(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
2006 年3 月9 日 (09.03.2006)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2006/025547 A1

(51) 国際特許分類[7]: C08L 59/00, C08K 3/38, 3/40, 5/3492

(21) 国際出願番号: PCT/JP2005/016164

(22) 国際出願日: 2005 年8 月29 日 (29.08.2005)

(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2004-256924 2004 年9 月3 日 (03.09.2004) JP

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): ポリプラスチックス株式会社 (POLYPLASTICS CO., LTD.) [JP/JP]; 〒1088280 東京都港区港南二丁目１８番１号 Tokyo (JP).

(72) 発明者; および
(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 穴田 幸雄 (ANADA, Sachio) [JP/JP]; 〒4168533 静岡県富士市宮島９７３番地 ポリプラスチックス株式会社内 Shizuoka (JP).

(74) 代理人: 古谷 聡, 外 (FURUYA, Satoshi et al.); 〒1030007 東京都中央区日本橋浜町２－１７－８ 浜町花長ビル６階 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, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KM, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, 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, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:
— 国際調査報告書

２文字コード及び他の略語については、定期発行される各*PCT*ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

WO 2006/025547 A1

(54) **Title:** POLYACETAL RESIN COMPOSITION

(54) **発明の名称:** ポリアセタール樹脂組成物

(57) **Abstract:** A polyacetal resin material having both various types of stability and mechanical properties, which have been particularly required in recent years, is provided. The polyacetal resin material comprises 100 parts by weight of a polyacetal resin (A) and, added to the polyacetal resin, 3 to 200 parts by weight of a glass filler (B), 0.001 to 3.0 parts by weight of a boric acid compound (C), and a nitrogen-containing functional group-containing triazine derivative (D) in an amount of 2 to 10 times that of the component (C).

(57) **要約:** 近年特に要求の強い諸安定性と機械的特性とを兼ね備えたポリアセタール樹脂材料を提供する。 (A) ポリアセタール樹脂100重量部に対して、(B) ガラス系充填材3～200重量部、(C) ホウ酸化合物0.001～3.0重量部、(D) 含窒素官能基を有するトリアジン誘導体を(C) 成分に対して2倍～10倍量を添加する。

明細書

ポリアセタール樹脂組成物

技術分野

本発明は、機械的特性の優れたポリアセタール樹脂組成物に関するものである。

先行技術

ポリアセタール樹脂の機械的強度を向上させるため、ガラス系充填材を配合することが従来から知られている。しかしながら、ポリアセタール樹脂は化学的な活性に乏しいため、単にポリアセタール樹脂にガラスビーズ等のガラス系充填材を配合し溶融混練しても十分な補強効果は現れず、むしろこれらの充填材を配合しない非強化のポリアセタール樹脂よりも機械的強度が低下する場合もある。

この点を改良するために、ガラス系充填材をエポキシ系化合物、シラン系化合物、チタネート系化合物等で表面処理したものを使用したり、これらの化合物をガラス系充填材と併用して配合することが提案されている（ＪＰ－Ａ６２－９１５５１及びＪＰ－Ａ６１－２３６８５１）。

また、ポリアセタール樹脂にガラス系充填材とホウ酸化合物を添加することにより機械的強度を改善する方法が提案されている（ＪＰ－Ａ９－１５１２９８及びＪＰ－Ａ９－１７６４４３）。

発明の開示

しかしながら、エポキシ系化合物、シラン系化合物、チタネート系化合物等で表面処理したガラス系充填材をポリアセタール樹脂に配合する方法や、これらの化合物をガラス系充填材と併用してポリアセタール樹脂に配合する方法では、ポリアセタール樹脂の機械的強度を十分に向上させることはできず、未だ満足でき

るものではなかった。

これに対し、ＪＰ－Ａ ９－１５１２９８及びＪＰ－Ａ ９－１７６４４３の如くポリアセタール樹脂にガラス系充填材とホウ酸化合物を添加する方法によれば、かなりの機械的強度の向上が可能であったが、近年、安定性の面からポリアセタール樹脂自身の品質向上が進むに伴い、この組成では十分な機械的強度の向上が得られない状況が生じてきた。その原因は必ずしも明確ではないが、概ね次のように推測される。即ち、近年はポリアセタール樹脂に対する高度の熱安定性や、樹脂及び成形品から放出される極めて微少量の成分(例えばホルムアルデヒド等)のさらなる低減が強く求められる傾向にある。これらの特性はポリアセタール樹脂が有する末端基の種類や不安定末端部の量と密接な関係があり、その改善は、ポリアセタール樹脂が僅かに有している活性末端基である水酸基を減少させることになり、ホウ酸の添加のみではガラス系無機充填材とポリアセタール樹脂の十分な密着性を得ることができず、その結果、機械的強度の向上が達成できなくなると推測される。

本発明は、かかる従来技術の課題を解決し、機械的特性が一段と優れたポリアセタール樹脂材料を提供すること、また、近年特に要求の強い諸安定性と機械的特性とを兼ね備えたポリアセタール樹脂材料を提供することを目的とする。

本発明者らは、かかる課題を解決し優れた機械的物性を持つ強化ポリアセタール樹脂組成物を得るべく鋭意研究を重ねた結果、ポリアセタール樹脂にガラス系充填材と共に少量のホウ酸化合物及びアミノ基を複数個持つ有機化合物（含窒素官能基を有するトリアジン誘導体）を配合することによって、かかる課題が顕著に改善される事を見出し、本発明を完成するに至った。

即ち、本発明は、

(A) ポリアセタール樹脂 100 重量部に対して

(B) ガラス系充填材 3～200 重量部

(C) ホウ酸化合物 0.001～3.0 重量部

(D) 含窒素官能基を有するトリアジン誘導体を(C) 成分に対して 2 倍～10 倍量添加して成るポリアセタール樹脂組成物に関する。

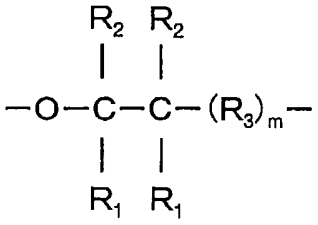
即ち、本発明は、(A) ポリアセタール樹脂 100 重量部、(B) ガラス系充填材 3～200 重量部、(C) ホウ酸化合物 0.001～3.0 重量部及び(D) 含窒素官能基を有するトリアジン誘導体を含み、（D）は(C) 成分 1 重量部に対して 2～10 重量部であるポリアセタール樹脂組成物である。

発明の詳細な説明

以下に本発明の構成について説明する。本発明に用いられるポリアセタール樹脂(A) はオキシメチレン基（$-CH_2O-$）を主たる構成単位とする高分子化合物で、基本的にオキシメチレン基の繰り返し単位のみからなるポリオキシメチレンホモポリマー、オキシメチレン基以外に他の構成単位を少量含有するコポリマー（ブロックコポリマーを含む）、ターポリマーの何れにてもよく、又分子が線状のみならず分岐、架橋構造を有するものであってもよい。

一般に、ホモポリマーは、無水ホルムアルデヒドの重合、もしくはホルムアルデヒドの環状三量体であるトリオキサンの重合により製造される。通常、末端キャップにより、熱分解に対して安定化されている。

コポリマーは$-CH_2O-$反復基約 85～99.9 モル％に、一般式：



（式中、R_1およびR_2はそれぞれ水素、低級アルキルおよびハロゲン置換低級アル

キル基よりなる群から選ばれ、各R_3はメチレン、オキシメチレン、低級アルキルおよびハロアルキル置換メチレン、ならびに低級アルキルおよびハロアルキル置換オキシメチレン基よりなる群から選ばれ、mは０～３の整数であり、各低級アルキル基は炭素数の１～２のものである）で示される基が残余割合で散在してなる、重量平均分子量が5000以上の高分子化合物であり、一般的には、ホルムアルデヒド又は一般式（$(CH_2O)_n$〔但し、ｎは３以上の整数〕で表されるホルムアルデヒドの環状オリゴマー、例えばトリオキサンと、環状エーテル及び／又は環状ホルマールとを共重合することによって製造され、通常、加水分解によって末端の不安定部分を除去して熱分解に対して安定化される。共重合のための環状エーテル又は環状ホルマールとしては、例えばエチレンオキサイド、１，３－ジオキソラン、ジエチレングリコールホルマール、１，４－ブタンジオールホルマール等が用いられる。

又、上記成分の他に分子量を調整する成分を併用することも可能である。分子量調整をする成分としては、不安定末端を形成することのない連鎖移動剤、即ち、メチラール、メトキシメチラール、ジメトキシメチラール、トリメトキシメチラール、オキシメチレンジーｎ－ブチルエーテルの如きアルコキシ基を有する化合物の１種または２種以上が例示される。又、ターポリマーは上記共重合において、更にモノグリシジルエーテル化合物等の分岐鎖形成可能な単官能化合物或いはジグリシジルエーテル化合物等の多官能性化合物を加えて重合することにより製造される。

本発明に使用するポリアセタール樹脂に特に制約はないが、－ＯＨ末端基数が少ないものが好ましく、５mmol/kg以下であることが特に好ましい。－ＯＨ末端基数が多いポリアセタール樹脂を使用した場合、機械的物性の高いものが得られるという利点があるものの、末端基の不安定性に起因して成形時に金型付着物が多く発生することになり、また、成形品からのホルムアルデヒドの放出も増加す

ることになる。こりに対し、－ＯＨ末端基数が少ないポリアセタール樹脂を使用することは機械的物性の観点からは不利に働く要因であるが、本発明の組成物においては、配合成分の選択的な組み合わせによって機械的物性を高い水準に維持することが可能であり、かつ－ＯＨ末端基数が少ないことにより、ポリアセタール樹脂及びその成形品から発生し放出されるホルムアルデヒドの量は大幅に減少したものとなり、両特性がバランスしたものとなる。

このようなポリアセタール樹脂の－ＯＨ末端基数は、次のようにして調整することができる。

重合によって得られるポリアセタール樹脂の－ＯＨ末端基数に対しては、重合中の水分量及び触媒量が大きく寄与すること、また、重合中の水分量が多くなるにつれて触媒量が寄与する割合は相対的に小さいものとなり、重合中の水分量が支配的に作用することが知られている。特にコポリマーの製造においては、主モノマーであるトリオキサン等に含有される水分量が大きく影響する。即ち、水分含有量の多い原料モノマーを使用することにより－ＯＨ末端基数の多いポリアセタール樹脂を得ることができる。一方、モノマー中に含有される水分量が減少するに伴って、－ＯＨ末端基の生成に対する触媒量の寄与する割合は徐々に増大する。触媒量を減少させることにより－ＯＨ末端基数の更に少ないポリアセタール樹脂を得ることができる。

次に、本発明で用いられるガラス系充填材(B)としては、繊維状、粒状、粉状、板状、中空状等、その形状に特に制約はなく、その代表例としては各々ガラス繊維、ガラスビーズ、ミルドガラスファイバー、ガラスフレーク、ガラスバルーンが例示されるが、ガラス繊維が特に好ましい。本発明においてこれらのガラス系充填材は、目的に応じて単独又は２種以上を混合して使用することができる。本発明において、ガラス系充填材(B)の配合量は、ポリアセタール樹脂(A) 100重量部に対して３～200重量部であり、好ましくは５～150重量部、特に好ましくは

10～100重量部である。3重量部未満では機械的物性の改善が不十分であり、200重量部を越えると成形加工が困難になる。

本発明において、これらのガラス系無機充填材は未処理のものも使用できるが、シラン系或いはチタネート系のカップリング剤等で表面処理されたものを使用する方が好ましい。

シラン系カップリング剤としては、例えばビニルアルコキシシラン、エポキシアルコキシシラン、アミノアルコキシシラン、メルカプトアルコキシシラン、アリルアルコキシシラン等が挙げられ、特にアミノアルコキシシランが好ましい。

ビニルアルコキシシランとしては、例えばビニルトリエトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリス（β－メトキシエトキシ）シラン等が挙げられる。

エポキシアルコキシシランとしては、例えばγ－グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、β－（3，4－エポキシシクロヘキシル）エチルトリメトキシシラン、γ－グリシドキシプロピルトリエトキシシラン等が挙げられる。

アミノアルコキシシランとしては、例えば、γ－アミノプロピルトリメトキシシラン、γ－アミノプロピルトリエトキシシラン、γ－アミノプロピルメチルジメトキシシラン、γ－アミノプロピルトリメトキシシラン、N－フェニル－γ－アミノプロピルトリメトキシシラン等が挙げられる。

メルカプトアルコキシシランとしては、例えば、γ－メルカプトプロピルトリメトキシシラン、γ－メルカプトプロピルトリエトキシシラン等が挙げられる。

アリルアルコキシシランとしては、例えばγ－ジアリルアミノプロピルトリメトキシシラン、γ－アリルアミノプロピルトリメトキシシラン、γ－アリルチオプロピルトリメトキシシラン等が挙げられる。

また、チタネート系表面処理剤としては、例えば、チタニウム－ｉ－プロポキシオクチレングリコレート、テトラ－ｎ－ブトキシチタン、テトラキス（2－エ

チルヘキソキシ）チタン等が挙げられる。何れの表面処理剤を用いても本発明所期の効果を得る事ができるが、本発明の目的の為には、アミノアルコキシシランが特に好ましい表面処理剤である。

表面処理剤の使用量は、ガラス系充填材100重量部に対して0.01～20重量部、好ましくは0.05～10重量部、特に好ましくは0.05～５重量部である。

又、ガラス繊維においては、更にサイズ剤として、ポリマーバインダー、接着促進剤、他の助剤などを使用しているものが好適に使用される。ポリマーバインダーとして、一般に有機系の材料、例えば水分散性／水溶性の酢酸ポリビニル、ポリエステル、エポキシド、ポリウレタン、ポリアクリレートまたはポリオレフィン樹脂、それらの混合物など、従来公知のものが好適に使用される。

次に、本発明で用いられる(C) 成分のホウ酸化合物としては、オルトホウ酸、メタホウ酸、四ホウ酸及び三酸化二ホウ素が挙げられ、市販品を使用する事ができる。本発明におけるホウ酸化合物(C) の配合量は、ポリアセタール樹脂(A) 100重量部に対し0.001～３重量部であり、好ましくは0.005～１重量部、特に好ましくは、0.01～0.5重量部である。0.001重量部未満では所望の効果が得られず、３重量部を越えると熱安定性が問題となる。

また、本発明に用いられる(D) 成分の含窒素官能基を有するトリアジン誘導体としては、グアナミン、メラミン、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、ベンゾグアナミン、アセトグアナミン、２，４－ジアミノ６－ブチル－ｓｙｍ－トリアジン、アメリン、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－ブトキシ－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、１，１－ビス－（３，５－ジアミノ２，４，６－トリアジニル）メタン、１，２－ビス－（３，５－ジアミノ２，４，６－トリアジニル）エタン〔別称（サクシノグアナミン）〕、１，３－ビス－（３，５）－ジアミノ２，４，６－トリアジニル）プロパン、１，４－ビス－（３，５－ジアミノ２，４，６－トリアジニル）ブタン、メチレン化メラミン、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種類で用いてもよいし、２種類以上を組み合わせて用いてもよい。好ましくはグアナミン、メラミンであり、中でもメラミンが特に好ましい。

(D) 成分としての含窒素官能基を有するトリアジン誘導体の配合量は、(C) 成分のホウ酸化合物添加量に対して２倍～10倍量（重量比）であり、好ましくは、３倍～８倍、特に好ましくは、４倍～６倍である。２倍未満であると、所望の効果が得られにくくなり、10倍より大きくなると、添加剤の染み出し、物性の低下等が起こり好ましくない。

本発明のポリアセタール樹脂組成物には、更に公知の各種安定剤・添加剤を配合し得る。安定剤としては、ヒンダートフェノール系化合物、アルカリ或いはアルカリ土類金属の水酸化物、無機塩、カルボン酸塩等のいずれか１種または２種以上を挙げることができる。又、本発明で用いられる添加剤としては、熱可塑性樹脂に対する一般的な添加剤、例えば染料、顔料等の着色剤、滑剤、核剤、離型剤、帯電防止剤、界面活性剤のいずれか１種または２種以上を挙げることができる。

又、本発明の目的とする成形品の性能を大幅に低下させないような範囲であるならば、ガラス系充填材以外の公知の無機、有機、及び金属等の繊維状、板状、粉粒状等の充填剤を１種又は２種以上複合させて配合することも可能である。このような充填剤の例としては、タルク、マイカ、ウォラストナイト、炭素繊維等

が挙げられるが、何らこれらに限定されるものではない。

本発明の組成物の調製法は特に制限がなく、従来の樹脂組成物調製法として一般に用いられている公知の設備と方法により容易に調製される。例えば、ｉ）各成分を混合した後、押出機により練込押出してペレットを調製し、しかる後に成形する方法、ii）いったん組成の異なるペレットを調製し、そのペレットを所定量混合して成形に供し、成形後に目的組成の成形品を得る方法、iii）成形機に各成分の１又は２種以上を直接仕込む方法等、何れも使用できる。また、樹脂成分の一部を細かい粉体としてこれ以外の成分と混合し添加することは、これらの成分の均一配合を行う上で好ましい方法である。

また、本発明に係る樹脂組成物は、押出成形、射出成形、圧縮成形、真空成形、吹込成形、発泡成形の何れによっても成形可能である。

実施例

以下の実施例により、本発明を更に具体的に説明するが、本発明はこれに限定されるものではない。尚、評価は以下の方法で行った。

＜引張強度及び伸び＞

ＩＳＯ３１６７に準じた引張り試験片を温度２３℃、湿度５０％の条件下に４８時間放置し、ＩＳＯ５２７に準じて測定した。

＜ポリアセタール樹脂の末端－OH 基数＞

ポリアセタール樹脂を HFIP（ヘキサフルオロイソプロパノール）に溶解し、シリル化したものについて、NMR を用いて、末端－OH 基数を測定した。

＜金型付着物の量＞

試料ポリオキシメチレン組成物を、射出成形機を用いて下記条件で 24 時間連続成形した後、金型付着物の量を目視観察し、Ａ（極僅か）－Ｂ－Ｃ－Ｄ－Ｅ（多い（全面に付着物あり））の順の５段階で評価した。

（金型）

直径20mm、厚さ２mmの円盤状成形品（１点ゲート）

（成形条件）

射出成形機；東芝ＩＳ30ＥＰＮ（東芝機械（株）製）

シリンダー温度；210 ℃

射出圧力；750kg/cm^2

射出時間；４sec

冷却時間；３sec

金型温度；30℃

（金型付着物の評価法）

金型付着物の量を定量的に測定することは極めて困難なため、金型キャビティに付着した付着物の範囲と、付着物の状態（付着物が薄い層を形成している時は虹色に見え、付着物の堆積と共に白色を呈する）などを総合し、相対的に評価した。即ち、付着物範囲を仮基準とし、これに付着物の状態などを加味して調整し最終評価とした。

Ａ：付着物の範囲は金型キャビティ内の概ね１０％未満

Ｂ：付着物の範囲は金型キャビティ内の概ね１０～３０％程度

Ｃ：付着物の範囲は金型キャビティ内のほぼ半分程度（３０～６０％程度）

Ｄ：付着物の範囲は金型キャビティ内の６０～８０％程度

Ｅ：付着物の範囲は金型キャビティ内のほぼ全面（８０～１００％程度）

[使用したポリアセタール樹脂]

・ポリアセタール樹脂（ａ－１）の調製

外側に熱（冷）媒用ジャケットを有する２軸重合機を用い、ジャケット温度を80℃に調整し、回転軸をそれぞれ異方向に50rpmで回転させながら、トリオキサン及び1，３－ジオキソランを連続的に供給し、触媒として三フッ化ホウ素を連

続的に添加し、更に分子量調節剤としてメチラールを添加して重合を行った。トリオキサンと１，３－ジオキソランの供給割合は重量比で97：３、触媒添加量は全モノマーに対し30ppm、メチラールの添加量は1000 ppmに調整した。重合反応機内における平均滞留時間は８分であった。また、ここで使用したトリオキサンの水分含有量は10ppm、１，３－ジオキソランの水分含有量は20ppmであった。

重合機から排出された反応生成物は速やかに破砕機に通しながら、トリエチルアミンを0.05重量％含有する60℃の水溶液に加えて触媒の失活を行い、さらに、分離、洗浄、乾燥後、粗ポリアセタール樹脂を得た。

得られたポリマーをヘキサフルオロイソプロパノールに溶解し、ポリマーの－ＯＨ末端基をシリル化してＮＭＲ測定することにより、－ＯＨ末端基数が4..8mmol/kgであることを確認した。また、メルトインデックス（190℃、荷重2160ｇで測定）は9.2ｇ/minであった。

・ポリアセタール樹脂（ａ－２）の調製

触媒添加量を15ppmに減じた以外は、ポリアセタール樹脂（ａ－１）の調製と同様にしてポリアセタール樹脂（ａ－２）の調製を行った。

得られたポリマーは、－ＯＨ末端基数が3.1mmol/kg、メルトインデックスは9.9ｇ/minであった。

・ポリアセタール樹脂（ａ－３）～（ａ－５）の調製

ポリアセタール樹脂（ａ－１）の調製に用いたトリオキサンに水分を添加することにより水分含有量を変化させたトリオキサンを用い、且つトリオキサンの水分含有量が変化してもなお得られるポリマーの分子量（代用特性としてのメルトインデックス）をほぼ同一に調整するために分子量調節剤の添加量を変化させた以外は、ポリアセタール樹脂（ａ－１）の調製と同様にしてポリアセタール樹脂（ａ－３）～（ａ－５）の調製を行った。

ポリアセタール樹脂（ａ－３）～（ａ－５）の調製に用いたトリオキサンの水

分含有量、分子量調節剤（メチラール）の添加量、得られたポリマーの－ＯＨ末端基数、メルトインデックスを表１に示す。

表１

ポリアセタール樹脂	(a-3)	(a-4)	(a-5)
トリオキサンの水分量	55ppm	100ppm	190ppm
分子量調整剤の添加量	800ppm	600ppm	200ppm
－OH末端基数	10.2mmol/kg	15.4mmol/kg	25.5mmol/kg
メルトインデックス	9.2g/10min	9.4g/10min	8.9g/10min

実施例１～１３、比較例１～１２

ポリアセタール樹脂（ａ－１）に以下に示す各種のガラスファイバー(B1～B3)、ホウ酸化合物（Ｃ１～C3）及び含窒素官能基を有するトリアジン誘導体（D1～D3）を、表２に示す割合で配合し、シリンダー温度２００℃の押出機で溶融混練してペレット状の組成物を調製した。次いで、このペレット状の組成物から射出成形機を用いて試験片を成形し、物性評価を行った。結果を表２に示す。

一方、比較のため、(C) ホウ酸化合物を添加しない場合、(D) 含窒素官能基を有するトリアジン誘導体を添加しない場合、(D) 成分の配合量が本発明規定外の場合、及び(C) 、(D) 両方共に添加しない場合についても同様にしてペレット状の組成物を調製し、物性評価を行った。結果を表２に併せて示す。

＜使用したガラス系充填材＞

B1：γ－アミノプロピルトリエトキシシランで表面処理したガラスファイバー

B2：チタニウム－ｉ－プロポキシオクチレングリコレートで表面処理したガラスファイバー

B3:Ｂ１に更にエポキシドをポリマーバインダーとして処理したガラスファイバー

＜使用したホウ酸化合物＞

C1：オルトホウ酸

C2：メタホウ酸

C3：四ホウ酸

＜使用した含窒素官能基を有するトリアジン誘導体＞

D1：メラミン

D2：グアナミン

D3：トリグアナミン

表２

	樹脂組成								物性評価結果	
	(A)ポリアセタール樹脂(a-1)	(B)ガラス系充填材		(C)ホウ酸化合物		(D)含窒素官能基を有するトリアジン誘導体		(D)/(C)倍数	引張り強度	引張り伸び
	重量部	種類	重量部	種類	重量部	種類	重量部	－	MPa	%
実施例１	100	B1	35	C1	0.03	D1	0.06	2	133	2.1
実施例２	100	B1	35	C1	0.06	D1	0.12		136	2.2
実施例３	100	B1	35	C1	0.03	D1	0.12	4	140	2.4
実施例４	100	B1	35	C1	0.06	D1	0.24		145	2.5
実施例５	100	B1	35	C1	0.10	D1	0.40		146	2.5
実施例６	100	B1	35	C1	0.03	D1	0.30	10	135	2.0
実施例７	100	B1	35	C1	0.06	D1	0.60		138	2.2
実施例８	100	B1	35	C2	0.06	D1	0.24	4	143	2.4
実施例９	100	B1	35	C3	0.06	D1	0.24		145	2.6
実施例10	100	B1	35	C1	0.06	D2	0.24		140	2.3
実施例11	100	B1	35	C1	0.06	D3	0.24		140	2.3
実施例12	100	B2	35	C1	0.06	D1	0.24		131	2.1
実施例13	100	B3	35	C1	0.06	D1	0.24		137	2.3
比較例１	100	B1	35	C1	0.03			-	125	1.8
比較例２	100	B1	35	C1	0.06			-	130	2.1
比較例３	100	B1	35	C1	0.10			-	128	1.9
比較例４	100	B1	35			D1	0.06	-	114	1.8
比較例５	100	B1	35			D1	0.12	-	113	1.8
比較例６	100	B1	35			D1	0.24	-	110	1.6
比較例７	100	B1	35			D1	0.60	-	106	1.4
比較例８	100	B1	35	C1	0.06	D1	0.06	1	126	2.0
比較例９	100	B1	35	C1	0.06	D1	0.90	15	107	1.3
比較例10	100	B2	35	C1	0.06			-	120	1.9
比較例11	100	B3	35	C1	0.06			-	125	1.9
比較例12	100	B1	35					-	113	1.9

実施例１４～２３

異なった末端－OH基数のポリアセタール樹脂（ａ－１）～（ａ－５）にガラスファイバー（B1～B3）、ホウ酸化合物（C1～C3）及び含窒素官能基を有するトリアジン誘導体（D1～D3）を、表３に示す割合で配合し、シリンダー温度200℃の押出機で溶融混練してペレット状の組成物を調製した。次いで、このペレット状の組成物から射出成形機を用いて試験片を成形し、物性評価を行った。結果を表３に示す。

表３

	樹脂組成									物性評価結果		
	(A)ポリアセタール樹脂			(B)ガラス系充填材		(C)ホウ酸化合物		(D)含窒素官能基を有するトリアジン誘導体		金型付着量	引張り強度	引張り伸び
	種類	末端-OH基数 (mmol/kg)	重量部	種類	重量部	種類	重量部	種類	重量部	－	MPa	%
実施例14	a-2	3.1	100	B1	35	C1	0.06	D1	0.24	A	136	2.1
実施例15	a-2	3.1	100	B1	35	C1	0.06	D1	0.60	A	134	2.0
実施例16	a-2	3.1	100	B1	35	C1	0.06	D2	0.24	A	133	2.0
実施例17	a-2	3.1	100	B1	35	C1	0.06	D3	0.24	A	132	2.0
実施例4	a-1	4.8	100	B1	35	C1	0.06	D1	0.24	B	145	2.5
実施例7	a-1	4.8	100	B1	35	C1	0.06	D1	0.60	A	138	2.2
実施例10	a-1	4.8	100	B1	35	C1	0.06	D2	0.24	A	140	2.3
実施例11	a-1	4.8	100	B1	35	C1	0.06	D3	0.24	A	140	2.3
実施例18	a-3	10.2	100	B1	35	C1	0.06	D1	0.24	D	150	2.8
実施例19	a-3	10.2	100	B1	35	C1	0.06	D1	0.60	C	148	2.6
実施例20	a-3	10.2	100	B2	35	C1	0.06	D2	0.24	D	147	2.7
実施例21	a-3	10.2	100	B3	35	C1	0.06	D3	0.24	D	148	2.7
実施例22	a-4	15.4	100	B1	35	C1	0.06	D1	0.24	E	156	2.9
実施例23	a-5	25.5	100	B1	35	C1	0.06	D1	0.24	E	159	2.8

実施例２４～３１、比較例１３～２５

ポリアセタール樹脂（ａ－１）に以下に示す各種のガラスビーズ（B4～B7）、ホウ酸化合物（C1～C3）及び含窒素官能基を有するトリアジン誘導体（D1～D3）を、表４に示す割合で配合し、シリンダー温度200℃の押出機で溶融混練してペレット状の組成物を調製した。次いで、このペレット状の組成物から射出成形機を用いて試験片を成形し、物性評価を行った。結果を表４に示す。

一方、比較のため、(C) ホウ酸化合物を添加しない場合、(D) 含窒素官能基を有するトリアジン誘導体を添加しない場合、及び(C) 、(D) 両方共に添加しない場合についても同様にしてペレット状の組成物を調製し、物性評価を行った。結果を表４に併せて示す。

＜使用したガラス系充填材＞

B4：表面処理剤無使用のガラスビーズ

B5：γ－アミノプロピルトリエトキシシランで表面処理したガラスビーズ

B6：ビニルトリエトキシシランで表面処理したガラスビーズ

B7：γ－グリシドキシプロピルトリエトキシシランで表面処理したガラスビーズ

表４

	樹脂組成								物性評価結果	
	(A)ポリアセタール樹脂(a-1)	(B)ガラス系充填材		(C)ホウ酸化合物		(D)含窒素官能基を有するトリアジン誘導体		(D)/(C)倍数	引張り強度	引張り伸び
	重量部	種類	重量部	種類	重量部	種類	重量部	－	MPa	%
実施例24	100	B4	35	C1	0.06	D1	0.24	4	58	18
実施例25	100	B5	35	C1	0.06	D1	0.24		62	22
実施例26	100	B5	35	C2	0.06	D1	0.24		61	21
実施例27	100	B5	35	C3	0.06	D1	0.24		61	21
実施例28	100	B5	35	C1	0.06	D2	0.24		60	19
実施例29	100	B5	35	C1	0.06	D3	0.24		60	18
実施例30	100	B6	35	C1	0.06	D1	0.24		61	20
実施例31	100	B7	35	C1	0.06	D1	0.24		61	20
比較例13	100	B4	35	C1	0.06			-	54	16
比較例14	100	B4	35			D1	0.24	-	42	13
比較例15	100	B5	35	C1	0.06			-	55	17
比較例16	100	B5	35	C2	0.06			-	56	18
比較例17	100	B5	35	C3	0.06			-	56	18
比較例18	100	B5	35			D1	0.24	-	45	12
比較例19	100	B5	35			D2	0.24	-	44	12
比較例20	100	B5	35			D3	0.24	-	43	13
比較例21	100	B6	35	C1	0.06			-	56	17
比較例22	100	B6	35			D1	0.24	-	44	12
比較例23	100	B7	35	C1	0.06			-	54	16
比較例24	100	B7	35			D1	0.24	-	43	12
比較例25	100	B5	35					-	44	13

実施例３２～４１、比較例２６～３７

ポリアセタール樹脂（ａ－１）に以下に示す各種のミルドガラスファイバー（B

8～B9）、ホウ酸化合物（C1～C3）及び含窒素官能基を有するトリアジン誘導体（D1～D3）を、表５に示す割合で配合し、シリンダー温度200℃の押出機で溶融混練してペレット状の組成物を調製した。次いで、このペレット状の組成物から射出成形機を用いて試験片を成形し、物性評価を行った。結果を表５に示す。

一方、比較のため、(C) ホウ酸化合物を添加しない場合、(D) 含窒素官能基を有するトリアジン誘導体を添加しない場合についても同様にしてペレット状の組成物を調製し、物性評価を行った。結果を表５に併せて示す。

＜使用したガラス系無機充填材＞

B8：表面処理剤無使用のミルドガラスファイバー

B9：γ－アミノプロピルトリエトキシシランで表面処理したミルドガラスファイバー

表５

	樹脂組成								物性評価結果	
	(A)ポリアセタール樹脂(a-1)	(B)ガラス系充填材		(C)ホウ酸化合物		(D)含窒素官能基を有するトリアジン誘導体		(D)/(C)倍数	引張り強度	引張り伸び
	重量部	種類	重量部	種類	重量部	種類	重量部	—	MPa	%
実施例 32	100	B8	30	C1	0.06	D1	0.24	4	60	19
実施例 33	100	B8	30	C2	0.06	D1	0.24		60	19
実施例 34	100	B8	30	C3	0.06	D1	0.24		59	18
実施例 35	100	B8	30	C1	0.06	D2	0.24		58	17
実施例 36	100	B8	30	C1	0.06	D3	0.24		58	17
実施例 37	100	B9	30	C1	0.06	D1	0.24		62	21
実施例 38	100	B9	30	C2	0.06	D1	0.24		61	20
実施例 39	100	B9	30	C3	0.06	D1	0.24		61	20
実施例 40	100	B9	30	C1	0.06	D2	0.24		60	19
実施例 41	100	B9	30	C1	0.06	D3	0.24		60	18
比較例 26	100	B8	30	C1	0.06			-	55	16
比較例 27	100	B8	30	C2	0.06			-	55	16
比較例 28	100	B8	30	C3	0.06			-	54	15
比較例 29	100	B8	30			D1	0.24	-	43	11
比較例 30	100	B8	30			D2	0.24	-	42	9
比較例 31	100	B8	30			D3	0.24	-	42	9
比較例 32	100	B9	30	C1	0.06			-	55	16
比較例 33	100	B9	30	C2	0.06			-	55	15
比較例 34	100	B9	30	C3	0.06			-	54	15
比較例 35	100	B9	30			D1	0.24	-	44	11
比較例 36	100	B9	30			D2	0.24	-	44	11
比較例 37	100	B5	30			D3	0.24	-	43	10

実施例４２～４６、比較例３８～４３

ポリアセタール樹脂（ａ－１）に以下に示すガラスフレーク（B10）、ホウ酸化合物（C1～C3）及び含窒素官能基を有するトリアジン誘導体（D1～D3）を、表６に示す割合で配合し、シリンダー温度200℃の押出機で溶融混練してペレット状の組成物を調製した。次いで、このペレット状の組成物から射出成形機を用いて試験片を成形し、以下に示す物性評価を行った。結果を表６に示す。

一方、比較のため、(C) ホウ酸化合物を添加しない場合、(D) 含窒素官能基を有するトリアジン誘導体を添加しない場合についても同様にしてペレット状の組成物を調製し、物性評価を行った。結果を表６に併せて示す。

＜使用したガラス系充填材＞

B10：γ－アミノプロピルトリエトキシシランで表面処理したガラスフレーク

表６

	樹脂組成								物性評価結果	
	(A)ポリアセタール樹脂(a-1)	(B)ガラス系充填材		(C)ホウ酸化合物		(D)含窒素官能基を有するトリアジン誘導体		(D)/(C)倍数	引張り強度	引張り伸び
	重量部	種類	重量部	種類	重量部	種類	重量部	－	MPa	%
実施例 42	100	B10	35	C1	0.06	D1	0.24	4	81	5.7
実施例 43	100	B10	35	C2	0.06	D1	0.24		80	5.6
実施例 44	100	B10	35	C3	0.06	D1	0.24		81	5.7
実施例 45	100	B10	35	C1	0.06	D2	0.24		78	5.4
実施例 46	100	B10	35	C1	0.06	D3	0.24		77	5.3
比較例 38	100	B10	35	C1	0.06			-	72	4.8
比較例 39	100	B10	35	C2	0.06			-	71	4.6
比較例 40	100	B10	35	C3	0.06			-	73	5.0
比較例 41	100	B10	35			D1	0.24	-	58	3.3
比較例 42	100	B10	35			D2	0.24	-	59	3.6
比較例 43	100	B10	35			D3	0.24	-	58	3.5

請求の範囲

1. (A) ポリアセタール樹脂 100 重量部に対して

(B) ガラス系充填材 3～200 重量部

(C) ホウ酸化合物 0.001～3.0 重量部

(D) 含窒素官能基を有するトリアジン誘導体を (C) 成分に対して 2 倍～10 倍量添加して成るポリアセタール樹脂組成物。

2. (B) ガラス系充填材がガラス繊維である請求項１記載のポリアセタール樹脂組成物。

3. (B) ガラス系充填材が、ガラスビーズ、ミルドファイバー及びガラスフレークから選ばれたものである請求項１記載のポリアセタール樹脂組成物。

4. (B) ガラス系充填材が、アミノアルコキシシランで表面処理されたものである請求項１～３の何れか１項記載のポリアセタール樹脂組成物。

5. (C) ホウ酸化合物が、オルトホウ酸、メタホウ酸、四ホウ酸及び三酸化二ホウ素の中から選ばれる少なくとも１種である請求項１～４の何れか１項記載のポリアセタール樹脂組成物。

6. (D) 含窒素官能基を有するトリアジン誘導体がメラミン化合物である請求項１～５の何れか１項記載のポリアセタール樹脂組成物。

7. (A) ポリアセタール樹脂の－ＯＨ末端基数が５mmol/kg 以下である請求項１～６の何れか１項記載のポリアセタール樹脂組成物。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2005/016164

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
Int.Cl[7] C08L59/00, C08K3/38, 3/40, 5/3492

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)
Int.Cl[7] C08L23/00-101/16, C08K3/00-13/08

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

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2005
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2005	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2005

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.
X	JP 10-1593 A (Polyplastics Co., Ltd.), 06 January, 1998 (06.01.98), Claims; Par. Nos. [0002], [0010]; examples & WO 97/48767 A1 & EP 814122 A1 & US 6136902 A	1-7
A	JP 10-36630 A (Polyplastics Co., Ltd.), 10 February, 1998 (10.02.98), Full text (Family: none)	1-7
A	JP 60-44543 A (Mitsubishi Gas Chemical Co., Inc.), 09 March, 1985 (09.03.85), Full text (Family: none)	1-7

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

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

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
22 September, 2005 (22.09.05)	11 October, 2005 (11.10.05)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office	Authorized officer
Facsimile No.	Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2005/016164

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 59-159846 A (Mitsubishi Gas Chemical Co., Inc.), 10 September, 1984 (10.09.84), Full text & DE 3407811 A & GB 2139233 A	1-7
A	JP 59-66447 A (Mitsubishi Gas Chemical Co., Inc.), 14 April, 1984 (14.04.84), Full text & WO 84/1579 A & US 457822 A	1-7

国際調査報告

国際出願番号 ＰＣＴ／ＪＰ２００５／０１６１６４

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.[7] C08L59/00, C08K3/38, 3/40, 5/3492

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.[7] C08L23/00-101/16 C08K3/00-13/08

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	１９２２－１９９６年
日本国公開実用新案公報	１９７１－２００５年
日本国実用新案登録公報	１９９６－２００５年
日本国登録実用新案公報	１９９４－２００５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	関連する請求の範囲の番号
X	JP 10-1593 A（ポリプラスチックス株式会社）1998.01.06, 特許請求の範囲、【０００２】、【００１０】、実施例 & WO 97/48767 A1 & EP 814122 A1 & US 6136902 A	1-7
A	JP 10-36630 A（ポリプラスチックス株式会社）1998.02.10, 全文（ファミリーなし）	1-7
A	JP 60-44543 A（三菱瓦斯化学株式会社）1985.03.09, 全文（ファミリーなし）	1-7

☑ Ｃ欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

＊ 引用文献のカテゴリー

「Ａ」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「Ｅ」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「Ｌ」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）

「Ｏ」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「Ｐ」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献

「Ｔ」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と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

「Ｘ」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Ｙ」特に関連のある文献であって、当該文献と他の１以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「＆」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日 ２２．０９．２００５	国際調査報告の発送日 11.10.2005
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁（ＩＳＡ／ＪＰ） 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） 辰己　雅夫 電話番号　０３－３５８１－１１０１　内線　３４５７

4J 2941

様式ＰＣＴ／ＩＳＡ／２１０（第２ページ）（２００４年１月）

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	関連する請求の範囲の番号
A	JP 59-159846 A (三菱瓦斯化学株式会社) 1984.09.10, 全文 & DE 3407811 A & GB 2139233 A	1-7
A	JP 59-66447 A (三菱瓦斯化学株式会社) 1984.04.14, 全文 & WO 84/1579 A & US 4578422 A	1-7