

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第5435768号  
(P5435768)

(45) 発行日 平成26年3月5日(2014.3.5)

(24) 登録日 平成25年12月20日(2013.12.20)

(51) Int.Cl.		F I	
<b>CO8L</b>	<b>59/04</b>	<b>(2006.01)</b>	CO8L 59/04
<b>B65D</b>	<b>1/00</b>	<b>(2006.01)</b>	B65D 1/00 A
<b>B65D</b>	<b>65/02</b>	<b>(2006.01)</b>	B65D 65/02 E
<b>CO8G</b>	<b>2/18</b>	<b>(2006.01)</b>	CO8G 2/18
<b>CO8K</b>	<b>3/26</b>	<b>(2006.01)</b>	CO8K 3/26

請求項の数 11 (全 23 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2008-240226 (P2008-240226)	(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20年9月19日(2008.9.19)	(74) 代理人	100116713 弁理士 酒井 正己
(65) 公開番号	特開2010-70222 (P2010-70222A)	(74) 代理人	100094709 弁理士 加々美 紀雄
(43) 公開日	平成22年4月2日(2010.4.2)	(72) 発明者	小山 敦 神奈川県川崎市川崎区夜光1丁目3番1号 旭化成ケミカルズ株式会社内
審査請求日	平成23年9月12日(2011.9.12)	(72) 発明者	福田 洋一 神奈川県川崎市川崎区夜光1丁目3番1号 旭化成ケミカルズ株式会社内
審判番号	不服2013-16493 (P2013-16493/J1)		
審判請求日	平成25年8月27日(2013.8.27)		

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ポリオキシメチレン樹脂組成物及び樹脂製容器又はその部品

(57) 【特許請求の範囲】

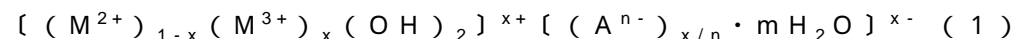
【請求項1】

下記1)~4)の特徴を有するオキシメチレン樹脂組成物。

1) 該オキシメチレン樹脂組成物を構成するオキシメチレン樹脂(A)が、オキシメチレン成分aに対しオキシメチレン以外のオキシアルキレン成分bを一つ以上含み、この挿入割合(b/a)が、0.3~1.1mol%である

2) タルク(B)を40~300重量ppm含有し、かつタルク(B)の平均粒子径D50が4~24μmである

3) 下記式(1)で示されるハイドロタルサイト(C)を0.01~2重量%含有する



〔式中、M<sup>2+</sup>は2価金属、M<sup>3+</sup>は3価金属、A<sup>n-</sup>はn価(nは1以上の整数)のアニオン表わし、xは、0 < x ≤ 0.33の範囲にあり、mは正の数である。〕

4) MFRが3~30g/10minである

【請求項2】

該オキシメチレン樹脂組成物が、タルク(B)およびハイドロタルサイト(C)以外の金属塩(D)を5~30wt%含み、かつ金属塩(D)の平均粒子径が0.1~1μmであることを特徴とする請求項1に記載のオキシメチレン樹脂組成物。

【請求項3】

請求項1または2に記載のオキシメチレン樹脂組成物よりなり、溶着部を有する樹脂製容器又はその部品であって、酸を含む流体に接触し、常時又は断続的に70~120℃とな

る高温部分が生じる条件で使用されることを特徴とする樹脂製容器又はその部品。

【請求項 4】

該容器又はその部品が、容器外側または内側にリブまたは偏肉部分を有していることを特徴とする請求項 3 に記載の樹脂製容器又はその部品。

【請求項 5】

該容器又はその部品が、ノズル、接合用のフック、ネジ込み用の切り溝、ネジ部、コネクタ部の少なくとも一つを有することを特徴とする請求項 3 または 4 に記載の樹脂製容器又はその部品。

【請求項 6】

該容器又はその部品が、異材のインサート部及びノ又は異材との接合部を有することを特徴とする請求項 3 ~ 5 の何れかに記載の樹脂製容器又はその部品。

10

【請求項 7】

該高温部分が、加熱した流体及びノ又は加熱した金属からの伝熱により高温となることを特徴とする請求項 3 ~ 6 の何れかに記載の樹脂製容器又はその部品。

【請求項 8】

該酸を含む流体に含まれる酸の濃度が、400 重量 ppm 以下であることを特徴とする請求項 3 ~ 7 の何れかに記載の樹脂製容器又はその部品。

【請求項 9】

該容器又はその部品全体の 50% 以上の厚みが、0.8 ~ 5.5 mm であることを特徴とする請求項 3 ~ 8 の何れかに記載の樹脂製容器又はその部品。

20

【請求項 10】

該容器又はその部品の溶着部の溶着シロが、各 0.2 ~ 3.5 mm であることを特徴とする請求項 3 ~ 9 の何れかに記載の樹脂製容器又はその部品。

【請求項 11】

該溶着前の溶着面の表面粗さの最大高さ Rz が、溶着シロの 80% 以下であることを特徴とする請求項 3 ~ 10 の何れかに記載の樹脂製容器又はその部品。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、溶着部を有する容器であって、従来からのポリオキシメチレン製容器と同等の品位・生産性を有すると共に、酸を含む流体に近接する環境下で、部分的に常時又は断続的に 70 ~ 120 となる使用において、耐久性の優れた樹脂製容器に関する。

30

【背景技術】

【0002】

ポリオキシメチレン樹脂は、バランスのとれた機械物性と優れた疲労特性を有し、また、耐熱性、耐薬品性、電気特性、摺動性等の性質に優れ、成形加工性にも優れていることから、エンジニアリングプラスチックとして、機械部品、自動車部品、電機・電子部品等の広範囲の用途に用いられている。

ポリオキシメチレン樹脂は、これら優れた物性を有するため、種々の容器用部材に用いられてきた。例えば、ジメチルエーテルを貯蔵した圧力容器が例示されている（特許文献 1）。また、メタノールを供給するための容器が例示されている（特許文献 2）。

40

また、近年の高度化された材料への要求に対し、ポリオキシメチレン樹脂の各種特性を改良するために種々の方法が提案されている。たとえば、成形ウエルド部の物性や高温クリーブ特性をさらに改良するために特定のタルクを微量配合することが例示されている（特許文献 3）。また、耐バイオディーゼル燃料性を改良するために酸化防止剤とヒンダードアミン系光安定剤及びノ又はヒドロタルサイトを配合することが例示されている（特許文献 4）。また、耐薬品性をさらに高めるために特定の融点や結晶化度にするのが例示されている（特許文献 5）。

【0003】

一方、ポリオキシメチレン樹脂は、酸性雰囲気下に暴露すると、酸腐食が発生するため

50

、使用が制限される場合があった。そのため、ポリオキシメチレン樹脂の耐酸性を改善する種々の方法が提案されている。たとえば、アルカリ性添加剤を配合することによる耐酸性を有するポリアセタール系樹脂が例示されている（特許文献6）。また、ポリアルキレングリコールと酸化亜鉛および窒素含有補助安定剤を配合することにより攻撃性の酸類または攻撃性酸洗浄剤に対して耐性を有するポリオキシメチレンが例示されている（特許文献7）。

しかし、これまでの提案は、従来からのポリオキシメチレン製容器と同等の品位・生産性を有すると共に、酸を含む流体に近接する環境下で、溶着部と常時又は断続的に70～120となる部分を有する樹脂製容器の耐久性を向上するには充分ではなく、またこのような環境下で必要な容器の構造や樹脂の組成について何ら言及されるものではなかった

10

【特許文献1】特開2003-176899号公報

【特許文献2】特開2007-173142号公報

【特許文献3】特開2008-156628号公報

【特許文献4】特表2004-59720号公報

【特許文献5】特開2001-278993号公報

【特許文献6】特開平11-302497号公報

【特許文献7】特表2003-509521号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

20

【0004】

本発明者は、溶着部を有する容器であって、従来からのポリオキシメチレン製容器と同等の品位・生産性を有すると共に、酸を含む流体に近接する環境下で、部分的に常時又は断続的に70～120となる使用において、耐久性の優れた樹脂製容器を提供することを目的とするものである。

【課題を解決するための手段】

【0005】

本発明者は、溶着部を有する容器であって、従来からのポリオキシメチレン製容器と同等の品位・生産性を有すると共に、酸を含む流体に近接する環境下で、部分的に常時又は断続的に70～120となる使用において、耐久性の優れた樹脂製容器に関して、容器の構造やオキシメチレン樹脂の組成について鋭意検討を行った結果、特許請求の範囲に記載した構成により上記課題を解決することが可能である樹脂製容器を見出すに至った。

30

【発明の効果】

【0008】

本発明により、溶着部を有する容器であって、従来からのポリオキシメチレン製容器と同等の品位・生産性を有すると共に、酸を含む流体に接触する環境下で、部分的に常時又は断続的に70～120となる使用において、耐久性の優れた樹脂製容器を提供することが可能となる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0009】

40

以下、本発明について具体的に説明する。

[樹脂製容器]

本発明の溶着部を有する樹脂製容器は、従来からのポリオキシメチレン製容器と同等の品位・生産性を有すると共に、酸を含む流体に接触する環境下で、部分的に常時又は断続的に雰囲気温度より高い70～120となる使用において、優れた耐久性を発現するため、様々な用途に使用することが可能である。

(1) 容器

本発明の樹脂製容器とは、容器を構成する蓋部、胴部、底部の少なくとも何れか一つのことをいう。また、樹脂製容器と同様の環境下で使用される、容器の部品についても同様の効果が期待できるため、これに含む。すなわち、本発明の樹脂製容器とは、樹脂製容器及

50

びその部品を意味する。この樹脂製容器は、耐久性や作業性を高めるために外側または内側にリブまたは偏肉部分などを有してもよい。また、この樹脂製容器は、ノズル、接合用のフック、ネジ込み用の切り溝、ネジ部、コネクタ部などを有してもよい。また、樹脂製容器が、異材のインサート部及びノ又は異材との接合部を有してもよい。本発明の樹脂製容器は、複雑な形状における成形性や溶着性などが優れるため、容器に種々の機能を付加しても、高い生産性を維持し、耐久性を高めることが可能である。

#### 【0010】

##### (2) 容器の使用

本発明の樹脂製容器において、雰囲気温度より高い70 ~ 120 の高温部分を有する。この温度から外れると本発明の優位性が低下したり、容器としての耐久性が保持できなくなったりする場合がある。この高温部分は、加熱した液体からの伝熱や加熱した金属からの伝熱などによって生じる。例えば、高温の液体が流入するノズル周辺から伝熱する場合や、燃焼する火炎周辺と樹脂製容器の間に金属部品があり伝熱してきたり、ポンプやモーターなどの電気機器や制御基盤などが通電により発熱し、これらと樹脂製容器の間に金属部品があり伝熱してきたりして、高温となる場合が挙げられる。

本発明の溶着部を有する樹脂製容器は、酸を含む流体に近接する環境下で使用される。この流体は、気体または液体のどちらでもよい。気体には、空気、不活性ガス、酸素、水素、天然ガス、液化石油ガス、ジメチルエーテルなどが挙げられ、また液体には、水、アルコール、石油系燃料や植物系油、廃食用油などが挙げられる。また、これらの流体は二種類以上含んでいてもかまわない。

含まれる酸は、無機酸または有機酸のどちらでもよく、また二種類以上含んでいてもかまわない。無機酸としては、炭酸類、塩素酸類、硫酸類、リン酸類、硝酸類などが挙げられ、有機酸としては、蟻酸、酢酸などのカルボン酸類やメタンスルホン酸やベンゼンスルホン酸などのスルホン酸類などが挙げられる。またこれらは、塩やエステルを含んでいてもよい。酸の濃度は、高すぎると構成するオキシメチレン樹脂が劣化し使用が不可能となるため、400重量ppm以下が好ましく、さらに300重量ppm以下が好ましい。

#### 【0011】

##### (3) 容器の製造

本発明の溶着部を有する樹脂製容器の製造については、特に制限するものではなく、公知の成形方法、例えば、押出成形、射出成形、真空成形、ブロー成形、射出圧縮成形、加飾成形、他材質成形、ガスアシスト射出成形、発砲射出成形、低圧成形、超薄肉射出成形(超高速射出成形)、金型内複合成形(インサート成形、アウトサート成形)等の成形方法の何れかによって成形することができる。特に、生産性・品位・耐久性から射出成形・射出圧縮成形、またはこれらと金型内複合成形を組み合わせた成形方法が好ましい。

本発明の樹脂製容器は、機能性の付与や作業性を高めることなどを目的として、溶着部を有する。溶着は、従来からのポリオキシメチレン製容器に用いられる技術により実施することができる。たとえば、熱板溶着法、振動溶着法、超音波溶着法、レーザー溶着法などが挙げられる。

溶着作業を高い生産性で行うためには、樹脂製容器全体の50%以上の厚みが、0.8 ~ 5.5 mmであることが好ましく、さらに1.0 ~ 5.0 mmであることがより好ましい。この範囲から厚みが外れると、溶着時の位置決めや形態の保持のために時間を要したり、反りやヒケが発生し形状が安定しなかったりして、生産性が低下する場合がある。

#### 【0012】

また、溶着シ口は、各0.2 ~ 3.5 mmであることが好ましく、さらには0.3 ~ 2.5 mmであることがより好ましい。この範囲から溶着シ口が外れると、十分な溶着シ口がとれずに溶着が不十分になったり、溶着部にノッチ形状を形成したりして、容器の耐圧性や耐久性が低下する場合がある。溶着シ口は、自動溶着機の位置と稼働の設定により調整することができるが、溶着前後の長さの変化や溶着後の断面の結晶状態変化を偏光顕微鏡にて観察することによっても確認することができる。

また、溶着前の溶着面は、評価長さ中の最大高さRzが、溶着シ口の80%以下である

ことが好ましく、さらに60%以下であることがより好ましい。これより粗いと安定した耐圧性や耐久性を維持することが困難となる場合がある。たとえば、溶着シロ各0.5mmで樹脂製容器を溶着する場合、基準長さ25mm中の溶着面双方の最大高さRzは、それぞれ400μm以下の平滑性を有する。測定は、JIS-B 0601-2001に準じて行う。

#### 【0013】

[オキシメチレン樹脂組成物]

オキシメチレン樹脂組成物は、主にオキシメチレン樹脂(A)、ケイ酸塩(B)、ヒドロタルサイト(C)により構成されている。

(1)オキシメチレン樹脂(A)

先ず、オキシメチレン樹脂(A)について説明する。オキシメチレン樹脂は(A)は、次に記す工程により得ることができる。

1.重合工程

オキシメチレン樹脂(A)とは、オキシメチレン基を主鎖に有し、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重合体を表す。重合形態は、本発明部分を除いては公知の重合法(例えば、US-A-3027352、US-A-3803094、DE-C-1161421、DE-C-1495228、DE-C-1720358、DE-C-3018898、特開昭58-98322号、特開平7-70267号記載)を用いて実施することができる。重合工程により、オキシメチレン樹脂(A)の粗ポリマーが得られる。

#### 【0014】

<主原料-モノマー>

主モノマーは、ホルムアルデヒド又はその3量体であるトリオキサン若しくは4量体であるテトラオキサン等の環状オリゴマーを用いることが好ましい。

コモノマーは、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シド、プロピレンオキシド、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、及び分子に分岐又は架橋構造を形成しうるモノ-又はジ-グリシジル化合物から選ばれる1種又は2種以上の混合物を用いることが好ましい。

#### 【0015】

オキシメチレン樹脂(A)の主モノマー・コモノマーにおいて、水、メタノール、蟻酸などの重合反応中の重合停止および連鎖移動作用を有する不純物を極力含まないものを用いる。これらの不純物が過大に存在すると、予期せぬ連鎖移動反応により所望する分子量物が得られなくなる。特にポリマー末端基に水酸基を誘導する不純物の含有量は、全モノマー量に対して、30質量ppm以下、さらに10質量ppm以下、よりさらに好ましくは3質量ppm以下であることが好ましい。所望する低不純物の主原料を得るための方法としては、公知の方法(例えば、主モノマーについては特開平3-123777号公報や特開平7-33761号公報、コモノマーについては特開昭49-62469号公報や特開平5-271217号公報)を用いることができる。

#### 【0016】

<連鎖移動剤>

連鎖移動剤は、公知のもの、例えばアルキル基がメチル、エチル、プロピル、イソプロピル、ブチル等の低級脂肪族アルキル基であるホルムアルデヒドのジアルキルアセタールとそのオリゴマーやメタノール、エタノール、プロパノール、イソプロパノール、ブタノール等の低級脂肪族アルコールを用いることが好ましい。長鎖分岐ポリアセタールを得るために、ポリエーテルポリオールやポリエーテルポリオール・アルキレンオキサイドを用いてもよい。また、ブロックポリアセタールコポリマーを得るために、少なくとも1個以上のヒドロキシル基、カルボキシル基、アミノ基、エステル基、アルコキシ基のいずれか

10

20

30

40

50

を有する、数平均分子量400以上の重合体を連鎖移動させてもよい。さらに上記連鎖移動剤を二種類以上使用してもかまわない。何れの場合にしても、できるだけ不安定末端の形成が少ないものが好ましい。

【0017】

<重合触媒>

オキシメチレン樹脂(A)の重合触媒としては、ルイス酸、プロトン酸及びそのエステル又は無水物等のカチオン活性触媒が好ましい。ルイス酸としては、例えば、ホウ酸、スズ、チタン、リン、ヒ素及びアンチモンのハロゲン化合物が挙げられ、具体的には三フッ化ホウ素、四塩化スズ、四塩化チタン、五フッ化リン、五塩化リン、五フッ化アンチモン及びその錯化合物又は塩が挙げられる。また、プロトン酸、そのエステルまたは無水物の具体例としては、パークロル酸、トリフルオロメタンスルホン酸、パークロル酸-3級ブチルエステル、アセチルパークロラート、トリメチルオキソニウムヘキサフルオロホスフェート等が挙げられる。中でも、三フッ化ホウ素；三フッ化ホウ素水和物；及び酸素原子又は硫黄原子を含む有機化合物と三フッ化ホウ素との配位錯化合物が好ましく、具体的には、三フッ化ホウ素ジエチルエーテル、三フッ化ホウ素ジ-n-ブチルエーテルを好適例として挙げることができる。例えば、これら重合触媒の使用量は、トリオキサンと環状エーテル及び/又は環状ホルマールを用いる場合、モノマーの合計量1モルに対し $1 \times 10^{-6}$ モル $\sim 1 \times 10^{-3}$ モルが好ましく、 $5 \times 10^{-6}$ モル $\sim 1 \times 10^{-4}$ モルが更に好ましい。この範囲にすることで、重合時の反応安定性や得られる成形体の熱安定性がより向上する。本発明においては、必要に応じて共触媒を用いてもよい。

【0018】

2. 末端安定化処理・造粒工程

オキシメチレン樹脂(A)は、前記工程により得られた粗ポリマーに含まれる不安定末端部分の分解除去することにより得られる。この不安定末端部分の分解除去方法としては、例えばベント付き単軸スクリー式押出機やベント付き2軸スクリー式押出機等を用いて、公知の塩基性物質である分解除去剤の存在下に、粗ポリマーを溶解して不安定末端部分を分解除去することができる。末端安定化における溶解混練を行うときには、品質や作業環境の保持のために不活性ガスによる置換や一段および多段ベントで脱気をすることが好ましい。溶解混練の温度は、ポリアセタールコポリマーの融点以上260以下で行うことが好ましい。さらに通常のポリアセタール樹脂に添加することの可能な公知の安定剤を加えながら溶解混合し、造粒を行うことが好ましい。

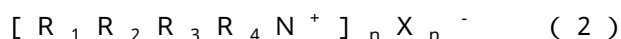
【0019】

<分解除去剤>

分解除去剤としては、アンモニアやトリエチルアミン、トリブチルアミン等の脂肪族アミン、水酸化カルシウムに代表されるアルカリ金属またはアルカリ土類金属の水酸化物・無機弱酸塩・有機弱酸塩等の公知の塩基性物質があげられる。

特に分解除去剤の中で好ましいものは、下記式(3)で表される少なくとも一種の第4級アンモニウム化合物を用いて、熱的に不安定な末端を処理する方法であり、上記方法で安定化させたポリアセタールコポリマー中には、殆ど不安定な末端部が残っていない。

【0020】



【0021】

(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；又は炭素数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もよい。nは1~3の整数を表す。Xは水酸基、又は炭素数1~20のカルボン酸、水素

10

20

30

40

50

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。)

【0022】

上記第 4 級アンモニウム塩の化合物については、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、オクダデシルトリ(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があげられる。

10

【0023】

また、アジ化水素などのハロゲン化以外の水素酸塩；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、トリポリリン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、カブロン酸、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( $\text{OH}^-$ )、硫酸( $\text{HSO}_4^-$ 、 $\text{SO}_4^{2-}$ )、炭酸( $\text{HCO}_3^-$ 、 $\text{CO}_3^{2-}$ )、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、蟻酸、酢酸、プロピオン酸が特に好ましい。これら第 4 級アンモニウム化合物は、単独で用いてもよいし、また 2 種以上を組み合わせ用いてもよい。

20

第 4 級アンモニウム化合物の添加量は、粗ポリマーに対して、下記数式 < 1 > 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 が好ましい。

【0024】

$$P \times 14 / Q < 1 >$$

30

【0025】

(式中、P は第 4 級アンモニウム化合物の粗ポリマーに対する濃度(重量 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。)

【0026】

第 4 級アンモニウム化合物は、粗ポリマーを溶融する前に予め添加してもよいし、また溶融させた粗ポリマーに添加してもよい。

本発明において、公知の分解除去剤であるアンモニア、トリエチルアミン、ホウ酸化合物等と第 4 級アンモニウム化合物を併用してもかまわない。

【0027】

3. オキシメチレン樹脂(A)

上記工程により得られたオキシメチレン樹脂(A)は、オキシメチレン成分 a に対し、コモノマー成分であるオキシメチレン成分 a 以外のオキシアルキレン成分 b が挿入されているが、この挿入割合(b/a)は、0.3 ~ 1.1 mol% であり、より好ましくは、0.4 ~ 1.0 mol% である。挿入割合(b/a)を好ましい範囲にすることにより、耐酸性が高まり、容器としての耐久性も向上する。

40

挿入割合(b/a)の定量については、 $^1\text{H}$ -NMR法を用いる。その手順としては、得られたオキシメチレン樹脂(A)をHFIPにより濃度1.5重量%となるように24時間かけて溶解させ、 $^1\text{H}$ -NMR解析を行い、オキシメチレン成分 a とオキシメチレン成分 a 以外のオキシアルキレン成分 b の帰属ピークの積分値の比率より挿入割合(b/a)

50

)を求める。

【0028】

オキシメチレン樹脂(A)は、酸化防止剤を含んでもかまわない。酸化防止剤としては、ヒンダードフェノール系酸化防止剤やアミン系やヒドロキシルアミン系の酸化防止剤が使用可能であるが、特にヒンダードフェノール系酸化防止剤が好適である。ヒンダードフェノール系酸化防止剤としては、例えば、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〕、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〕、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〕、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,N'-ヘキサメチレン-ビス(3,5-ジ-t-ブチル-4-ヒドロキシ-ヒドロシンマナミド、3,5-ジ-t-ブチル-4-ヒドロキシ-ベンジルフオスフォネート-ジエチルエステル、1,3,5-トリメチル-2,4,6-トリス(3,5-ジ-t-4-ヒドロキシベンジル)ベンゼン、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、2,2'-メチレンビス-(4-メチル-6-t-ブチルフェノール)2,2'-メチレンビス-(4-エチル-6-t-ブチルフェノール)、1,1,3-トリス(2-メチル-4-ヒドロキシ-5-t-ブチルフェニル)ブタン、1,6-ヘキサンジオール-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〕、ペンタエリスリトール-テトラキス〔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〕、オクタデシル-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、N,N'-ヘキサメチレン-ビス(3-t-ブチル-5-メチル-4-ヒドロキシ-ヒドロシンマナミド)、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〕ヒドラジン等がある。これらヒンダードフェノールのなかでも、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〕、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〕、N,N'-ヘキサメチレン-ビス(3,5-ジ-t-ブチル-4-ヒドロキシ-ヒドロシンマナミド、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〕、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〕ウンデカンが挙げられる。

【0029】

これらのヒンダードフェノール系酸化防止剤の内、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〕が特に好ましい。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て用いても良い。また、オキシメチレン樹脂(A)100重量部に対して、0.01~2重量部、好ましくは0.05~1重量部配合して用いられる。

【0030】

また、オキシメチレン樹脂(A)は、ヒンダードアミン系光安定剤を含んでもかまわない。ヒンダードアミン系光安定剤としては、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

10

20

30

40

50

、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-ピペリジン)-カーボネート、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などの低分子量タイプや、コハク酸ジメチルと4-ヒドロキシ-2,2,6,6-テトラメチル-1-ピペリジンエタノールの重合物、ポリ[ {6-(1,1,3,3-テトラブチル)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-ピペリジル} イミノ } ]、ジブチルアミン・1,3,5-トリアジン・N,N'-ビス(2,2,6,6-テトラメチル-4-ピペリジル-1,6-ヘキサメチレンジアミンとN-(2,2,6,6-テトラメチル-4-ピペリジル)ブチルアミンの重縮合物、N,N',N'',N'''-テトラキス-(4,6-ビス-(ブチル-(N-メチル-2,2,6,6-テトラメチルピペリジン-4-イル)アミノ)-トリアジン-2-イル)-4,7-ジアザデカン-1,10-ジアミンなどの分子量2000以上の高分子量タイプが挙げられる。

#### 【0031】

##### (2) ケイ酸塩 (B)

次に、ケイ酸塩 (B) について説明する。用いるケイ酸塩は、一般に市販されているものを購入しそのまま使用してもよいし、購入したものを遠心機などで粒径分離や表面処理を施して使用してもよい。

ケイ酸塩 (B) の含有量は、耐酸性や品位と生産性のバランスから、本発明のオキシメチレン樹脂組成物に対して、40 ~ 300 重量 ppm であり、より好ましくは 50 ~ 250 重量 ppm である。ケイ酸塩 (B) は、二酸化ケイ素と金属酸化物などからなる塩で、例えば、アルミニウム、鉄、カルシウム、マグネシウム、ナトリウム、カリウムなどの塩が挙げられ、水和ケイ酸塩でもかまわない。本発明に用いられるケイ酸塩 (B) としては、水和ケイ酸マグネシウム (タルク)、シリカ、石英粉末、ガラス粉、珪酸カルシウム、珪酸アルミニウム、カオリン、葉口ウ石、クレー、珪藻土、ウォラストナイトなどが挙げられる。その中でも、特に水和ケイ酸マグネシウムが好ましい。水和ケイ酸マグネシウムは一般的に SiO<sub>2</sub> 約 60%、MgO 約 30% と結晶水 4.8% が主成分である。これは 3 層フィロケイ酸塩と呼ばれ、三斜晶、単斜晶、または斜方晶の結晶構造を有し、層状の外観を有する。存在しうる他の微量元素は Mn、Ti、Cr、Ni、Na、および K であり、OH 基の一部はフッ素で置き換えられている場合もある。蛍光 X 線分析装置を用いて測定した SiO<sub>2</sub> / MgO のモル比は 1.1 ~ 1.7 であり、好ましくは 1.2 ~ 1.5 である。真比重は 2.7 ~ 2.8 であり、白色度は JIS K-8123 に準じて測定した数値が 93% 以上、pH は JIS K-5101 に準じて測定した数値が 9.0 ~ 10 の範囲が好ましい。

#### 【0032】

ケイ酸塩 (B) のオキシメチレン樹脂組成物中の平均粒子径 D<sub>50</sub> は、生産性と耐加熱性のバランスから 4 ~ 24 μm であることが好ましく、さらに 8 ~ 20 μm であることが

好ましい。本発明で用いられるケイ酸塩(B)の平均粒子径 $D_{50}$ は、レーザー回折式粒度分布測定装置を用いることにより求めることができる。

また、本発明で用いられるケイ酸塩(B)は、組成物の生産性や容器の耐久性の点から、粒子状又は鱗片状であることが好ましく、その比表面積 $S$ が下記数式<2>を満たすことが好ましい。

【0033】

$$S + (4.2 \times \ln(D_{50})) = 15 \sim 19 \quad < 2 >$$

【0034】

ここでいう比表面積 $S$ とは、BET吸着法により求められた値を示す。

本発明で用いられるケイ酸塩(B)は樹脂との親和性を向上させるために公知の表面処理剤を用いてもかまわない。表面処理剤としては例えば、アミノシラン、エポキシシラン等のシランカップリング剤、チタネート系カップリング剤、さらには脂肪酸(飽和脂肪酸、不飽和脂肪酸)、脂環族カルボン酸及び樹脂酸や金属石鹸などを挙げることができる。表面処理剤の添加量としては好ましくは3重量%以下、より好ましくは2重量%以下である。

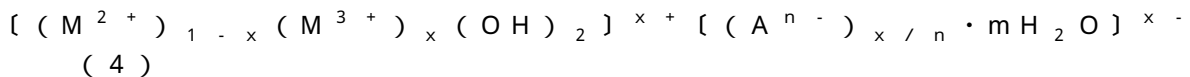
【0035】

(3) ハイドロタルサイト(C)

次に、ハイドロタルサイト(C)について説明する。用いるハイドロタルサイト(C)は、一般に市販されているものを購入しそのまま使用しても良いし、購入したものを遠心機などで粒径分離や表面処理を施して使用してもよい。

ハイドロタルサイト(C)の含有量は、耐酸性や品位と生産性のバランスから、本発明の容器用樹脂組成物に対して、0.01~2重量%であり、さらには0.015~1.5重量%が好ましい。ハイドロタルサイト(C)は、下記式(4)で示される。

【0036】



【0037】

[式中、 $M^{2+}$ は2価金属、 $M^{3+}$ は3価金属、 $A^{n-}$ は $n$ 価( $n$ は1以上の整数)のアニオン表わし、 $x$ は、 $0 < x \leq 0.33$ の範囲にあり、 $m$ は正の数である。]

【0038】

ハイドロタルサイト(C)を表す式(4)において、 $M^{2+}$ の例としては、 $Mg^{2+}$ 、 $Zn^{2+}$ 、 $Mn^{2+}$ 、 $Fe^{2+}$ 、 $Co^{2+}$ 、 $Ni^{2+}$ 、 $Cu^{2+}$ 等が、 $M^{3+}$ の例としては、 $Al^{3+}$ 、 $Fe^{3+}$ 、 $Cr^{3+}$ 、 $Co^{3+}$ 、 $In^{3+}$ 等が挙げられる。この中で、 $M^{2+}$ は $Mg^{2+}$ が、 $M^{3+}$ は $Al^{3+}$ であるものがより好ましい。また、 $A^{n-}$ の例としては、 $OH^-$ 、 $F^-$ 、 $Cl^-$ 、 $Br^-$ 、 $NO_3^-$ 、 $CO_3^{2-}$ 、 $SO_4^{2-}$ 、 $Fe(CN)_6^{3-}$ 、 $CH_3COO^-$ 、シュウ酸イオン、サリチル酸イオン等が挙げられる。この中で、 $CO_3^{2-}$ 、 $OH^-$ であるものが好ましい。

$MgO$ と $Al_2O_3$ からなるハイドロタルサイト(C)において、蛍光X線分析装置を用いて測定した $MgO/Al_2O_3$ のモル比は、3.5~6.0であることが好ましい。ハイドロタルサイト(C)の平均粒子径は、生産性や耐久性の点から $1\mu m$ 以下であることが好ましい。本発明で用いられるハイドロタルサイトの平均粒子径 $D_{50}$ は、ケイ酸塩(B)と同様にレーザー回折式粒度分布測定装置を用いることにより求めることができる。

【0039】

(4) オキシメチレン樹脂組成物

次に、オキシメチレン樹脂組成物について説明する。

オキシメチレン樹脂組成物のMFR(ISO1133 条件D/190)は、2~40g/10minに調整され、さらに好ましくは2.5~35g/10minに、よりさらに好ましくは3~30g/10minに調整される。このために例えば、添加するケイ酸塩(B)やハイドロタルサイト(C)やその他添加剤に応じて、連鎖移動剤をホルムア

10

20

30

40

50

ルデヒド1molあたりに換算して0.02~0.10mol%で重合することで、オキシメチレン樹脂(A)のMFRの調整を行う。オキシメチレン樹脂組成物のMFRを上記範囲にすることで、得られる樹脂製容器の生産性が高まり、さらに耐加熱性も向上する。

#### 【0040】

上記のオキシメチレン樹脂(A)とケイ酸塩(B)およびハイドロタルサイト(C)の混合については、オキシメチレン樹脂(A)の造粒時に(B)と(C)を添加して熔融混練をしてもよい。また、(A)の造粒後、新たに、ヘンシェルミキサー、タンブラー、V字型ブレンダーなどで(A)、(B)、(C)とを混合した後、ニーダー、ロールミル、単軸押出機、二軸押出機、多軸押出機等を用いて熔融混練することにより、オキシメチレン樹脂組成物を得ることができる。造粒ペレットを用いる場合は、添着剤を用いて分散性を高めてもよい。添着剤としては、脂肪族炭化水素や芳香族炭化水素およびこれらの変性物やこれらの混合物、ポリオールの脂肪酸エステルなどがあげられる。また、ケイ酸塩(B)とハイドロタルサイト(C)のオキシメチレン樹脂(A)への分散性を高めるために、一部または全量のオキシメチレン樹脂組成物ペレットを粉砕して、予め混合した後、熔融混合してもよい。このときの加工温度は180~230であることが好ましく、品質や作業環境の保持のためには不活性ガスによる置換や一段および多段ベントで脱気することが好ましい。

#### 【0041】

さらに、オキシメチレン樹脂組成物には、充填剤としてケイ酸塩(B)およびハイドロタルサイト(C)以外の金属塩(D)をオキシメチレン樹脂組成物に対して、5~30重量%含むことが好ましく、さらには10~25重量%含むことが好ましい。金属塩(D)は、金属酸化物、金属水酸化物、硫酸金属塩、炭酸金属塩、リン酸金属塩、脂肪酸金属塩などが挙げられる。特に、炭酸カルシウムや水酸化マグネシウムなどのアルカリ土類金属塩が好ましい。また、金属塩(D)は二種類以上の金属塩を含んでもかまわない。また、金属塩(D)をポリオキシメチレン樹脂(A)に添加するときには、必要に応じて親和性を向上させるためのカップリング剤や表面活性を低下させるための中和剤を用いて表面処理をしてもかまわない。これらの表面処理には、例えば、アミノシラン、エポキシシラン等のシランカップリング剤、チタネート系カップリング剤、さらには脂肪酸(飽和脂肪酸、不飽和脂肪酸)、脂環族カルボン酸及び樹脂酸や金属石鹸など公知のものを挙げることができる。添加する金属塩(D)の平均粒子径は、生産性や耐久性を高めるため0.1~1μmのものを用いることが好ましい。金属塩(D)の平均粒子径は、Heywoodの定義を用いて、粒子の平面図について輪郭に接する二つの平行線の最短距離を短径、それに直角方向の平行線の最大距離を長径とし、この長径を粒子径とする。使用する金属塩(D)のサンプリングを行い、走査型電子顕微鏡(SEM)を用いて、粒子像を倍率1千倍から5万倍で撮影し、無作為に選んだ最低100個の金属塩(D)の粒子の長径を測定し求める。平均粒子径は、サンプリング毎の長径が $L_i$ の粒子が $N_i$ 個存在した場合、各長径から下記数式<3>により平均粒子径とする。

#### 【0042】

$$\text{平均粒径} = L_i^2 N_i / L_i N_i \quad < 3 >$$

#### 【0043】

さらに本発明のオキシメチレン樹脂組成物は、ホルムアルデヒドやギ酸の捕捉剤を併用することが好ましい。ホルムアルデヒドやギ酸の捕捉剤としては、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、ヒドラジド化合物等が挙げられる。さらに本発明のオキシメチレン樹脂組成物は、所望に応じて、本発明の目的を損なわない範囲で、従来ポリアセタール樹脂で用いられる耐候剤、滑剤、導電材、繊維状フィラー、他の熱可塑性樹脂、柔軟剤、結晶核剤、離型剤、着色剤(有機顔料・無機顔料)などを用いることができる。

金属塩(D)や上記添加剤は、オキシメチレン樹脂(A)の造粒時に添加しても、オキシメチレン樹脂組成物の製造時に添加しても、またその両方でもかまわない。

#### 【実施例】

## 【 0 0 4 4 】

以下、樹脂製容器の代表として円筒状のカップを二つ、上下で溶着した容器を用いて、実施例及び比較例によって、本発明をより具体的に説明する。本発明はこれらによって何ら限定されるものではない。

## ( 1 ) 樹脂製容器

実施例にて用いた容器のイメージを図 1 に示す。

下部用カップと上部用カップを射出成形し、これを溶着して円筒状の容器を作製した。上部下部のカップの成形は、住友重機工業(株)製 S H - 7 5 射出成形機を用いて、シリンダー温度 2 0 0 、射出圧力 6 0 M P a、射出時間 3 5 秒、冷却時間 2 5 秒、金型温度 7 5 にて実施した。成形時のイメージを図 2 に示す。

10

## 【 0 0 4 5 】

上部下部のカップの側板の高さ・厚みは 6 0 m m ・ 0 . 5 ~ 6 m m、天板の厚み・外径は 5 m m ・ 6 0 m m、天板と側板との R は 0 . 5、側板の抜き勾配を 3 度設けている。溶着面については、図 3 に示すような表面形状の異なる凹凸を設けたリングを用意し、溶着面の平滑性評価に用いた。リングは、( I ) 平らなもの、( I I ) 約 2 . 5 m m 間隔で 0 . 4 m m の突起があるもの、( I I I ) 約 5 m m 間隔で 0 . 8 m m の突起があるものを用意し、表面は何れも鏡面仕上げを施した。突起は容器内側から外側に放射状に歯面を形成し、成形後の溶着面には溝が確認された。成形サンプルの溶着面をレーザー顕微鏡(オリンパス社製・L E X T O L S 3 1 0 0)にて観察した結果、どのサンプルの R z も( I ) は 0 . 1 m m 以下、( I I ) は 0 . 4 1 ~ 0 . 5 m m、( I I I ) は 0 . 8 1 ~ 0 . 9 m m であった。

20

## 【 0 0 4 6 】

また、下部は中央に 6 のネジ穴のある 2 0 ・ 5 m m 厚みの S U S 製円板を、上部は 2 0 ・ 5 m m 厚みの S U S 3 1 6 製円板をインサート成形した。下部・上部の円板には 2 つの溝を有した耳の部分有し、これを含む外周は 3 0 となる。耳の厚みは約 2 m m。インサート成形する前に、耳の部分はプライマー処理(ロックタイト社製 P R I S M プライマー)を施した。

溶着には、非接触式の熱板溶着機(株式会社カタギセイコー社製)を用いて、4 5 0 に加熱した熱板の上下に上部カップと下部カップをそれぞれ 0 . 5 m m のクリアランスで位置決め・設置し、3 0 秒加熱溶融させた後、熱板を引き抜き溶着シロ 0 . 1 5 ~ 4 m m で 6 0 秒圧結させて結合した。

30

## 【 0 0 4 7 】

## ( 2 ) 原材料

## 1 . オキシメチレン樹脂 ( A )

実施例および比較例で使用したオキシメチレン樹脂について説明する。熱媒を通すことのできるジャケット付セルフ・クリーニングタイプの二軸パドル型連続混合反応機(スクリー径 3 インチ、L / D = 1 0)を 8 0 に調整し、主モノマーとしてトリオキサンを 3 7 5 0 g / h r、コモノマーとして 1 , 3 - ジオキソランを、連鎖移動剤としてメチラルを(何れも不純物低減処理済み)、スタティックミキサー(ノリタケ・カンパニー・リミテッド社製、T 型・エレメント数 2 1)を通して反応機に連続的にフィードし、重合触媒として三フッ化ホウ素ジ - n - ブチルエーテラートの 1 重量%シクロヘキサン溶液を用い、触媒がトリオキサン 1 モルに対し 2 . 0 x 1 0 <sup>-5</sup> モルになるように添加して重合を行い、重合フレークを得た。目的の M F R のオキシメチレン樹脂組成物を得るため、連鎖移動剤を 2 ~ 5 g / h r で調整した。また、目的の ( b / a ) のオキシメチレン樹脂組成物を得るため、コモノマーを 2 0 ~ 1 2 0 g / h r で調整した。

40

## 【 0 0 4 8 】

それぞれ得られた重合フレークを細かく粉碎後、トリエチルアミン 1 % 水溶液中に投入し攪拌を行い、重合触媒の失活を行った後、濾過、洗浄、乾燥を行い、粗ポリマーを得た。得られた粗ポリマーは、粗ポリマー 1 重量部に対し第 4 級アンモニウム化合物としてトリエチル(2 - ヒドロキシエチル)アンモニウム蟻酸塩を、上記数式 < 1 > を用いて窒素

50

の量に換算して20 ppmになるように添加し、均一に混合した後120 で3時間乾燥し、乾燥ポリマーを得た。

この乾燥ポリマーをベント付きスクリー型二軸押出機（プラスチック工業；BT-30、L/D=44、設定温度200、回転数80 rpm）の前段部分を用いて、乾燥ポリマーに対し水を0.5質量%添加し、平均滞留時間1分でポリマー末端を安定化して減圧脱気を行った。次に後段部分でサイドフィーダーより、乾燥ポリマー100質量部に対し、酸化防止剤として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]0.1質量部およびギ酸捕捉剤としてジステアリン酸カルシウム0.05質量部の割合で供給し、平均滞留時間1分で熔融混合した後造粒を行った。これを80 で3時間乾燥し、オキシメチレン樹脂（A）のペレットを得た。原料投入からオキシメチレン樹脂（A）のペレット採取まで、できるだけ酸素の混入を避けて操作を行った。

10

#### 【0049】

得られたオキシメチレン樹脂（A）は、溶媒：HFIP-d<sub>2</sub>（D化率97%、和光純薬98% assay）に24時間かけて溶解させて1.5質量%とし、装置：JEOL-400核磁気共鳴分光計（1H：400MHz）を用い、温度：55、積算回数：500回で、オキシメチレン成分aとオキシエチレン成分bの帰属ピークの積分行い、挿入割合（b/a）を求めた。

#### 【0050】

### 2. ケイ酸塩（B）

20

ケイ酸塩として市販の表面処理をしていないタルクを用いた。粒径は、レーザー回折式粒度分布測定装置（島津製作所；SALD-1100）により粒径分布を求め、これの50%値によりタルクの平均粒径D<sub>50</sub>を求めた。また、形状の目安となる比表面積Sの値はBET吸着法により求めた。

#### 【0051】

#### B-1：P8（日本タルク株式会社製）

平均粒子径：3 μm、比表面積：12 m<sup>2</sup>/g

#### B-2：K1（日本タルク株式会社製）

平均粒子径：8 μm、比表面積：7 m<sup>2</sup>/g

#### B-3：MS（日本タルク株式会社製）

平均粒子径：14 μm、比表面積：5 m<sup>2</sup>/g

30

#### B-4：MS-T（日本タルク株式会社製）

平均粒子径：20 μm、比表面積：3 m<sup>2</sup>/g

#### B-5：MS-KY（日本タルク株式会社製）

平均粒子径：25 μm、比表面積：2.5 m<sup>2</sup>/g

#### 【0052】

### 3. ハイドロタルサイト（C）

ハイドロタルサイト（C）として、市販の下記を用いた。粒径は、レーザー回折式粒度分布測定装置（島津製作所；SALD-1100）により粒径分布を求め、これの50%値によりハイドロタルサイトの平均粒径D<sub>50</sub>を求めた。また、蛍光X線分析により、モル比MgO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の値を求めた。

40

#### 【0053】

#### C-1：DHT-4A（協和化学工業株式会社製）

Mg<sub>4.5</sub>Al<sub>2</sub>(OH)<sub>13</sub>CO<sub>3</sub>·3.5H<sub>2</sub>O

平均粒子径：0.54 μm、MgO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>：4.73

#### C-2：DHT-4C（協和化学工業株式会社製）

Mg<sub>4.3</sub>Al<sub>2</sub>(OH)<sub>12.6</sub>CO<sub>3</sub>

平均粒子径：0.53 μm、MgO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>：4.41

#### 【0054】

### 4. 金属塩（D）

50

金属塩(D)として、炭酸カルシウム(白石工業(株)製 Brilliant-15 / 平均粒子径 0.2 μm)を、炭酸カルシウム 100 質量部に対して 100 質量部に対して、ステアリン酸(川研ファインケミカルズ(株)製 F-3) 3 質量部を添加して、ヘンシェルミキサーにて 120、5000 rpm で 10 分間攪拌を行い、表面処理を施したものをを用いた。

### (3) オキシメチレン樹脂組成物(P)

上記の主要原料を表 1 に示す組成に配合し、ヘンシェルミキサーを用いて均一に混合した。この混合物をベント付きスクリュウ型二軸押出機(プラスチック工業; BT-30、L/D = 44、設定温度 200、回転数 80 rpm)を用いて、熔融混合し造粒を行った。このときの吐出量によりオキシメチレン樹脂組成物(P)の生産性の評価を行った。また、得られたオキシメチレン樹脂組成物(P)のペレットは、MFR を測定した。評価を行った配合および得られたオキシメチレン樹脂組成物の MFR は、表 1 に示す。

#### 【0055】

### (4) 評価項目

#### 1. オキシメチレン樹脂組成物(P)の生産性評価

樹脂組成物(P)の生産性評価は、押出し機のトルクを 25 アンペア一定となるように調整したときの、各オキシメチレン樹脂組成物(P)の時間当たりの平均造粒量が、オキシメチレン樹脂(A)のかわりに市販の中粘度標準グレード(テナック C4520・旭化成ケミカルズ社製)を用いたときと同レベル以上で維持できた場合を、95~80%であった場合を○、80~60%であった場合を△、60%未満であった場合を×として評価を行った。

#### 2. 成形性・溶着作業性の生産性評価

用いた各オキシメチレン樹脂組成物(S)の成形時間・溶着作業時間が、オキシメチレン樹脂(A)のかわりに市販の中粘度標準グレード(テナック C4520・旭化成ケミカルズ社製)を用いたときと同レベル以上で維持できた場合を、5~20%超過した場合を○、20~40%超過した場合を△、40%を超えて T 超過した場合を×として生産性の評価を行った。サンプル n = 5 で行い、平均して評価を行った。

#### 【0056】

#### 3. 品位

各サンプルにおいて、上記円筒状容器の品位(成形品の臭い、外観/色差・シルバー・フローマークなど)を目視で観察した。観察結果が、オキシメチレン樹脂(A)のかわりに市販の中粘度標準グレード(テナック C4520・旭化成ケミカルズ社製)を用いたときと同等の場合を○とし、これよりよくなる場合を△、多少悪くなる場合を△、大きく悪くなる場合を×として品位の評価を行った。サンプル n = 5 で行い、平均して評価を行った。

#### 4. 耐圧性評価

上記溶着後の円筒容器の下部カップに SUS 製のノズルを設置して、加圧ラインを作製した。これにポンプで 0.1 MPa ずつ昇圧してその圧力で 10 秒間変動がないかを確認し、落圧するかまたは破壊するまでの圧力を測定した。この圧力の値を側面の厚みで除した値により容器の耐圧性を評価した。サンプル n = 5 で行い、平均して評価を行った。使用した評価装置イメージ図を図 4 に示す。

#### 【0057】

#### 5. 耐酸性評価

上記溶着後の円筒容器を蟻酸水溶液 50~500 ppm を満たしたバスに浸漬し、60 分で 500 時間放置した後、水溶液を抜き出し、耐圧評価と同様にポンプで昇圧し、落圧または破壊するまでの圧力を測定した。この値が耐圧性評価での圧力に対して 90%以上の保持している場合を△、90~80%の場合を○、80~60%の場合を△、60%未満を×として耐酸性を評価した。サンプル n = 5 で行い、平均して評価を行った。

#### 6. 耐加熱性評価

上記耐酸性評価と同様に蟻酸 10~600 ppm の水溶液のバスに浸漬し、60 分で 5

10

20

30

40

50

00時間放置しながら、容器上部にインサートした金属部分に90 のパネルヒーター（20 の円板型ヒーター）を2時間接触し、3時間放熱することを100回繰り返した。この後、水溶液を抜き出し、耐圧性評価と同様にポンプで昇圧し、落圧または破壊するまでの圧力を測定し、耐加熱性を評価した。サンプルn = 5で行い、平均して評価を行った。使用した評価装置イメージ図を図5に示す。

#### 【0058】

##### <1>オキシメチレン樹脂組成物

先ず、本発明のオキシメチレン樹脂組成物による樹脂製容器の優位性について示す。ここで評価に使用した上部下部の両カップは、厚さ3mmで溶着面はリング（I）を用いて成形した。上部下部の溶着時の溶着シ口は、各0.8mmで実施した。また、耐酸性評価は、蟻酸100ppm水溶液を用いて実施した。また、市販の中粘度標準グレード（テナックC4520・旭化成ケミカルズ社製）でカップを成形し溶着した場合の生産性、品位、耐圧評価結果を比較例9として示す。

#### 【0059】

##### [実施例1～3、比較例1、2]

実施例1～3、比較例1、2により、オキシメチレン樹脂組成物における挿入割合（b/a）に関する評価結果を表2に示す。これらの例より、本発明の範囲の挿入割合にすることにより、耐圧性や耐酸性と生産性のバランスに優れることがわかる。（b/a）が小さいと耐酸性が低下し、（b/a）が大きいと中粘度標準グレードと比べて耐圧性が低下することがわかる。

#### 【0060】

##### [実施例2、4、5、比較例3、4]

実施例2、4、5、比較例3、4により、オキシメチレン樹脂組成物におけるケイ酸塩（B）の添加量に関する評価結果を表2に示す。これらの例より、本発明の範囲の添加量にすることにより、品位や耐酸性と生産性のバランスに優れることがわかる。ケイ酸塩の添加量が少ないと耐酸性が低下し、多いと品位（特に色差）が低下することがわかる。

#### 【0061】

##### [実施例2、6～8、比較例5、6]

実施例2、6～8、比較例5、6により、オキシメチレン樹脂組成物におけるハイドロタルサイト（C）の添加量に関する評価結果を表2に示す。これらの例より、本発明の範囲の添加量にすることにより、品位や耐酸性と生産性のバランスに優れることがわかる。ハイドロタルサイトの添加量が少ないと耐酸性が低下し、多いと品位（特にシルバー）が低下することがわかる。また、ハイドロタルサイト種を変えても、同様の結果が得られることがわかった。

#### 【0062】

##### [実施例2、9、10、比較例7、8]

実施例2、9、10、比較例7、8により、オキシメチレン樹脂組成物のMFRに関する評価結果を表2に示す。これらの例より、オキシメチレン樹脂組成物を本発明の範囲のMFRとすることにより、耐加熱性と生産性のバランスに優れることがわかる。MFRが小さいと生産性が低下し、高いと耐加熱性が低下することがわかる。

#### 【0063】

##### <2>樹脂製容器

上記実施例2で使用したオキシメチレン樹脂組成物を用いて、その効果が特に発現される樹脂製容器の条件について記す。

#### 【0064】

##### [実施例2、11～14]

溶着面のリングは（I）を用いて、側板の厚み0.5～6mmの上部下部のカップを成形し、各溶着シ口を0.8mmで樹脂製容器を作製した。このサンプルについて、成形性・溶着作業性の生産性評価、品位、耐圧性評価を実施した。評価結果を表3に示す。薄いと成形時の金型離型や溶着時の位置決めなどに時間を要したり、厚いと寸法が合わせにく

10

20

30

40

50

くなる場合がある。また、耐圧性試験でも適度な厚みにすることで有効な溶着ができてい  
るものと考えられる。

【0065】

[実施例2、15～18]

溶着面のリングは(I)を用いて、側板の厚み3mmの上部下部のカップを成形し、各  
溶着シ口を0.15～4mmとして樹脂製容器を作製した。このサンプルについて、成形  
性・溶着作業性の生産性評価、品位、耐圧性評価を実施した。評価結果を表3に示す。溶  
着シ口が小さいと有効な溶着ができず耐圧性評価が低くなることもある。また、溶着シ口  
が大きいと品位も悪くなるだけでなく、不要な樹脂が盛り上がりノッチ形状を形成するた  
め著しく耐圧性評価が悪くなる場合がある。

10

【0066】

[実施例2、19、20]

溶着面のリングを、(I)～(III)を用いて、側板の厚み3mmの上部下部のカッ  
プを成形し、各溶着シ口0.8mmで樹脂製容器を作製した。このサンプルについて、成  
形性・溶着作業性の生産性評価、品位、耐圧性評価を実施した。評価結果を表3に示す。  
溶着面のRzが溶着シ口の80%を超えるところあたりから、耐圧性評価が悪くなる場合  
がある。

【0067】

<3>環境

上記実施例2で使用したオキシメチレン樹脂組成物およびその樹脂製容器を用いて、そ  
の効果が特に発現される酸濃度について記す。

20

【0068】

[実施例2、21～23]

実施例2の樹脂製容器を用いて、耐酸性評価、耐加熱性評価を実施した。評価結果を表  
4に示す。酸濃度が400ppm超えるところから、耐酸性評価が悪くなる場合がある。

【0069】

<4>ケイ酸塩(B)の粒径と金属塩(D)

本発明のオキシメチレン樹脂組成物による樹脂製容器の優位性について、さらに示す。  
ここで評価に使用した上部下部の両カップは、厚さ3mmで溶着面はリング(I)を用い  
て成形した。上部下部の溶着時の溶着シ口は、各0.8mmで実施した。また、耐酸性評  
価は、蟻酸100ppm水溶液を用いて実施した。

30

【0070】

[実施例2、24～27]

実施例2、参考例24、実施例25～26、参考例27により、オキシメチレン樹脂組成  
物のケイ酸塩(B)の粒子径に関する評価結果を表5に示す。これらの例より、オキシメ  
チレン樹脂組成物中のケイ酸塩(B)の粒子径を本発明の範囲とすることにより、耐加熱  
性と生産性のバランスに優れることがわかる。

【0071】

[実施例2、28、29]

実施例2、28、29により、オキシメチレン樹脂組成物への金属塩(D)の添加に関  
する評価結果を表5に示す。これらの例より、オキシメチレン樹脂組成物に本発明の範囲  
で金属塩(D)を添加しても、耐酸性と生産性のバランスに優れることがわかる。

40

【0072】

【表 1】

オキシメチレン 樹脂組成物 (P)	オキシメチレン 樹脂組成物の MFR g/10min	オキシメチレン 樹脂 (A) (b/a) mol%	配合				金属塩 (D) 添加量 wt %
			ケイ酸塩 (B)		ハイドロタルサイト (C)		
			種類	添加量 wt ppm	種類	添加量 wt %	
P1	9	0.2	B-3	100	C-1	0.1	-
P2	9	0.4	B-3	100	C-1	0.1	-
P3	9	0.6	B-3	100	C-1	0.1	-
P4	9	1.0	B-3	100	C-1	0.1	-
P5	9	3.0	B-3	100	C-1	0.1	-
P6	9	0.6	-	0	C-1	0.1	-
P7	9	0.6	B-3	50	C-1	0.1	-
P8	9	0.6	B-3	300	C-1	0.1	-
P9	9	0.6	B-3	1000	C-1	0.1	-
P10	9	0.6	B-3	100	C-1	0	-
P11	9	0.6	B-3	100	C-1	0.01	-
P12	9	0.6	B-3	100	C-2	0.1	-
P13	9	0.6	B-3	100	C-1	2	-
P14	9	0.6	B-3	100	C-1	5	-
P15	1.5	0.6	B-3	100	C-1	0.1	-
P16	2.5	0.6	B-3	100	C-1	0.1	-
P17	30	0.6	B-3	100	C-1	0.1	-
P18	50	0.6	B-3	100	C-1	0.1	-
P19	9	0.6	B-1	100	C-1	0.1	-
P20	9	0.6	B-2	100	C-1	0.1	-
P21	9	0.6	B-4	100	C-1	0.1	-
P22	9	0.6	B-5	100	C-1	0.1	-
P23	9	0.6	B-3	100	C-1	0.1	15
P24	9	0.6	B-3	100	C-1	0.1	25

【0073】

10

20

30

【表 2】

例	オキシメチレン 樹脂組成物(P)	評価値					
		組成物ペレット 生産性	容器の成形・溶着 生産性	品位	耐圧性評価値 M・Pa/mm	耐熱性評価値	耐熱性評価値
実施例1	P2	◎	◎	○	2.2	○	○
実施例2	P3	◎	◎	○	2.1	◎	◎
実施例3	P4	◎	◎	○	2.0	◎	◎
比較例1	P1	◎	◎	○	2.2	x	-
比較例2	P5	◎	◎	○	1.7	-	-
実施例4	P7	◎	◎	○	2.0	○	○
実施例5	P8	◎	◎	○	2.1	◎	◎
比較例3	P6	◎	◎	○	2.0	x	-
比較例4	P9	◎	◎	x	-	-	-
実施例6	P11	◎	◎	○	2.1	○	○
実施例7	P12	◎	◎	○	2.1	◎	◎
実施例8	P13	◎	◎	○	2.1	◎	◎
比較例5	P10	◎	◎	○	2.0	x	-
比較例6	P14	◎	◎	x	-	-	-
実施例9	P16	◎	◎	○	2.0	◎	◎
実施例10	P17	◎	◎	◎	2.1	○	○
比較例7	P15	△	x	-	-	-	-
比較例8	P18	◎	◎	◎	2.1	○	x
比較例9	TENAC 4520	◎	◎	○	1.9	-	-

—は、評価未実施

【 0 0 7 4 】

10

20

30

【表 3】

例	備考	評価		
		容器の成形・溶着 生産性	品位	耐圧性評価 M・Pa/mm
実施例11	側面厚さ 0.5mm	△	○	1.9
実施例12	側面厚さ 1mm	◎	○	2.1
実施例13	側面厚さ 5mm	◎	○	2.1
実施例14	側面厚さ 6mm	△	△	1.9
実施例15	溶着シロ 0.15mm	◎	○	1.8
実施例16	溶着シロ 0.3mm	◎	○	2.1
実施例17	溶着シロ 2.5mm	◎	○	2.1
実施例18	溶着シロ 4mm	◎	△	1.8
実施例19	Rz<0.5mm	◎	○	2.0
実施例20	Rz<0.9mm	◎	○	1.8

一は、評価未実施

【 0 0 7 5 】

【表 4】

例	備考	評価		
		耐圧性評価 M・Pa/mm	耐酸性評価	耐加熱性評価
実施例21	酸濃度 50ppm	2.1	◎	◎
実施例22	酸濃度 300ppm	2.1	○	○
実施例23	酸濃度 500ppm	2.1	△	△

一は、評価未実施

【 0 0 7 6 】

10

20

【表 6】

例	オキシメチレン 樹脂組成物 (P)	評価					
		組成物ペレット 生産性	容器の成形・溶着 生産性	品位	耐圧性評価 M・Pa/mm	耐酸性評価	耐加熱性評価
参考例24	P19	○	○	△	2.0	○	△
実施例25	P20	◎	◎	○	2.1	◎	◎
実施例26	P21	◎	◎	○	2.1	◎	◎
参考例27	P22	◎	◎	◎	2.2	○	△
実施例28	P23	◎	◎	○	2.1	◎	◎
実施例29	P24	◎	◎	△	2.0	◎	◎

10

20

30

40

【 0 0 7 7 】

本発明は、従来のオキシメチレン樹脂製容器と同等の品位・生産性を有し、酸を含む流体に近接する環境下で、溶着部と常時又は断続的に高温となる部分を有する樹脂製容器において、優れた耐久性を発現することが可能となるため種々の用途に好適である。

【 図面の簡単な説明 】

【 0 0 7 8 】

【 図 1 】 本願発明の実施例で用いた評価容器のイメージ図

【 図 2 】 本願発明の実施例における成形時の金型と成形品のイメージ図

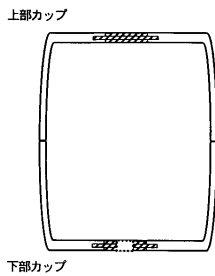
【 図 3 】 本願発明の実施例で用いた表面粗さ調整リングのイメージ図

【 図 4 】 本願発明の実施例で用いた耐圧性評価装置のイメージ図

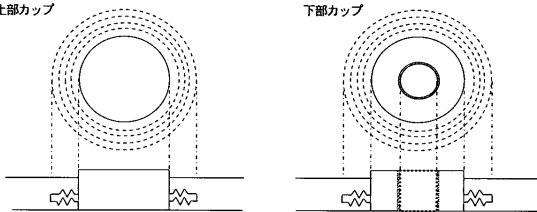
【 図 5 】 本願発明の実施例で用いた耐加熱性評価装置のイメージ図

【 図 1 】

【評価容器イメージ図】

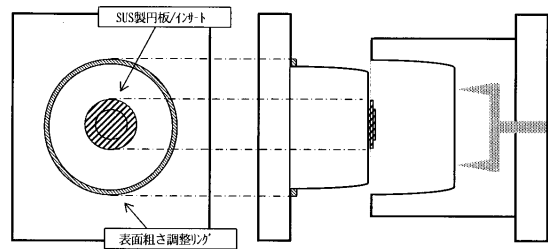


【評価容器 天板部分イメージ図】



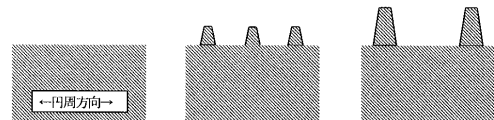
【 図 2 】

【成形イメージ図】



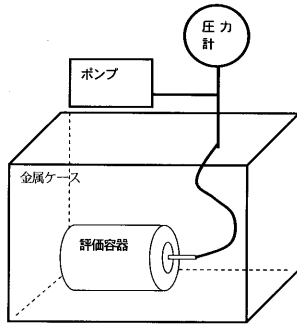
【 図 3 】

【表面粗さ調整リングイメージ】



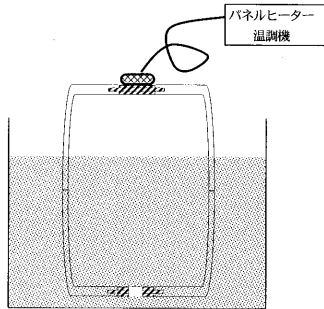
【 図 4 】

【耐圧性評価装置イメージ図】



【 図 5 】

【耐加熱性評価装置イメージ図】



フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I  
C 0 8 K 3/34 (2006.01) C 0 8 K 3/34

合議体

審判長 栗林 敏彦

審判官 ニッ谷 裕子

審判官 千葉 成就

(56)参考文献 特開平01-315455(JP,A)  
特開2001-089667(JP,A)  
特開2002-264669(JP,A)  
特開2004-059720(JP,A)  
特開2006-327465(JP,A)  
特開2006-328222(JP,A)  
特開2007-277382(JP,A)  
特開2008-063544(JP,A)  
特開2008-081417(JP,A)  
特開2008-162572(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

B 6 5 D 1 / 0 0 - 1 / 4 8 , 6 5 / 0 0 - 6 5 / 4 6

C 0 8 G 2 / 0 0 - 2 / 3 8

C 0 8 K 3 / 0 0 - 3 / 4 0

C 0 8 L 5 9 / 0 0 - 5 9 / 0 4