

公告本

102. 2. - 1 修正頁
年 月 日

FEB - 1 2013

替換頁

發明專利說明書

(本說明書格式、順序及粗體字，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※ 申請案號：93115734

※ 申請日期：93/06/02

※IPC 分類：C08L 59/00

壹、發明名稱：(中文/英文)

具有改良拉伸強度之聚縮醛樹脂組成物

POLYACETAL COMPOSITION HAVING IMPROVED TENSILE STRENGTH

貳、申請人：(共 1 人)

姓名或名稱：(中文/英文)

寶理塑料股份有限公司

Polyplastics Co., Ltd. (ポリプラスチックス株式会社)

代表人：(中文/英文)

神村安正 / Yasumasa KOMURA

住居所或營業所地址：(中文/英文)

日本國東京都港區港南二丁目 18 番 1 號

18-1, Konan 2-chome, Minato-ku, Tokyo 108-8280, Japan

國 籍：(中文) 日本 (英文) Japan

參、發明人：(共 1 人)

姓 名：(中文/英文)

川口邦明 / Kuniaki KAWAGUCHI

住居所地址：(中文/英文)

日本國靜岡縣富士市宮島 973 番地 ポリプラスチックス株式会社内

c/o Polyplastics Co., Ltd., 973, Miyajima, Fuji-shi, Shizuoka, Japan

國 籍：(中文) 日本 (英文) Japanese

肆、聲明事項：

☐ 本案係符合專利法第二十條第一項 ☐ 第一款但書或 ☐ 第二款但書規定之期間，其日期為： 年 月 日。

◎ 本案申請前已向下列國家（地區）申請專利 ☒ 主張國際優先權：

【格式請依：受理國家（地區）；申請日；申請案號數 順序註記】

1. 日本；2003/06/04；2003-158976

2.

3.

4.

5.

☐ 主張國內優先權（專利法第二十五條之一）：

【格式請依：申請日；申請案號數 順序註記】

1.

2.

☐ 主張專利法第二十六條微生物：

☐ 國內微生物 【格式請依：寄存機構；日期；號碼 順序註記】

☐ 國外微生物 【格式請依：寄存國名；機構；日期；號碼 順序註記】

☐ 熟習該項技術者易於獲得，不須寄存。

伍、中文發明摘要：

在含有玻璃系無機填充材之聚縮醛樹脂組成物中，改善玻璃系無機填充材與聚縮醛樹脂之密合性而達成優異之機械強度。在對聚縮醛樹脂成分(A)100重量份配合玻璃系無機填充材(B)3~200重量份而成之聚縮醛樹脂組成物中，作為該聚縮醛樹脂成分(A)，一併使用一在分子中擁有羥基0~20mmol/kg之聚縮醛樹脂(A1)99.9~80重量份及一在分子中擁有羥基50~2000mmol/kg之改質聚縮醛樹脂(A2)0.1~20重量份。

陸、英文發明摘要：

To provide a polyacetal composition that contains a glass-series inorganic filler, improves adhesiveness between the glass-series inorganic filler and the polyacetal, and attains excellent mechanical strength. That is, a polyacetal composition comprising 100 parts by weight of a polyacetal component (A) and 3-200 parts by weight of a glass-series inorganic filler (B), wherein said polyacetal component (A) consists of 99.9-80 parts by weight of a polyacetal (A1) having hydroxyl groups at 0-20 mmol/kg in the molecule and 0.1-20 parts by weight of a modified polyacetal (A2) having hydroxyl groups at 50-2,000 mmol/kg in the molecule.

柒、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：第 () 圖。

(二)本代表圖之元件代表符號簡單說明：

無

捌、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：

無

玖、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本發明係關於具有優異機械特性之聚縮醛樹脂組成物者。

【先前技術】

已知有為了提高聚縮醛樹脂之機械特性，例如強度或剛性，而配合玻璃系無機填充材等之強化材料。

然而，因聚縮醛樹脂之活性很低，且玻璃系無機填充材之活性亦很低，故若僅單純將玻璃系無機填充材配合於聚縮醛樹脂而加以熔融混練，則造成兩者之密合性不足，而在機械特性之提高上無法得到所期待程度之情況居多。

於是，提案有為提高聚縮醛樹脂與玻璃系無機填充材之密合性以改良機械特性為目的之各種方法。

例如已知有一種對聚縮醛樹脂配合玻璃纖維及苯氧樹脂之方法（日本專利特開昭 49-98458 號公報（申請專利範圍）），一種對聚縮醛樹脂添加玻璃纖維及過氧化物以及矽烷系偶合劑之方法（日本專利特開昭 60-219252 號公報（申請專利範圍）），一種對聚甲醛（聚縮醛樹脂）配合藉胺基甲酸酯乳液上漿之玻璃纖維之方法，以及進一步使聚胺基甲酸酯乳液包含矽烷系偶合劑之方法（日本專利特開昭 61-236851 號公報（申請專利範圍第 1~8 項，第 9~13 項）），一種對聚甲醛（聚縮醛樹脂）配合玻璃纖維及玻璃片（最好能以矽烷系偶合劑加以表面處理者）之方法（日本專利特開昭 62-91551 號公報（申請專利範圍第 1 及 2 項）），一種對聚

縮醛樹脂添加玻璃系無機填充劑及硼酸化合物之方法，以及進一步對該玻璃系無機填充劑藉特定之矽烷化合物施加表面處理之方法（日本專利特開平 9-151298 號公報（申請專利範圍第 1 及 4 項）），一種對聚縮醛樹脂添加玻璃系無機填充材及羥羧酸化合物之方法，以及進一步對該玻璃系無機填充材藉特定之矽烷化合物施加表面處理之方法（日本專利特開 2002-371168 號公報（申請專利範圍第 1 及 3 項））。

【發明內容】

然而，此等手法雖然均可在提高玻璃系無機填充材之化學活性之目的上起作用，但僅藉此卻未必可在改善與對化學非活性聚縮醛樹脂之密合性而達成優異之機械強度之目的上十分符合要求。

本發明乃為解決上述問題而提供一種具有可適應最近隨著聚縮醛樹脂利用領域擴大所要求之更高度機械特性之聚縮醛樹脂組成物為目的者。

本案發明人等鑑於上述問題，為了得到具有優異之機械物性之強化聚縮醛樹脂組成物，潛心反覆研究之結果發現按特定之比率配合特定之改質聚縮醛樹脂以作為聚縮醛樹脂成分之一，即可顯著改善上述問題之事實，於是完成本發明。

即，本發明係關於一種聚縮醛樹脂組成物，係對聚縮醛樹脂成分(A)100重量份配合玻璃系無機填充材(B)3~200重量份而成之聚縮醛樹脂組成物，其特徵為，該聚縮醛樹

脂成分(A)係由一在分子中擁有羥基 0~20 mmol/kg 之聚縮醛樹脂(A1)99.9~80 重量份與在分子中擁有羥基 50~2000 mmol/kg 之改質聚縮醛樹脂(A2)0.1~20 重量份所構成者。

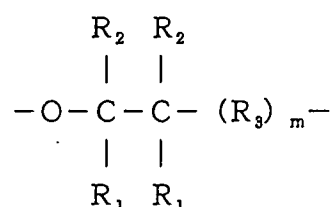
【實施方式】

以下，關於本發明加以詳細說明。本發明係在一種由玻璃系無機填充材之配合而強化之聚縮醛樹脂組成物中，作為聚縮醛樹脂成分(A)，一併使用一在分子中擁有羥基 0~20 mmol/kg 之聚縮醛樹脂(A1)及一在分子中擁有羥基 50~2000 mmol/kg 之改質聚縮醛樹脂(A2)為特徵者。

本發明所使用之聚縮醛樹脂(A1)係以伸氧亞甲基(-CH₂O-)為主要構成單元之高分子化合物，其為聚甲醛均質聚合物，或除了含有伸氧亞甲基之外又含有少量其他構成單元而成之共聚物(包括嵌段共聚物)，或三元共聚物均可，再者，其分子具有線狀及分枝、交聯構造者亦可。

一般而言，其均質聚合物係藉無水甲醛之單獨聚合或通式(CH₂O)_n(但 n 為 3 以上之整數)所示之甲醛之環狀低聚物，尤其屬於甲醛之環狀三聚物之三⁰⁰噁烷之聚合所製成，通常利用聚合體末端之封閉以對熱分解安定化。

共聚物係使通式：



(式中，R₁及 R₂各別選自氫、低級烷基、以及鹵素取代低

級烷基所組成之群，再者， R_3 選自亞甲基，伸氧亞甲基，取代有低級烷基及鹵烷基之亞甲基，以及取代有低級烷基及鹵烷基之伸氧亞甲基所組成之群， m 為0~3之整數，各低級烷基為碳原子數1~2之烷基)所示之基15~0.1mol%散布於 $-CH_2O-$ 反覆基約85~99.9mol%中而成之具有重量平均分子量5000以上之高分子化合物，一般而言，係由甲醛或通式 $(CH_2O)_n$ (但 n 為3以上之整數)所示之甲醛之環狀低聚物(例如三^噁烷)與選自環狀醚類及環狀二甲氧甲烷類中之化合物予以共聚合所製成，通常利用水解以除去末端之不安定部分，藉此對熱分解安定化。

作為共聚合用之環狀醚類及環狀二甲氧甲烷類，例如可使用環氧乙烷、1,3-二氧雜環戊烷、二甘醇二甲氧甲烷、1,4-丁二醇二甲氧甲烷等。

再者，除了使用上述成分以外，一般併用調整分子量之成分，以調整所得聚合體之分子量。作為分子量調整用之成分，可例示不會形成不安定末端之連鎖移動劑，即二甲醇縮甲醛、甲氧二甲醇縮甲醛、二甲氧二甲醇縮甲醛、三甲氧二甲醇縮甲醛、伸氧亞甲二正丁醚等之具有烷氧基之化合物中之一種或二種以上之化合物。

再者，關於三元共聚物，在上述共聚合中進一步添加單官能或多官能之縮水甘油醚化合物等使聚合即可製造。

在迄今所知之如上述之聚縮醛樹脂之製造中，由於反應所用之單體成分、共聚物成分等以作為不純物所含之水分、甲醇等起作用，有極微量之羥基被導入聚縮醛樹脂之

分子中。從而，為了導入分子中之羥基量達到 0~20mmol/kg 範圍內，有必要設定聚合用之成分（單體成分、共聚物成分等）所含之水分合計量、甲醇合計量相對於聚合時成分總量各為 30ppm 以下，各別以 20ppm 以下較佳，而分別以 15ppm 以下特佳。

本發明使用之聚縮醛樹脂(A1)係以如此製備之導入分子中之羥基量為 0~20mmol/kg 之聚縮醛(共)聚合體為對象者，一般在工業上生產之聚縮醛樹脂乃屬於此類。

其次，本發明使用之改質聚縮醛樹脂(A2)係在其分子中具有 50~2000mmol/kg 之羥基量，其中以具有 70~500mmol/kg 之羥基量者較佳。再者，改質聚縮醛樹脂(A2)之重量平均分子量為 1000~100000。

聚縮醛樹脂所具之此種羥基之定量可依照例如日本專利特開 2001-11143 號公報所載述之方法施行之。

在本發明中，作為與上述聚縮醛樹脂(A1)併用之改質聚縮醛樹脂，在使用羥基導入量少之改質聚縮醛樹脂時，為本發明之標的之配合有玻璃系無機填充材之聚縮醛樹脂組成物之機械強度則無法充分提高，反之在使用羥基導入量過多之改質聚縮醛樹脂時，聚縮醛樹脂組成物之熱安定性等則會低劣化，因此均不佳。

在本發明中具有如上述羥基之改質聚縮醛樹脂(A2)係雖可利用一種在如前述之聚縮醛樹脂(A1)之製造中，進一步添加具有羥基之化合物而在具有羥基之該化合物之存在下進行(共)聚合或利用一種使具有羥基之化合物對如前所述

一旦得到之聚縮醛樹脂(A1)之末端起反應之方法而得到，但以依前者之製備方法為佳。

為改質所使用之含羥基化合物之例子、可舉出多元醇類、多元醇類之一部分羥基被酯化之化合物、多元醇類或其酯與環氧烷加成之化合物、具有羥基之縮水甘油醚類或縮水甘油酯類、具有羥基之環狀縮醛類、水等。

本發明所使用之改質聚縮醛樹脂(A2)係即使經過水解除去其末端不安定部分後予以使用或未經過水解處理而直接予以使用均為可能。

在本發明中，構成聚縮醛樹脂成分(A)之聚縮醛樹脂(A1)與改質聚縮醛樹脂(A2)之重量比為 $A1/A2 = 99.9 \sim 80/0.1 \sim 20$ 。

在改質聚縮醛樹脂(A2)低於 0.1wt% 或超過 20wt% 之情況下，均會造成機械物性之改善不充分。聚縮醛樹脂(A1)與改質聚縮醛樹脂(A2)之一般較佳之比率為 $A1/A2 = 99.5 \sim 90/0.5 \sim 10$ 。

再者，為了有效表現本發明標的之機械強度之提高，以基於改質聚縮醛樹脂(A2)之改質度(羥基之導入率)及聚縮醛樹脂(A1)所具有羥基量，調整 $A1/A2$ 之比率為佳。

即，以在使用羥基導入率低之改質聚縮醛樹脂(A2)之情況下，增加其混合比率，而在使用羥基導入率高之改質聚縮醛樹脂(A2)之情況下，減少其混合比率較為合適。再者，以在聚縮醛樹脂(A1)之含羥基量低之情況下，增加改質聚縮醛樹脂(A2)之混合比率，而在聚縮醛樹脂(A1)之含羥基

量高之情況下，減少改質聚縮醛樹脂(A2)之混合比率較為合適。

其次，為本發明所使用之玻璃系無機填充材(B)，可舉出纖維狀(玻璃纖維)、粒狀(玻璃珠)、粉狀(碎玻璃纖維)、板狀(玻璃片)及中空狀(玻璃圈)之填充材，其粒徑、纖維長度等並未特別受到限制而可使用任一種習知物。

在本發明中，可依照目的選擇使用此等填充材中之一種或二種以上混合。

再者，在本發明中，此等玻璃系無機填充材即使未經處理亦可使用，不過最好能使用經過如矽烷系或鈦酸酯系偶合劑等之表面處理劑施加表面處理後之無機填充材。

作為矽烷系偶合劑，例如可舉出乙烯基烷氧基矽烷、環氧基烷氧基矽烷、胺基烷氧基矽烷、巰基烷氧基矽烷、丙烯基烷氧基矽烷等。

作為乙烯基烷氧基矽烷，例如可舉出乙烯三乙氧矽烷、乙烯三甲氧矽烷、乙烯參(β -甲氧乙氧)矽烷等。

作為環氧基烷氧基矽烷，例如可舉出 γ -縮水甘油氧丙基三甲氧矽烷、 β -(3,4-環氧環己)乙基三甲氧矽烷、 γ -縮水甘油氧丙基三乙氧矽烷等。

作為胺基烷氧基矽烷，例如可舉出 γ -胺丙基三甲氧矽烷、 γ -胺丙基三乙氧矽烷、 γ -胺丙基甲基二甲氧矽烷、 γ -胺丙基三甲氧矽烷、N-苯- γ -胺丙基三甲氧矽烷等。

作為巰基烷氧基矽烷，例如可舉出 γ -巰丙基三甲氧矽烷、 γ -巰丙基三乙氧矽烷等。

作為丙烯基烷氧基矽烷，例如可舉出 γ -二丙烯胺丙基三甲氧基矽烷、 γ -丙烯胺丙基三甲氧基矽烷、 γ -丙烯硫丙基三甲氧基矽烷等。

再者，為鈦酸酯系表面處理劑，例如可舉出鈦-異丙氧伸辛羥乙醇酸酯、四正丁氧鈦、肆(2-乙基己氧)鈦等。

表面處理劑之以無機填充材 100 重量份為基準之使用量為 0.01~20 重量份，以 0.05~10 重量份較佳，以 0.05~5 重量份特佳。

再者，在玻璃系無機填充材(B)為玻璃纖維之情況下，進一步合適使用高分子黏合劑(polymerbinder)、黏合促進劑、其他助劑等作為上漿劑。作為高分子黏合劑，一般合適使用有機系材料例如水分散性/水溶性之聚乙酸乙烯酯、聚酯、環氧化物、聚胺基甲酸酯、聚丙烯酸酯或聚烯烴樹脂、其等混合物等之迄今習知之有機系材料。

在本發明中，玻璃系無機填充材(B)之以聚縮醛樹脂成分(A)100 重量份為基準之配合量為 3~200 重量份，以 5~150 重量份為佳，而以 10~100 重量份特佳。若少於 3 重量份，則會造成機械物性之改善不充分，若超過 200 重量份，成形加工則變得困難。

對本發明之聚縮醛樹脂組成物可進一步配合習知之各種安定劑、添加劑。作為安定劑，可舉出，如受阻酚系化合物、三聚氰胺、胍胺(guanamine)、醯肼、尿素等之含氮化合物、鹼金屬或鹼土金屬之氫氧化物、無機鹽、羧酸鹽等任一種或二種以上。再者，作為本發明使用之添加劑，可

舉出有對熱塑性樹脂之一般性添加劑，例如染料、顏料等之著色劑、滑劑、核劑、離模劑、帶電防止劑、界面活性劑等中之任一種或二種以上。

再者，主要在本發明標的之成形品性能不致大幅降低之範圍內，將玻璃系無機填充材以外之習知之無機、有機、以及金屬等之纖維狀、板狀、粉粒狀等之填充劑，配合一種或二種以上複合使用。作為此種填充劑之例子，可舉出滑石、雲母、矽灰石、碳纖維等，但不受到此等之任何限制。

再者，對本發明之聚縮醛樹脂組成物亦可以將例如日本專利特開平 9-151298 號公報所載述之硼酸化合物之添加，特開 2002-371168 號公報所載述之羧酸化合物之添加，以及迄今習知之有機酸或無機酸之添加等一併實施，而亦有可能謀求機械物性之進一步改善。

本發明之組成物之製備方法並未特別受到限制，而作為習知之樹脂組成物製備方法，一般所用之習知之設備及方法即可容易製備。例如，i)將各成分混合後，藉壓出機予以捏合壓出以製成丸粒，然後予以成形之方法，ii)一旦製備不同組成之丸粒，將各丸粒按指定量混合以供於成形，而在成形後得到標的組成之成形品之方法，iii)將各成分中之一種或二種以上之成分直接裝入成形機之方法等，均可予以使用。再者，使樹脂成分之一部分形成細微粉體以與此外之成分混合添加之方法係在施行此等成分之均勻配合上為較佳之方法。

再者，本發明之樹脂組成物係無論利用壓出成形法、射出成形法、壓縮成形法、真空成形法、吹氣成形法、發泡成形法中之任一種成形法均有可能成形。

[實施例]

以下，根據實施例具體說明本發明，但本發明並未受到此等實施例之限制。

[聚縮醛樹脂(A1)之製備]

將充當分子量調整劑之二甲醇縮甲醛 1250ppm(以全單體量為基準)加入三噁烷(含水率 10ppm)96mol%與 1,3-二氧雜環戊烷(含水率 10ppm)4mol%之混合物，對此添加三氟化硼(BF_3)20ppm(以全單體量為基準)以充當反應起始觸媒而進行聚合。將所得之聚合體導入一含有三乙胺 0.05wt%之水溶液，藉此施行觸媒之去活化，然後施行分離、洗滌、乾燥，而得到一粗聚縮醛樹脂。

其次，相對所得之粗聚縮醛樹脂 100 重量份，添加三乙胺 5wt%水溶液 3 重量份，三聚氰胺 0.15 重量份，以及異戊四醇肆[3-(3,5-二第三丁-4-羥乙苯)丙酸酯](Irganox1010，奇巴-凱技(Ciba-Geigy)公司所製造)0.3 重量份，用二軸壓出機在 200℃溫度下予以熔融捏合，藉此施行不安定部分之去除，以及利用安定劑進行安定化，而得到丸粒狀之聚縮醛樹脂。所得之聚縮醛樹脂為具有熔融指數(MI)27.0g/10 分鐘，重量平均分子量 51000，以及羥基含量 5mmol/kg 之共聚物。

[改質聚縮醛樹脂(A2-1)之製備]

除了對三噁烷與 1,3-二氧雜環戊烷之混合物添加水 800ppm(以全單體量為基準)之外，均以與上述聚縮醛樹脂 (A1)相同之方法製備改質聚縮醛樹脂，而施行觸媒之去活化。但未施行熔融捏合處理。所得之改質聚縮醛樹脂為具有重量平均分子量 22700 及羥基含量 100 mmol/kg 者。

[改質聚縮醛樹脂 (A2-2)之製備]

除了對三噁烷與 1,3-二氧雜環戊烷之混合物添加乙二醇 4200ppm(以全單體量為基準)之外，均以與上述聚縮醛樹脂 (A1)相同之方法製備改質聚縮醛樹脂，而施行觸媒之去活化。但未施行熔融捏合處理。所得之改質聚縮醛樹脂為具有重量平均分子量 15600 及羥基含量 150 mmol/kg 者。

(實施例 1~6、比較例 1~3)

將聚縮醛樹脂 (A1)，改質聚縮醛樹脂 (A2-1 或 A2-2)，以及以下所示各種玻璃纖維 (B-1~3)按照表 1 所示之比率予以配合，在缸筒溫度 200℃ 之壓出機熔融捏合而製備丸粒狀之組成物。其次，對此丸粒狀組成物在使用射出成形機之下施行試片之成形，而依照以下所示之評估法施行物性評估。所得之結果示於表 1 中。

在另一方面，為了做比較，關於未添加改質聚縮醛樹脂 (A2)之情況亦以相同之方法製備丸粒狀組成物，而施行物性評估。所得之結果一併示於表 1 中。

<拉伸強度及伸長率>

將以 ISO3167 為基準之抗拉試片在溫度 23℃ 及濕度 50% 之條件下任放 48 小時，而以 ISO527 為基準施行測定。

<所用之玻璃系無機填充材>

B-1：被 γ -胺丙基三乙氧矽烷施加表面處理後之玻璃纖維

B-2：被鈦-異丙氧伸辛羥乙醇酸酯施加表面處理後之玻璃纖維

B-3：B-1 進一步被環氧化物（充當高分子黏合劑）處理後之玻璃纖維

表 1

	樹脂組成					物性評估結果	
	(A1)聚縮醛樹脂	(A2)改質聚縮醛樹脂		(B)玻璃系無機填充材		拉伸強度	拉伸伸長率
	重量份	種類	重量份	種類	重量份	(MPa)	(%)
實施例 1	99	A2-1	1	B-1	35	135	2.5
實施例 2	98	A2-1	2	B-1	35	142	2.7
實施例 3	95	A2-1	5	B-1	35	145	2.8
實施例 4	98	A2-2	2	B-1	35	130	2.4
實施例 5	98	A2-1	2	B-2	35	145	2.7
實施例 6	98	A2-1	2	B-3	35	148	2.9
比較例 1	100	-	-	B-1	35	112	1.8
比較例 2	100	-	-	B-2	35	110	1.7
比較例 3	100	-	-	B-3	35	118	2.0

（實施例 7~11、比較例 4~8）

將聚縮醛樹脂（A1），改質聚縮醛樹脂（A2-1），以及以下所示之各種玻璃珠（B-4~8）按照表 2 所示之比率予以配合，在缸筒溫度 200℃ 之壓出機熔融捏合而製備丸粒狀之組成物。其次，對此丸粒狀組成物在使用射出成形機之下施行試片之成形，而施行物性評估。所得之結果示於表 2 中。

在另一方面，為了做比較，關於未添加改質聚縮醛樹脂（A2）之情況亦以相同之方法製備丸粒狀組成物，而施行物性評估。所得之結果一併示於表 2 中。

<所用之玻璃系無機填充材>

B-4：未使用表面處理劑之玻璃珠

B-5：被 γ -胺丙基三乙氧矽烷施加表面處理後之玻璃珠

B-6：被 乙烯三乙氧矽烷施加表面處理後之玻璃珠

B-7：被 γ -縮水甘油氧丙基三乙氧矽烷施加表面處理後之玻璃珠

B-8：被 鈦-異丙氧伸辛羥乙醇酸酯施加表面處理後之玻璃珠

表 2

	樹脂組成					物性評估結果	
	(A1)聚縮醛樹脂	(A2)改質聚縮醛樹脂		(B)玻璃系無機填充材		拉伸強度	拉伸伸長率
	重量份	種類	重量份	種類	重量份	(MPa)	(%)
實施例 7	98	A2-1	2	B-4	35	61	15
實施例 8	98	A2-1	2	B-5	35	64	17
實施例 9	98	A2-1	2	B-6	35	62	16
實施例 10	98	A2-1	2	B-7	35	63	16
實施例 11	98	A2-1	2	B-8	35	64	17
比較例 4	100	-	-	B-4	35	45	11
比較例 5	100	-	-	B-5	35	47	12
比較例 6	100	-	-	B-6	35	48	13
比較例 7	100	-	-	B-7	35	48	13
比較例 8	100	-	-	B-8	35	46	11

(實施例 12~13、比較例 9~10)

將聚縮醛樹脂 (A1)，改質聚縮醛樹脂 (A2-1)，以及以下所示之各種碎玻璃纖維 (B-9~10) 按照表 3 所示之比率予以配合，在缸筒溫度 200℃ 之壓出機熔融捏合而製備丸粒狀之組成物。其次，對此丸粒狀組成物在使用射出成形機之下施行試片之成形，而施行物性評估。所得之結果示於表 3 中。

在另一方面，為了做比較，關於未添加改質聚縮醛樹脂 (A2) 之場合亦以相同之方法製備丸粒狀組成物，而施行物性評估。所得之結果一併示於表 3 中。

<所用之玻璃系無機填充材>

B-9：未使用表面處理劑之碎玻璃纖維

B-10：被 γ -胺丙基三乙氧矽烷施加表面處理後之碎玻璃纖維

表 3

	樹脂組成					物性評估結果	
	(A1)聚縮醛樹脂	(A2)改質聚縮醛樹脂		(B)玻璃系無機填充材		拉伸強度	拉伸伸長率
	重量份	種類	重量份	種類	重量份	(MPa)	(%)
實施例 12	98	A2-1	2	B-9	30	59	15
實施例 13	98	A2-1	2	B-10	30	61	15
比較例 9	100	-	-	B-9	30	45	11
比較例 10	100	-	-	B-10	30	47	12

(實施例 14、比較例 11)

將聚縮醛樹脂 (A1)、改質聚縮醛樹脂 (A2-1)，以及以下所示之玻璃片 (B-11) 按照表 4 所示之比率予以配合，在缸筒溫度 200℃ 之壓出機熔融捏合而製備丸粒狀之組成物。其次，對此丸粒狀組成物在使用射出成形機之下施行試片之成形，而施行物性評估。所得之結果示於表 4 中。

在另一方面，為了做比較，關於未添加改質聚縮醛樹脂 (A2) 之場合亦以相同之方法製備丸粒狀組成物，而施行物性評估。所得之結果一併示於表 4 中。

<所用之玻璃系無機填充材>

B-11：被 γ -胺丙基三乙氧矽烷施加表面處理後之玻璃片

表 4

	樹脂組成					物性評估結果	
	(A1)聚縮醛樹脂	(A2)改質聚縮醛樹脂		(B)玻璃系無機填充材		拉伸強度	拉伸伸長率
	重量份	種類	重量份	種類	重量份	(MPa)	(%)
實施例 14	98	A2-1	2	B-11	35	70	4.7
比較例 11	100	-	-	B-11	35	59	3.7

拾、申請專利範圍：

102. 2. - 1 修正
年 月 日 補充

1. 一種具有改良拉伸強度之聚縮醛樹脂組成物，係對聚縮醛樹脂成分(A)100重量份配合玻璃系無機填充材(B)3~200重量份而成之聚縮醛樹脂組成物，其特徵為，該聚縮醛樹脂成分(A)係由一在分子中擁有羥基 0~20mmol/kg 之聚縮醛樹脂(A1)99.9~80重量份與一在分子中擁有羥基 100~150mmol/kg 之改質聚縮醛樹脂(A2)0.1~20重量份所構成者。

2. 如申請專利範圍第1項之具有改良拉伸強度之聚縮醛樹脂組成物，其中聚縮醛樹脂(A1)為，由甲醛或通式 $(CH_2O)_n$ [但n為3或4之整數]所示之甲醛之環狀低聚物進行單獨聚合或由甲醛或通式 $(CH_2O)_n$ [但n為3或4之整數]所示之甲醛之環狀低聚物與選自環狀醚及環狀二甲氧甲烷中之化合物進行共聚合所得之(共)聚合體者。

3. 如申請專利範圍第1或2項之具有改良拉伸強度之聚縮醛樹脂組成物，其中改質聚縮醛樹脂(A2)為，在擁有羥基之化合物存在下，由甲醛或通式 $(CH_2O)_n$ [但n為3或4之整數]所示之甲醛之環狀低聚物進行單獨聚合或由甲醛或通式 $(CH_2O)_n$ [但n為3或4之整數]所示之甲醛之環狀低聚物與選自環狀醚及環狀二甲氧甲烷中之化合物進行共聚合所得之(共)聚合體者。

4. 如申請專利範圍第3項之具有改良拉伸強度之聚縮醛樹脂組成物，其中擁有羥基之化合物為選自水及多元醇者。

5. 如申請專利範圍第1或2項之具有改良拉伸強度之聚

縮醛樹脂組成物，其中玻璃系無機填充材(B)為選自玻璃纖維、玻璃珠、碎玻璃纖維以及玻璃片中之至少一種。

6. 如申請專利範圍第 1 或 2 項之具有改良拉伸強度之聚縮醛樹脂組成物，其中玻璃系無機填充材(B)為受過由選自矽烷系偶合劑及鈦酸酯系偶合劑中之至少一種以進行表面處理者。

拾壹、圖式：