

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4172274号
(P4172274)

(45) 発行日 平成20年10月29日(2008.10.29)

(24) 登録日 平成20年8月22日(2008.8.22)

(51) Int. Cl.	F I
CO8G 2/18 (2006.01)	CO8G 2/18
CO8J 5/00 (2006.01)	CO8J 5/00 C E Z
CO8K 3/22 (2006.01)	CO8K 3/22
CO8K 5/3492 (2006.01)	CO8K 5/3492
CO8L 59/04 (2006.01)	CO8L 59/04

請求項の数 10 (全 15 頁)

(21) 出願番号 特願2002-576506 (P2002-576506)
 (86) (22) 出願日 平成14年3月26日(2002.3.26)
 (86) 国際出願番号 PCT/JP2002/002920
 (87) 国際公開番号 W02002/077049
 (87) 国際公開日 平成14年10月3日(2002.10.3)
 審査請求日 平成16年8月5日(2004.8.5)
 (31) 優先権主張番号 特願2001-90106 (P2001-90106)
 (32) 優先日 平成13年3月27日(2001.3.27)
 (33) 優先権主張国 日本国(JP)
 (31) 優先権主張番号 特願2001-90107 (P2001-90107)
 (32) 優先日 平成13年3月27日(2001.3.27)
 (33) 優先権主張国 日本国(JP)

(73) 特許権者 000004466
 三菱瓦斯化学株式会社
 東京都千代田区丸の内2丁目5番2号
 (74) 代理人 100080609
 弁理士 大島 正孝
 (72) 発明者 中村 尚弘
 三重県四日市市日永東2丁目4番16号
 三菱瓦斯化学株式会社 四日市工場内
 (72) 発明者 古川 昌典
 三重県四日市市日永東2丁目4番16号
 三菱瓦斯化学株式会社 四日市工場内
 (72) 発明者 岡村 顕
 三重県四日市市日永東2丁目4番16号
 三菱瓦斯化学株式会社 四日市工場内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ポリオキシメチレン共重合体およびその成形品

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

トリオキサン100モルに対して1, 3-ジオキソランを8.5~18モル、3~60分間共重合して得られた共重合体に対し、さらに

(1) 上記共重合体を加熱溶融して、不安定部分を留去する方法、または

(2) 上記共重合体を水性媒体中で不安定部分を加水分解して、除去する方法

のいずれかによる安定化工程を行って得られるポリオキシメチレン共重合体であって、(i) 143における結晶化時間が10~2,000秒であり、(ii) 厚さ0.8mmのテストピースを用いて測定した耐折性テストの回数が30~1,000回であり、且つ(iii) 滞留熱安定性が40分以上である特性を有し、そして(iv) 加熱重量減少率が2.5重量%以下である、ことを特徴とするポリオキシメチレン共重合体。

【請求項2】

上記安定化工程が上記(1)の方法によるものであり、上記加熱溶融が、上記共重合体をその溶融温度(m.p)から100 高い温度までの範囲で、760~0.1 Torrの圧力下において溶融混練するものである、請求項1に記載のポリオキシメチレン共重合体。

【請求項3】

滞留熱安定性が60分以上の値を有する請求項1または2に記載のポリオキシメチレン共重合体

【請求項4】

耐モールドデポジット性テストのショットの回数が4,000以上の値を有する請求項1

または2に記載のポリオキシメチレン共重合体。

【請求項5】

結晶化時間が30～1,500秒である特性を有する請求項1または2に記載のポリオキシメチレン共重合体。

【請求項6】

耐折性テストの回数が50～500回である特性を有する請求項1または2に記載のポリオキシメチレン共重合体。

【請求項7】

水酸化マグネシウム粒子を0.001～1重量%含有する請求項1または2に記載のポリオキシメチレン共重合体。

10

【請求項8】

アミノ置換トリアジン化合物を0.001～1重量%含有する請求項1または2に記載のポリオキシメチレン共重合体。

【請求項9】

請求項1または2に記載のポリオキシメチレン共重合体から形成された成形品。

【請求項10】

請求項1または2に記載のポリオキシメチレン共重合体から形成されたヒンジ部品。

【発明の詳細な説明】

【0001】

発明の属する技術分野

20

本発明は、熱安定性に優れ、折り曲げ疲労に対して優れ、且つ成形時に金型への析出物が極めて少ないポリオキシメチレン共重合体およびその成形品に関する。

【0002】

従来技術

ポリオキシメチレン共重合体は、機械的及び熱的性能に優れており、代表的なエンジニアリングプラスチックとして、機械関連、電気・電子関連、自動車関連などの広範囲な分野で利用されている。

一般的にポリオキシメチレン共重合体は、ホルムアルデヒドまたはその環状オリゴマーであるトリオキサンやテトラオキサンとこれらと共重合可能なモノマーとを共重合させて得られるが、その重合体末端から容易に分解することが知られている。

30

例えばトリオキサンに対して1,3-ジオキソランなどのモノマーを1～5モル%共重合して、ポリオキシメチレン共重合体を得ることは、例えば米国特許第4,681,927号、同第4,814,424号、同第5,688,897号および同第4,751,272号明細書に記載されている。

従って、安定なポリオキシメチレン共重合体を得るために、従来よりポリオキシメチレン共重合体の末端分子に種々の処理が施され、次いでこれに酸化防止剤、熱安定剤等の添加剤を配合する方法が行われてきた。

例えば、ポリオキシメチレン共重合体の熱安定性を改良する目的で、メラミンを代表とするトリアジン誘導体、いわゆるホルムアルデヒド捕捉剤を添加することは、例えば特公昭40-21148号公報に開示されている。

40

しかしながら、トリアジン誘導体はポリオキシメチレン共重合体の熱安定性改良に有効な添加剤である一方、ポリオキシメチレン共重合体に対して相溶性が乏しいため、多量のトリアジン誘導体を添加したオキシメチレン共重合体を連続成形した場合には、このトリアジン誘導体が金型に付着する原因(耐モールドデポジット性の悪化)となる問題点を引き起こす。

また、特開平8-59767号公報には、トリオキサンに対して1,3-ジオキソランを3～7モル共重合成分として使用し、従来技術により製造したオキシメチレン共重合体は熱安定性不良原因となる不安定部分が、エチレンオキサイドを共重合成分とする場合よりも少ないことが開示されている。しかしながら、この製造方法による1,3-ジオキソラン量では、熱安定性の改良効果は不十分である。

50

一方、従来技術において、重合収率を改良する方法は、使用触媒量の増量であるが、触媒量の単純な増加は不安定部分の生成を促進し、好ましくないことは公知である。

【0003】

発明が解決しようとする課題

本発明の第1の目的は、優れた熱安定性且つ折り曲げ疲労に対する優れた特性（以下“耐折性”という）を有するポリオキシメチレン共重合体を提供することにある。

本発明の第2の目的は、成形時の金型への付着物が極めて少なく、つまり成形性に優れたポリオキシメチレン共重合体を提供することにある。

本発明の第3の目的は、重合収率が高く且つ加熱による重量減少の少ないポリオキシメチレン共重合体を提供することにある。

本発明の他の目的は、折り曲げ疲労に対して優れた特性を有するポリオキシメチレン共重合体成形品を提供することにある。

本発明のさらに他の目的は、前記した優れた特性を有するポリオキシメチレン共重合体の製造方法を提供することにある。

【0004】

課題を解決するための手段

本発明者らの研究によれば、前記本発明の目的は、トリオキサン100モルに対して1,3-ジオキソランを8.5~18モル、3~60分間共重合して得られた共重合体に対し、さらに

(1) 上記共重合体を加熱溶融して、不安定部分を留去する方法、または

(2) 上記共重合体を水性媒体中で不安定部分を加水分解して、除去する方法

のいずれかによる安定化工程を行って得られるポリオキシメチレン共重合体であって、(i) 143における結晶化時間が10~2,000秒であり、(ii) 厚さ0.8mmのテストピースを用いて測定した耐折性テストの回数が30~1,000回であり、且つ(iii) 滞留熱安定性が40分以上である特性を有し、そして(iv) 加熱重量減少率が2.5重量%以下である、ことを特徴とするポリオキシメチレン共重合体を提供することによって達成されることが見出された。

【0005】

本発明によれば、耐折性に優れ且つ熱安定性にも優れたポリオキシメチレン共重合体得られる。また本発明によれば、成形時の金型への付着物が極めて少なく、従って成形の生産性に優れたポリオキシメチレン共重合体得られる。

【0006】

以下、本発明のポリオキシメチレン共重合体についてさらに詳しく説明する。

本発明のポリオキシメチレン共重合体は、主たるモノマーとしてトリオキサンを使用し、1,3-ジオキソランをトリオキサン100モル当り8.5~18モルをコモナーとして使用することにより得ることができる。その際触媒としてカチオン活性触媒が使用される。

【0007】

ポリオキシメチレン共重合体の重合方法としては、塊状重合法および溶融重合法等がある。例えば、好ましい重合方法としては、実質上溶媒を用いない塊状重合法か、またはモノマーに対して20重量%以下の溶媒を用いる準塊状重合法があり、これらの塊状重合法は溶融状態にあるモノマーを用いて重合し、重合の進行と共に塊状及び粉状化した固体状のポリマーを得る方法である。

【0008】

原料モノマーはホルムアルデヒドの環状三量体であるトリオキサンであり、コモナーとしては1,3-ジオキソランが用いられる。1,3-ジオキソランの添加量は、トリオキサン100モルに対して8.5~18モルの範囲、特に好ましくは9~15モルの範囲である。1,3-ジオキソランの使用量がこれより多い場合は重合収率が低下し、少ない場合は熱安定性が低下する。

【0009】

10

20

30

40

50

重合触媒としては、カチオン活性触媒が用いられる。このようなカチオン活性触媒としては、ルイス酸、殊にホウ素、スズ、チタン、リン、ヒ素およびアンチモン等のハロゲン化合物、具体的には例えば三フッ化ホウ素、四塩化スズ、四塩化チタン、五塩化リン、五フッ化リン、五フッ化ヒ素および五フッ化アンチモン、およびその錯化合物または塩の如き化合物；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、特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；あるいは、トリエチルオキソ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、ヘテロポリ酸またはその酸性塩、イソポリ酸またはその酸性塩などが挙げられる。これらのうち特に三フッ化ホウ素を含む化合物、あるいは三フッ化ホウ素の水和物およびその配位錯体化合物が好適であり、エーテル類との配位錯体である三フッ化ホウ素ジエチルエーテラートおよび三フッ化ホウ素ジブチルエーテラートは特に好ましい。

10

【0010】

前記触媒の使用量は、トリオキサン1モルに対して、通常 $1 \times 10^{-7} \sim 1 \times 10^{-3}$ モルであり、好ましくは $1 \times 10^{-7} \sim 1 \times 10^{-4}$ モルである。触媒の使用量がこれより多い場合は熱安定性が低下し、少ない場合は重合収率が低下する。

前記重合法において、ポリオキシメチレン共重合体の分子量調節のために、必要ならば適当な分子量調節剤を用いても良い。分子量調節剤としては、カルボン酸、カルボン酸無水物、エステル、アミド、イミド、フェノール類、アセタール化合物などが挙げられる。特にフェノール、2,6-ジメチルフェノール、メチラルール、ポリオキシメチレンジメトキシドは好適に用いられ、最も好ましいのはメチラルールである。分子量調節剤は単独であるいは溶液の形で使用される。溶液で使用する場合、その溶媒としては、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；メチレンジクロライド、エチレンジクロライド等のハロゲン化炭化水素が挙げられる。

20

本発明のポリオキシメチレン共重合体を得るために用いられる重合装置は、バッチ式あるいは連続式のいずれでも可能であり、バッチ式重合装置としては、一般的に用いられる攪拌機付きの反応槽が使用できる。連続式重合装置としては、重合時の急激な固化、発熱に対処可能な強力な攪拌能力、緻密な温度制御、さらにはスケールの付着を防止するセルフクリーニング機能を備えたニーダー、二軸スクリー式連続押出混練機、二軸のパドル型連続混合機およびその他、これまでに提案されているトリオキサンの連続重合装置が使用可能であり、2種以上のタイプの重合装置を組み合わせることもできる。

30

【0011】

本発明の実施において、60～90%の重合収率（“境界収率”と定義する）前後の重合温度の制御は重要である。この“重合収率”は、後述する方法に従って測定された値である。境界収率は、好ましくは65～90%、より好ましくは70～90%、最も好ましくは80～90%である。重合温度は重合収率が境界収率に達するまでは、60～115℃に、好ましくは60～110℃に、より好ましくは60～100℃に、最も好ましくは60～90℃の範囲に保たれるべきである。また重合収率が、境界収率以上においては、0～100℃に、好ましくは0～80℃に、より好ましくは0～70℃に、最も好ましくは0～60℃の範囲に保たれるべきである。重合収率が境界収率に達するまでの重合温度がこれより高いと、熱安定性が低下し、かつ重合収率も低下する。また低い場合は、熱安定性は保持されるが、この場合も重合収率は低下する。境界収率以上における重合温度がこれより高い場合は熱安定性が低下し、低い場合は、重合装置の攪拌動力のトルク上昇をきたす等の不都合が発生する。また、境界収率以上における重合温度は、境界収率に達するまでの温度より高くなってはならない。もしこれが逆転すると、熱安定性が低下する。

40

【0012】

重合時間は、3～60分の範囲が選ばれ、5～60分の範囲とするのが好ましく、10～60分の範囲とするのが特に好ましい。重合時間が短いと得られる樹脂の熱安定性及び

50

収率が悪くなる。また、重合時間が長いと、生産性が悪くなる。重合時間は、共重合される 1, 3 - ジオキソランの割合によって、その好ましい下限が存在する。例えば 1, 3 - ジオキソランの割合がトリオキサソ 100 モルに対して 8.5 ~ 11 モルの範囲の場合には、3 分以上好ましくは 4 分以上である。一方 1, 3 - ジオキソランの割合がトリオキサソ 100 モルに対して 11 ~ 18 モルの範囲の場合には 5 分以上、好ましくは 6 分以上である。

【0013】

重合を完了し、重合装置から排出される粗重合体は、次いで直ちに失活剤と混合接触させて重合触媒の失活化を行い重合反応を停止することが必要である。本発明では、通常、重合収率が 90% 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触媒を失活させ重合を停止するのが望ましい。

10

使用される失活剤としては、三価の有機リン化合物、アミン化合物、アルカリ金属やアルカリ土類金属の水酸化物などが使用できる。アミン化合物としては、一級、二級、三級の脂肪族アミンや芳香族アミン、ヘテロ環アミン、ヒンダードアミン類、その他それ自体公知の触媒失活剤が使用できる。具体的には例えば、エチルアミン、ジエチルアミン、トリエチルアミン、モノ-n-ブチルアミン、ジ-n-ブチルアミン、トリ-n-ブチルアミン、アニリン、ジフェニルアミン、ピリジン、ピペリジン、モルホリンなどが使用できる。これらの中で特に三価の有機リン化合物および三級アミンは好ましく、トリフェニルホスフィンが最も好適である。

失活剤の添加量は、触媒が失活され反応停止が行われる限りにおいて、特に制限はないが、使用した重合触媒 1 モルに対して、通常 0.5 ~ 30 モルであり、好ましくは 1 ~ 20 モルである。

20

失活剤を溶液または懸濁液の形態で使用する場合、使用される溶剤は特に限定されるものではないが、水、アルコール類の他、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、メチレンジクロライド、エチレンジクロライド等の各種の脂肪族及び芳香族の有機溶媒が使用可能である。

【0014】

いずれの場合も失活処理は、粗重合体は微細な粉粒体であることが好ましく、このためには重合反応装置が塊状重合物を充分粉砕する機能を有するものが好ましく、また、重合後の反応物を別に粉砕機を用いて粉砕した後に失活剤を加えてもよく、更に失活剤の存在下で粉砕と攪拌を同時に行ってもよい。

30

また粉砕の程度は、粉砕後の粒度が、標準ふるいを用い R o - T a p (ロータップ) シェーカーによってふるい分けして、100 wt% が 10 メッシュの篩を通過し、そのうち 90 wt% 以上が 20 メッシュの篩を、60 wt% 以上が 60 メッシュの篩をそれぞれ通過するような粒度となるように粉砕することが望ましい。このような粒度まで粉砕が行われない場合は、失活剤と触媒の反応は完結せず、従って残存した触媒によって徐々に解重合が進行して分子量低下を生じる。

重合触媒の失活を行った共重合体は高収率で得られるため、そのまま後段の安定化工程に送ることができるが、一層の精製が必要であるならば、洗浄、未反応モノマーの分離回収、乾燥等を経ることができる。

40

【0015】

安定化工程では、下記(1)および(2)に記載される安定化方法を採用することができる。

(1) 上記で得られたポリオキシメチレン共重合体を加熱溶融して、不安定部分を留去する方法。

(2) 上記で得られたポリオキシメチレン共重合体を水性媒体中で不安定部分を加水分解して、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ポリオキシメチレン共重合体を得ることができる。

上記の方法のうち、(1)の方法が(2)の方法に比べて、工程が単純であり、工業的

50

方法として好ましい。すなわち、(1)の方法を採用する場合は、ポリオキシメチレン共重合体をその溶融温度(m p)から100 高い温度までの範囲で、760~0.1 Torrの圧力下において溶融混練することが好ましい。処理温度がポリ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(m p)から100 高い温度を超える場合は、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。また、処理時の圧力としては、760 Torr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0.1 Torr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。

10

【0016】

また、上記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。これらの安定化処理に際して、ポリ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。

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-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)プロピオネート等の立体障害性フェノール類が挙げられる。熱安定剤としては、メラミン、メチロ-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。

20

前記熱安定剤としては、アミン置換トリアジン化合物、特にメラミンが好ましく、その含有量は、ポリオキシメチレン共重合体に対して0.001~1重量%である。また熱安定剤として水酸化マグネシウム粒子の使用は好ましい態様である。水酸化マグネシウム粒子は、ポリオキシメチレン共重合体に対して0.001~1重量%の割合で使用される。とりわけ、熱安定剤としてアミン置換トリアジン化合物と水酸化マグネシウム粒子とを組合せて使用すると特に優れた効果が達成される。

30

また、本発明のポリオキシメチレン共重合体には、着色剤、核剤、可塑剤、離型剤、あるいは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、ベンゾトリアゾール系またはベンゾフェノン系化合物のような紫外線吸収剤、ヒンダードアミン系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。

【0017】

本発明によるポリオキシメチレン共重合体は、以下に説明する特性を備えているので、価値ある成形品を得ることができる。

(a)成形品の折り曲げ疲労性(耐折性)に優れている。後述する耐折性テストの回数が30~1,000回、好適には50~500回の値を有する成形品を得ることができる。従来知られた1,3-ジオキソランを5~6.5%程度共重合したポリオキシメチレン共重合体からの成形品の耐折性テストの回数は約5~約20回程度であるが、本発明の共重合体からの成形品は、耐折性が大幅に向上する。

40

従って本発明の共重合体は、折り曲げ疲労性が大幅に改善された成形品を与えるので、高度の耐折性が要求される成形品の材料として極めて優れた価値を有している。

(b)ポリオキシメチレン共重合体の結晶化時間は10~2,000秒、好適条件下では30~1,500秒である。結晶化時間が10秒未満であると成形品に反りが発生しやすく、2,000秒を超えると成形サイクルが長くなり、好ましくない。

(c)ポリオキシメチレン共重合体は熱安定性に優れている。後述する滞留熱安定性テストによれば、40分以上、好適には60分以上の値、特に好ましくは70分以上の値を有する。また後述する加熱重量減少率テストによれば、その減少率が2.5重量%以下、好

50

適には2重量%以下、最も好適には1.5重量%以下の値を有している。

(d) ポリオキシメチレン共重合体は、成形時の金型への付着が少なく、成形の生産性に優れている。後述する耐モールドデポジット(耐MD性)テストによれば、ショット回数が4,000以上、好適には5,000以上の値を有する。

本発明のポリオキシメチレン共重合体は、折り曲げ疲労性が優れているため、ヒンジ部品に好適に使用される。ここで、ヒンジ部品とは、成形部品のある部分において1回以上の曲げまたは折り曲げ荷重が加えられる薄肉部(ヒンジ部)を有する成形部品を言う。ヒンジ部の形状については、特に制約はなく、シート状、帯状、ひも状等であることができる。ヒンジ部の厚み、長さについても規定されるものではなく、実質的にヒンジ部としての機能を有するものは本発明に言うヒンジ部品に含まれる。また、本明細書中、耐折性と

10

【0018】

本発明のポリオキシメチレン共重合体は、その特性を利用して種々の成形品として使用される。その具体的用途を列挙する。

(1) 自動車および車輛用成形部品

例えばパイプホルダー、電線ホルダー、コネクタ、アシストクリップ、バンパー用収納材、コンソールボックス、ドアトリムおよびドアチェッカの如き自動車用部品、サンバイザの如き車輛用部品、その他自転車用内装変速ハブ。

(2) 電機・電子用成形部品並びに情報記録機器成形部品

例えば電機・電子分野のコネクタ、光ファイバー心線接続部の收容ケース、ディスクカートリッジ、テープカセット、円盤状記録媒体用トレー、トナー、フィルムホルダー、電機・電子部品の保護カバー。

20

(3) 医療機器用成形部品

例えば人工関節、医療用処置具挿入用弁、血管挿入具。

(4) 家庭生活用成形部品

例えば雑貨分野のキャップおよびコンパクト容器、カードケース、歯ブラシ、飲食用具、衣料用部品、クリップ、カバー付きカーテンレール、カーテンレールキャップ、液体容器の蓋、筆記具、折り畳み式収納枠、バスケットおよびその取手。

(5) その他

例えば構造物用管継手、コンベアーチェーン、ケーブルチェーン結束具、屋根ユニット、防振クランプ。

30

【0019】

【実施例】

以下に本発明を具体的に示すため、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。なお、実施例、比較例中の用語および測定方法を以下に示す。また重合装置としては、下記の連続重合機が使用された。

(1) 連続重合機：

二つの円が一部重なった内断面を有し、内断面の内径が20cm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擬三角形板が多数はめ込まれ、擬三角形板の先端でケース内面および相手の擬三角形板の表面をクリーニングできる、長さが144cmの連続混合機。

40

(2) 耐折性テスト(折り曲げ疲労試験)

JIS P 8115に準じて測定した。その詳細は以下のとおりである。

(i) 共重合体ペレットの予備乾燥条件

ペレット3kgをステンレス製バットに入れ、90℃、2時間以上予備乾燥した。乾燥機として熱風循環式乾燥機を使用した。

(ii) テストピースの成形

予備乾燥したペレットをホッパードライヤー付属の成形機(日精樹脂工業(株)製、型式：FS160S、型締力160tf)に投入し、下記成形条件にてテストピースを成形

50

した。テストピースの形状は、厚さ 0.8 mm、幅 12.7 mm、長さ 127 mm である。

【0020】

【表1】

テストピース成形条件

シリンダー温度	バル側	Zone 1	(°C)	190
		Zone 2		200
		Zone 3		200
		Zone 4		180
スクリー回転数			(rpm)	60
射出圧力			(kgf/cm ²)	950
射出時間			(sec)	15
冷却時間			(sec)	15
金型温度			(°C)	90
ホッパードライヤー温度			(°C)	80

10

【0021】

(iii) 耐折性の測定

1) テストピースの状態調節

成形後のテストピースは、温度 23 ± 2 、相対湿度 $50 \pm 5\%$ の室内で 48 時間以上状態で調節した後、耐折疲労試験を行う。

2) 耐折性疲労試験

繰返し曲げ疲労試験は、下記条件で実施し、破断に至る回数を測定する。

試験条件：折り曲げ角度； ± 135 度、テンション荷重；1 kgf、

試験速度；220 回/min、チャック部 R；0.38 mm

3) 使用機器

・MIT 式耐折疲労試験機（製作；（株）東洋精機製作所）

(3) 結晶化時間：

結晶化による複屈折の変化を光学的に検知するポリマー結晶化速度測定装置（ヘキサ化学（有）製 MK-701）により測定した。熱プレスにより作成した厚さ約 50 μ m のフィルム試料を、200 で 2 分間加熱溶解後、143 の油浴に浸し、これを偏光板（ポーライザー）を通した光を透過させ、この透過光の偏光板（アナライザー）通過後の光量を受光素子により検出し、光量の時間変化より結晶化に至る時間を測定した。ここでは、143 での測定開始から結晶化開始までの誘導期時間と半結晶化時間（結晶化開始から結晶化終了までに要する時間の半分）の合計を測定し、これを結晶化時間とした。

【0022】

(4) 重合収率：

停止処理を施した、粗重合体 20 g を 20 ml 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。しかる後、精秤し、以下の式により重合収率を決定した。

$$\text{重合収率} = M_1 / M_0 \times 100$$

（但し、 M_0 ；アセトン処理前の重量、 M_1 ；アセトン処理、乾燥後の重量）

(5) 加熱重量減少率：

粗重合体を 10^{-2} Torr 減圧下で 60、24 時間乾燥した後、60 メッシュの篩を通過した粗重合体粉末 2 g に安定剤（チバガイギー社製、イルガノックス 245（4.0%））を加え、よく混合してから試験管に入れ、窒素置換後 10 Torr 減圧下で 222、2 時間加熱した場合の重量減少率を示す。

20

30

40

50

(6) 極限粘度：

2%の -ピネンを添加したp-クロロフェノール溶媒中に、粗共重合体を0.1重量%溶解して、60 で測定した。

(7) 滞留熱安定性：

ポリオキシメチレン共重合体を、75 tonの型締圧を有する射出成形機を用いて、シリンダー温度240 でシリンダー内に一定時間滞留させ、シルバーストリークの発生するまでの所要滞留時間を測定した。値が大きいほど熱安定性が良好なことを示す。

(8) 耐モールドデポジット性(耐MD性)：

ポリオキシメチレン共重合体を、7 tonの型締圧を有する射出成形機を用いて、シリンダー温度220、金型温度70、成形サイクル約6秒にて連続射出成形を行い、金型にモールドデポジットが発生するまでのショット数を計測した。

(9) 溶融温度：

示差走査熱量計を用いて、室温から10 /minで昇温して、溶融温度を測定した。

【0023】

実施例1

連続重合装置として、前述の連続重合機2台および停止剤混合機(シャフトには互いにかみ合う擬三角形板の代わりにスクリュウ様の羽根が多数はめ込まれた構造を有し、供給口部分から停止剤溶液を注入し、連続的に重合体と混合せしめる連続重合機)を直列に接続したものを使用し、オキシメチレン共重合体の製造を実施した。第1段目の重合機の入口に、80 kg/hr(889 mol/hr)のトリオキサンおよび表1に示した量の1,3-ジオキソランと、三フッ化ホウ素ジエチルエーテラートを触媒として、トリオキサンに対するモル比で、 5×10^{-5} の量を連続的に供給した。また、メチラルを分子量調節剤として、トリオキサンに対して500 ppmの量を連続的に供給した。なお、この場合の重合時間を表1に示した。また、停止剤混合機の入口より、使用した触媒量に対して2倍モルのトリフェニルホスフィンの5 wt%のベンゼン溶液を連続的に供給し、重合を停止し、出口よりオキシメチレン粗共重合体を取得した。連続重合機は、各々シャフト回転数を約40 rpmとし、また第1段目ジャケット温度(重合温度)を65、第2段目および停止剤混合機ジャケット温度を各々40 に設定して重合運転を行った。得られた粗共重合体の重合収率、加熱重量減少率を測定し、その結果を表1に示した。

また、得られた粗共重合体100重量部に、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〕(チバガイギー社製、商品名イルガノックス245)0.3重量部、メラミン0.1重量部、水酸化マグネシウム0.05重量部を添加、混合した後、ベント付2軸押出機に供給し、160 Torrの減圧下、200 で溶融混練しペレット化した。これらの滞留熱安定性および耐モールドデポジット性(耐MD性)を測定し、その結果を表1に示した。

【0024】

実施例2~4

連続重合機の擬三角形板の組み合わせを替えて、表1の重合時間に変更した以外は、実施例1と同様にして、粗共重合体を製造し、重合収率、加熱重量減少率を測定し、その結果を表1に示した。また、得られた粗共重合体を実施例1と同様にして安定化处理して得られたペレットを用いて、これらの滞留熱安定性および耐モールドデポジット性(耐MD性)を測定し、その結果を表1に示した。

【0025】

実施例5

実施例1で得られた粗共重合体100重量部に、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〕(チバガイギー社製、商品名イルガノックス245)0.3重量部を添加、混合した後、実施例1と同様にペレット化し、測定を行った。その結果を表1に示した。

【0026】

比較例1

10

20

30

40

50

連続重合機の擬三角形板の組み合わせを替えて、表1の重合時間に変更した以外は、実施例1と同様にして、粗共重合体を製造し、重合収率、加熱重量減少率を測定し、その結果を表1に示した。また、得られた粗共重合体を実施例1と同様にして安定化処理して得られたペレットを用いて、これらの滞留熱安定性および耐モールドデポジット性(耐MD性)を測定し、その結果を表1に示した。

【0027】

実施例6

1, 3-ジオキソランを、表1に示した供給量に変更した以外は、実施例1と同様にして、粗共重合体を製造し、重合収率、加熱重量減少率を測定し、その結果を表1に示した。また、得られた粗共重合体を実施例1と同様にして安定化処理して得られたペレットを用いて、これらの滞留熱安定性および耐モールドデポジット性(耐MD性)を測定し、その結果を表1に示した。

10

【0028】

実施例7~9

連続重合機の擬三角形板の組み合わせを替えて、表1の重合時間に変更した以外は、実施例6と同様にして、粗共重合体を製造し、重合収率、加熱重量減少率を測定し、その結果を表1に示した。また、得られた粗共重合体を実施例1と同様にして安定化処理して得られたペレットを用いて、これらの滞留熱安定性および耐モールドデポジット性(耐MD性)を測定し、その結果を表1に示した。

20

【0029】

実施例10

実施例6で得られた粗共重合体100重量部に、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〕(チバガイギー社製、商品名イルガノックス245)0.3重量部を添加、混合した後、実施例6と同様にペレット化し、測定を行った。その結果を表1に示した。

【0030】

比較例2

連続重合機の擬三角形板の組み合わせを替えて、表1の重合時間に変更した以外は、実施例6と同様にして、粗共重合体を製造し、重合収率、加熱重量減少率を測定し、その結果を表1に示した。また、得られた粗共重合体を実施例1と同様にして安定化処理して得られたペレットを用いて、これらの滞留熱安定性および耐モールドデポジット性(耐MD性)を測定し、その結果を表1に示した。

30

【0031】

実施例11

1, 3-ジオキソランを、表1に示した供給量に変更した以外は、実施例1と同様にして、粗共重合体を製造し、重合収率、加熱重量減少率を測定し、その結果を表1に示した。また、得られた粗共重合体を実施例1と同様にして安定化処理して得られたペレットを用いて、これらの滞留熱安定性および耐モールドデポジット性(耐MD性)を測定し、その結果を表1に示した。

【0032】

比較例3

1, 3-ジオキソランを、表1に示した供給量に変更した以外は、実施例1と同様にして、粗共重合体を製造し、重合収率、加熱重量減少率を測定し、その結果を表1に示した。また、得られた粗共重合体を実施例1と同様にして安定化処理して得られたペレットを用いて、これらの滞留熱安定性および耐モールドデポジット性(耐MD性)を測定し、その結果を表1に示した。

40

【0033】

実施例12

実施例1と同様の連続重合装置を用いて、オキシメチレン共重合体の製造を実施した。第1段目の重合機の入口に、80kg/hr(889mol/hr)のトリオキサンおよ

50

び表 2 に示した量の 1, 3 - ジオキソランと、三フッ化ホウ素ジエチルエーテラートを触媒として、トリオキサンに対するモル比で、 5×10^{-5} の量を連続的に供給した。また、メチラルを分子量調節剤として、トリオキサンに対して 500 ppm の量を連続的に供給した。なお、連続重合機の擬三角形板の組合せを替えて、表 2 の重合時間に変更した。また、重合停止は、実施例 1 と同様に行った。得られた粗共重合体の重合収率、加熱重量減少率を測定し、その結果を表 2 に示した。

【 0 0 3 4 】

また、得られた粗共重合体 100 重量部に、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 〕 (チバガイギー社製、商品名 : イルガノックス 245) 0.3 重量部、メラミン 0.1 重量部、水酸化マグネシウム 0.05 重量部を添加、混合した後、ベント付 2 軸押出機に供給し、160 Torr の減圧下、200 で溶融混練しペレット化した。これらの滞留熱安定性および耐モールドデポジット性 (耐 MD 性) を測定し、その結果を表 2 に示した。

【 0 0 3 5 】

実施例 13 ~ 15

連続重合機の擬三角形板の組み合わせを替えて、表 2 の重合時間に変更した以外は、実施例 12 と同様にして、粗共重合体を製造し、重合収率、加熱重量減少率を測定し、その結果を表 2 に示した。また、得られた粗共重合体を実施例 12 と同様にして安定化処理して得られたペレットを用いて、これらの滞留熱安定性および耐モールドデポジット性 (耐 MD 性) を測定し、その結果を表 2 に示した。

【 0 0 3 6 】

実施例 16

実施例 12 で得られた粗共重合体 100 重量部に、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 〕 (チバガイギー社製、商品名イルガノックス 245) 0.3 重量部を添加、混合した後、実施例 12 と同様にペレット化し、測定を行った。その結果を表 2 に示した。

【 0 0 3 7 】

実施例 17

1, 3 - ジオキソランを、表 2 に示した供給量に変更した以外は、実施例 12 と同様にして、粗共重合体を製造し、重合収率、加熱重量減少率を測定し、その結果を表 2 に示した。また、得られた粗共重合体を実施例 12 と同様にして安定化処理して得られたペレットを用いて、これらの滞留熱安定性および耐モールドデポジット性 (耐 MD 性) を測定し、その結果を表 2 に示した。

【 0 0 3 8 】

実施例 18 ~ 20

連続重合機の擬三角形板の組み合わせを替えて、表 2 の重合時間に変更した以外は、実施例 17 と同様にして、粗共重合体を製造し、重合収率、加熱重量減少率を測定し、その結果を表 2 に示した。また、得られた粗共重合体を実施例 12 と同様にして安定化処理して得られたペレットを用いて、これらの滞留熱安定性および耐モールドデポジット性 (耐 MD 性) を測定し、その結果を表 2 に示した。

【 0 0 3 9 】

実施例 21

実施例 17 で得られた粗共重合体 100 重量部に、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 〕 (チバガイギー社製、商品名イルガノックス 245) 0.3 重量部を添加、混合した後、実施例 17 と同様にペレット化し、測定を行った。その結果を表 2 に示した。

【 0 0 4 0 】

実施例 22

1, 3 - ジオキソランを、表 2 に示した供給量に変更した以外は、実施例 12 と同様にして、粗共重合体を製造し、重合収率、加熱重量減少率を測定し、その結果を表 2 に示し

10

20

30

40

50

た。また、得られた粗共重合体を実施例 1 2 と同様にして安定化処理して得られたペレットを用いて、これらの滞留熱安定性および耐モールドデポジット性（耐 M D 性）を測定し、その結果を表 2 に示した。

【 0 0 4 1 】

比較例 4

1, 3 - ジオキソランを、表 2 に示した供給量に変更した以外は、実施例 1 2 と同様にして、粗共重合体を製造し、重合収率、加熱重量減少率を測定し、その結果を表 2 に示した。また、得られた粗共重合体を実施例 1 2 と同様にして安定化処理して得られたペレットを用いて、これらの滞留熱安定性および耐モールドデポジット性（耐 M D 性）を測定し、その結果を表 2 に示した。

【 0 0 4 2 】

【表 2】

表 1

	TOX量		DOL量		重合時間 (分)	粗共重合体の性状		滞留熱安定性 (分)	耐MD性 (ショット)	耐折性試験 (回)	結晶化時間 (秒)
	(モル/hr)	(モル/hr)	TOXに対する DOL(モル%)	重合率 (重量%)		加熟重量 減少率 (重量%)					
実施例1	889	75.6	8.5	92	3	2.2	60	4000	101	51	
実施例2	889	75.6	8.5	94	10	1.7	70<	5000	104	71	
実施例3	889	75.6	8.5	98	20	1.2	70<	5000	104	63	
実施例4	889	75.6	8.5	99	30	1.0	70<	5000	107	63	
実施例5	889	75.6	8.5	92	3	2.2	40	5000	103	67	
比較例1	889	75.6	8.5	94	2	5.3	20	1000	102	62	
実施例6	889	88.9	10.0	91	3	2.0	60	4000	121	89	
実施例7	889	88.9	10.0	93	10	1.6	70<	5000	123	97	
実施例8	889	88.9	10.0	97	20	1.1	70<	5000	123	93	
実施例9	889	88.9	10.0	98	30	0.9	70<	5000	116	101	
実施例10	889	88.9	10.0	91	3	2.0	40	5000	118	91	
比較例2	889	88.9	10.0	93	2	5.0	20	1000	111	83	
実施例11	889	97.8	11.0	91	3	1.9	60	4000	127	131	
比較例3	889	57.8	6.5	96	3	5.1	20	1000	9	37	

注) TOX:トリオキサン

DOL:1,3-ジオキソラン

表 2

	TOX量 (モル/hr)	DOL量		重合時間 (分)	粗共重合体の性状		滞留熱安定性 (分)	耐MD性 (ショット)	耐折性試験 (回)	結晶化時間 (秒)
		(モル/hr)	TOX に対する DOL(モル%)		重合収率 (重量%)	加熱重量 減少率 (重量%)				
実施例12	889	115.6	13.0	5	92	1.7	70<	5000	142	413
実施例13	889	115.6	13.0	10	95	1.2	70<	6000	146	391
実施例14	889	115.6	13.0	20	98	1.0	70<	6000	145	411
実施例15	889	115.6	13.0	30	99	0.8	70<	6000	147	386
実施例16	889	115.6	13.0	5	92	1.7	50	6000	144	427
実施例17	889	151.1	17.0	5	91	1.5	70<	5000	175	1186
実施例18	889	151.1	17.0	10	95	1.1	70<	6000	179	1131
実施例19	889	151.1	17.0	20	97	0.9	70<	6000	180	1205
実施例20	889	151.1	17.0	30	98	0.7	70<	6000	182	1151
実施例21	889	151.1	17.0	5	91	1.5	50	6000	179	1041
実施例22	889	106.7	12.0	5	93	1.8	70<	5000	135	237
比較例4	889	186.7	21.0	5	87	1.3	70<	5000	204	2244

注)TOX:トリオキサン

DOL:1,3-ジオキソラン

10

20

30

40

フロントページの続き

(72)発明者 中谷 大吾

三重県四日市市日永東2丁目4番16号 三菱瓦斯化学株式会社 四日市工場内

(72)発明者 増本 勇

三重県四日市市日永東2丁目4番16号 三菱瓦斯化学株式会社 四日市工場内

審査官 阪野 誠司

- (56)参考文献 特開平09-085832(JP,A)
特開平08-325341(JP,A)
特開平11-012337(JP,A)
特開平04-339831(JP,A)
特開2000-290336(JP,A)
特開平02-080416(JP,A)
特開平05-070537(JP,A)
特開平08-059767(JP,A)
特開2000-086736(JP,A)
特開平07-090161(JP,A)
特開平09-278851(JP,A)
特開昭48-016998(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C08G 2/00

C08L 59/00

C08K 3/00

C08K 5/00