mmol of boron trifluoride per mol of trioxane and 0.006-2.0 mass% of sterically hindered phenol relative to the trioxane; a step for adding a polymerization terminator to the reaction system when the polymerization yield of this copolymer has reached 92% or higher, and terminating polymerization; and a thermal stabilization step for heating and melting the crude oxymethylene copolymer in the presence of 0.05-5 mass% of an antioxidant and 0.005-5 mass% of a nitrogen-containing compound relative to the crude oxymethylene copolymer.

(57) 要約: オキシメチレン共重合体本来の性能を低下させることなく、押出成形性に優れ、成形物のポイドが低減されたオキシメチレン共重合体を製造する方法を提供する。トリオキサンと、トリオキサンに対して5~7質量%の1,3-ジオキサランとを含むモノマー原料を、トリオキサン1モル当たり0.025~0.07ミリモルの三フッ化ホウ素と、トリオキサンに対して0.006~2.0質量%の立体障害性フェノールとの存在下に共重合を行う工程;該共重合の重合収率が92%以上となった時点で反応系中に重合停止剤を加えて重合を停止させる工程;ならびに粗オキシメチレン共重合体に対して0.05~5質量%の酸化防止剤および0.005~5質量%の窒素含有化合物の存在下で、粗オキシメチレン共重合体を加熱熔融する熱安定化工程を含む、オキシメチレン共重合体の製造方法を提供する。

WO 2014/189139 A1

明 細 書

発明の名称： オキシメチレン共重合体の製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、押出し成形に適した不安定部分の少ないオキシメチレン共重合体を製造する方法に関する。

背景技術

[0002] ポリオキシメチレン樹脂は、機械的および熱的性能に優れており、特にオキシメチレン共重合体はオキシメチレン単重合体よりも優れた熱安定性および成形性を有しているため、エンジニアリングプラスチックとして重用されてきた。オキシメチレン共重合体の製造方法に関しては、連続重合機とこれに接続する停止剤混合機を直列に接続した連続重合装置を用いて、トリオキサンと1, 3-ジオキサランを三フッ化ホウ素またはその配位化合物を触媒として共重合し、重合収率が少なくとも90%の時点で、望ましくは洗浄工程無しで生成したオキシメチレン共重合体と重合停止剤とを該停止剤混合機内で接触させて重合を停止させるオキシメチレン共重合体を連続重合する方法が公知である（例えば、特許文献1参照）。

[0003] 特許文献1では工業的に安価に製造可能で取り扱いが容易なトリオキサン、1, 3-ジオキサランおよび三フッ化ホウ素を原材料として、不安定部分の生成を抑制したオキシメチレン共重合体の製造技術が開示されている。この技術は、重合収率が高く、重合停止の際に洗浄を行わなくてもよいことから、モノマーの回収コストを低減できる点で優れている。

[0004] さらに特許文献1には、ポリオキシメチレン樹脂の製造の際に1, 3-ジオキサランをコモノマーとして使用した場合、エチレンオキサイドを使用するよりも塩基不安定度が約半分に低減するが、同時に半結晶化速度も約半分に低下することが記載されている。このように1, 3-ジオキサランとエチレンオキサイドは、ポリオキシメチレン樹脂のコモノマーとして大きく異なる挙動を示す。

- [0005] しかしながら、この製造方法では重合収率の増加とともにギ酸エステル構造を持つ熱や加水分解に対して不安定な部分の生成が進行する。そのため、より高い重合収率においては重合時の不安定部分の生成量が増加し、これが最終製品におけるホルムアルデヒド発生等のポリマーの品質にも悪影響を及ぼし充分満足するとは言えなかった。
- [0006] また、カチオン活性触媒の存在下でトリオキサンと共重合しうるモノマーとの共重合を行うにあたり、重合に先だってモノマー中に分子量350以上の立体障害性フェノールを全モノマーに対して0.001~2.0重量%添加し共重合を行う技術が公知である（例えば、特許文献2参照）。具体的に特許文献2には、トリオキサンと1,3-ジオキソランを三フッ化ホウ素のエーテル配位化合物を触媒として共重合する際に立体障害性フェノールの存在下で共重合を行うことによりアルカリ分解率や加熱重量減少率を改良した技術が開示されている。
- [0007] また、トリオキサンと1,3-ジオキソランを三フッ化ホウ素のエーテル配位化合物を触媒として共重合する際に、分子量350以上の立体障害性フェノールを添加した1,3-ジオキソランを使用して共重合を行う技術が公知である（例えば、特許文献3および4参照）。しかしながら、これらの技術ではいずれも重合収率は85%以下であり、また、重合停止と同時に洗浄を行っており、未反応モノマーの回収のため多量のエネルギーを要し経済的に不利であった。このため、トリオキサンと1,3-ジオキソランを三フッ化ホウ素のエーテル配位化合物を触媒として共重合する際にギ酸エステル構造を持つ熱や加水分解に対して不安定な部分の生成を抑制することにより、ホルムアルデヒド発生量の低減等のポリマー品質を改良し、かつ、重合収率を増加させる製造方法の開発が望まれていた。
- [0008] 一方、ポリオキシメチレン樹脂は、機械物性のバランスに優れたエンジニアリングプラスチックでもあり、一般に、いわゆる丸棒や板等の切削加工用素材として用いられている。しかし、ポリオキシメチレン樹脂は結晶性が高いため、固化時の収縮が大きいと、いったん熔融させてから成形する場合

は、成形品内部にボイド（以下、巣、ミクロボイド、白芯、白化等と呼ばれる欠陥部の総称とする）が生じやすく、物性上および外観上好ましくないという欠点がある。例えば、丸棒の中でも口径が大きいものは、冷却したダイ内で固化させる、いわゆる固化押し出し法によって成形されるのが一般的であるが、かかる場合には中心部にボイドが生じやすい。このボイドは成形条件によって、ある程度解決し得るものであるが、近年、材料改良によるボイド解消のニーズが高まってきた。

[0009] 例えば、ポリオキシメチレン樹脂に他の成分を配合することによりボイドを低減する方法として、ポリオレフィンまたはオレフィンとビニル化合物のコポリマーの配合（例えば、特許文献5および6参照）、ソフトセグメントのガラス転移温度が $-125^{\circ}\text{C}\sim 0^{\circ}\text{C}$ の範囲にあるエラストマーの配合（例えば、特許文献7参照）、ポリ-1,3-ジオキサランの配合（例えば、特許文献8参照）が提案されている。しかしながら、これらの方法ではポリオキシメチレン樹脂本来の特長である機械的物性、熱安定性、耐候性等を低下させたり、分解してガスを発生させたり、或いはボイド低下の効果が不十分である等の問題があり、上記ニーズを満足させるものではなかった。

[0010] ポリオキシメチレン樹脂の半結晶化速度を遅くすることにより、押し出し成形時のボイドが低減されるとして、 150°C における等温結晶化速度が200秒以上のポリオキシメチレン樹脂からなる切削加工用ポリオキシメチレン樹脂素材が提案されている（例えば、特許文献9参照）。この場合、等温結晶化速度の遅延を達成する手段としてポリオキシメチレン樹脂の高分子量化、すなわちメルトインデックス $2.0\text{g}/10$ 分以下の樹脂を用いることを必要としている。しかし、樹脂の高分子量化により等温結晶化速度は遅延されるものの、工業上重大な欠点を有していた。即ち、ポリオキシメチレン樹脂においては不純物が重合時の鎖停止剤として働く傾向にあり、架橋や分岐構造の導入なしにメルトインデックス $2.0\text{g}/10$ 分以下の高分子量を達成するのは極めて難しく、また達成できたとしても生産率が著しく低下するといった工業上好ましくない方法でしかない。また高分子量のポリオキシメ

チレン樹脂は、粘度の上昇により成形する際の押出し機の負荷が大きくなり成形性が低下したり、可塑化時の剪断発熱により熱分解が起こりやすくなる欠点を有する。

[0011] 高分子量化により半結晶化速度を遅くする特許文献9の欠点を解決するため、オキシメチレン単位100モル当たり、1.7~20モルのオキシアルキレン単位を導入して得られる150℃における半結晶化速度が200秒以上のポリオキシメチレン樹脂が提案されている（例えば、特許文献10参照）。確かに、ポリオキシメチレン樹脂は、モノマー量を増やせば結晶性が低下し、半結晶化速度は遅くなることが一般的には知られている。しかし、十分遅い半結晶化時間を得る量のモノマー量を導入すると、結晶性の低下に伴い、ポリオキシメチレン樹脂特有の優れた機械物性を損なうといった弊害を伴う欠点があった。

先行技術文献

特許文献

- [0012] 特許文献1：特開平8-325341号公報
特許文献2：特公平3-63965号公報
特許文献3：特開平7-242652号公報
特許文献4：特開平11-269165号公報
特許文献5：特開平6-212054号公報
特許文献6：特開平7-207117号公報
特許文献7：特開平7-292216号公報
特許文献8：特開平9-067503号公報
特許文献9：特開平9-052926号公報
特許文献10：特開2003-064141号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0013] 本発明はかかる現状を鑑み、ギ酸エステル構造を持つことによる、熱や加

水分解に対して不安定な構造の生成が抑制され、ホルムアルデヒド発生量を低減する等のポリマー品質が改良され、かつ押出し成形性、特にボイド低減効果に優れるオキシメチレン共重合体を高い重合収率で連続的に製造することを目的とする。

課題を解決するための手段

[0014] 本発明者らは、上記の課題を解決すべく鋭意検討した結果、トリオキサソランと1,3-ジオキサソランを含むモノマー原料を、三フッ化ホウ素を触媒に用いて共重合させてオキシメチレン共重合体を製造する方法において、トリオキサソランと特定量の1,3-ジオキサソランとを、特定量の立体障害性フェノールの存在下で共重合させ、且つ、重合収率が92%以上の時点で、生成した共重合体と重合停止剤とを接触させて重合を停止させ、粗オキシメチレン共重合体を得、さらに特定量の酸化防止剤および窒素含有化合物の存在下で粗オキシメチレン共重合体を加熱溶融して熱安定化させることにより、上記目的が達成できることを見出し、本発明を完成するに至った。

[0015] 即ち、本発明は以下の製造方法を提供する：

トリオキサソランと、トリオキサソランに対して5～7質量%の1,3-ジオキサソランを含むモノマー原料を、トリオキサソラン1モル当たり0.025～0.07ミリモルの三フッ化ホウ素と、トリオキサソランに対して0.006～2.0質量%の立体障害性フェノールとの存在下に共重合を行う工程；該共重合の重合収率が92%以上となった時点で反応系中に重合停止剤を加えて重合を停止させ、粗オキシメチレン共重合体を得る工程；ならびに粗オキシメチレン共重合体に対して0.05～5質量%の酸化防止剤および0.005～5質量%の窒素含有化合物の存在下で、粗オキシメチレン共重合体を加熱溶融する熱安定化工程、

を含む、オキシメチレン共重合体の製造方法。

発明の効果

[0016] 本発明のオキシメチレン共重合体の製造方法によれば、トリオキサソランと1,3-ジオキサソランとを、三フッ化ホウ素を触媒として共重合する際、ギ酸

エステル構造を有する熱や加水分解に対して不安定な部分の生成を抑制できるため、得られる共重合体のホルムアルデヒド発生量が低減される等のポリマー品質を改良できる。また、本発明の製造方法によれば、重合収率を増加させることができるため、モノマーの回収コストが低減されるので、その工業的意義は大きく、且つ、特定量のモノマーが挿入されることにより、得られる共重合体は押出し成形性に優れ、押出し成形体のボイドの生成が極めて少ないという特長を有する。これにより、生産性の大幅な向上が可能となると共に、この共重合体またはそれを含む樹脂組成物により押出し成形された成形品は、ポリオキシメチレン樹脂素材として切削加工することにより、高品位な電気、電子部品、自動車部品および各種工業部品を与え、非常に有用である。

発明を実施するための形態

[0017] 本発明のオキシメチレン共重合体の製造方法は、トリオキサンと特定量の1, 3-ジオキソランとを含むモノマー原料を、特定量の三フッ化ホウ素と、特定量の立体障害性フェノールとの存在下で共重合させ、且つ、重合収率が92%以上の時点で、生成した共重合体と重合停止剤とを接触させて重合を停止させ、粗オキシメチレン共重合体を得る工程と、特定量の酸化防止剤および窒素含有化合物の存在下で加熱溶融して粗オキシメチレン共重合体を熱安定化させる工程とを含むことを特徴とする。以下、本願を詳細に説明する。

[0018] 本発明においてモノマーとして使用するトリオキサン（1, 3, 5-トリオキサン）は、ホルムアルデヒドの環状3量体であり、市販されているか、または当業者に公知の製造方法により調製され得るが、その製造方法は特に限定されない。安定剤としてアミン類をトリオキサンに対し、通常、トリオキサン1モル当たり0.00001~0.003ミリモル、好ましくは0.00001~0.0005ミリモル、より好ましくは0.00001~0.0003ミリモル含有する。アミン類の含有量がこれより多い場合は、触媒の失活等の悪影響を引き起こし、少ない場合はトリオキサンの保存中にパラ

ホルムアルデヒドの発生等の悪影響を引き起こす。

[0019] 本発明においてトリオキサソニル含有させるアミン類としては、一級アミン、二級アミン、三級アミン、アルコール性水酸基を分子内に有するアミン系化合物、アルキル化メラミン、ヒンダードアミン化合物が単独または混合物として使用される。一級アミンとしてはn-プロピルアミン、イソプロピルアミン、n-ブチルアミン等が、二級アミンとしては、ジエチルアミン、ジ-n-プロピルアミン、ジイソプロピルアミン、ジ-n-ブチルアミン、ピペリジン、ピペラジン、2-メチルピペラジン、モルホリン、N-メチルホルモリン、N-エチルホルモリン等が、三級アミンとしては、トリエチルアミン、トリ-n-プロピルアミン、トリアイソプロピルアミン、トリ-n-ブチルアミン等が、アルコール性水酸基を分子内に有するアミン系化合物としては、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、N-メチルエタノールアミン、N,N-ジメチルエタノールアミン、N-エチルエタノールアミン、N,N-ジエチルエタノールアミン、N-(β-アミノエチル)イソプロパノールアミン、ヒドロキシエチルピペラジン等が、アルキル化メラミンとしてはメラミンのメトキシメチル置換体であるモノ、ジ、トリ、テトラ、ペンタもしくはヘキサメトキシメチルメラミンまたはその混合物等が好適に使用される。ヒンダードアミン化合物としては、ビス(2,2,6,6-テトラメチル-4-ピペリジニル)セバケート、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、1,2,3,4-ブタンテトラカルボン酸テトラキス(2,2,6,6-テトラメチル-4-ピペリジニル)エステル、ポリ[[6-(1,1,3,3-テトラメチルブチル)アミノ-1,3,5-トリアジン-2,4-ジイル][[(2,2,6,6-テトラメチル-4-ピペリジニル)イミノ]ヘキサメチレン[(2,2,6,6-テトラメチル-4-ピペリジニル)イミノ]]、1,2,2,6,6-ペンタメチルピペリジン、コハク酸ジメチル・1-(2-ヒドロキシエチル)-4-ヒドロキシ-2,2,6,6-テトラメチルピペリジン重縮合物またはN,N'-ビス(3-アミノプロピル)エチレ

ンジアミン・2，4-ビス [N-ブチル-N-(1,2,2,6,6-ペンタメチル-4-ピペリジル)アミノ]-1,3,5-トリアジン縮合物等が好適に使用される。中でもトリエタノールアミンが最も好適に使用される。

[0020] 本発明においてモノマーとして使用する1,3-ジオキサランは、市販されているか、または当業者に公知の製造方法により調製され得る。その製造方法は特に限定されない。本発明において1,3-ジオキサランはトリオキサランに対して5~7質量%を使用する。1,3-ジオキサランの使用量がこれより多い場合は、押出成形品の機械強度、例えば耐衝撃強度、曲げ強度、引張り強度、クリープ特性が弱くなり、少ない場合は、半結晶化速度が早くなるため押出成形性に劣る。

[0021] 得られる共重合体の分子量を調節してMVR (Melt Volume Rate) や極限粘度を調節する為に、連鎖移動剤をトリオキサランに対して0.01~0.3モル%を使用することができる。連鎖移動剤としては、カルボン酸、カルボン酸無水物、エステル、アミド、イミド、フェノール、アセタール化合物等が挙げられる。特に、フェノール、2,6-ジメチルフェノール、メチラール、ポリオキシメチレンジメトキシドは好適に用いられる。最も好ましいのはメチラールである。連鎖移動剤はそのままか、または溶液の形態で使用される。溶液で使用する場合、溶媒としては、ヘキサン、ヘプタン、シクロヘキサン等の脂肪族炭化水素；ベンゼン、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素；メチレンジクロリド、エチレンジクロリド等のハロゲン化炭化水素が挙げられる。

[0022] トリオキサラン中に含まれる水、ギ酸、メタノール、ホルムアルデヒド等の不純物は、トリオキサランを工業的に製造する際に不可避免的に発生するものであるが、総量で、トリオキサラン中100ppm以下であることが好ましく、より好ましくは70ppm以下、最も好ましくは50ppm以下である。特に、水は50ppm以下であることが好ましく、より好ましくは20ppm以下であり、最も好ましくは10ppm以下である。また、1,3-ジオキサランに関しても、トリオキサランと同様に、1,3-ジオキサラン中に存在

する水、ギ酸、ホルムアルデヒド等の不純物は、総量で、1000ppm以下であることが好ましく、より好ましくは200ppm以下であり、特に好ましくは100ppm以下に、最も好ましくは50ppm以下である。さらに、水は、触媒の活性を低下させるので、重合装置内に外部から水が進入するのを防ぐ方法を採用することが好ましい。その方法として、重合反応中、重合装置を窒素ガス等の不活性ガスにより、常時置換する方法を挙げることができる。

[0023] 本発明において使用される三フッ化ホウ素は、その配位化合物を用いることが好ましく、それらは市販されているか、または当業者に公知の製造方法により調製され得る。三フッ化ホウ素の配位化合物としては、酸素原子または硫黄原子を有する有機化合物との配位化合物を挙げることができる。上記有機化合物として、アルコール、フェノール、酸、エーテル、酸無水物、エステル、ケトン、アルデヒド、ジアルキル、サルファイド等を挙げることができる。なかでも三フッ化ホウ素の配位化合物としては、エーテラートが好ましく、好ましい具体例として三フッ化ホウ素のジエチルエーテラートおよびジブチルエーテラートが挙げられる。その添加量は、主モノマーのトリオキサン1モル当たり、一般的には0.025~0.07ミリモルであり、好ましくは0.030~0.06ミリモルであり、最も好ましくは0.035~0.055ミリモルの範囲である。三フッ化ホウ素の添加量がこれより多い場合はギ酸エステル構造の増加等の悪影響を引き起こし、少ない場合は重合転化率の低下等の悪影響を引き起こす。三フッ化ホウ素はそのままか、または溶液の形態で使用される。溶液で使用される場合、溶媒としては、ヘキサン、ヘプタン、シクロヘキサン等の脂肪族炭化水素；ベンゼン、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素；メチレンジクロリド、エチレンジクロリド等のハロゲン化炭化水素が挙げられる。

[0024] 本発明において重合時間は、通常0.25~120分であるが、好ましくは1~60分であり、より好ましくは1~30分であり、最も好ましくは2~15分である。重合時間がこれより長いと不安定部分が増加し、短いと重

合収率が低下する場合がある。

[0025] 本発明において、重合反応は、不活性溶媒の存在下に行う溶液重合も可能であるが、溶媒の回収コストが不要で立体障害性フェノールの効果が大きい実質的に無溶媒下における塊状重合が好ましい。溶媒を使用する場合、ヘキサン、ヘプタン、シクロヘキサン等の脂肪族炭化水素；ベンゼン、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素；メチレンジクロリド、エチレンジクロリド等のハロゲン化炭化水素が挙げられる。

[0026] 本発明の製造方法において、共重合反応は連続方式の重合装置を用いて行いうのが好ましい。その際、2台以上の連続重合機を直列に接続して実施する方法は、好適なものである。連続重合機としては、少なくとも2本の水平回転軸を有し、それらの回転軸にはスクリー型またはパドル型の回転翼を有する混練機を好適なものとして挙げる事ができる。

[0027] 本発明の製造方法では、立体障害性フェノールの存在下で共重合を行うが、立体障害性フェノールの添加量はトリオキサンに対し、通常、0.006～2.0質量%、好ましくは0.01～0.5質量%、より好ましくは0.02～0.1質量%である。立体障害性フェノールの使用量がこれより多い場合は、生成する粗オキシメチレン共重合体の分子量の低下、重合収率の低下等の悪影響を引き起こし、少ない場合は生成する粗オキシメチレン共重合体中のギ酸エステル構造等の不安定部分が増加し、熱または加水分解安定性の低下等の悪影響を引き起こす。

[0028] 立体障害性フェノールはそのままか、または溶液の形態で添加される。溶液の形態で添加される場合、溶媒としては、ヘキサン、ヘプタン、シクロヘキサン等の脂肪族炭化水素；ベンゼン、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素；メチレンジクロリド、エチレンジクロリド等のハロゲン化炭化水素が挙げられる。あるいはモノマーのトリオキサン、コモノマーの1,3-ジオキソランを溶媒として使用してもよい。重合反応中の立体障害性フェノールの活性を保つために、連続重合機入口で、立体障害性フェノールの一部または全部を、そのままか、またはその溶液の形態で添加することが望ましいが

、前記の重合機に投入するトリオキサンのあらかじめ所定量を溶解させておくこともできる。

[0029] 本発明において重合時に使用される立体障害性フェノールは、例えばジブチルヒドロキシトルエン、トリエチレングリコール-ビス-3-(3-t-ブチル-4-ヒドロキシ-5-メチルフェニル)プロピオネート、ペンタエリスリチル-テトラキス-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、ヘキサメチレンビス[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]、2,2'-メチレンビス(6-t-ブチル-4-メチルフェノール)、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'-ヘキサ-1,6-ジイルビス[3-(3,5-ジ-t-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオナミド]、3,5-ビス(1,1-ジメチルエチル)-4-ヒドロキシベンゼンプロピオン酸1,6-ヘキサンジイルエステル等の立体障害性フェノールの1種または2種以上が挙げられる。中でもトリエチレングリコール-ビス-3-(3-t-ブチル-4-ヒドロキシ-5-メチルフェニル)プロピオネート、ペンタエリスリチル-テトラキス-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、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]ウンデカンが好適に使用され、トリエチレングリコール-ビス-3-(3-t-ブチル-4-ヒドロキシ-5-メチルフェニル)プロピオネートが最も好適に使用される。

[0030] 本発明の製造方法では、通常、重合収率が92%以上、好ましくは95%以上、より好ましくは97%以上に達した時点で重合停止剤を加え触媒(三フッ化ホウ素)を失活させ重合を停止させる。重合収率を92%以上とすることにより、未反応モノマーの回収のための多量のエネルギー消費を削減す

ることが可能となり、工業的な意義は大きい。

[0031] トリオキサンと1,3-ジオキソランを、三フッ化ホウ素と立体障害性フェノールの存在下に共重合し、生成した共重合体と重合停止剤とを接触させて重合を停止させ、粗オキシメチレン共重合体を得る工程において、重合収率92%未満で重合停止した場合は、粗オキシメチレン共重合体におけるギ酸エステル構造を持つ熱や加水分解に対して不安定な部分の生成量は少なく、立体障害性フェノールを添加することによる効果がほとんど無い上、多大な未反応モノマーの回収コストを必要とする。重合収率92%以上で重合停止した場合には、未反応モノマーの回収コストは低減するものの、従来技術では粗オキシメチレン共重合体におけるギ酸エステル構造を持つ熱や加水分解に対して不安定な部分が急激に生成する。しかしながら驚くべきことに、共重合時に特定量の三フッ化ホウ素および特定量の立体障害性フェノールを存在させ、重合収率92%以上で重合停止させることにより、粗オキシメチレン共重合体におけるギ酸エステル構造を持つ不安定な部分の生成量を大幅に低減することが可能であることが明らかとなった。

[0032] 最終的な製品におけるホルマリン発生量や滞留熱安定性等のポリマー品質の点では重合停止後のポリマー中のギ酸エステル基含有量はポリマー1g中に10マイクロモル以下であることが望ましく、9マイクロモル以下であることがより望ましく、8マイクロモル以下であることが最も望ましい。

[0033] 重合反応の停止は、重合停止剤を生成した共重合体と接触させることにより行う。重合停止剤はそのままか、あるいは溶液または懸濁液の形態で使用するが、接触方法は連続的に少量の重合停止剤、あるいは重合停止剤の溶液または懸濁液を反応系中に添加し、粉碎し接触させることが望ましい。重合反応停止の際に共重合体を多量の重合停止剤の溶液または懸濁液中に導入する様な洗浄工程を合わせて実施すると、後段での溶剤回収工程または溶剤除去工程が必要となり、工程が複雑となりユーティリティーの増加につながるため、工業的に不利である。重合停止の際に少量の重合停止剤を、共重合体を含む反応系中に添加する方法が工業的にはより好ましい。反応系中に重合

停止剤を添加する場合は、添加後、混合機で混合することが好ましい。混合機としては、1軸または2軸のスクリーまたはパドル型混合機等の連続混合機が使用できる。また混合機は、共重合反応において使用される連続重合機と直列に接続して使用することが好ましい。

[0034] 重合停止剤としては、一級アミン、二級アミン、三級アミン、アルキル化メラミン、ヒンダードアミン化合物、三価の有機リン化合物、アルカリ金属またはアルカリ土類金属の水酸化物が単独または混合物として使用される。一級アミンとしてはn-プロピルアミン、イソプロピルアミン、n-ブチルアミン等が、二級アミンとしては、ジエチルアミン、ジ-n-プロピルアミン、ジイソプロピルアミン、ジ-n-ブチルアミン、ピペリジン、モルホリン等が、三級アミンとしては、トリエチルアミン、トリ-n-プロピルアミン、トリイソプロピルアミン、トリ-n-ブチルアミン等が、アルキル化メラミンとしてはメラミンのメトキシメチル置換体であるモノ、ジ、トリ、テトラ、ペンタまたはヘキサメトキシメチルメラミンあるいはその混合物等が好適に使用される。ヒンダードアミン化合物としては、ビス(2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジニル)セバケート、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、1, 2, 3, 4-ブタンテトラカルボン酸テトラキス(2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジニル)エステル、ポリ[[6-(1, 1, 3, 3-テトラメチルブチル)アミノ-1, 3, 5-トリアジン-2, 4-ジイル][(2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジニル)イミノ]ヘキサメチレン[(2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジニル)イミノ]]、1, 2, 2, 6, 6-ペンタメチルピペリジン、コハク酸ジメチル-1-(2-ヒドロキシエチル)-4-ヒドロキシ-2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン重縮合物およびN, N'-ビス(3-アミノプロピル)エチレンジアミン-2, 4-ビス[N-ブチル-N-(1, 2, 2, 6, 6-ペンタメチル-4-ピペリジニル)アミノ]-1, 3, 5-トリアジン縮合物等が好適に使用される。

[0035] 中でも色相の点でヒンダードアミン化合物、三価の有機リン化合物、アルキル化メラミンが好ましい。ヒンダードアミン化合物としてはビス(2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジニル)セバケート、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、コハク酸ジメチル・1-(2-ヒドロキシエチル)-4-ヒドロキシ-2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン重縮合物、N, N'-ビス(3-アミノプロピル)エチレンジアミン・2, 4-ビス[N-ブチル-N-(1, 2, 2, 6, 6-ペンタメチル-4-ピペリジル)アミノ]-1, 3, 5-トリアジン縮合物が、三価の有機リン化合物としては、トリフェニルホスフィンが、アルキル化メラミンとしてはヘキサメトキシメチルメラミンが最も好適に使用される。重合停止剤を溶液または懸濁液の形態で使用する場合、使用される溶媒は特に限定されないが、水、アルコール類以外には、アセトン、メチルエチルケトン、ヘキサン、シクロヘキサン、ヘプタン、ベンゼン、トルエン、キシレン、メチレンジクロリド、エチレンジクロリド等の各種の脂肪族および芳香族の有機溶媒が使用可能である。これらの中で好ましいものは、水、アルコール類および、アセトン、メチルエチルケトン、ヘキサン、シクロヘキサン、ヘプタン、ベンゼン、トルエン、キシレン等の脂肪族、芳香族の有機溶媒である。

[0036] さらに、重合停止後の粗オキシメチレン共重合体は、高収率で得られるためそのまま安定化工程に送ることができる。安定化工程では、下記(A)および(B)に記載される安定化方法を採用することができる。

(A) 上記で得られた粗オキシメチレン共重合体を加熱溶融して、不安定部分を除去する熱安定化方法。

(B) 上記で得られた粗オキシメチレン共重合体を水性媒体中で加水分解して、不安定部分を除去する方法。

これらの方法により安定化した後、ペレット化し、安定化された成形可能なオキシメチレン共重合体を得ることができる。

[0037] 上記の方法のうち、(A)の熱安定化の方法が(B)の方法に比べて、工

程が単純であり、工業的方法として好ましい。すなわち、(A)の方法を採用する場合は、粗オキシメチレン共重合体をその溶融温度から溶融温度より100℃高い温度までの温度範囲で、760～0.1mmHgの圧力下において溶融混練することが好ましい。熱安定化の処理温度が粗オキシメチレン共重合体の溶融温度より低い場合は、不安定部分の分解反応が不十分となり、安定化の効果が得られない。また、その溶融温度より100℃高い温度より高い場合は、黄変を起こしたり、熱によるポリマーの主鎖分解を起こしたり、同時に不安定部分が生成し熱安定性を損なう結果となり好ましくない。より好ましい範囲としては170～250℃、最も好ましい範囲は180～235℃である。また、安定化の処理時の圧力としては、760mmHgより高い場合は、不安定部分の分解により生じた分解ガスを系外に除去する効果が低く、十分な安定化効果が得られない。また0.1mmHgより低い場合は、このような高減圧度を得るための装置が高価となり、工業的不利益が生ずるばかりでなく、吸引ベント口より溶融樹脂が流出し易くなり、運転上のトラブルを起こしやすく好ましくない。より好ましい範囲としては740～10mmHg、最も好ましくは400～50mmHgである。さらに、処理時間としては、5分～1時間の範囲で適宜選択される。

[0038] また、本発明において、上記熱安定化処理に用いる装置としては、単軸または2軸以上のベント付押出機を使用することができる。押出機は、必要な滞留時間を得るために、2台以上の押出機を直列に配置する方法は有利な方法である。押出機として、ウェルナー社のZSK押出機、ZDS押出機等の脱ガス効果の高いものを組み合わせる方法はさらに有利な方法である。また、後述の実施例に示すような、表面更新型の混合機を上述の押出機と組み合わせる方法は、最も有効な方法である。

[0039] 上記(A)の安定化方法において、粗オキシメチレン共重合体の溶融混練時に、酸化防止剤、熱安定剤等の安定剤を添加して安定化処理を行うことができる。通常、粗オキシメチレン共重合体に対して0.05～5質量%の酸化防止剤および0.005～5質量%の窒素含有化合物の存在下で、安定化

処理を行うことができる。

- [0040] 上記の熱安定化処理に際して、使用できる酸化防止剤としては、トリエチレングリコールビス-3-(3-t-ブチル-4-ヒドロキシ-5-メチルフェニル)プロピオネート、ペンタエリスリチル-テトラキス-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、2,2'-メチレンビス(6-t-ブチル-4-メチルフェノール)、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'-ヘキサ-1,6-ジイルビス[3-(3,5-ジ-t-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオナミド]、3,5-ビス(1,1-ジメチルエチル)-4-ヒドロキシベンゼンプロピオン酸1,6-ヘキサジイルエステル等の立体障害性フェノールの1種または2種以上が挙げられる。熱安定剤としては、メラミン、メチロールメラミン、ベンゾグアナミン、シアノグアニジン、N,N-ジアリールメラミン等のアミン置換トリアジン類、ポリアミド類、尿素誘導体、ウレタン類等の窒素含有化合物およびナトリウム、カリウム、カルシウム、マグネシウム、バリウムの無機酸塩、水酸化物、有機酸塩等が挙げられる。
- [0041] 上記の安定化処理後のオキシメチレン共重合体のMVRは0.5~20 cm³/10分に調節されるが、好ましくは0.5~6 cm³/10分に、より好ましくは1~3 cm³/10分に調節される。
- [0042] 本発明において、オキシメチレン共重合体の150℃における等温半結晶化時間は重合時の触媒量や不純物量により150~2000秒に調節されるが、好ましくは200~1000秒に、より好ましくは300~500秒に調節される。等温半結晶化時間が150秒未満であると(半結晶化速度が速い)押出し成形により得られる成形品のボイドが顕著になる。なお、本発明において、等温半結晶化時間は、後述の実施例記載の条件で測定されることを意味する。
- [0043] 以上、詳述した本発明の方法により、得られたオキシメチレン共重合体は

、従来の方法で得られたオキシメチレン共重合体と同じく優れた性質を有し、同じ用途に用いることができる。

[0044] また、本発明の方法により製造されたオキシメチレン共重合体には、着色剤、核剤、可塑剤、離型剤、蛍光増白剤、ポリエチレングリコール、グリセリンのような帯電防止剤、ベンゾフェノン系化合物、ヒンダードアミン系化合物のような光安定剤等の添加剤を、所望により添加することができる。

[0045] 本発明の方法により製造されたオキシメチレン共重合体は、押出成形に用いることができる。例えば、所望形状の金型を接続させた単軸押出機または二軸押出機等を用い、これに本発明の方法により製造されたオキシメチレン共重合体を供給し、180～240℃で溶融混練しながら押し出し、金型から連続的に排出される成形品を冷却すると共にローラー等で引き取ることにより切削加工用樹脂素材を得ることができる。

[0046] このような押出成形により得られる切削加工用樹脂素材には、代表的なものとして直径10mm以上の丸棒、厚さ5mm以上の板材、肉厚10mm以上の異形断面のものが含まれる。これらの切削加工用樹脂素材は、旋盤やフライス盤等で切削加工等の通常の手段で機械加工を施され、機械部品、自動車の部品等に加工される。具体的な加工部品としては、スクリュー、軸受け、ノズル部品、センサー部品、ギア、ローラー、車軸、パレット等が挙げられる。

実施例

[0047] 以下に本発明の実施例および比較例を示すが、本発明はこれらに限定されるものではない。また実施例、比較例中で記載した用語および測定方法を以下に説明する。

[0048] 粗オキシメチレン共重合体：重合停止後、安定化工程前のオキシメチレン共重合体を粗オキシメチレン共重合体と記載する。

[0049] (1) ギ酸エステル基含有量；安定化工程に付す前の粗オキシメチレン共重合体の粉末 約12mgを秤量し、ヘキサフルオロイソプロパノール-d₂溶媒1gに溶解したものを核磁気共鳴装置(JNM LA500；日本電子(株)製)により測定し、¹H-NMRチャートの8.0ppm付近に出現するギ酸

エステル基の¹Hのピークと4.9 ppm付近に出現する粗オキシメチレン共重合体のメチレン主鎖の¹Hのピークとの面積比よりギ酸エステル基含有量を求めた。ポリマー1g中のギ酸エステル基の含有量をマイクロモルで表示した。

[0050] (2) 重合収率；粗オキシメチレン共重合体20gを20mlのアセトンに浸した後、濾過し、アセトンで3回洗浄した後、60℃で恒量となるまで真空乾燥を施した。その後、精秤し、以下の式により重合収率を決定した。

$$\text{重合収率} = M1 / M0 \times 100$$

M0 ; アセトン洗浄前の質量

M1 ; アセトン洗浄、乾燥後の質量

[0051] (3) MVR ; ASTM-D1238 (190℃、2.16kg加重下) に従って測定した。

[0052] (4) 溶融混練；酸化防止剤および窒素含有化合物等を所定量秤量し、ヘンシェルミキサーにて粗オキシメチレン共重合体とともにブレンドした後、2軸押出機 (L/D=30) でシリンダー温度210℃、スクリュウ回転数30rpm、吐出量10kg/h、樹脂温度225~235℃で溶融混練、ペレット化し、等温半結晶化時間測定に用いた。

[0053] (5) 半結晶化時間の測定；入力補償型DSC (パーキンエルマー製 Pyris Diamond DSC) を用いて、窒素ガス気流下で、以下の方法で測定した。

(i) サンプルを入れたパンを試料台にのせ、温度を30℃に設定し、

(ii) 30℃から210℃まで、320℃/分の一定速度にて昇温し、

(iii) 210℃で5分間保持した後、

(iv) -80℃/分の一定速度にて150℃まで冷却し、

(v) サンプルの温度が150℃になった時点を0秒とし、半結晶化による発熱ピークのピークトップまでの時間を半結晶化時間とした。

[0054] (6) ボイドの発生有無判断；φ50の丸棒を押出成形し、その断面を観察した。

[0055] 実施例 1～8 および比較例 1～10

重合装置としてジャケットと2枚のZ型翼を有する内容積1Lの卓上型二軸混練機を用い、バッチ式の重合によりオキシメチレン共重合体の製造を実施した。ジャケットに85℃温水を循環させ、さらに内部を高温空気で加熱乾燥した後、蓋を取り付け、系内を窒素置換した。原料投入口より1, 3, 5-トリオキサソラン320g（安定剤としてトリオキサソラン1モル当たり0.00025ミリモルのトリエタノールアミンを含有する）、所定量のコモノマー（1, 3-ジオキサソラン）および所定量の立体障害性フェノール（トリエチレングリコールビス-3-(3-t-ブチル-4-ヒドロキシ-5-メチルフェニル)プロピオネート（商品名; BASF社製 Irganox 245））を仕込み、Z型翼によって攪拌しながら、触媒として所定量の三フッ化ホウ素ジエチルエーテラートをベンゼン溶液（溶液濃度：0.6ミリモル/g）として添加し重合を開始した。15分間重合させたのち、使用した触媒量の2倍モルに相当するトリフェニルホスフィンベンゼン溶液（溶液濃度：5ミリモル/ml）としてシリンジを用いて重合装置内に添加し、さらに15分間混合して重合を停止し、粗オキシメチレン共重合体を収得した。この粗オキシメチレン共重合体について重合収率、ギ酸エステル基含有量を測定した。また、粗オキシメチレン共重合体に所定量の酸化防止剤および窒素含有化合物を入れて溶融混練して得たペレットの等温半結晶化時間を測定した。使用したコモノマー、触媒、立体障害性フェノール、酸化防止剤および窒素含有化合物の種類および所定量等、ならびに各測定結果を表1および2に示した。

[0056] 実施例 9～10 および比較例 11～12

連続重合装置として、二つの円が一部重なった内断面を有し、内断面の長径が100mmであり、周囲にジャケットを有する、長いケース内に1対のシャフトを備え、それぞれのシャフトには互いにかみ合う凸レンズ型パドル翼が多数はめ込まれ、凸レンズ型パドル翼の先端でケース内面および相手の凸レンズ型パドル翼の表面をクリーニングできる連続重合機を2台直列に連

結した。それに続いて、重合停止剤混合機として前記２段目の連続重合機と類似の構造を有し、供給口部分から重合停止剤を含む溶液を注入し、連続的に重合体と混合せしめる連続混合機を前記２段目の連続重合機に直列に接続し、オキシメチレン共重合体の製造を実施した。１段目の連続重合機の入口に、 200 kg/hr のトリオキサン（安定剤としてトリオキサン１モル当たり 0.00025 ミリモルのトリエタノールアミンを含有する）および、表１および２に示した種類、量の立体障害性フェノールが供給されるように立体障害性フェノールを１質量％の１，３－ジオキソラン溶液として供給した。さらに、１，３－ジオキソランを別のラインから連続的に供給し、１，３－ジオキソランの供給量合計が 8 ないし 12 kg/hr となるように調整した。同時に触媒としてトリオキサン１モル当たり 0.04 ミリモルの三フッ化ホウ素ジエチルエーテラートを連続的に供給した。三フッ化ホウ素ジエチルエーテラートおよびメチラルはそれぞれベンゼン溶液として添加した。ベンゼンの合計使用量はトリオキサンに対して１質量％以下であった。また、重合停止剤混合機の入口より、使用した触媒量の２倍モルの表２に示した重合停止剤をベンゼン溶液で連続的に供給して重合反応を停止し、出口より粗オキシメチレン共重合体を収得した。なお、連続重合装置は、連続重合機の１段目シャフト回転数を約 35 rpm 、２段目シャフト回転数を約 60 rpm とし、また１段目ジャケット温度を 85°C 、２段目ジャケット温度を 85°C 、重合停止剤混合機のジャケット温度を 15°C に設定して重合運転を行った。重合時間は約 10 分であった。得られた粗オキシメチレン共重合体の重合収率、ギ酸エステル基含有量、半結晶化時間を測定し、さらに粗オキシメチレン共重合体に所定の酸化防止剤並びに窒素含有化合物を入れて溶融混練して得たペレットの等温半結晶化時間を測定した。使用したモノマー、触媒、立体障害性フェノール、酸化防止剤および窒素含有化合物の種類および所定量等、ならびに各測定結果を表１および２に示した。

[0057]

[表1]

	共重合工程					粗オキシメチレン共重合体物性
	TOX量	DOL量	触媒量	立体障害性フェノール(A)量	重合収率	キ酸エステル末端
	(基準質量)	TOXに対するDOL(質量%)	(ミリモル/モル-TOX)	TOXに対するA(質量%)	(質量%)	μモル/g-POM
実施例 1	100	6	0.04	0.01	98	9
" 2	100	6	0.04	0.03	98	7
" 3	100	6	0.04	2	95	6
" 4	100	7	0.04	0.03	98	7
" 5	100	6	0.04	0.03	98	7
" 6	100	6	0.04	0.03	98	7
" 7	100	6	0.04	0.03	98	7
" 8	100	6	0.04	0.03	98	7
" 9	100	6	0.04	0.03	98	7
" 10	100	6	0.04	0.05	97	7
比較例 1	100	6	0.04	0	98	11
" 2	100	4	0.04	0.03	98	7
" 3	100	13	0.04	0.03	94	—
" 4	100	6	0.01	0.03	63	—
" 5	100	6	0.08	0.03	99	18
" 6	100	6	0.05	0.03	81	—
" 7	100	6	0.04	0.03	98	7
" 8	100	6	0.04	0.03	98	7
" 9	100	6	0.04	0.03	98	7
" 10	100	6	0.04	0.03	98	7
" 11	100	6	0.04	0	98	11
" 12	100	4	0.04	0.03	98	7

略号：TOX=1,3,5-トリオキサン
 DOL=1,3-ジオキソラン
 触媒=三フッ化ホウ素・ジエチルエーテラート
 A=トリエチレングリコールビス-3-(3-tert-ブチル-4-ヒドロキシ-5-メチルフェニル)プロピオネート(商品名：BASF社製 Irganox 245)

[0058] [表2]

	安定化工程		オキシメチレン共重合体物性				
	酸化防止剤	窒素含有化合物	MVR	半結晶化時間	ホット	熱安定性	問題点
	(質量部)	(質量部)	cm ³ /10分	秒	—	—	—
実施例 1	0.3	0.05	2	370	無	良	—
" 2	0.3	0.05	2	370	無	良	—
" 3	0.3	0.05	2	400	無	良	—
" 4	0.3	0.05	4	600	無	良	—
" 5	0.05	0.05	2	380	無	良	—
" 6	5	0.05	2	320	無	良	—
" 7	0.3	0.005	2	380	無	良	—
" 8	0.3	5	2	320	無	良	—
" 9	0.3	0.05	3	370	無	良	—
" 10	0.3	0.05	3	430	無	良	—
比較例 1	0.3	0.05	3	50	有	良	—
" 2	0.3	0.05	3	50	有	良	—
" 3	0.3	0.05	8	1000<	無	良	強度弱
" 4	0.3	0.05	15	350	無	良	回収コスト高
" 5	0.3	0.05	5	80	有	悪	—
" 6	0.3	0.05	10	360	無	良	回収コスト高
" 7	0.01	0.05	2	400	無	良	劣化早
" 8	10	0.05	6	30	有	悪	MD悪
" 9	0.3	0.001	2	390	無	良	臭気悪
" 10	0.3	10	2	100	有	悪	MD悪
" 11	0.3	0.05	1	200	有	良	—
" 12	0.3	0.05	1	40	有	良	—

酸化防止剤：トリエチレングリコールビス-3-(3-tert-ブチル-4-ヒドロキシ-5-メチルフェニル)プロピオネート(商品名：BASF社製 Irganox 245)
 窒素含有化合物：1,3,5-トリアジン-2,4,6-トリアミン(商品名：三井化学社製メラミン)

[0059] トリオキサンに対して、5～7質量%の1, 3-ジオキソランを立体障害性フェノールの存在下で重合し、且つ重合収率92%以上で重合停止した実施

例 1～8 では、ギ酸エステル基含有量が少なく、且つ、ボイドや白芯の発生がないことがわかる。比較例 1 および 1 2 と対比すると、立体障害性フェノールの存在が無いとギ酸エステル基含有量が高い。1, 3-ジオキソランが 4 質量部の比較例 2 および 1 3 では半結晶化時間が短く白芯が発生した。逆に 1, 3-ジオキソランが 1 3 質量部の比較例 3 では成形片の機械強度が悪化してしまった。三フッ化ホウ素ジエチルエーテラートがトリオキサン 1 モル当たり 0. 0 1 ミリモルの比較例 4、ならびに重合が十分に進行しない段階で重合停止剤を加えた比較例 6 では重合収率が上がらず、トリオキサンの回収コストが高くなってしまった。三フッ化ホウ素ジエチルエーテラートがトリオキサン 1 モル当たり 0. 0 7 ミリモル以上の比較例 5 では重合収率が 9 2 % 以上でもギ酸エステル基含有量が多くなった。なお、重合収率が 8 0 % 程度と低い場合、立体障害性フェノールの有無による差は認められなかった。安定化時の酸化防止剤が少ない比較例 7 は空気による酸化劣化が著しく、安定化時に窒素含有化合物が少ない比較例 9 はホルムアルデヒド臭気が悪化する。逆に安定化時の酸化防止剤もしくは窒素含有化合物が多い場合（比較例 8、1 0）は成形時の金型汚れ（MD）が多い。実施例 9～1 0 は、比較例 1 1～1 2 と対比して、実際の製造設備を想定した条件で実施した場合の立体障害性フェノール添加によるギ酸エステル基低減効果と押出成形性向上効果を示している。実施例 9 および 1 0 と、比較例 1 1 との対比は、最終的な製品におけるギ酸エステル基含有量や押出成形性（長半結晶化時間）等のポリマー品質の点で、立体障害性フェノールを添加した方が優れる結果となることを示した。また 1, 3-ジオキソランが 4 質量部の比較例 1 2 との対比は、半結晶化時間が短く白芯が発生する結果となることを示した。

請求の範囲

- [請求項1] トリオキサンと、トリオキサンに対して5～7質量%の1, 3-ジ
オキソランとを含むモノマー原料を、トリオキサン1モル当たり0.
025～0.07ミリモルの三フッ化ホウ素と、トリオキサンに対し
て0.006～2.0質量%の立体障害性フェノールとの存在下に共
重合反応を行う工程；
該共重合反応の重合収率が92%以上となった時点で、反応系中に重
合停止剤を加えて重合を停止させ、粗オキシメチレン共重合体を得る
工程；ならびに
粗オキシメチレン共重合体に対して0.05～5質量%の酸化防止剤
および0.005～5質量%の窒素含有化合物の存在下で、粗オキシ
メチレン共重合体を加熱溶融する熱安定化工程
を含む、オキシメチレン共重合体の製造方法。
- [請求項2] トリオキサンが、トリオキサン1モル当たり0.00001～0.
003ミリモルのアミン類を含有する、請求項1に記載の製造方法。
- [請求項3] 酸化防止剤が、立体障害性フェノールである、請求項1または2に
記載の製造方法。
- [請求項4] 窒素含有化合物が、メラミン、メチロールメラミン、ベンゾグアナ
ミン、シアノグアニジン、アミン置換トリアジン類、ポリアミド類、
尿素誘導体およびウレタン類からなる群から選ばれる一種以上である
、請求項1～3のいずれか一項に記載の製造方法。
- [請求項5] 重合停止剤が、トリフェニルホスフィン、ヒンダードアミン化合物
およびアルキル化メラミンからなる群から選択される1種または2種
以上である、請求項1～4のいずれか一項に記載の製造方法。
- [請求項6] 共重合の重合収率が97%以上となった時点で、反応系中に重合停
止剤を加えて重合を停止させる、請求項1～5のいずれか一項に記載
の製造方法。
- [請求項7] 連続重合機と重合停止剤混合機を直列に接続した連続重合装置を用

いて行う、請求項 1～6 のいずれか一項に記載の製造方法。

[請求項8] 立体障害性フェノールの一部または全部を、連続重合機入口で添加する、請求項 7 に記載の製造方法。

[請求項9] 熱安定化工程が、粗オキシメチレン共重合体を、その溶融温度から溶融温度より 100℃高い温度までの範囲の温度で、760～0.1 mmHg の圧力下で溶融混練することにより行われる、請求項 1～8 のいずれか一項に記載の製造方法。

[請求項10] 熱安定化工程が、単軸または 2 軸以上のベント付押出機と、表面更新型の混合機を組み合わせた装置で行われる、請求項 1～9 のいずれか一項に記載の製造方法。

[請求項11] 粗オキシメチレン共重合体が、そのまま熱安定化工程に供される、請求項 1～10 のいずれか一項に記載の製造方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2014/063733

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
C08G2/04(2006.01)i, C08G2/06(2006.01)i, C08G2/10(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
C08G2/00-2/38

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2014
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2014	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2014

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	WO 02/077049 A1 (Mitsubishi Gas Chemical Co., Inc.), 03 October 2002 (03.10.2002), column 6, lines 1 to 2, 3 to 11; column 7, lines 15 to 16; column 8, lines 1 to 13; column 13, line 12 to column 14, line 7 & US 2003/0125512 A1 & EP 1275671 A1 & WO 2002/077049 A1 & DE 60220479 D & DE 60220479 T & KR 10-0740812 B1	1-11
Y	JP 03-063965 B2 (Polyplastics Co., Ltd.), 03 October 1991 (03.10.1991), claims; column 3, lines 15 to 19, 33 to 38; column 4, lines 3 to 7; column 5, lines 18 to 21, 24 to 29, 34 to 38 & US 4579935 A1 & EP 128739 A1 & DE 3479125 D & AU 2913584 A	1-11

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

* Special categories of cited documents:	"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
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"&" document member of the same patent family
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search 19 August, 2014 (19.08.14)	Date of mailing of the international search report 02 September, 2014 (02.09.14)
---	---

Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office	Authorized officer
Facsimile No.	Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））
 Int.Cl. C08G2/04(2006.01)i, C08G2/06(2006.01)i, C08G2/10(2006.01)i

B. 調査を行った分野
 調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC））
 Int.Cl. C08G2/00-2/38

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの
 日本国実用新案公報 1922-1996年
 日本国公開実用新案公報 1971-2014年
 日本国実用新案登録公報 1996-2014年
 日本国登録実用新案公報 1994-2014年

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
Y	WO 02/077049 A1（三菱瓦斯化学株式会社） 2002.10.03, 6欄1~2行目、3~11行目、7欄15~16行目、 8欄1~13行目、13欄12行目~14欄7行目 & US 2003/0125512 A1 & EP 1275671 A1 & WO 2002/077049 A1 & DE 60220479 D & DE 60220479 T & KR 10-0740812 B1	1-11
Y	JP 03-063965 B2（ポリプラスチックス株式会社） 1991.10.03, 特許請求の範囲、3欄15~19行目、33~38行目、4欄 3~7行目、5欄18~21行目、24~29行目、34~38行目	1-11

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	の日の後に公表された文献
「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの	「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「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	「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
「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）	「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
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献	「&」同一パテントファミリー文献
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願	

国際調査を完了した日 19.08.2014	国際調査報告の発送日 02.09.2014
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁（ISA/J P） 郵便番号100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	特許庁審査官（権限のある職員） 藤井 勲 電話番号 03-3581-1101 内線 3457

4 J	5 0 8 0
-----	---------

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
	& US 4579935 A1 & EP 128739 A1 & DE 3479125 D & AU 2913584 A	