

申請日期	88.10.11
案 號	88117539
類 別	C02G 2/60

A4
C4

(以上各欄由本局填註)

發 明 專 利 說 明 書		
一、發明 新 名稱	中 文	安定化聚甲醛共聚物製造用原料及使用該原料之該共聚物之製造方法
	英 文	
二、發明 人	姓 名	(1) 增田 榮次 (2) 大西 克平 (日文) 增田 榮次 (日文) 大西 克平 (3) 芹澤 肇 (日文) 芹澤 肇
	國 籍	均日本
三、申請人	住、居所	日本國靜岡縣富士市宮島 973 番地 (寶理塑料股份有限公司內)
	姓 名 (名稱)	寶理塑料股份有限公司
	國 籍	日本
	住、居所 (事務所)	日本國大阪府大阪市中心區安土町 2 丁目 3 番 13 號
	代 表 人 姓 名	神村 安正 (日文) 神村 安正

裝

訂

線

(由本局填寫)

承辦人代碼：
大 類：
I P C 分類：

A6
B6

本案已向：

國 (地區) 申請專利，申請日期： 案號： ， ☐ 有 ☐ 無主張優先權

日 本 國 平 成 1 0 年 1 0 月 2 0 日 特 願 平 1 0 - 2 9 8 8 4 1 有

有關微生物已寄存於： ， 寄存日期： ， 寄存號碼：

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

裝

訂

線

經濟部中央標準局員工消費合作社印製

五、發明說明()

【發明之詳細說明】

【發明所屬的技術領域】

本發明係有關安定化，尤指熱安定性優越的成為聚甲醛共聚物(以下簡稱作 POM 共聚物)之原料的粗 POM 共聚物粉粒體，及使用該粉粒體之該安定化 POM 共聚物之經濟的製造方法。

【習知技術】

POM 共聚物係機械物性、耐熱性、耐藥品性、電氣特性、摺動性等性質優越，且成形加工性亦優越，故以工程塑膠被使用於機械組件、汽車組件、電氣、電子機器組件等廣泛範圍之用途。

可供實用之安定化 POM 共聚物，一般係以下述的製程製造的。首先，以如三噁烷(frioxane)般的環狀縮醛為主單體，含有碳原子相鄰構造之環狀縮醛或環狀醚為共聚物，再者因應目的添加供調整聚合物而用之鏈移動劑，藉由採用陽離子活性觸媒予以共聚合，而得粗 POM 共聚物。

通常相關的粗 POM 共聚物，係具有相當量之安定終端目的。又，聚合觸媒係以活性狀態殘存著，可容易引起共聚物之解聚合，引起不安定終端部分之增加。

因此，聚合生成物之粗 POM 共聚物，係以有機或無機鹼性化合物，例如烷基胺類、烷氧基胺類、受阻胺類或鹼金屬、鹼土類金屬之氫氧化物等進行觸媒之中和或失活化處理後，供不安定終端部分之分解去除步驟，在醇等之存在下藉由加熱鹼性化合物，例如上述般的化合物，及視所期待的予以合併使用的水，以進行不安定終端部分之分解去除。

五、發明說明 ()

於如此不安定終端部分經予分解去除的 POM 共聚物，其以為賦與安定性，尤指耐熱安定性外，賦與長期安定性等而配合各種安定劑，再者依所期待的，藉由為賦與因應目的之特性配合以各種添加劑、補強劑等，並予熔融混練，而得可供實用的安定化 POM 共聚物。

需特此種繁雜的多階般步驟予以省略化一事，由減少成本之觀點乃被強烈要求著。因此例如於聚合步驟之聚合機、聚合觸媒之改良等殘留觸媒失活化步驟之失活劑、失活化方法等之改良，不安定終端之分解去除步驟之分解促進劑、分解去除裝置等的改良乃被提出著。

然而，此等不論何者的僅著眼於特定的步驟，其改善引起的本發明目的之達成，其本身係有界限，將由聚合步驟至最後的 POM 共聚物之安定化步驟為止予以綜合考量的更一步的安定化 POM 共聚物之製造方法乃被要求著。尤其在前述步驟之內，不安定終端部分之分解去除步驟，係需要最繁雜的處理操作，其處理上需要大量的能量者，在實質上不經過此步驟下若能將 POM 共聚物在最後的安定化步驟(安定劑配合步驟)進行時，則在經濟上極有利的安定化聚甲醛共聚物之製造成為可能的，惟因此在聚合步驟及／或殘留觸媒失活化步驟，需得品質良好的粗 POM 共聚物。

此等之中，至於殘留觸媒失活化之改善方法，由殘留觸媒失活化效率及接著該效率之不安定終端的分解去除之效率化等的觀點，將聚合生成物之粗 POM 共聚物微粉碎並予失活化處理即為人所知的，粉碎物之粒徑係愈小愈佳(日本特開昭 57-80414 號公報、特開昭 58-34819 號公報)。

五、發明說明（ ）

然而，粒徑過度小的情形，在其後的混練等之步驟會生成擠壓混練機之粉碎物的咬入不良等之處理上的問題，因此，再藉由在製造粒徑之分布經適當調整的粗 POM 共聚物時，可實質的省略不安定部分分解去除步驟之實質去除，使已安定的添加劑添加配合料之製造成為可能的方法被提出（日本特開平 10-101756 號公報）。

本發明人曾就此技術進一步檢討，對將粗 POM 共聚物之平均粒徑或粒徑分布欲予粉碎而落入所規定的範圍內，有技術上限制大，容易出現超出此條件之粗聚甲醛鱗片，粒徑分布若過度移至小粒徑側時則該粉粒體之處理成困難，若過度移至大粒徑側時則安定化上有困難。

如所述般，經予簡化的製程，尤其在不經過向來進行的不安定終端部分之分解去除步驟下，藉由欲將聚甲醛共聚物作成供最終的安定化步驟，為經濟的製造安定化聚甲醛共聚物而採的解決策及被期求的。

【發明欲解決的課題】

因此本發明係提供以經濟上有利且簡單的製程，可供實用之成為安定化聚甲醛之原料的粗 POM 共聚物粉粒體，使用該粗 POM 共聚物粉粒體之製造安定化 POM 共聚物之方法為課題。

【為解決課題而採的手段】

本發明人等，為達成相關目的，經綜合性的檢討由 POM 共聚物之聚合步驟至安定化步驟為止的所有製程之結果，發現由聚合生成物之粗 POM 共聚物的粉粒體之粗 POM 共聚物粉粒體的粉粒之特性係掌握其關鍵之要因，藉由將粒徑分

五、發明說明（ ）

布及其粉粒體之表面的細孔之狀態調整成適當的範圍，又由使用其經予規定的粉粒體，由日本特開平 10-101756 號公報所提案的粒徑分布即使大粒徑之成分變成較多，亦可保持上述品質目標，再者可製造擠壓機運轉性優越的安定化 POM 共聚物，以至完成本發明。本發明之技術特徵係如下述般。

本發明之第一形態，係有關由聚合機所排出的粗聚甲醛共聚物，經予粉碎，具有下述(1)~(2)規定的粒徑分布特性及表面特性之粗聚甲醛共聚物粉粒體；

(1)超過粒徑 1.0mm 之成分為 50 重量%以下。

(1-a)上述成分之表面細孔之平均直徑為 $4\mu\text{m}$ 以上，

(1-b)上述成分之表面細孔之全部體積中，直徑 $4\mu\text{m}$ 以下的細孔之全部體積為 50%以下。

(2)粒徑未滿 0.18mm 的成分在 30 重量%以下。

本發明之第二形態，係安定化聚甲醛共聚物之製造方法，其特徵在於將本發明之第一形態的粗聚甲醛共聚物粉粒體進行其殘留聚合觸媒之失活處理後，與安定劑同時同時熔融混練處理。

本發明之第三形態，係安定化聚甲醛共聚物之製造方法，其特徵在於粗聚甲醛共聚物內，在由來正自聚合機之排出之前至粉碎處理結束前之間添加殘留聚合觸媒之失活化處理劑，進行粉碎處理而得前述本發明之第一形態的粗聚甲醛共聚物粉粒體，其後與安定劑同時熔融混練處理。

本發明之第四形態，係有關本發明之第二形態或第三形態之安定化聚甲醛共聚物之製造方法，其中粗聚甲醛共

五、發明說明（ ）

聚物粉粒體之殘留聚合觸媒在失活處理之不安定終端含有率 0.1~0.8 重量%。

本發明之第五形態，係有關本發明之第二形態或第四形態之安定化聚甲醛共聚物之製造方法，其中粗聚甲醛共聚物係以酸觸媒為聚合觸媒而得者。

本發明之第六形態，係有關本發明之第二形態至第五形態之任一項之安定化聚甲醛共聚物之製造方法，其中粗聚甲醛共聚物係由在受阻酚系化合物之存在下的聚合而得者。

本發明之第七形態，係有關本發明之第二形態至第六形態之任一項之安定化聚甲醛共聚物之製造方法，其中粗聚甲醛共聚物係採用含有 10ppm 以下的水分之原料單體經予聚合而得者。

【發明之實施形態】

以下詳細說明本發明。

首先，與本發明有關的粗 POM 共聚物粉粒體，係將以聚合機而得之經予排出的粗 POM 共聚物粉碎而得者。在此粗 POM 共聚物係採用聚合觸媒予以製造的聚合物，較詳細言之，係以如三噁烷般環狀縮醛為主成分，在以環狀醚或環狀甲醛為共單體並在陽離子活性觸媒之存在下予以共聚合而得者。在此用作共單體之環醚或環狀甲醛，為其有至少一組連結碳原子及氧原子之環狀化合物，可列舉有環氧乙烷、1,3-二氧雜戊環、1,3,5-三氧雜七環(frioxepine)、二乙二醇甲醛、1,4-丁二醇甲醛、1,3-二噁烷、環氧丙烷等。其中較宜的共單體，為環氧乙烷、1,3-二氧雜戊環、二乙

五、發明說明()

二醇甲醛、1,4-丁二醇甲醛。其使用量對主單體之三噁烷為0.1~20 莫耳%，宜為0.2~10 莫耳%。

至於供相關的呈單體及共單體之共聚合所使用的聚合觸媒，係以一般的陽離子聚合觸媒被使用著，惟可具體的舉出有：路易士酸及其衍生物，尤以硼、錫、鈦、磷、砷及銻等的鹵化物，例如三氟化硼、四氯化錫、四氯化鈦、五氯化磷、五氟化磷、五氟化砷及五氟化銻，此等的氯化化合物及此等的錯化合物，例如三氟化硼及有機化合物之配位化合物為較合適的。

又，除路易士酸之外，可舉出有質子酸及其衍生物，較具體的亦可舉出以三氟甲烷磺酸、全氯酸等之外，此等的酯類，例如全氯酸第三級丁酯、質子酸酐，例如乙醯基過氯酸鹽等為較適合。又亦可舉出有雜多元酸、異多元酸等多元酸類，具體而言以磷鉬酸為較適合。

其他亦可舉出以離子對觸媒為較適合者，可舉出有：三乙基銻六磷酸鹽、三苯基甲基六氟砷酸鹽等。

其中以三氟化硼、或三氟化硼與有機化合物(例如醚類等)之配位化合物係最通常的。又，雜多元酸、異多元酸等質子酸，係用作觸媒之活性較高，以少量的觸媒量可容易製得高品質之粗 POM 共聚物，又亦容易使觸媒，失活化，與本發明有關的粗 POM 共聚物，以由相關的化合物選出的一種或二種以上之混合物為觸媒予以聚合者為宜。

又，對使用三氟化硼等的路易士酸為觸媒之情形，其添加量對原料單體在 10~25ppm 為宜。又，為得高品質之粗聚甲醛共聚物，以採用含水量 10ppm 以下的單體為宜。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明()

又，為調整由共聚合而得的粗 POM 共聚物之分子量，視必要時亦可適量添加適當的鏈移動劑，例如適量添加如甲縮醛、二氧亞甲基二甲基醚般縮醛化合物等亦予聚合。

又，由相關的共聚合而得之粗 POM 共聚物的製造，亦可在抗氧化劑之受阻酚系化合物之存在下進行，抑制聚合中的生成 POM 共聚物之氧化分解或連接在其後的步驟之高溫下的 POM 共聚物之氧化分解等，將已保持高質之 POM 共聚物供最終安定化步驟上係有效的，故用作與本發明有關的粗聚甲醛共聚物係較合適的。

利用共聚合之粗 POM 共聚物的製造，係可用向來公知的設備及方法進行。亦即批次式、連續式等任一種均可能，又以熔融聚合、熔融塊狀聚合等不論何者均可，惟採用液體單體，與聚合之進行同時可得固態鱗片狀的聚合物之連續式塊狀聚合方法在工業規模上較通常的，尤宜的。

此情形，視必要時亦可使惰性液態介質共存。又，聚合裝置可使用共捏練機、雙軸螺桿式連續擠壓混合機、雙軸葉槳型連續混合機等，

與本發明有關的粗聚甲醛共聚物粉粒體，係將上述而得的粗 POM 共聚物，賦與特定的粒徑分布及表面構造者，惟在該粉碎之前、中或後，有進行包含於此的聚合觸媒之失活化處理的必要。且觸媒之失活並非立即的反應，在失活化處理開始後即使粉碎亦可獲得足夠的功效。又觸媒之失活係於將包含粉碎後的粗 POM 共聚物粉粒體及觸媒失活劑之淤漿予以貯存於儲槽之間亦可進行。其次將該 POM 共聚物粉粒體與安定劑同時熔融混練並予安定化為特徵。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明（ ）

在此，經予粉碎的粗 POM 共聚物，係需滿足下述(1)~(2)規定的粒徑分布特性及表面細孔特性。

(1)超過粒徑 1.0mm 之成分為 50 重量%以下。

(1-a)上述成分之表面細孔之平均直徑為 $4\mu\text{m}$ 以上，

(1-b)上述成分之表面細孔之全部體積中，直徑 $4\mu\text{m}$ 以下的細孔之全部體積為 50%以下。

(2)粒徑未滿 0.18mm 的成分在 30 重量%以下。

於上述粒徑分布特性及粉粒體之表面之細孔特性，即使超過粒徑 1.0mm 之成分為 50 重量%以下，10 重量%亦佳，粒徑未滿 0.18mm 之成分為 30 重量%以下，表面細孔之平均直徑為 $4\mu\text{m}$ 以上，表面細孔之全部體積中，直徑 $4\mu\text{m}$ 以下的細孔之全部體積未滿足成為 50%以下的條件之情形，則觸媒之失活未能充分進行，聚合物中的不安定部量增加，又導致熱安定性之降低。又即使滿足上述表面細孔特性之規定，超過粒徑 1.0mm 之成分較 50 重量%多的情形，導致同樣的品質降低。

另一方面，即使滿足上述表面細孔特性之規定，或未滿粒徑 0.18mm 之成分量超過 30 重量%之情形，會生成原料之饋入擠壓機之特性降低，未能進行安定的運轉，顯著的使作業性降低的問題。

此粒徑分布特性及表面細孔特性之組合，係由能使需予粉碎且進行觸媒之失活化處理或利用該件活化處理後予以粉碎的品質，尤其使在其不安定終端含有量及經予粉碎的粗 POM 共聚物與安定劑同時熔融混練並予安定化的安定化步驟之操作性兩者滿足之觀點，係本發明人等精心檢討而發現者。

五、發明說明()

亦即，粗 POM 共聚物粉體之粒徑若超過 1.0mm 時，則失活化反應之效率會顯著下降的現象係至目前經予確認，以平均粒徑之限制為必要的，惟藉由使同時滿足(1-a)及(1-b)之條件，使品質之粒徑相依性變小，即使大粒徑者存在亦使觸媒之良好失活化成為可能，因此在粉碎步驟的負擔或限制可予鬆弛，可與運轉性之提高有關。又，大粒徑之存在的限制鬆弛亦與抑制全體之小粒徑化，在安定化步驟之擠壓機操縱性之提升有關。

在粉碎步驟，隨著聚合物片(鱗片)之破壞，可發現有鱗片表面之細孔經予崩壞的情形。由此事可知，原本大孔徑之鱗片表面的細孔變小。較極端的情形，其細孔分布成為呈現雙峰性。

因此，在進行上述的粉碎之際，由粉碎裝置之選擇或其操作條件之調整幾乎無需進行表面細孔之磨滅、閉塞，若為可幾乎減少該磨滅、閉塞之粉碎機時，則並未予特別限制。例如可採用針銑、轉銑、鏈銑、顎夾軋碎機、順槳銑、轉動切斷銑、渦輪銑或分級式衝擊粉碎機等，粒徑分布特性及表面細孔特性，可藉由粉碎機之轉數、餘隙、設於粉碎機之篩網及／或視所期待而另設的篩網等可予控制。

至於較宜的粉碎機採用針銑的情形為例時，則本發明規定的粒徑分布特性及表面之細孔特性，例如可由以下的粉碎方法而得。於已固定於一根旋轉軸之複數的圓盤之周圍上附有多數的針銷者在粉碎室內高速旋轉，以打擊鱗片，又藉由使鱗片撞擊設於周圍的板片以瞬間且強力的力量進

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明()

行粉碎，鱗片係重複至成能擠至設於壁上的篩網上之大小為止而接受打擊粉碎，如此而得的粉粒體表面係幾乎不磨滅由鱗片內部之微細空隙而得的細孔，藉由適當調整裝置中的針銷數、針銷形狀、圓盤轉速、篩網尺度、針銷及篩之間隙，可得具有目的形狀之粉粒體。尤其以篩網尺度、針銷及篩之間隙的調整係重要的。依所使用的裝置，其數值雖有不同，惟主要上篩網尺度會影響粒徑分布特性，由設定於適當的範圍，可控制粒徑分布，又主要上銷及篩網之間隙會影響細孔特性，若變小時則表面細孔之平均直徑會變小，若變大時則表面細孔之平均直徑會變大。因此超過粒徑 1.0mm 之大粒徑成分表面的(1-b)之特性，係由篩網尺度與銷及篩網之間隙之適當關係而定。且，因粉碎機之機種而異，(1-b)之特性及篩網尺度與銷及篩網之間隙的關係會變動，故可事先藉由試行而得目標之特性以設定此等數值。

又使於由聚合機所排出的粗 POM 共聚物或粗 POM 共聚物粉粒體內所含的殘留觸媒失活化之際，可利用公知的方法作為失活化方法。

例如大量或少量採用含有鹼性化合物之水溶液或溶劑溶液之方法，採用鹼性氣體使與此接觸的方法等任一種均可使用。至於可用作水溶液或溶劑溶液之失活劑，以公知的鹼性物質不論何者均有效，可列舉有：氨、各種胺化合物、或鹼金屬或鹼土類金屬之氧化物、氫氧化物、有機酸鹽或無機酸鹽、三價之磷化物等。

五、發明說明()

其中尤其適合的失活化處理劑，例如採用三乙基胺、三乙醇胺、碳酸鈉、氫氧化鈣等的有機或無機之鹼性化合物之水溶液，同時經予濕式粉碎，如前述般以可得粒徑分布特性為宜。更宜為將相關失活化處理劑由恰在來自聚合機之粗 POM 共聚物排出之前至粉碎處理結束前為止之間予以添加，在失活劑之存在下予以粉碎為宜，由而可得高品質之粗 POM 共聚物粉粒體。

經予觸媒失活化處理並予粉碎或粉碎後經予失活處理的粗 POM 共聚物粉粒體，視必要時進行清洗、乾燥等。

於本發明，若將粗 POM 共聚物如上述般進行觸媒之失活化處理，同時藉由粉碎成具有特定粒徑分布特性及表面構造之粉粒體，可得品質良好的不安定終端較少之粗 POM 共聚物粉粒體，惟尤宜為不安定終端量係 0.1~0.8% 者可供下一個安定化步驟使用。

且，在此規定的粗 POM 共聚物粉粒體之不安定終端含有率，係將該粉粒體 1g 同時與含有 0.5 重量%之氫氧化銨之 50% 甲醇水溶液 100ml 放入耐壓密閉容器內，在 180℃ 加熱處理 45 分鐘後，冷卻取出，將液中已分解溶出的甲醛之量定量分析，以對粉粒體之重量%表示。

如上述般，經予粉碎使成特定的粒徑分布特性及表面細孔特性，殘留觸媒經予失活化處理的粗 POM 共聚物粉粒體，在實質上不經過通常進行的不安定終端部分之分解去除步驟下，立即與安定劑同時經予熔融混練處理，可得安定化聚甲醛共聚物。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 ()

在此使用的安定劑並未予特別限制者，亦可使用公知的安定劑之任一者，惟通常係抗氧化劑及耐熱安定劑合併使用。

至於抗氧化劑，可列舉有：1,6-己二醇-雙〔3-(3,5-二一第三丁基-4-羥基苯基)丙酸酯〕、季戊四醇基肆〔3-(3,5-二一第三丁基-4-羥基苯基)丙酸酯〕、三乙二醇雙〔3-(3-第三丁基-5-甲基-4-羥基苯基)丙酸酯〕、N,N'-六亞甲基雙(3,5-二一第三丁基-4-羥基肉桂酸醯胺)等。

至於熱安定劑，可列舉有三聚氰胺、三聚氰胺-甲醛縮合物等之三吡化合物、耐綸 12、耐綸 6,10 等之聚醯胺、鹼金屬或鹼土類金屬之氫氧化物、碳酸鹽、磷酸鹽、醋酸鹽、草酸鹽等、硬脂酸類高級脂肪酸或羥基等的取代基之高級脂肪酸之金屬鹽等。

此外，於與本發明有關的安定化聚甲醛共聚物內，視目的，可配合以其他各種的添加物，例如可配合耐候(光)安定劑、潤滑劑、滑劑、核劑、脫模劑、抗靜電劑、染料、顏料、其他有機高分子材料、無機及有機之纖維狀、板狀、粉粒狀的填充劑等。

與安定劑等之熔融混練，一般係採用擠壓機進行。

【實施例】

以下顯示出實施例及比較例，惟本發明當然並非受此等所限定者。

實施例 1~4、比較例 1~3

採用雙軸槳葉型之連續式聚合機，連續的供給三噁烷共單體及 1,3-二氧雜戊環 2,5 重量%(全單體中)，將由三氟化硼、

五、發明說明（ ）

磷鉬酸及過氯酸選出的一種與共單體混合並予供給，用作觸媒並予聚合。於聚合機之排出口內供給含有 500ppm 之三乙基胺之水溶液作為觸媒失活劑，使與由排出口排出的聚合物之粗聚甲醛共聚物立即接觸，邊進行觸媒之失活化，邊予導入附有篩網之銷銑內並予粉碎。

將由粉碎機排出的含有粗 POM 共聚物粉粒體及觸媒失活劑之淤漿導入貯存槽內，充分進行失活化處理後，進行脫水、乾燥，而得具有各自示於表 1 之粉徑分布特性及表面細孔特性的粗 POM 共聚物粉粒體。粒徑分布特性、細孔分布特性，係利用篩網之篩目尺度與銷及篩間之間隙予以調整。

於由上述方法而得的粗聚甲醛共聚物粉粒體，在不經過通常所進行的不安定終端分解去除步驟下，混合安定劑之季戊四醇基肆〔3-(3,5-二-第三丁基-4-羥基苯基)丙酸酯〕0.5 重量%及硬脂酸鈣 0.1 重量%，藉由用擠壓機予以熔融混練而得粒錠狀之安定化聚甲醛共聚物。評估結果示於表 1。

且，評估方法、基準係如下所述。

〔粉體特性〕

・粒徑分布特性

利用開孔不同的複數金屬製篩網分離試料，由重量分率予以評估。

・細孔之特定

利用一般的水銀壓入法裝置，測定細孔體積、細孔之直徑分布，測定上，細孔直徑在 $0.1\mu\text{m}$ 以下若能引起試料

五、發明說明 ()

之壓縮粉碎時，則在 $100\mu\text{m}$ 上成為可測定試料空隙，故在 $0.4\mu\text{m}$ 以上 $20\mu\text{m}$ 以下的領域，可利用所得的細孔直徑分布以評估。

〔安定化聚甲醛共聚物之熱安定性〕

將安定化聚甲醛共聚物 5g 在空氣中，測定於 220°C 加熱 45 分鐘時的重量減少量，以每 1 分鐘之重量減少率(%)表示。

〔擠壓性〕

· 原料饋入性

於粗聚甲醛共聚物粉粒體內混合安定劑，觀察用擠壓機熔融混練時之原料饋入擠壓機的狀況及由擠壓機之安定化聚甲醛共聚物之排出狀況，以下述 A~D 之 4 階段進行評估。

A：饋入、排出紗束均安定。

B：經常會生成饋入不良，發現有紗束之粗度變動，但仍可充分的安定運轉。

C：饋入之變動稍微度大，紗束之粗度的變動亦大，經常會生成紗束切斷。

D：饋入之變動激烈，饋入量在整體上亦低，紗束不能正常抽拉。

· 電動機負載振幅

擠壓時的電動機電流值之最大值與最小值之差(單位為安培)。

· 樹脂壓變動幅度

於擠壓機之螺桿尖端正後方設置的樹脂壓計之指示值的最大值與最小值之差(單位為 kg/cm^2)。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明()

表 1

		實 施 例				比 較 例		
		1	2	3	4	1	2	3
觸媒	種類 ^{a)}	BF ₃	BF ₃	HPA	HClO ₄	BF ₃	BF ₃	BF ₃
	濃度(ppm)	20	10	3	2	20	20	20
粉碎機	篩網尺度(mm)	2.0	1.8	2.0	2.0	2.0	2.0	1.5
	銷及網篩間之隙(mm)	4.0	4.0	4.0	4.0	3.0	5.0	5.0
粉粒特性	大粒徑品重量分率 ^{b)}	45	18	40	43	35	55	5
	小粒徑品重量分率 ^{c)}	4	25	5	10	8	2	45
	大粒徑品表面之細孔平均直徑(μm) ^{d)}	4.5	4.6	5.0	5.3	2.8	5.2	4.8
	大粒徑品表面之微細細孔分率(%) ^{e)}	28	22	15	35	55	40	20
失活後的不安定終端量%		0.70	0.49	0.65	0.66	1.10	0.65	0.65
安定化 POM 之熱安定性%		6× 10 ⁻³	2× 10 ⁻³	2× 10 ⁻³	7× 10 ⁻³	33× 10 ⁻³	40× 10 ⁻³	6× 10 ⁻³
擠壓性	原料饋入性	A	B	A	A	A	A	D
	電動機負載振幅(A)	2	2	2	2	5	7	19
	樹脂壓變動寬度(kg/cm ²)	2	3	2	2	4	4	18

於表 1 內，

a)...表示 POM 聚合觸媒之種類，表中 BF₃ 表示三氟化硼，HPA 表示磷鉬酸，HClO₄ 表示過氯酸。

b)...表示粒徑超過 1.0mm 之成分之重量之比例(%)。

c)...表示粒徑未滿 0.18mm 之成分之重量之比例(%)。

d)...表示粒徑超過 1.0mm 之成分之表面細孔的平均直徑(μm)。

e)...表示粒徑超過 1.0mm 之成分之表面細孔的全體中直徑 4 μm 以下的細孔之體積之比例(%)。

五、發明說明()

【發明之功效】

於由聚合機排出的聚合物之粗 POM 內，若賦與指定的粒徑分布特性及表面細孔特性時，可知與平均粒徑無關，又不需終端處，可有效率的製得安定化 POM 共聚物。

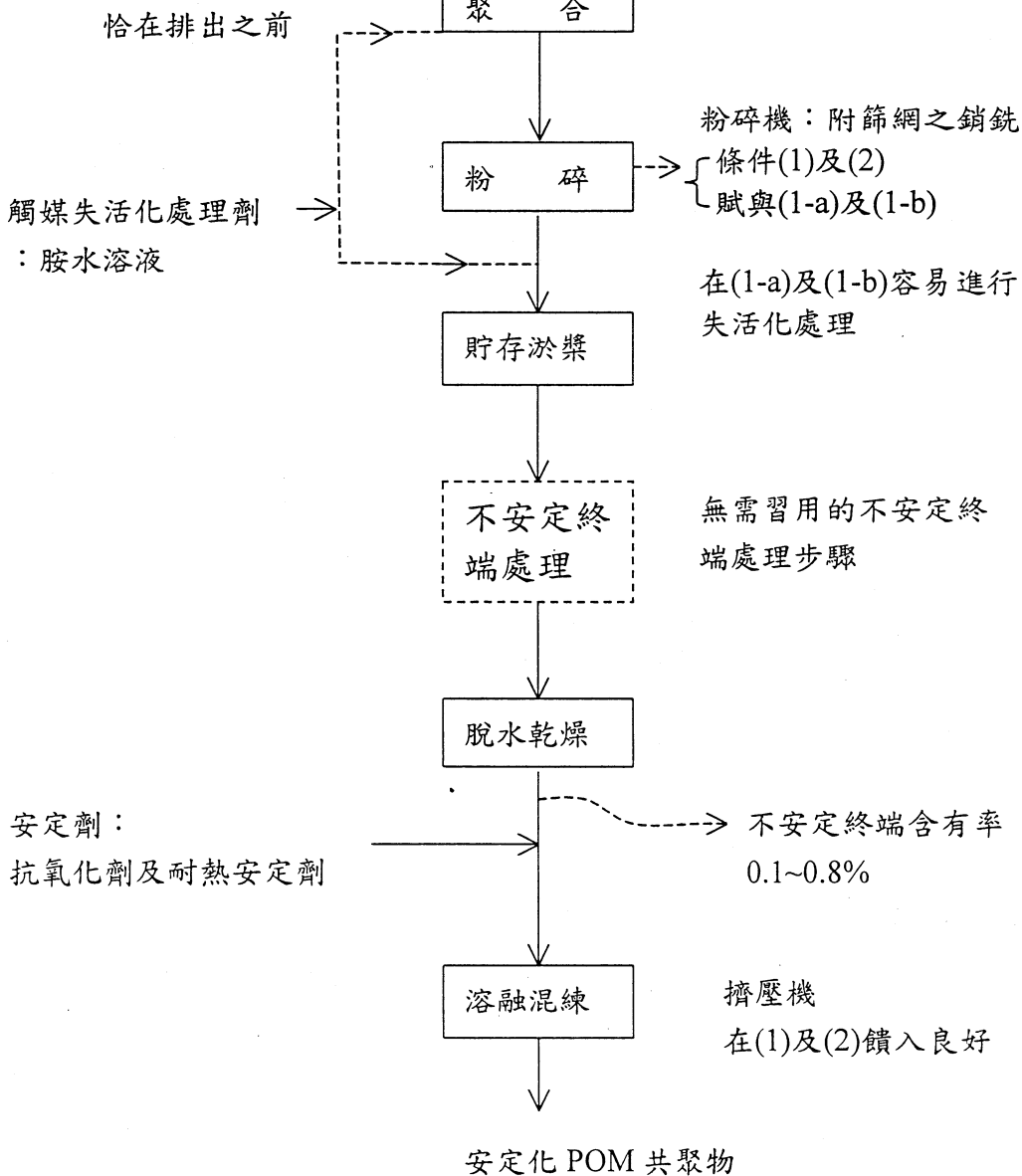
【參考資料】

主單體：三噁烷

共單體：1,3-二氧雜戊環

觸媒： BF_3

抗氧化劑



四、中文發明摘要(發明之名稱：)

發明名稱：安定化聚甲醛共聚物製造用原料及使用該原料之該共聚物之製造方法

摘要：

提供以經濟上有利且簡單的製程，可供實用之成為安定化聚甲醛(POM)之原料的粗 POM 共聚物粉粒體，及使用該粗 POM 共聚物粉粒體以製造安定化 POM 共聚物之方法。由聚合機所排出的粗聚甲醛共聚物，經予粉碎，具有下述(1)~(2)規定的粒徑分布特性及表面細孔特性之粗聚甲醛共聚物粉粒體。

(1)超過粒徑 1.0mm 之成分為 50 重量%以下。

(1-a)上述成分之表面細孔之平均直徑為 $4\mu\text{m}$ 以上，

(1-b)上述成分之表面細孔之全部體積中，直徑 $4\mu\text{m}$ 以下的細孔之全部體積為 50%以下。

(2)粒徑未滿 0.18mm 的成分在 30 重量%以下。

英文發明摘要(發明之名稱：)

ABSTRACT OF DISCLOSURE

A crude POM copolymer powder particle as a raw material for producing a stabilized POM copolymer for practical use is provided in an economically advantageous and simple process. A process for producing the stabilized POM copolymer employing the crude POM copolymer powder article is also disclosed. A crude polyoxymethylene copolymer powder particle is discharged from a polymerization reactor and has particle size distribution characteristics and surface pore characteristics in which (1) a component having a particle diameter of over 1.0mm is present in an amount of up to 50% by weight, an average diameter of surface pores in the component is $4\mu\text{m}$ or more, the total volume of the pores having a diameter of up to $4\mu\text{m}$ is up to 50% of the total volume of the surface pores of the component; and (2) a component having a particle diameter of less than 0.18mm is present in an amount of up to 30% by weight.

六、申請專利範圍

7. 如申請專利範圍第2項之安定化聚甲醛共聚物之製造方法，其中粗聚甲醛共聚物係採用含有10ppm以下的水分之原料單體經予聚合而得者。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

註

訂

線

六、申請專利範圍

【申請專利範圍】

1. 一種粗聚甲醛共聚物粉粒體，係由聚合機所排出的粗聚甲醛共聚物，經予粉碎，具有下述(1)~(2)規定的粒徑分布特性及表面細孔特性之粗聚甲醛共聚物粉粒體：
 - (1)超過粒徑 1.0 mm之成分為 50 重量%以下；
 - (1-a) 上述成分之表面細孔之平均直徑為 4 μ m 以上；
 - (1-b) 上述成分之表面細孔之全部體積中，直徑 4 μ m 以下的細孔之全部體積為 50%以下；
 - (2)粒徑未滿 0.18 mm的成分在 30 重量%以下。
2. 一種安定化聚甲醛共聚物之製造方法，其特徵在於將申請專利範圍第 1 項的粗聚甲醛共聚物粉粒體進行其殘留聚合觸媒之失活處理後，與安定劑同時熔融混練處理。
3. 一種安定化聚甲醛共聚物之製造方法，其特徵在於粗聚甲醛共聚物內，在由來自聚合機之排出之前至粉碎處理結束前之間添加殘留聚合觸媒之失活化處理劑，進行粉碎處理而得申請專利範圍第 1 項之粗聚甲醛共聚物粉粒體，其後與安定劑同時熔融混練處理。
4. 如申請專利範圍第 2 項或第 3 項之安定化聚甲醛共聚物之製造方法，其中粗聚甲醛共聚物粉粒體之殘留聚合觸媒在失活處理後之不安定終端含有率在 0.1~0.8 重量%。
5. 如申請專利範圍第 2 項之安定化聚甲醛共聚物之製造方法，其中粗聚甲醛共聚物係以酸觸媒為聚合觸媒而得者。
6. 如申請專利範圍第 2 項之安定化聚甲醛共聚物之製造方法，其中粗聚甲醛共聚物係由在受阻酚系化合物之存在下的聚合而得者。