

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第5366980号
(P5366980)

(45) 発行日 平成25年12月11日(2013.12.11)

(24) 登録日 平成25年9月20日(2013.9.20)

(51) Int. Cl.		F I			
CO8J	3/12	(2006.01)	CO8J	3/12	Z
CO8J	7/04	(2006.01)	CO8J	7/04	CEZZ

請求項の数 9 (全 17 頁)

(21) 出願番号	特願2010-546294 (P2010-546294)	(73) 特許権者	508020155
(86) (22) 出願日	平成21年2月5日(2009.2.5)		ビーエーエスエフ ソシエタス・ヨーロピア
(65) 公表番号	特表2011-511872 (P2011-511872A)		ア
(43) 公表日	平成23年4月14日(2011.4.14)		BASF SE
(86) 国際出願番号	PCT/EP2009/051324		ドイツ連邦共和国 ルートヴィヒスハーフェン (番地なし)
(87) 国際公開番号	W02009/101028		D-67056 Ludwigshafen, Germany
(87) 国際公開日	平成21年8月20日(2009.8.20)	(74) 代理人	100099483
審査請求日	平成24年2月2日(2012.2.2)		弁理士 久野 琢也
(31) 優先権主張番号	08101577.8	(74) 代理人	100061815
(32) 優先日	平成20年2月13日(2008.2.13)		弁理士 矢野 敏雄
(33) 優先権主張国	欧州特許庁 (EP)	(74) 代理人	100112793
			弁理士 高橋 佳大

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 被覆されたポリオキシメチレン

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

少なくとも1つの結合剤 C) 及びホルムアルデヒド捕捉剤 D) により表面が被覆されている、少なくとも1つのポリオキシメチレンホモポリマー又はポリオキシメチレンコポリマー A)、並びに場合によりさらなる添加剤 B) を含む被覆されたポリオキシメチレン成形体において、

結合剤 C) としてポリアルキレンオキシド C₁ 及びポリビニルエステル C₂ から成るグラフトポリマー C₃ を、及びホルムアルデヒド捕捉剤 D) として少なくとも1つのリシン化合物を使用することを特徴とする、前記成形体。

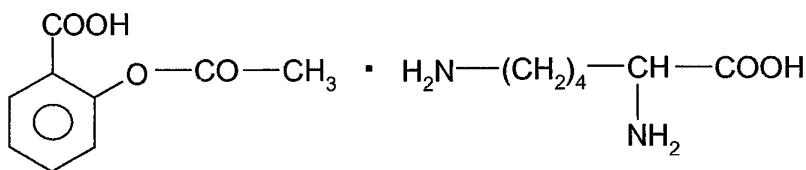
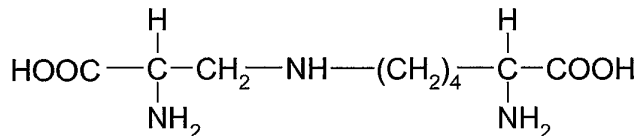
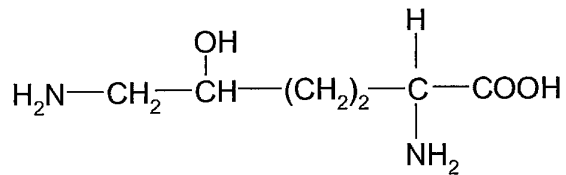
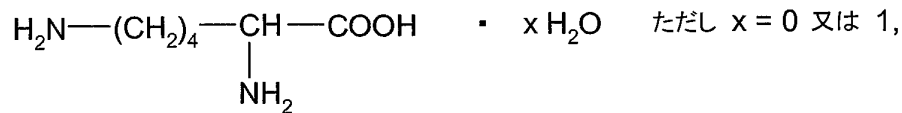
【請求項 2】

前記成形体が、チップ、顆粒、粉末、マイクロ粉末、ビーズ、レンズ、又はこれらの混合物から成ることを特徴とする、請求項 1 に記載の POM 成形体。

【請求項 3】

ホルムアルデヒド捕捉剤 D) として、以下の構造

【化 1】



10

20

のリシン化合物、又はこれらの混合物を使用することを特徴とする、請求項 1 又は 2 に記載の POM 成形体。

【請求項 4】

結合剤 C₃として、

A) 水溶性ポリエチレンオキシド 20 ~ 70 質量%、及び

B) B 1) 酢酸ビニル及びノ又はプロピオン酸ビニル 70 ~ 100 質量%と、

B 2) さらにエチレン性不飽和モノマー 0 ~ 30 質量%と

から成るビニルエステル成分 30 ~ 80 質量%、

から成る構造を有する、C₁及びC₂から成るグラフトポリマーを使用することを特徴とする、請求項 1 から 3 までのいずれか 1 項に記載の POM 成形体。

30

【請求項 5】

事前に成分 C) 及び D) から溶液、エマルション又は分散液を製造し、そしてこれを引き続き POM 成形体上に施与し、かつ乾燥させることを特徴とする、請求項 1 から 4 までのいずれか 1 項に記載の被覆された POM 成形体の製造方法。

【請求項 6】

C) 及び D) から水性又はアセトン性溶液を製造することを特徴とする、請求項 5 に記載の方法。

【請求項 7】

C) 及び D) から成る溶液に対して付加的に、顔料 E) を最大 10 質量%添加することを特徴とする、請求項 5 又は 6 に記載の方法。

40

【請求項 8】

C) 及び D) から成る被覆を、スプレー (Spray) 技術により施与することを特徴とする、請求項 5 から 7 までのいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 9】

前記被覆を、室温 ~ 60 で施与することを特徴とする、請求項 5 から 8 までのいずれか 1 項に記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

50

本発明は、少なくとも1つの結合剤C)及びホルムアルデヒド捕捉剤D)により表面が被覆されている少なくとも1つのポリオキシメチレンホモポリマー又はポリオキシメチレンコポリマーA)、並びに場合によりさらなる添加剤B)を含む被覆されたポリオキシメチレン成形体に関し、本発明は、結合剤C)としてポリアルキレンオキシドC₁若しくはポリビニルエステルC₂、又はC₁及びC₂から成るグラフトポリマーC₃、又はこれらの混合物を、及びホルムアルデヒド捕捉剤D)として少なくとも1つのリシン化合物を使用することを特徴とする。

【0002】

本発明はさらに、このように被覆されたあらゆる種類のポリオキシメチレン成形体の製造方法に関する。

【0003】

ホルムアルデヒド放出が少ないポリオキシメチレンは、多くの適用、とりわけ自動車への適用にとって重要である。

【0004】

ホルムアルデヒド捕捉剤は例えば、物理的にFA(ホルムアルデヒド)を吸収するゼオライトであってよい。

【0005】

他のホルムアルデヒド捕捉剤は、化学的にFAと反応するN含有化合物である。

【0006】

アミン、アミノ置換されたトリアジン、及びヒドラジド成分は例えば、EP-A 16 37 557、EPA 15 22 554、JP-A 11/140 272、JP-A 06/80619、JP-A 04/345 648及びJP 2002/3509 8から公知である。すべての前掲文献では、FA捕捉剤の混入が、いわゆる(二次的な)充填を介して行われる。この際にFA添加剤は通常の脱気の際にすでに放出されるので、より高い含分のFA捕捉剤が成形材料中で必要となる。

【0007】

N含有FA捕捉剤の存在はたいてい、付加的にポリマーの黄変につながる。脱気の際に生じるモノマーは、精製無しで重合工程に返送することができない。というのもそうしないと、存在するN-化合物が重合を阻害してしまうからである。

【0008】

従って本発明の課題は、前述の欠点を有さない、FA放出が低減されたポリオキシメチレンを提供することである。

【0009】

これに従って、冒頭で定義された被覆されたPOM成形体が判明した。さらに、被覆されたポリオキシメチレンの製造方法が判明した。

【0010】

好ましい実施態様は、従属請求項から読み取ることができる。

【0011】

本発明による成形体は成分A)として、ポリオキシメチレンホモポリマー又はポリオキシメチレンコポリマーを10~100質量%、好適には30~98質量%、及びとりわけ40~90質量%含む。

【0012】

このようなポリマーは、当業者にそれ自体公知であり、文献に記載されている。

【0013】

一般に、前記ポリマーは、ポリマー主鎖中に繰返し単位-CH₂O-を少なくとも50mol%有する。

【0014】

ホモポリマーは一般に、ホルムアルデヒド又はトリオキサンを、例えば好適には適切な触媒の存在下で重合させることによって製造される。

【0015】

本発明の範囲では、成分A)としてのポリオキシメチレンコポリマーは好ましくは、とり

10

20

30

40

50

この種類の好ましいモノマーは、エチレンジグリシド、ジグリシジルエーテル、及びグリシジルと、ホルムアルデヒド、ジオキサン又はトリオキサンとから成るジエーテル（そのモル比は2：1である）、並びにグリシジル化合物2molと2～8個のC原子を有する脂肪族ジオール1molとから成るジエーテル、例えばエチレングリコール、1,4-ブタンジオール、1,3-ブタンジオール、シクロブタン-1,3-ジオール、1,2-プロパンジオール、及びシクロヘキサン-1,4-ジオールのジグリシジルエーテルを、単に例示的に挙げるができる。

【0018】

先に記載したホモポリマー及びコポリマーの製造方法は当業者に公知であり、文献に記載されているので、ここではより詳しい説明は省く。

10

【0019】

好ましいポリオキシメチレンコポリマーは、融点が少なくとも160～170（DSC、ISO 3146）であり、かつ分子量Mw（質量平均）が5000～300000、好適には7000～250000の範囲（GPC、PMMA標準）である。

【0020】

鎖端部にC-C結合を有する、末端基が安定化されたポリオキシメチレンポリマーが、特に好ましい。

【0021】

本発明によるポリオキシメチレン成形体は、（A）及びB）100質量%に対して）最大70質量%、好適には最大50質量%、その他の添加剤を含むことができる。適切な添加剤は例えば、

20

タルク、

ポリアミド、とりわけコポリアミド、

アルカリ土類金属ケイ酸塩、及びアルカリ土類金属グリセロリン酸塩、

不飽和脂肪族カルボン酸のエステル又はアミド、

アルコールとエチレンオキシドとから誘導されるエーテル、

非極性のポリプロピレンワックス、

核化剤（Nukleierungsmittel）、

充填剤、例えばガラス繊維、ナノチューブ、珪灰石、白亜、好適にはホウ酸又はその誘導体をシナジストとして有するもの、

30

耐衝撃性に変性されたポリマー、とりわけエチレン-プロピレンポリマー（EPM）ゴム、又はエチレン-プロピレン-ジエン（EPDM）ゴム、又は熱可塑性ポリウレタンをベースとするもの、

難燃剤、

可塑剤、

接着プライマー、

着色剤及び顔料、

D）とは異なるさらなるホルムアルデヒド捕捉剤、ゼオライト、又はポリエチレンイミン、又はメラミン-ホルムアルデヒド縮合物、

抗酸化剤、とりわけフェノール構造を有するもの、ベンゾフェノン誘導体、ベンゾトリアゾール誘導体、アクリレート、ベンゾエート、オキサニリド、及び立体障害性アミン（HALS= hindered amine light stabilizers）である。

40

【0022】

これらの添加剤は公知であり、例えば Gaechter/Mueller, Plastics Additives Handbo ok, Hanser Verlag Muenchen, 4. Auflage1993, Reprint 1996に記載されている。

【0023】

添加剤の量は、使用される添加剤、及び所望の効果に依存する。当業者には、一般的な量は公知である。併用する場合には添加剤は、一般的な方法で、例えば個別に又は一緒に、そのまま、溶液若しくは懸濁液として、又は好ましくはマスターバッチとして添加する。

50

【 0 0 2 4 】

完成した P O M 成形材料は、例えば P O M 及び添加剤を押し機、混練機、混合機、又は他の適切な混合装置で P O M を溶融させながら混合し、この混合物を取り出し、引き続き通常の方法で顆粒化する唯一の工程で製造することができる。しかしながら、成分の幾つか又はすべてをまず乾燥混合機又は他の混合装置内で「常温で (k a l t) 」予備混合し、そして得られた混合物を第二の工程で P O M を溶融させながら場合によりさらなる成分を添加して、押し機又は他の混合装置で均質化することが、有利であると判明した。とりわけ、少なくとも P O M 及び抗酸化剤 (場合により併用する) を予備混合することが有利であり得る。

【 0 0 2 5 】

押し機若しくは混合装置は、例えば残留モノマー又はその他の揮発性成分を容易に除去するために、脱気装置を備えていてよい。均質化された混合物は、通常通りに排出し、そして好適には顆粒化する。

【 0 0 2 6 】

添加剤の添加は、脱気装置からの排出と、添加剤を加える混合装置への導入との間の滞留時間を最小化することによって、特に丁寧に構成されていてよい。このために例えば、添加剤との混合のために使用される押し機の供給部に脱気釜を直接設置することができる。

【 0 0 2 7 】

少なくとも 1 つの結合剤 C) 及びホルムアルデヒド捕捉剤 D) で被覆されている、本発明によるポリオキシメチレン成形体は、先に記載したように成分 A) 及び場合により B) を含み、この際に結合剤 C) として少なくとも 1 つのポリアルキレンオキシド C₁)、又はビニルエステル C₂)、又は C₁) 及び C₂) から成るグラフトポリマー C₃)、又はこれらの混合物が使用される。

【 0 0 2 8 】

本発明による成形体は、チップ、粉末、マイクロ粉末、ビーズ、レンズとして、好ましくは顆粒として使用することができる。

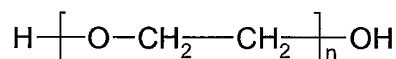
【 0 0 2 9 】

好ましい結合剤 C₁) の第一の群としては、ポリアルキレンオキシドが挙げられる。

【 0 0 3 0 】

これは例えば、一般式

【 化 4 】



の非イオノゲン化合物であるポリエチレングリコールである。

【 0 0 3 1 】

ポリエチレングリコールは、たいてい僅少量の水 (又はナトリウムメチレート若しくはアルカリ金属水酸化物) の存在下での、エチレンオキシド (オキシラン) のアニオン性開環重合によって工業的に製造される。このポリエチレングリコールは反応実施によって、約 5 ~ > 1 0 0 , 0 0 0 の重合度 P_n に相応して、約 2 0 0 ~ 5 , 0 0 0 , 0 0 0 g / m o l の範囲のモル質量を有する。さらなる意味ではまた、P_n = 2 ~ 4 (ジエチレングリコール、トリエチレングリコール及びテトラエチレングリコール) の生成物もポリエチレングリコールに含まれ、より大きいモル質量のポリエチレングリコールが多分散性である一方、これはモル単位で製造可能である。n に依存して、クリーム状若しくはワックス状の物質が生じる。

【 0 0 3 2 】

モル質量が約 < 2 5 , 0 0 0 g / m o l の液体生成物は、本来のポリエチレングリコール (略して P E G) と呼び、より高分子の固体 (融点約 6 5) は、ポリエチレンオキシド (略して P E O X) と呼ぶ。高分子のポリエチレンオキシドは反応性ヒドロキシ末端基

10

20

30

40

50

の濃度が非常に低く、従って非常に弱いグリコール特性しかない。ポリエチレングリコールと呼ばれるのはまた、多価アルコールへのエチレングリコールの分枝状重付加物である。

【 0 0 3 3 】

ポリエチレングリコールは、水に約 1 0 0 まで、そして多くの有機溶剤に良好に溶解する、液状若しくはワックス状～固体の生成物である。水溶液は顕著なレオロジー特性を有する：様々な溶液は、一部強度の粘弾性を示す。

【 0 0 3 4 】

平均モル質量 (DIN 53240に従ってOH価から算出) は、好適には 1 0 0 ~ 1 5 0 0 0、好適には 1 5 0 ~ 1 0 0 0 0 g / m o l であり、融点は通常、 - 5 0 ~ 1 0 0、好適には - 4 0 ~ 8 0 である。

10

【 0 0 3 5 】

DIN 51562に従った動的粘性は、2 0 で 1 0 ~ 1 5 0 m m² / 秒、好ましくは 8 0 ~ 1 2 0 m m² / 秒である。

【 0 0 3 6 】

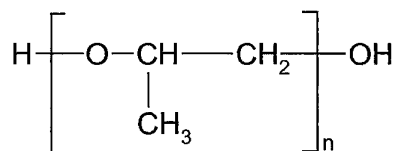
このような生成物は、Pluriol (登録商標) E という商品名で B A S F 株式会社から得られる。

【 0 0 3 7 】

好ましい結合剤 (C₁) のさらなる群は、一般式

【 化 5 】

20



[ただし、M_nは 2 5 0 ~ 4 0 0 0 である]

のポリプロピレングリコールであり、この低分子の代表的なものは水と混合可能であるが、その一方でより高分子のポリプロピレングリコールはほとんど水に不溶性である。非常に高分子のポリプロピレングリコールは、ポリプロピレンオキシドと呼ばれる。ポリプロピレングリコールは、メチルオキシランの開環重合により生じる。これらは、グリコールエーテルとしてさらなる意味でポリエーテルに含まれる。ポリプロピレングリコールの最も単純な代表物質は、ジプロピレングリコール、トリプロピレングリコール、及びテトラプロピレングリコールである。

30

【 0 0 3 8 】

好ましいポリプロピレングリコールは、平均モル質量 (OH価から算出) が、2 0 0 ~ 1 0 0 0 0 g / m o l、好適には 4 0 0 ~ 5 0 0 0 g / m o l であり、動的粘性はDIN 51562に従って、2 0 で 5 0 ~ 2 0 0 0 m m² / 秒、好ましくは 8 0 ~ 1 2 0 0 m m² / 秒である。

【 0 0 3 9 】

このような生成物は、Pluriol (登録商標) P という商品名で B A S F 株式会社から市販で得られる。

40

【 0 0 4 0 】

結合剤 (C₁) のさらなる好ましい群は、アルキルポリアルキレングリコール、例えばメチルポリエチレングリコール

C H₃O (C H₂C H₂O)_nH (商品名Pluriol (登録商標) A~E)、

ブチルポリプロピレングリコール

R - O [C H₂(C H₃)C H O]_nH (商品名Pluriol (登録商標) A~P)、

ブチルポリアルキレングリコール - コポリマー

R - O [(C H₂C H₂O)_n(C H₂(C H₃)C H O)]_mH (商品名Pluriol (登録商標) A~PE)、

50

アリルポリアルキレングリコール及びブチンジオールポリアルキレングリコール、並びにテトラメチルデシンジオール（商品名Pluriol（登録商標）A~R）、

アリルアルコールエトキシレート

$\text{CH}_2 = \text{CHCH}_2\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n\text{H}$ （Pluriol（登録商標）A 010 R）、

アリルアルコールアルコキシレート

$\text{CH}_2 = \text{CHCH}_2\text{O}[(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n(\text{CH}_2(\text{CH}_3)\text{CHO})]_m\text{H}$ （Pluriol（登録商標）A 23 R）、

2, 4, 7, 9 - テトラメチル - 5 - デシン - 4, 7 - ジオール（Pluriol（登録商標）A 104 R）、

アリルアルコールアルコキシ - メチル、末端基閉鎖

$\text{CH}_2 = \text{CHCH}_2\text{O}[(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n(\text{CH}_2(\text{CH}_3)\text{CHO})]_m\text{CH}_3$ （Pluriol（登録商標）A 111 R）、

ブチン - 1, 4 - ジオール - ポリエトキシレート

$\text{H}(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_n - \text{OCH}_2 - \text{C}(\text{C}) - \text{CH}_2\text{O} - (\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n\text{H}$ （Pluriol（登録商標）A 308 R）、

トリメチロールプロパン又はグリセリンベースの多官能性ポリアルキレングリコール（商品名Pluriol（登録商標）A. TE）。

【0041】

DIN 53240に従ったヒドロキシ価は、好ましくは3 ~ 1000 mg KOH / g 未満、好適には3 ~ 800 mg KOH / g 未満であり、平均モル質量は200 ~ 7000 g / mol、好適には350 ~ 5000 g / molである。

【0042】

もちろん、上記結合剤(C₁)の混合物も使用することができる。

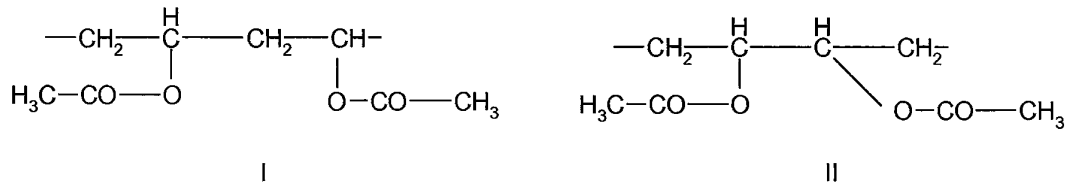
【0043】

結合剤(C₂)として好ましくはポリビニルエステルを使用し、この際にポリ酢酸ビニル及び/又はポリプロピオン酸ビニルが好ましい。

【0044】

とりわけ好ましいのは、酢酸ビニルエステルのラジカル重合により手に入るポリ酢酸ビニルである。ポリマー鎖の構築の際のモノマーの連結は、高含分（最大98%）で主鎖分岐 / 末端連結側鎖維持型重合（Kopf/Schwanz-Polymerisation）として、及び時には主鎖分岐 / 主鎖分岐側鎖維持型重合（Kopf/Kopf-Polymerisation）として行われ、ポリ酢酸ビニルのマクロ分子は、タイプ I（主鎖分岐 / 末端連結）を主な原子団として、及びそれより少ないタイプ II（主鎖分岐 / 主鎖分岐）を特徴的な基礎単位

【化6】



として含む。

【0045】

ポリ酢酸ビニルの製造は、塊状重合、溶液重合、懸濁（パール）重合、又は工業的に好ましくはエマルジョン重合として行うことができる。ポリ酢酸ビニルは、モル質量が10,000 ~ 1,500,000 g / molである。ポリ酢酸ビニルは、高い耐光性及び耐候性を有する非晶質の無味無臭な生成物であり、水には不溶性で、多くの有機溶剤（エステル、エーテル、ケトン、ハロゲン化された炭化水素など）には溶解性である。ポリ酢酸ビニルは、粉末、粒体、顆粒、又は水性分散液として市販されている。

【0046】

好ましい市販製品は、Wacker Polymers Systems GmbH & Co. KG社の商品名Vinnapas（

10

20

30

40

50

登録商標)で得られる。このような製品の粘性は、好ましくは $1.0 \sim 60 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ 、好適には $1.2 \sim 55 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ である(DIN 53015準拠、酢酸エチル中で20で10%)。

【0047】

もちろん、上記結合剤(C₂)の混合物も使用することができる。

【0048】

特に好ましい結合剤(C₃)としては、C₁)及びC₂)から成るグラフトポリマーが挙げられ、これらは例えばDE-A 10 77 430及びEP-A 219 048に記載されており、これについてはここで説明的に示されている。

【0049】

これらはとりわけ、狭いモル質量分布、ひいては多分散性 M_w / M_n は通常、4、とりわけ3、好ましくは2.5によって特徴付けられる。極めて特に好ましくは、その多分散性 M_w / M_n は $1.0 \sim 2.3$ の範囲である。グラフトポリマーの多分散性は例えば、ゲル透過クロマトグラフにより、狭く分布されたポリメチルメタクリレートを標準として使用して測定することができる。

【0050】

グラフトポリマーの平均分子量 M_w は $3000 \sim 100000$ 、好ましくは $6000 \sim 45000$ 、及び特に好ましくは $7000 \sim 30000$ である。

【0051】

グラフトポリマーは好適には、

(A)水溶性ポリアルキレンオキシド20~70質量%

(B)(B1)酢酸ビニル及び/又はプロピオン酸ビニル70~100質量%と、

(B2)さらなるエチレン性不飽和モノマー0~30質量%と

から成るビニルエステル成分30~80質量%、

から成る構成を有する。

【0052】

グラフトポリマーは特に好ましくは、成分(A)を25~60質量%、及びポリビニルエステル成分(B)を40~75質量%含む。

【0053】

グラフト基礎構造(A)として形成される水溶性ポリアルキレンオキシドは、エチレンオキシドを少なくとも50質量%、好ましくは少なくとも60質量%、特に好ましくは少なくとも75質量%重合導入された形で含む、C₂~C₄アルキレンオキシドベースのすべてのポリマーが原則的に適している。

【0054】

好適には、ポリアルキレンオキシド(A)は、僅少な多分散性 M_w / M_n を有する。好適にはその多分散性は、1.5である。

【0055】

ポリアルキレンオキシド(A)とは、遊離された形、つまりOH末端基を有する相応するポリアルキレングリコールであり得るが、これはまた片方又は両方の末端基が閉鎖されたものであってよい。末端基として適しているのは例えば、C₁~C₂₅アルキル基、フェニル基、及びC₁~C₁₄アルキルフェニル基である。

【0056】

特に適切なポリアルキレンオキシド(A)の例として、それぞれ挙げる：

(A1)平均モル質量 M_n が好ましくは $1000 \sim 20000$ 、特に好ましくは $2500 \sim 15000$ の、片方又は両方でとりわけC₁~C₂₅アルキル基により末端基が閉鎖されていてもよいが、好適にはエステル化されていないポリエチレングリコール。

【0057】

(A2)平均モル質量 M_n が好ましくは $1000 \sim 20000$ 、特に好ましくは $2500 \sim 15000$ の、同様に片方又は両方でとりわけC₁~C₂₅アルキル基により末端基が閉鎖されていてもよいが、好適にはエステル化されていない、少なくとも50質量%の工

10

20

30

40

50

チレンオキシド含分を有する、エチレンオキシド及びプロピレンオキシド及び/又はブチレンオキシドのコポリマー。

【0058】

(A3) 平均モル質量 M_n が 200 ~ 5000 のポリエチレングリコール (A1) 又は平均モル質量 M_n が 200 ~ 5000 のコポリマー (A2) と、 $C_2 \sim C_{12}$ ジカルボン酸若しくは $C_2 \sim C_{12}$ ジカルボン酸エステル又は $C_6 \sim C_{18}$ ジイソシアネートとの反応によって得られる、平均モル質量がとりわけ 2500 ~ 20000 の連鎖延長された生成物。

【0059】

好ましい成分 (A) は、ポリエチレングリコール (A1) を形成する。

【0060】

ビニルエステル成分 (B) は有利には、(B1) 酢酸ビニル若しくはプロピオン酸ビニルから、又は酢酸ビニル及びプロピオン酸ビニルの混合物から成り、この際にビニルエステル成分 (B) として酢酸ビニルが特に好ましい。

【0061】

しかしながらグラフトポリマーはまた、酢酸ビニル及び/又はプロピオン酸ビニル (B1) 及びさらなるエチレン性不飽和モノマー (B2) の共重合によっても形成され得る。この際、ビニルエステル成分 (B) の (B2) の割合は、最大 30 質量% であってよく、これは 24 質量% という (B2) のグラフトポリマー含分に相応する。

【0062】

適切なコモノマー (B2) は例えば、モノエチレン性不飽和カルボン酸及びジカルボン酸、並びにこれらの誘導体、例えばエステル、アミド、及び無水物、並びにスチレンである。もちろん、様々なコモノマーの混合物を使用することもできる。

【0063】

それぞれ例示的に挙げると：(メタ) アクリル酸、(メタ) アクリル酸の $C_1 \sim C_{12}$ アルキルエステル及びヒドロキシ - $C_2 \sim C_{12}$ アルキルエステル、(メタ) アクリルアミド、 $N - C_1 \sim C_{12}$ アルキル (メタ) アクリルアミド、 $N, N -$ ジ ($C_1 \sim C_6$ アルキル) (メタ) アクリルアミド、マレイン酸、マレイン酸無水物、及びマレイン酸のモノ ($C_1 \sim C_{12}$ アルキル) エステルである。

【0064】

モノマー (B2) として好ましいのは、(メタ) アクリル酸の $C_1 \sim C_8$ アルキルエステル、及びヒドロキシエチルアクリレートであり、この際、(メタ) アクリル酸の $C_1 \sim C_4$ アルキルエステルが特に好ましい。

【0065】

極めて特に好ましいモノマー (B2) は、メチルアクリレート、エチルアクリレート、及びとりわけ $n -$ ブチルアクリレートである。

【0066】

本発明によるグラフトポリマーが、ビニルエステル成分 (B) の成分としてモノマー (B2) を含む場合、(B2) のグラフトポリマー含分は好ましくは 0.5 ~ 20 質量%、特に好ましくは 1 ~ 15 質量%、及び極めて特に好ましくは 2 ~ 10 質量% である。

【0067】

このようなグラフトポリマーの製造方法及びさらなる詳細は、DE-A 10 77 430 及び EP-A 219 048 で説明的に示されている。

【0068】

POM 成形体を被覆するためには、結合剤 (C) を FA 捕捉剤 (D) と組み合わせて使用し、この際に FA 捕捉剤として少なくとも 1 つのリシン化合物を使用する。

【0069】

好ましいリシン化合物は、これらのアミノ酸の両方の立体異性体であり、これらは結合水ありで、及び結合水無しで現れる：

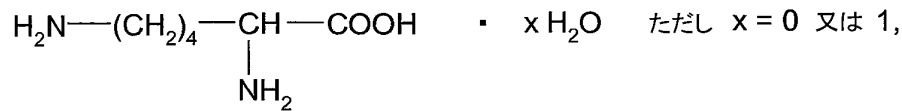
10

20

30

40

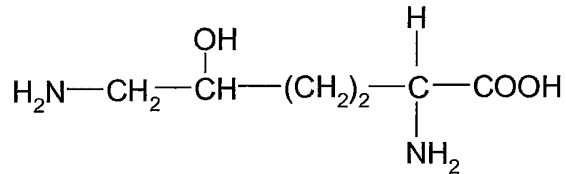
【化7】



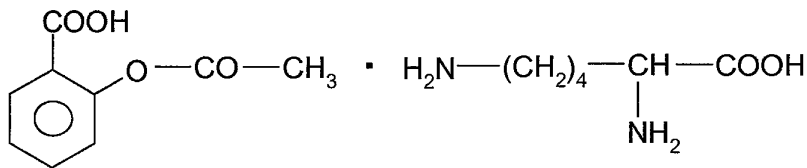
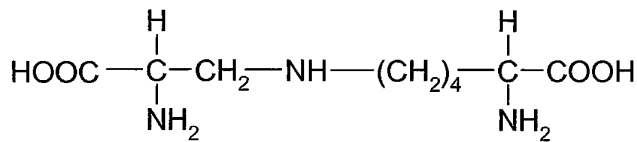
【0070】

さらなる好ましい化合物D)は、

【化8】



10



20

である。

【0071】

製造方法は当業者に公知なので、これについてのさらなる詳細は省く。

【0072】

本発明によれば、事前に成分C)およびD)から溶液、エマルジョン又は分散液を製造し、そしてこれを引き続きPOM成形体に施与し、かつ乾燥させることによって、被覆されたPOM成形体が得られる。

30

【0073】

好ましいのは、結合剤C)及びFA捕捉剤D)から成る溶液である。溶剤としてC₁)に適しているのはとりわけ水であるが、その一方でC₂)はたいてい水に不溶性である。C₂)に適切な溶剤は、有機溶剤、例えばケトン、エーテル、エステル、又はハロゲン化された炭化水素であり、この際にケトン系溶剤、とりわけアセトンが特に好ましい。

【0074】

このような溶液は、溶液の全成分100質量%に対してC)及びD)をそれぞれ、0.1~30質量%、好適には1~20質量%、及びとりわけ1~15質量%含み、並びに選択的に顔料E)を0~10質量%、好ましくは最大5質量%含む。

40

【0075】

このような添加剤の好ましい例は、例えばか焼された、又は粉碎された動物の骨から得られる骨灰である。原料の骨炭の相応する微粉碎及び後処理によって、色の濃さ及び粒径の点で様々な生成物が得られる。

【0076】

従来の骨灰は、一般的に例えば以下の組成を有する：

リン酸カルシウム85~90質量%、

炭素7.5~12質量%、

水1.5質量%。

【0077】

50

pH値は一般的に、7～9の範囲、とりわけ7.5～8.5の範囲であり、密度は1.8～3.0 g/cm³の範囲、好適には2.1～2.5 g/cm³の範囲である。

【0078】

本発明による成形材料に適した骨灰は例えば、Hoover Colour Corporation "Bone Black"という名称で手に入るものである。

【0079】

カーボンブラックとしては原則的な生成物、例えばEncyclopedia of Chemical Technology, Vol. 3, p. 34 ff (Interscience Encyclopedia, New York)に記載されているものが適している。

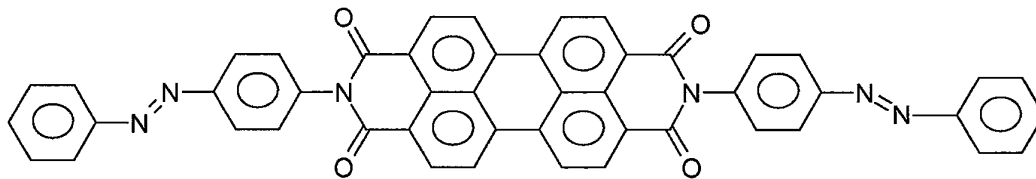
【0080】

さらなる適切な顔料は、酸化鉄黒(Fe₃O₄)、スピネル黒(Cu(Cr₁Fe)₂O₄)、及びマンガ黒(二酸化マンガ、二酸化ケイ素及び酸化鉄から成る混合物)である。さらには、銅フタロシアニン顔料も使用可能である。

【0081】

赤い顔料として適切なのは、商品名Paliogenrot(登録商標)で販売されているBAF株式会社のもの、例えば

【化9】



Paliogenrot® 3911 HD

である。

【0082】

上記に従って得られる溶液(100質量%)の0.05～5質量%、好ましくは0.1～3質量%、及びとりわけ0.2～2質量%を引き続きPOM成形体(1kg)上に施与する。

【0083】

温度は好適には、室温～60、好適には室温～50である。

【0084】

一般的には、室温の溶液を噴霧する(スプレー/Spray技術)。その粘度を低下させるために、溶液を高められた温度で吹き付けることが必要になり得る。しかしながら噴霧温度は通常、あらゆる溶剤の沸点温度未満である。

【0085】

噴霧のために、空気圧式噴霧器、例えば多成分ノズル、とりわけ二成分ノズルを使用することができる。このための例としては、ツーフロー又はスリーフローの二成分ノズルが挙げられる。旋回又は流れ変向をもたらすために、二成分ノズルは構造物を含むことができる。これらは気体側に、また液体側に設置されていてもよい。超音波噴霧器を使用することも可能である。

【0086】

噴霧ガス材料流量対液状材料流量の比は、一般的に2より大きい。噴霧気体流量/液体流量は、3～10の比であることが、特に有利であると実証されている。ガス圧は通常、5bar又は5bar超の圧力が必要となる。100bar超のガス圧が必要となることはほとんどない。一般的にガス圧は、10～70barである。

【0087】

噴霧後に、液滴を乾燥チャンバ内、例えばスプレー塔で公知の構成様式で乾燥させることができる(例えば、K. Maters: Spray Drying Handbook, Leonhard Hill Books, Londo

10

20

30

40

50

n 1972参照)。溶剤の蒸発は、常圧でも、真空中でも行うことができる。この際に、溶剤蒸発のために必要なものは、好ましくは塔頂で不活性の乾燥ガスによって供給することができる。乾燥ガスとして適しているのは、とりわけ窒素である。しかしながらまた、他のガス、例えば二酸化炭素又は空気を使用することもできる。乾燥塔の塔頂でのガス温度は好適には、溶剤の蒸発温度よりも高く、室温～500 であり得る。この温度は一般的に、100、又は100 超である。この温度は好ましくは、200～300 の範囲である。

【0088】

乾燥ガスは好適には、液滴と一緒に乾燥塔を流れて、そして塔の出口で乾燥物と一緒に吸い取る。塔の出口のガス温度は、粉末の所望の残留溶剤含分次第である。この温度は、室温～乾燥塔の塔頂のガス温度よりも僅かに低くてよい。この温度は通常、50又は50 超、例えば120～170 である。一般的に、200 より高い温度は必要ではない。

10

【0089】

粉末は一般的に、フィルター又はサイクロンによって通常通りガス流から分離することができる。本発明によるPOM成形体の製造のために、好ましくは固体分離用のフィルターを使用する。

【0090】

POM成形体の残留溶剤含分は、後乾燥無しで一般的に5%より多くなく、とりわけ2%未満である。残留溶剤の含分をさらに低下させるために、スプレー乾燥に、後冷却と組み合わせられていてよい後乾燥が後接続されていてよい。後乾燥は例えば、流動層又は流動床内で行うことができる。

20

【0091】

乾燥後に成形体は、全成分A、B、C、及びD100質量%に対して、Cを0.01～0.3質量%、好適には0.02～0.2質量%、及びDを0.01～0.3質量%、好適には0.02～0.2質量%含む。

【0092】

この成形材料から、すべての種類の成形体(半製品、シート、フィルム及び発泡体)を製造することができる。この成形材料は、残留ホルムアルデヒド含分が非常に低く、同時に良好な機械特性及び加工性、並びに熱安定性によって特徴付けられる。とりわけ、非常に僅少量の添加剤を被覆として施与することができ、この際にFA捕捉剤としての作用は同等である、若しくはより良好である(より良好な分布及び良好な接着性)。

30

【0093】

従ってこのような成形材料からの成形体はとりわけ、押しボタン、引き手、サンルーフフレーム、スピーカーの格子部、衛生用付属部品(Sanitaerarmaturteile)、ビデオ用カセット、玩具部材、窓用建具、及びドア用建具、クリップ(Clipse)、固定部材、スナップ結合材、球状ソケット、タンク組み込み部材、歯車、ガイド部材、コンベアベルト、コンベア装置、スプレー弁、エスプレッソマシーン用沸騰装置、コーヒーマシーン、連結部、ローラ、ベアリング、スライドラール、ポンプ部材、及びフィルタージャケット、駆動部、ばね部材及び係合部材、コイル、変向ローラ、伝動装置部材、振り子支持体としての適用に適している。

40

【0094】

実施例

以下の成分を使用した：

成分A / 1

トリオキサン97.3質量%、及びブタンジオールホルマー2.7質量%とから成るポリオキシメチレンコポリマー。この生成物は、未反応のトリオキサンをなおほぼ3質量%、そして熱的に不安定な含分を5質量%含んでいた。熱的に不安定な含分の分解後、このコポリマーは溶融体積速度(Schmelzvolumenrate)が7～8cm³/10分であった(ISO 1133準拠、190、2.16kg)。

50

【 0 0 9 5 】

成分 A / 2

MVR が 1.8 ~ 2.6 ml / 10 分の POM コポリマー (ISO 1133 準拠、190、2.16 kg)。

【 0 0 9 6 】

成分 A / 3

MVR が 5.7 ~ 8.3 ml / 10 分の POM コポリマー (ISO 1133 準拠、190、2.16 kg)。

【 0 0 9 7 】

成分 B / 1

Cognis 社の Loxiol (登録商標) P 1206 (グリセリンジステアレート)。

10

【 0 0 9 8 】

成分 B / 2

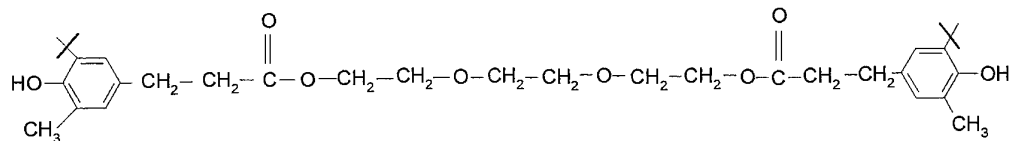
DE-A 25 40 207 の実施例 1 に記載のメラミン - ホルムアルデヒド - 縮合物 (M F K)。

【 0 0 9 9 】

成分 B / 3

(Ciba-Geigy 社の Irganox (登録商標) 245)

【 化 1 0 】



20

【 0 1 0 0 】

成分 B / 4

US-A 3,960,984 の実施例 5 - 4 (「PA ジキャップト (PA-dicapped)」) に基づいて、カプロラクタム、ヘキサメチレンジアミン、アジピン酸及びプロピオン酸から (分子量制御剤として) 製造された、分子量が約 3000 g / mol のポリアミド - オリゴマー。

【 0 1 0 1 】

成分 B / 5

以下の特性を有する合成 Mg - シリケート (フランスの P Q 社、Ambosol (登録商標)) :

MgO 含分 14.8 質量%、

SiO₂ 含分 59 質量%、

SiO₂ : MgO の比 2.7 mol / mol

充填密度 20 ~ 30 g / 100 ml

熱損失 < 25 質量%。

30

【 0 1 0 2 】

成分 B / 6

カーボンブラック (Degussa AG 社の Printex (登録商標) 90)。

40

【 0 1 0 3 】

成分 B / 7

トリケイ酸マグネシウム。

【 0 1 0 4 】

成分 B / 8

ショア硬度 A が 83 の熱可塑性ポリウレタン (Elastogran GmbH 社の Elastollan (登録商標) B85 A)。

【 0 1 0 5 】

成形材料を製造するために成分 A) を、記載した量の成分 B) と、乾燥混合器内で 23 の温度で混合した。こうして得られた混合物を、脱気装置を有する二軸スクリュウ押出

50

機（Werner & Pfleiderer社のZSK 30若しくはZSK 53）に導入し、230 で均質化し、脱気し、そして均質化された混合物をノズルによってストランドとして押出成形し、そして顆粒化するが、若しくはノズルによって水中で球状/レンズ状の形態に顆粒化した。

【0106】

【表1】

顆粒1:		顆粒2:
成分 A/1		成分 A/1
0,15 質量% B/1		0,15 質量% B/1
0,2 質量% B/2		0,2 質量% B/2
0,35 質量% B/3		0,35 質量% B/3
0,04 質量% B/4		0,04 質量% B/4
0,05 質量% B/5		0,05 質量% B/5
		0,25 質量% B/6
顆粒3:		顆粒4:
成分 A/2		成分 A/3
0,1 質量% B/1		0,3 質量% B/1
0,2 質量% B/2		0,2 質量% B/2
0,35 質量% B/3		0,35 質量% B/3
0,04 質量% B/4		0,04 質量% B/4
0,05 質量% B/5		0,05 質量% B/5
0,25 質量% B/6		0,1 質量% B/7
		12 質量% B/8

10

20

【0107】

成分 C)

C₃₁ :

M = 4000 g/mol の PEG 30.8 質量%と、
PVA 69.2 質量%と
から成るグラフトポリマー。

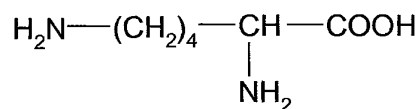
30

【0108】

成分 D / 1

L - リシン

【化11】



【0109】

成分 D / 2 L - リシン-水和物。

40

【0110】

顔料 E

BASF AG社のPaliogenrot (登録商標) 3911 HD (CAS-No. 3049-71-6)。

【0111】

溶液と被覆の製造

10 質量%の結合剤 C₃₁を、60 ~ 70 で水中に溶解させた。

【0112】

FA捕捉剤 D / 1 又は D / 2 を、10 質量%の量で添加し、そして透明な溶液ができるまで攪拌した。選択的に、顔料 E) 3 質量%を溶液に添加した。

50

【 0 1 1 3 】

この溶液 1 質量%を、遠心分離機内の高速回転ディスク上に添加した。遠心分離は、(N₂下で)遠心力により溶液で被覆されたあらゆる POM 顆粒を含んでいた。滞留時間は約 30 秒であった。遠心分離は 5 分間さらに続け、顆粒を取り出した。これを炉中で真空下、80 で乾燥させた。乾燥された顆粒について視覚的に、分布及び接着性を評価した、ホルムアルデヒド放出は、VDA 275 に従って測定した。

【 0 1 1 4 】

上記の手順に従って以下の成分を使用した：

実施例 1

顆粒 1、C₃₁、D / 2、E

10

実施例 2

顆粒 1、C₃₁、D / 1、E

実施例 3

顆粒 4、C₃₁、D / 2、E

実施例 4

顆粒 4、C₃₁、D / 1、E

実施例 5

顆粒 2、C₃₁、D / 2

実施例 6

顆粒 2、C₃₁、D / 1

20

実施例 7

顆粒 3、C₃₁、D / 2

実施例 8

顆粒 3、C₃₁、D / 1。

【 0 1 1 5 】

測定の結果は、表から読み取れる。

【 0 1 1 6 】

【表 2】

実施例	分布	接着性	FA [ppm]
1	++	++	11
2	++	++	3
3	++	++	7
4	++	++	8
5	++	++	7
6	++	++	9
7	++	++	14
8	++	++	14

30

++ 非常に良好

+ 良好

- 不良

40

フロントページの続き

- (74)代理人 100128679
弁理士 星 公弘
- (74)代理人 100135633
弁理士 二宮 浩康
- (74)代理人 100156812
弁理士 篠 良一
- (74)代理人 100114890
弁理士 アインゼル・フェリックス＝ラインハルト
- (72)発明者 カルティケヤン シャラヴァナン
ドイツ連邦共和国 マンハイム タンホイザーリング 162
- (72)発明者 イェンス アスマン
ドイツ連邦共和国 マンハイム フーゴ・ヴォルフ・シュトラッセ 6
- (72)発明者 リドカイ エレラ タボアーダ
スペイン国 バルセロナ セーノエンリク ブラナドス 75 - プリメロ
- (72)発明者 ライナー アンダーリク
ドイツ連邦共和国 ハイデルベルク アルバート・フレンケル・シュトラッセ 9

審査官 河原 肇

- (56)参考文献 特開2004-169027(JP,A)
特開2005-312801(JP,A)
特開2005-137785(JP,A)
特開2005-112995(JP,A)
特表2004-534880(JP,A)
特開平02-129218(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

B29B 7/00 - 11/14
13/00 - 15/06
B29C 31/00 - 31/10
37/00 - 37/04
71/00 - 71/04
C08F 251/00 - 289/00
291/00 - 297/08
C08G 2/00 - 2/38
61/00 - 61/12
C08J 3/00 - 3/28
7/00 - 7/18
99/00
C08K 3/00 - 13/08
C08L 1/00 - 101/14