

公告本

申請日期	88 1999, 5, 12
案 號	88107677
類 別	6086 4 100

A4
C4

506991

9915303

(以上各欄由本局填註)

發明專利說明書

一、發明 名稱	中 文	聚 甲 醛 樹 脂 組 成 物
	英 文	POLYOXYMETHYLENE RESIN COMPOSITION
二、發明 人	姓 名	1. 松 村 高 銳 2. 西 澤 千 春 3. 三 村 博 4. 矢 田 洋 5. 倉 重 和 夫
	國 籍	1. 日 本 2. 日 本 3. 日 本 4. 日 本 5. 日 本
	住、居所	1. 三 重 縣 四 日 市 市 日 永 東 2 丁 目 4 番 16 號 三 菱 瓦 斯 化 學 株 式 會 社 四 日 市 工 場 內 2. 同 上 3. 同 上 4. 同 上 5. 同 上
	姓 名 (名稱)	三 菱 瓦 斯 化 學 股 份 有 限 公 司 (三 菱 瓦 斯 化 學 株 式 會 社)
	國 籍	日 本
三、申請人	住、居所 (事務所)	東 京 都 千 代 田 區 丸 の 内 二 丁 目 5 番 2 號
	代 表 人 姓 名	大 平 晃

經濟部中央標準局員工消費合作社印製

裝

訂

線

五、發明說明()

本發明之詳細敘述

發明領域

本發明是關於一種聚甲醛樹脂組成物用於製成一種當在模製後長期靜置或在高溫大氣下具有極低收縮各向異性和特優熱安定性之模製品。

先前技藝

聚甲醛樹脂由於具有特優機械性質、滑動性、耐化學性、耐疲勞性等是作為典型的工程塑膠廣泛地使用於各種應用領域例如機械、電器和電子、汽車、構築材料及家用商品。

聚甲醛樹脂由於其分子結構致使其熱安定性不佳，且由於聚合物之末端去聚合(depolymerization)或熱氧化分解反應導致主鏈段斷裂而分解是已知的。此外，因為分解所產生的甲醛之氧化反應所形成之甲酸會促進聚甲醛樹脂之熱氧化分解反應，因此會大大地削弱聚甲醛樹脂之熱安定性致使樹脂之實務應用性喪失。因此，必需添加入經胺取代之三嘧(triazine)化合物(典型實例為三聚氰胺(melmine)，亦即所謂的甲醛清除劑(scavenger)以改善聚甲醛樹脂之熱安定性。

然而若為改善聚甲醛樹脂之熱安定性而添加入一種經胺取代之三嘧化合物的必要成分會使得模製品之收縮各向異性增加，而且聚甲醛樹脂之模製品由於其高結晶性會具有高模製收縮因素。因此，聚甲醛樹脂在大多數需要高度尺寸安定性之精密零件的個例中會受限制，且需

五、發明說明(>)

要改善樹脂之收縮各向異性。

關於用於改善此聚甲醛樹脂模製品之收縮各向異性的方法之一是試圖添加無機填充劑例如滑石份。此方法可減少收縮各向異性至某些程度，但是其涉及的難題是聚甲醛樹脂之特性會削弱，亦即耐衝擊性之物性會惡化。

雖然一種用於摻合各種樹脂以改善收縮各向異性的技術已經被提出作為改善收縮各向異性的另一方法。例如日本專利第 JP-A 4-108848 號(使用於此文之術語 "JP-A" 意謂「未經審核公開之日本專利申請案」)提議包含不同聚甲醛之聚甲醛均聚物和共聚物，其涉及例如熱安定性降低和均勻塑化之模製難題。日本專利第 JP-A 64-38463 號提議一種組成物係包含聚碳酸酯型樹脂、酚系聚合物和填充劑，日本專利第 JP-A 6-299046 號提議一種組成物係包含具有羥基之苯乙烯系樹脂、聚丙烯酸酯和苯乙烯之共聚物和多官能性異氰酸酯。然而所有的此等組成物之缺點是聚甲醛樹脂之特性會大大地削弱，例如物性降低、模製品之表面狀態惡化、熱安定性降低等而導致出現脫層或層分離現象、黏度上升及分散不佳。

從上述狀況之觀點來看，本發明之目的是提供一種聚甲醛樹脂組成物可提供一種當在模製後長期靜置或在高溫大氣下具有極低收縮各向異性及特優熱安定性且不會削弱聚甲醛樹脂特性之模製品。本發明之另一目的是提供一種聚甲醇樹脂組成物，其可提供一種需要具有高尺寸安定性例如精密零件之模製品。

五、發明說明(→)

日本專利第 JP-B 37-8816 號 (於此文所使用術語 "JP-B" 意謂「經審核之日本專利公開申請案」) 揭述一種藉由添加入聚乙二醇以改善聚甲醛樹脂在模製時之流動性的方法，及日本專利第 JP-A 56-163144 號揭述一種藉由添加入聚乙二醇以改善聚甲醛樹脂之耐熱水性的方法。令人驚奇的是本發明者已經發現一種當在模製後長期靜置或在高溫大氣下具有極低收縮各向異性及特優熱安定性且不會削弱聚甲醛樹脂特性之模製品，係藉由選擇具有分子量大於特定值之聚乙二醇且將其連同經胺基取代之三吡化合物添加到聚甲醛共聚物中所獲得。根據此發現已經完成本發明。

同時日本專利第 JP-A 59-51937 號和日本專利第 JP-A 60-86155 號揭述一種藉由將聚烯烴蠟添加到聚甲醛樹脂以改善碳黑之分散性的方法。此外，日本專利第 JP-A 3-70764 號和日本專利第 JP-A 4-224856 號揭述一種藉由添加入聚烯烴蠟以改善聚甲醛樹脂之耐磨性的方法。此外，日本專利第 JP-A 8-3236 號揭述一種藉由添加入聚烯烴蠟以改善聚甲醛樹脂之自行潤滑性的方法。令人驚奇的是本發明者已發現一種當長期靜置或在高溫大氣下具有極低收縮各向異性的模製品係藉由選擇具有酸價高於特定值之聚烯烴蠟且將其連同經胺基取代之三吡化合物添加到聚甲醛共聚物。根據此發現已經完成本發明。

亦即，本發明是一種聚甲醛樹脂組成物，其係包含：
(A) 100 重量份之聚甲醛共聚物、(B) 0.01 至 7 重量份之經

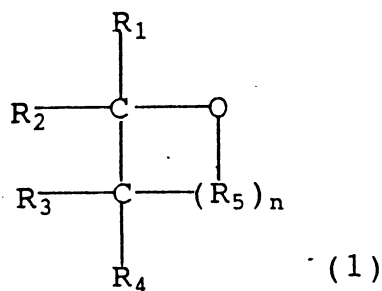
五、發明說明(4)

胺基取代之三吡化合物、和(C)0.01至5重量份之(C-1)具有平均分子量為10,000或更多之聚乙二醇和/或(C-2)具有酸性基酸價為0.5至60毫克KOH/克之改質聚烯烴蠟。

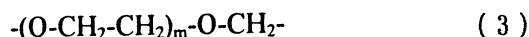
本發明將詳細敘述於此文中。

使用於聚甲醛共聚物(A)通常為一種在甲醛之主鏈段含有0.4至40莫耳%，較佳為0.4至10莫耳%之氧基烷撐單元的共聚物。共聚物是藉由將甲醛和/或其環狀低聚物(例如三噁烷或 tetraoxan)作為主單體及環狀醚作為可共聚含成分在聚合觸媒之存在下進行聚合所獲得。

用作為可共聚含成分之環狀醚較佳為一種如下列通式(1)所代表的化合物：



其中 R_1 、 R_2 、 R_3 和 R_4 是彼此相同或不同且各為氫原子或一種具有1至5個碳原子之烷基，且 R_5 為亞甲基、氧亞甲基、或以烷基取代之亞甲基團或氧亞甲基團(n 為0至3之整數)，或一種如下列通式(2)或(3)所代表的二價基團(n 為1， m 為1至4之整數)。



五、發明說明(5)

環狀醚之特定實例包括：環氧乙烷、環氧丙烷、1,3-二噁戊烷(1,3-dioxolan)、1,3-二噁庚烷、1,3,5-三噁庚烷、1,3,6-三噁辛烷。從所獲得樹脂組成物之熱安定性的觀點來看，此等之中特佳為1,3-二噁戊烷(1,3-dioxolan)。

聚合觸媒是泛用的陽離子性聚合觸媒。較佳為一種含有三氟化硼，例如一種三氟化硼之水合物和配位錯合物。特佳為三氟化硼之二乙基醚化物，其為一種與醚之配位錯合物。

聚甲醛共聚物之聚合作用可藉由與傳統已知的三噁烷(trioxan)之共聚合作用相同裝置和相同方法來進行。亦即，其可在批式或連續式系統中進行，且可應用到成塊(block)聚合或熔融聚合，其係在有機溶劑例如環己烷的存在下進行。一種配備有攪拌器之反應槽可用於批式系統，然而捏合機、擠製機、自行清洗型連續式混合器及其類似裝置具有例如在聚合時迅速硬化、高攪拌能力以克服產生熱、精密溫度控制或自行清洗以防止積垢黏附等功能者是適用於連續式成塊聚合。

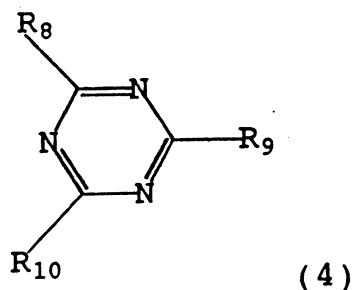
觸媒可加以去活化或從根據已知的方法之聚合反應所獲得聚甲醛共聚物中加以移除，其係使用選自第一級、第二級和第三級胺類例如二乙基胺、三乙基胺、二-異丙基胺、三-異丙基胺、單-正丁基胺、二丁基胺、三丁基胺、六氫吡啶(piperidine)和嗎啉、鹼金屬和鹼土金屬之氫氧化物、和三價有機磷化合物，或其水性溶液

五、發明說明 (b)

或有機溶液。有機溶劑之例證實例包括醇類(例如甲醇和乙醇)、酮類(例如丙酮和甲基乙基酮)、芳族化合物(例如苯、甲苯和二甲苯)、及飽和碳氫化合物(例如環己烷、正己烷和正庚烷)。此等之中，使用第三級胺或三價有機磷化合物將觸媒去活化的方法(日本專利第JP-B 55-42085號)是較佳的。

已知聚甲醛共聚物由於其分子結構其熱安定性不佳，且由於從聚合物之末端去聚合或熱氧化分解反應導致主鏈段斷裂而易分解。此外，因為分解所產生的甲醛之氧化反應所形成的甲酸會促進聚甲醛共聚物之熱氧化分解反應，聚甲醛共聚物之熱安定性大大地削弱結果導致喪失共聚物之實務應用性。因此，添加入甲醛捕捉劑是必要的以改善聚甲醛共聚物之熱安定性。因而將一種甲醛捕捉劑之經胺基取代之三吡化合物(B)添加到在本發明組成物之聚甲醛共聚物中。

作為成分(B)之經胺基取代之三吡化合物是選自具有如下列通式(4)所代表結構之經胺基取代之三吡類及經胺基取代之三吡類與甲醛之初期聚縮物之至少一種，



其中 R_8 、 R_9 和 R_{10} 是彼此相同或不同且各為氫原子、

五、發明說明(7)

鹵素原子、羥基、烷基、烷氧基、芳基、氫化芳基、胺基或經取代之胺基，其條件為至少彼等之一為胺基或取代之胺基。

經胺基取代之三吡化合物或經胺基取代之三吡化合物與甲醛之初期聚縮物的例證實例包括：胍胺、三聚氰胺、N-丁基三聚氰胺、N-苯基胺、N,N-二苯基三聚氰胺、N,N-二烯丙基三聚氰胺、**N,N',N''**-三羥甲基三聚氰胺、苯并胍胺、2,4-二胺基-6-甲基-對稱-三吡、2,4-二胺基-6-丁基-對稱-三吡、2,4-二胺基-6-苯甲基氧基-對稱-三吡、2,4-二胺基-6-丁氧基-對稱-三吡、2,4-二胺基-6-環己基-對稱-三吡、2,4-二胺基-6-氯-對稱-三吡、2,4-二胺基-6-氫硫基-對稱-三吡、2,4-氧基-4,6-二胺基-對稱-三吡(ammeline)、N,N,N',N'-四氰基乙基苯并胍胺和此等與甲醛之初期聚縮物。此等之中，特佳為三聚氰胺、羥甲基三聚氰胺、苯并胍胺和水溶性三聚氰胺-甲醛樹脂。

經胺基取代之三吡化合物(B)的數量為0.1至7重量份，較佳為0.01至1重量份，根據100重量份之聚甲醛共聚物為基準。當含量小於0.01重量份時，穩定化效果不足夠，且當含量大於7重量份時，所獲得模製品物性惡化且外觀不佳。

使用於本發明樹脂組成物之成分(C)是具有平均分子量為10,000或更多之聚乙二醇(C-1)或具有酸性基酸價為0.5上至60毫克KOH/克之聚烯烴蠟(C-2)。此等成分

五、發明說明 (8)

(C-1)和(C-2)可單獨使用或組合併用。

作為成分(C-1)之聚乙二醇是藉由環氧乙烷之開環聚合所獲得，且可具有分子量為10,000或更多，通常為10,000至30,000，較佳為10,000至25,000當其在末端具有羥基時。使用於本發明之聚乙二醇可為直鏈或分支鏈。當聚乙二醇之平均分子量為小於10,000時，幾乎不能觀察到降低收縮各向異性的效果。

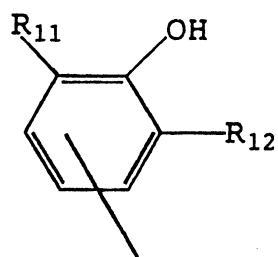
具有酸性基酸價為0.5至60毫克KOH/克之改質聚烯烴蠟(成分(C-2))較佳為具有平均分子量為30,000或更少。成分(C-2)是藉由將聚烯烴蠟之氧化改質或酸化改質所獲得。欲製成改質聚烯烴蠟時，酸性基是藉由聚烯烴蠟之氧化反應所引介入，氧化分解聚烯烴，藉由聚烯烴蠟與無機酸、有機酸或不飽和羧酸反應而引介入極性基例如羧基或磺酸基，或在聚烯烴蠟聚合時引介入具有酸性基之單體。此等是可獲自市場商標名為以氧化改質之以酸改質之聚烯烴蠟且可容易地獲得。較佳的經改質具有酸性基之聚烯烴蠟較佳為具有1.0至50毫克KOH/克且數量平均分子量通常為500至30,000，較佳為1,000至20,000。

在本發明中成分C之數量通常為0.01至5重量份，較佳0.01至1重量份，更佳為0.05至0.5重量份，以100重量份之聚甲醛共聚物為基準。當含量小於0.01重量份時，降低收縮各向異性的效果變得不足夠，且當含量大於5重量份時，強度會不利地降低。上述成分C可單獨使

五、發明說明(9)

用或兩種或多種組合併用。

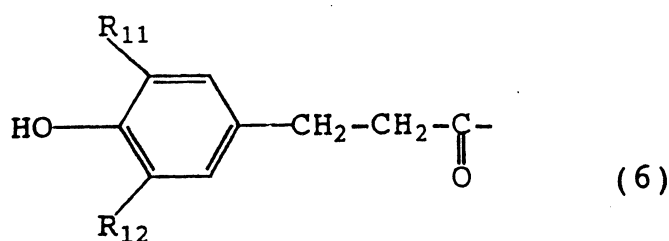
欲進一步改善本發明樹脂組成物之熱安定性時，較佳為添加入一種立體受阻型酚(D)。立體受阻型酚(D)是一種在分子中具有至少一如下列通式(5)所代表之結構的化合物(R_{11} 和 R_{12} 是彼此相同或不同且各為烷基或取代之烷基)。



(5)

立體受阻型酚之例證實例包括：2,2'-亞甲基-雙(4-甲基-6-第三丁基酚)、4,4'-亞甲基-雙(2,6-二-第三丁基酚)、1,3,5-三甲基-2,4,6-參(3,5-二-第三丁基-4-羥基苯基)苯、3,5-二-第三丁基-4-羥基苯基二甲基胺、磷酸硬脂基-3,5-二-第三丁基-4-羥基苯基酯、磷酸二乙基-3,5-二-第三丁基-4-羥基苯基酯、2,6,7-三氧-1-磷-雙環[2,2,2]-辛-4-基-甲基-3,4-二-第三丁基-4-羥基氫桂皮酸酯、3,5-二-第三丁基-4-羥基苯基-3,5-二硬脂基-硫基三胺基胺、2(2'-羥基-3',5'-二-第三丁基苯基)-5-氯苯并三唑、2,6-二-第三丁基-4-羥基甲基酚、2,4-雙-(正-辛基硫基)-6-(4-羥基-3,5-二-第三丁基烯丙基醚)-1,3,5-三吡、N,N'-六亞甲基雙(3,5-二-第三丁基-4-羥基-氫桂皮酸醛胺)、十八基-3-

此等之中，較佳為一種在分子中具有至少一種如下列通式(6)所代表之結構的化合物。



亦即，具有上述通式(6)結構之化合物的較佳實例包括： N,N' -六亞甲基雙(3,5-二-第三丁基-4-羥基-氫桂皮酸酯)、十八基-3-(3,5-二-丁基-4-羥基苯基)丙酸酯、1,6-己二醇-雙[3-(3,5-二-第三丁基-4-羥基苯基)丙酸酯]、異戊四醇基-肆[3-(3,5-二-第三丁基-4-羥基苯基)丙酸酯]、三甘醇-雙[3-(3,5-二-甲基-4-羥基苯基)丙酸酯]、三甘醇-雙[3-(3-第三丁基-5-甲基-4-羥基苯基)丙酸酯]、三甘醇-雙[3-(3,5-二-第三丁基-4-甲基-4-羥基苯基)丙酸酯]、2,2'-硫基二乙基-雙[3-(3,5-二-第三丁基-4-羥基苯基)丙酸酯]及其類似物。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明(11)

此等之中，更佳為 1,6-己二醇-雙[3-(3,5-二-第三丁基-4-羥基苯基)丙酸酯]、異戊四醇基-肆[3-(3,5-二-第三丁基-4-羥基苯基)丙酸酯]、三甘醇-雙[3-(3-第三丁基-5-甲基-4-羥基苯基)丙酸酯]、三甘醇-雙[3-(3,5-二-第三丁基-4-甲基-4-羥基苯基)丙酸酯]和 2,2'-硫基二乙基-雙[3-(3,5-二-第三丁基-4-羥基苯基)丙酸酯]及其類似物。

立體受阻型酚酚(D)之含量通常為 0.01 至 5 重量份，較佳為 0.01 至 1 重量份，以 100 重量份之聚甲醛共聚物(A)為基準。當含量小於 0.01 重量份時，藉由添加成分(D)以改善安定性效果會變得不足夠，且當含量大於 5 重量份時，在模製時會產生氣體，或所獲得模製品外觀不佳。

欲進一步改善本發明樹脂組成物之熱安定性，較佳為添加至少一種金屬化合物選自由鹼金屬和鹼土金屬之氫氧化物、無機酸鹽類、有機酸鹽類和烷氧化物所組成者。無機酸鹽類包括碳酸鹽類、磷酸鹽類、矽酸鹽類和硼酸鹽類。有機酸鹽類包括月桂酸鹽類、硬脂酸鹽類、油酸鹽類或羧酸鹽類。烷氧化物是具有 1 至 5 個碳原子之烷氧化物例如甲氧化物和乙氧化物。此等之中，較佳為鹼土金屬之氫氧化物、無機酸鹽類、有機酸鹽類和烷氧化物，且更佳為氫氧化鈣、氫氧化鎂、碳酸鈣和碳酸鎂。

至少一種選自由鹼金屬和鹼土金屬之氫氧化物、無機酸鹽類、有機酸鹽類和烷氧化物所組成者之含金屬化合

五、發明說明(一)

物的含量通常為0.001至5重量份，較佳為0.001至3重量份，以100重量份之聚甲醛共聚物(A)為基準。當含量小於0.01重量份時，藉由添加成分(E)以改善安定性效果會變得不足夠，且當含量大於5重量份時，所獲得模製品之物性惡化且外觀不佳。

本發明之樹脂組成物可含有除了安定劑以外的添加劑，例如適當含量之所需要的晶核生成劑、脫模劑、填充劑、顏料、潤滑劑、塑化劑、紫外線吸收劑、阻燃劑和阻燃助劑、其他樹脂和彈性體。填充劑之例證實例包括：礦質填充劑(例如玻璃珠、砂灰石、雲母、滑石粉、氮化硼、碳酸鈣、高嶺土、二氧化矽、黏土、石棉、矽藻土、石墨和二硫化鉬)、無機纖維(例如玻璃纖維、碾磨玻璃纖維、碳纖維、鈦酸鉀纖維和硼纖維)、及有機纖維(例如聚醯胺纖維)。

可採用各種不同方法以製造本發明之聚甲醛共聚物樹脂組成物。其必須將預定的成分加以混合或熔融捏合。將預定成分添加到已經將觸媒去活化的聚甲醛共聚物之後，較佳為藉由混合器(例如摻合器或Henschel混合器)加以預混合。預混合可在乾燥或呈濕潤產品、乳液或懸浮液形態下進行。經濕潤之產品、乳液相懸浮液是藉由添加水、甲醇、丙酮、苯、甲苯、環己烷或其他已知的溶劑到聚甲醛共聚物中。

上述諸成分可呈熔融態從擠製機之筒管所形成附加的添加口未經預混合直接添加到聚甲醛共聚物(A)中。

五、發明說明(一)

預定之諸成分和聚甲醛共聚物可使用一種選自單螺旋和雙螺旋擠製機、捏合機和班伯利混合機之捏合機加以熔融捏合，其中較佳為擠製機。更佳為單螺旋或雙螺旋擠製機，其可在預定之減壓下從排氣孔將分解之甲醛和雜質加以移除。特佳為雙螺旋擠製機，其可在預定之減壓下從兩個或更多之排氣孔將氣體移除。

實務應用上具有多種雙螺旋擠製機，例如一種擠製機是兩組螺旋同方向旋轉或逆方向旋轉，一種具有深螺旋溝槽之擠製機，一種具有淺螺旋溝槽之擠製機，一種具有標準螺旋之擠製機，一種具有逆向螺旋之擠製機，及一種併用捏合段以改善捏合效果之擠製機，一種具有密封環以改善脫氣效果之擠製機等等。基本上具有熔融捏合能力以充分分散安定劑但是不會削弱聚甲醛共聚物之熱安定性的任何擠製機皆可接受。熔融溫度通常為160至270℃。

實施例

提供參考例、實施例和比較例以詳細敘述本發明之具體實例和效果。其應該了解到本發明並不受限於此等實施例。

展示於實施例和比較例之樹脂組成物的性質是根據下列方法所測得。

(1) 熱安定性試驗

使用夾持壓為75噸之射出成形模製機，以在缸筒中之滯留時間為基準，量測在缸筒溫度為240℃、模具溫度

五、發明說明 (4)

為 70°C 和模製周期為 30 秒下直到形成銀條痕 (silver streak) 所需要的滯留時間 (分鐘) 作為評估銀條痕形成時間。該值愈大，熱安定性變得愈高。

在表中「未經著色 ("Non-colored")」者是展示當樹脂組成物未經與碳黑混合加以模製所獲得之結果，而在表中「著黑色 ("black colored")」者展示當樹脂組成物與碳黑混合時所獲得之結果。

(2) 收縮係數和各向異性試驗

使用夾持壓為 75 噸之射出成形模製機，在缸筒溫度為 200°C 和模具溫度為 70°C 下射出成形模製具有扇澆口 (fan gate) 量測 100 毫米長度 × 100 毫米寬度 × 4 毫米厚度之正方形模製板之後，切割 L 澆口 (gate) 並讓其靜置在 23°C 和 50% RH 下為期 48 小時。然後 L 澆口之收縮係數 (%) 和各向異性 (%) 是獲自下列表示為 L 澆口在流動方向之尺寸 (毫米) 以 D_{p1} 所代表，且 L 澆口在對流動方向垂直之方向的尺寸 (毫米) 以 D_{v1} 所代表。

收縮係數 (流動方向) $S_p = (D_{p0} - D_{p1}) / D_{p0} \times 100 (\%)$

收縮係數 (垂直方向) $S_v = (D_{v0} - D_{v1}) / D_{v0} \times 100 (\%)$

各向異性 = $S_p - S_v (\%)$

D_{p0} ：在流動方向模具之尺寸 (毫米)

D_{v0} ：在流動方向模具之尺寸 (毫米)

D_{p1} ：在流動方向模具之尺寸 (毫米)

D_{v1} ：在流動方向模具之尺寸 (毫米)

S_p ：在流動方向模製品之收縮係數 (%)

五、發明說明 (15)

S_v : 在垂直方向模製品之收縮係數 (%)

參考例 1

100重量份三噁烷 (trioxan) 和 45重量份 1,3-二噁戊烷 (1,3-dioxolan) 作為共單體是在具有彼此銜接之明輪葉的雙螺旋捏合機中，使用醚合三氟化硼 (boron trifluoride etherate) 作為觸媒且甲縮醛 (methylal) 作為鏈轉移劑劑加以聚合。在聚合末期，以含有少量三苯基磷 (triphenyl phosphine) 之苯溶液將觸媒去活化且加以碾磨成聚甲醛共聚物。聚甲醛共聚物在對-氯仿 (含有 α -松油萜) (α -pinene) 在 60°C 之極限黏度為 1.45dl/g。

參考例 2

100重量份三噁烷 (trioxan) 和 2.5重量份環氧乙烷 (ethylene oxide) 作為共單體是在具有彼此銜接之明輪葉的雙螺旋捏合機中，使用醚合三氟化硼 (boron trifluoride etherate) 作為觸媒且甲縮醛 (methylal) 作為鏈轉移劑劑加以聚合。在聚合末期，以含有少量三苯基磷 (triphenyl phosphine) 之苯溶液將觸媒去活化且加以碾磨成聚甲醛共聚物。聚甲醛共聚物在對-氯仿 (含有 α -松油萜) (α -pinene) 在 60°C 之極限黏度為 1.43 dl/g。

實施例 1

將 0.3重量份三乙二醇-雙 [3-(3-第三丁基-5-甲基-4-羥苯基)丙酸酯 (製自 Ciba Geigy Co., Ltd. 立體受阻型

五、發明說明 (16)

酚商標名為 Irganox 245) 作為安定劑、0.1 重量份三聚氰胺、0.05 重量份氫氧化鎂和 0.2 重量份平均分子量為 10,000 之聚乙二醇添加到 100 重量份之在參考例 1 所製得之聚甲醛共聚物，且以 Henschel 混合器加以預混合。然後使用一種具有排氣孔之雙螺旋擠製機在缸筒溫度為 200℃ 下將所獲得之混合物加以熔融捏合，且加以製粒成樹脂組成物。樹脂組成物之色彩是藉由將 0.3 重量份碳黑摻合入酯粒中並以雙螺旋擠製機再加以熔融捏合來加以調整。評估之結果展示於表 1 中。

實施例 2 和 3

聚甲醛樹脂組成物是以與實施例 1 相同方法所製得，例外的是聚乙二醇之平均分子量改變為 20,000 和 25,000 並加以測試評估。評估之結果展示於表 1。

比較例 1

聚甲醛樹脂組成物是以與實施例 1 相同方法所製得，例外的是聚乙二醇之平均分子量改變為 6,000 並加以測試評估。評估之結果展示於表 1。

比較例 2 至 4

聚甲醛樹脂組成物是以與實施例 1 相同方法所製得，例外的是將聚乙二醇移除且三聚氰胺之數量改變為 0.0 至 0.1 重量份，並加以測試評估。評估之結果展示於表 1。

實施例 4 和 7

聚甲醛樹脂組成物是以與實施例 1 相同方法所製得，例外的是聚乙二醇 (平均分子量為 20,000) 之數量改變為

五、發明說明(7)

0.05至0.4重量份，並加以測試評估。評估之結果展示於表1。

實施例8和比較例5

將10重量份滑石粉與實施例1所製得聚甲醛樹脂組成物酯粒相混合之後，以雙螺旋擠製機在缸筒溫度為200℃下將所獲得之混合物加以熔融捏合，且加以製粒成樹脂組成物。樹脂組成物之色彩是藉由將0.3重量份碳黑摻合入酯粒中並以雙螺旋擠製機再加以熔融捏合來加以調整。評估之結果展示於表1中。為比較用，並未含有聚乙二醇之樹脂組成物的評估結果是展示於表1。

實施例9和比較例6

將0.3重量份三乙二醇-雙〔3-(3-第三丁基-5-甲基-4-羥苯基)丙酸酯(製自Ciba Geigy Co., Ltd.立體受阻型酚商標名為Irganox 245)作為安定劑、0.1重量份三聚氰胺0.05重量份氫氧化鎂和0.2重量份平均分子量為20,000之聚乙二醇添加到100重量份之在參考例2所製得之聚甲醛共聚物，且以Henschel混合器加以預混合。然後使用一種具有排氣孔之雙螺旋擠製機在缸筒溫度為200℃下將所獲得之混合物加以熔融捏合，且加以製粒成樹脂組成物。樹脂組成物之色彩是藉由將0.3重量份碳黑摻合入酯粒中並以雙螺旋擠製機再加以熔融捏合來加以調整。評估之結果展示於表1中。為比較用，藉由剔除聚乙二醇所獲得樹脂組成物之評估結果是展示於表1。

經濟部智慧財產局員工消費合作社印製

表 1

	單體 類 型	安 定 劑				
		聚乙二醇 重 量 份	經胺基改質 之三呋 重 量 份	立體受阻 型酚 重 量 份	金屬 化合物 重 量 份	無機填充 材料 重 量 份
實施例 1	1,3-二噁戊烷	A-1(0.20)	B-1(0.10)	C-1(0.30)	D-1(0.05)	
實施例 2	1,3-二噁戊烷	A-2(0.20)	B-1(0.10)	C-1(0.30)	D-1(0.05)	
實施例 3	1,3-二噁戊烷	A-3(0.20)	B-1(0.10)	C-1(0.30)	D-1(0.05)	
實施例 4	1,3-二噁戊烷	A-2(0.05)	B-1(0.10)	C-1(0.30)	D-1(0.05)	
實施例 5	1,3-二噁戊烷	A-2(0.10)	B-1(0.10)	C-1(0.30)	D-1(0.05)	
實施例 6	1,3-二噁戊烷	A-2(0.15)	B-1(0.10)	C-1(0.30)	D-1(0.05)	
實施例 7	1,3-二噁戊烷	A-2(0.40)	B-1(0.10)	C-1(0.30)	D-1(0.05)	
實施例 8	1,3-二噁戊烷	A-2(0.20)	B-1(0.10)	C-1(0.30)	D-1(0.05)	E-1(10.00)
實施例 9	環氧乙烷	A-2(0.20)	B-1(0.10)	C-1(0.30)	D-1(0.05)	
比較例 1	1,3-二噁戊烷	A-4(0.20)	B-1(0.10)	C-1(0.30)	D-1(0.05)	
比較例 2	1,3-二噁戊烷		B-1(0.10)	C-1(0.30)	D-1(0.05)	
比較例 3	1,3-二噁戊烷		B-1(0.05)	C-1(0.30)	D-1(0.05)	
比較例 4	1,3-二噁戊烷			C-1(0.30)	D-1(0.05)	
比較例 5	1,3-二噁戊烷		B-1(0.10)	C-1(0.30)	D-1(0.05)	E-1(10.00)
比較例 6	環氧乙烷		B-1(0.10)	C-1(0.30)	D-1(0.05)	

A	1	2	3	4	1	1	1	1	1
A	A	A	A	B	C	D	E		
聚	聚	聚	聚	聚	三	Ir	氣	滑	
乙	乙	乙	乙	乙	聚	ganox	氣	石	
二	二	二	二	二	氟	化	粉		
醇	醇	醇	醇	醇	胺		鎂		
(	(	(	(	(	平	平	平	平	245)
均	均	均	均	均	分	分	分	分	
子	子	子	子	子	量	量	量	量	
為	為	為	為	為	10,000)	20,000)	25,000)	6,000)	

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

線

五、發明說明 (19)

表 1 (續)

	收縮各向異性 (100 x 100 x 4 mm)			熱安定性 (分鐘)	
	收縮係數 流動方向	收縮係數 垂直方向	各向異性	未著色	著黑色
實施例 1	2.29 %	2.20 %	0.09 %	70	35
實施例 2	2.26 %	2.18 %	0.08 %	70	40
實施例 3	2.26 %	2.17 %	0.09 %	70	35
實施例 4	2.33 %	2.22 %	0.11 %	70	30
實施例 5	2.29 %	2.20 %	0.09 %	70	35
實施例 6	2.27 %	2.19 %	0.08 %	70	35
實施例 7	2.24 %	2.18 %	0.06 %	70	40
實施例 8	2.06 %	2.00 %	0.06 %	50	20
實施例 9	2.27 %	2.18 %	0.09 %	50	25
比較例 1	2.32 %	2.18 %	0.14 %	60	20
比較例 2	2.29 %	2.14 %	0.15 %	60	20
比較例 3	2.30 %	2.17 %	0.13 %	30	10
比較例 4	2.34 %	2.32 %	0.02 %	5	無法量測
比較例 5	2.10 %	1.99 %	0.11 %	40	10
比較例 6	2.29 %	2.13 %	0.16 %	40	10

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

線

五、發明說明(20)

實施例 10

將 0.3 重量份三乙二醇-雙〔3-(3-第三丁基-5-甲基-4-
羥苯基)丙酸酯(製自 Ciba Geigy Co., Ltd. 立體受阻型
酚商標名為 Irganox 245)作為安定劑、0.1 重量份三聚
氰胺、0.05 重量份氫氧化鎂和 0.2 重量份聚乙烯蠟 F-1(酸
價改質型、分子量為 4,000、酸價為 1.0 mg-KOH/g)添加
到 100 重量份之在參考例 1 所製得之聚甲醛共聚物，且
以 Henschel 混合器加以預混合。然後使用一種具有排氣
孔之雙螺旋擠製機在缸筒溫度為 200°C 下將所獲得之混
合物加以熔融捏合，且加以製粒成樹脂組成物。樹脂組
成物之色彩是藉由將 0.3 重量份碳黑摻合入酯粒中並以
雙螺旋擠製機再加以熔融捏合來加以調整。評估之結果
展示於表 2 中。

實施例 11

聚甲醛樹脂組成物是以與實施例 10 相同方法所製得，
例外的是使用聚乙烯蠟 F-2(酸價改質型、分子量為 3,200
、酸價為 12 mg-KOH/g)以取代聚乙烯蠟 F-1。評估之結果
展示於表 2。

實施例 12

聚甲醛樹脂組成物是以與實施例 10 相同方法所製得，
例外的是使用聚乙烯蠟 F-3(酸價改質型、分子量為 2,700
、酸價為 30 mg-KOH/g)以取代聚乙烯蠟 F-1。評估之結果
展示於表 2。

五、發明說明(一)

實施例 13

聚甲醛樹脂組成物是以與實施例 10 相同方法所製得，例外的是使用聚乙烯蠟 F-4 (酸價改質型、分子量為 8,000、酸價為 2.0 mg-KOH/g) 以取代聚乙烯蠟 F-1。評估之結果展示於表 2。

實施例 14 和 16

聚甲醛樹脂組成物是以與實施例 10 相同方法所製得，例外的是使用聚乙烯蠟 F-1 (酸價改質型、分子量為 4,000、酸價為 1.0 mg-KOH/g) 之含量是改變為 0.05 至 0.4 重量份。評估之結果展示於表 2。

比較例 7

聚甲醛樹脂組成物是以與實施例 10 相同方法所製得，例外的是使用聚乙烯蠟 F-5 (泛用高密度型、分子量為 8,000、酸價為 0 mg-KOH/g) 以取代聚乙烯蠟 F-1。評估之結果展示於表 2。

實施例 8

聚甲醛樹脂組成物是以與實施例 10 相同方法所製得，例外的是使用高分子量聚乙烯蠟 F-6 (分子量為 100,000) 以取代聚乙烯蠟 F-1。評估之結果展示於表 2。

實施例 17 和 比較例 9

將 10 重量份滑石粉與實施例 10 所製得聚甲醛樹脂組成物酯粒相混合之後，以雙螺旋擠製機在缸筒溫度為 200℃ 下將所獲得之混合物加以熔融捏合，且加以製粒成樹脂組成物。樹脂組成物之色彩是藉由將 0.3 重量份碳黑摻

五、發明說明 (ㄣ)

合入螺旋擠製機再加以熔融捏合來加以調整。評估之結果展示於表 2 中。為比較用，並未含有聚乙炔蠟之樹脂組成物的評估結果是展示於表 2。

實施例 18 和比較例 10

將 0.3 重量份三乙二醇-雙〔3-(3-第三丁基-5-甲基-4-羥苯基)丙酸酯(製自 Ciba Geigy Co., Ltd. 立體受阻型酚商標名為 Irganox 254)作為安定劑、0.1 重量份三聚氰胺、0.05 重量份氫氧化鎂和 0.2 重量份聚乙炔蠟 F-1 (酸價改質型、分子量為 4,000、酸價為 1.0 mg-KOH/g) 添加到 100 重量份之在參考例 2 所製得之聚甲醛共聚物，且以 Henschel 混合器加以預混合。然後使用一種具有排氣孔之雙螺旋擠製機在缸筒溫度為 200℃ 下將所獲得之混合物加以熔融捏合，且加以製粒成樹脂組成物。樹脂組成物之色彩是藉由將 0.3 重量份碳黑摻合入酯粒中並以雙螺旋擠製機再加以熔融捏合來加以調整。評估之結果展示於表 2 中。藉由剔除聚乙炔蠟所獲得之樹脂組成物的評估結果是展示於表 2 作為比較用。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

經濟部智慧財產局員工消費合作社印製

表 2

單體 類型	安定劑					無機填充 材料重量份
	聚乙二醇 重量份	經胺基改質 之三吡啶 重量份	立體受阻 型酚 重量份	金屬 化合物 重量份		
實施例 10	1,3-二噁戊烷	F-1(0.20)	B-1(0.10)	C-1(0.30)	D-1(0.05)	
實施例 11	1,3-二噁戊烷	F-2(0.20)	B-1(0.10)	C-1(0.30)	D-1(0.05)	
實施例 12	1,3-二噁戊烷	F-3(0.20)	B-1(0.10)	C-1(0.30)	D-1(0.05)	
實施例 13	1,3-二噁戊烷	F-4(0.05)	B-1(0.10)	C-1(0.30)	D-1(0.05)	
實施例 14	1,3-二噁戊烷	F-1(0.05)	B-1(0.10)	C-1(0.30)	D-1(0.05)	
實施例 15	1,3-二噁戊烷	F-1(0.10)	B-1(0.10)	C-1(0.30)	D-1(0.05)	
實施例 16	1,3-二噁戊烷	F-1(0.40)	B-1(0.10)	C-1(0.30)	D-1(0.05)	
實施例 17	1,3-二噁戊烷	F-1(0.20)	B-1(0.10)	C-1(0.30)	D-1(0.05)	E-1(10.00)
實施例 18	環氧乙烷	F-1(0.20)	B-1(0.10)	C-1(0.30)	D-1(0.05)	
比較例 7	1,3-二噁戊烷	F-5(0.20)	B-1(0.10)	C-1(0.30)	D-1(0.05)	
比較例 8	1,3-二噁戊烷	F-6(0.20)	B-1(0.10)	C-1(0.30)	D-1(0.05)	
比較例 9	1,3-二噁戊烷		B-1(0.10)	C-1(0.30)	D-1(0.05)	E-1(10.00)
比較例 10	環氧乙烷		B-1(0.10)	C-1(0.30)	D-1(0.05)	

[illegible]

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

線

五、發明說明 (>4)

表 2 (續)

	收縮各向異性 (100 x 100 x 4 mm)			熱安定性 (分鐘)	
	收縮係數 流動方向	收縮係數 垂直方向	各向異性	未著色	著黑色
實施例 10	2.38 %	2.30 %	0.08 %	70	35
實施例 11	2.30 %	2.21 %	0.09 %	70	30
實施例 12	2.26 %	2.17 %	0.09 %	70	30
實施例 13	2.27 %	2.18 %	0.09 %	70	30
實施例 14	2.33 %	2.22 %	0.11 %	65	25
實施例 15	2.37 %	2.28 %	0.09 %	70	30
實施例 16	2.39 %	2.32 %	0.07 %	70	35
實施例 17	2.18 %	2.11 %	0.07 %	50	15
實施例 18	2.27 %	2.18 %	0.09 %	50	20
比較例 7	2.32 %	2.18 %	0.15 %	60	20
比較例 8	2.32 %	2.18 %	0.16 %	60	20
比較例 9	2.22 %	2.10 %	0.12 %	40	5
比較例 10	2.29 %	2.13 %	0.16 %	40	10

五、發明說明 (25)

因為本發明之聚甲醛樹脂組成物當其在模製後長期靜置或在高溫大氣下具有極低收縮各向異性及特優熱安定性，其適用於作為例如需要尺寸安定性之精密零件的應用領域之模製材料。本發明之樹脂組成物免於熱安定性降低、機械性質降低和模製品表面狀態惡化，此等皆為先前技藝藉由摻合各種不同樹脂和填充劑以改善收縮各向異性之方向的難題。因此，其可廣泛地使用於例如汽車、電器和電子零件、構築材料和家用電器之已經使用聚甲醛樹脂的應用領域。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

四、中文發明摘要 (發明之名稱：)

聚 甲 醛 樹 脂 組 成 物

一 種 聚 甲 醛 樹 脂 組 成 物 ， 其 係 包 含 ：

(A) 100 重 量 份 之 聚 甲 醛 共 聚 物 ；

(B) 0.01 至 7 重 量 份 之 經 胺 基 取 代 之 三 吡 化 合 物 ； 和

(C) 0.01 至 5 重 量 份 之 (C-1) 具 有 平 均 分 子 量 為 10,000
或 更 多 之 聚 乙 二 醇 和 / 或

(C-2) 具 有 酸 性 基 酸 價 為 0.5 至 60 毫 克 KOH / 克 之 改 質
聚 烯 烴 蠟 。

根 據 本 發 明 可 提 供 一 種 聚 甲 醛 樹 脂 模 製 品 ， 其 具 有 低
收 縮 各 向 異 性 、 特 優 熱 安 定 性 和 尺 寸 安 定 性 。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

裝

訂

線

英文發明摘要 (發明之名稱： POLYOXYMETHYLENE RESIN COMPOSITION)

A polyoxymethylene resin composition comprising:

(A) 100 parts by weight of a polyoxymethylene
copolymer;

(B) 0.01 to 7 parts by weight of an amine-substituted
triazine compound; and

(C) 0.01 to 5 parts by weight of (C-1) polyethylene
glycol having an average molecular weight of 10,000 or more
and/or (C-2) modified polyolefin wax having an acidic group
with an acid value of 0.5 to 60 mg-KOH/g.

According to the present invention, there can be
provided a polyoxymethylene resin molded product which has
low shrink anisotropy, excellent thermal stability and
dimensional stability.

六、申請專利範圍

第 88107677 號「聚甲醛樹脂組成物」專利案

(90 年 8 月 9 日修正)

六 申請專利範圍：

1. 一種聚甲醛樹脂組成物，係包含：
 - (A) 100 重量份之聚甲醛共聚物；
 - (B) 0.01 至 1 重量份之經胺基取代之三吡化合物；和
 - (C) 0.05 至 5 重量份之 (C-1) 具有平均分子量為 10,000 至 30,000 之聚乙二醇和 / 或 (C-2) 具有酸性基酸價為 1.0 至 50 毫克 KOH / 克之改質聚烯烴蠟。
2. 如申請專利範圍第 1 項之聚甲醛樹脂組成物，其係進一步包含：(D) 0.01 至 1 重量份之立體受阻型酚 (以 100 重量份之聚甲醛共聚物 (A) 為基準)。
3. 如申請專利範圍第 1 或 2 項之聚甲醛樹脂組成物，其係進一步包含：(E) 0.001 至 3 重量份之至少一種金屬化合物選自由鹼金屬和鹼土金屬之氫氧化物、無機酸鹽類、有機酸鹽類和烷氧化物所組成者 (以 100 重量份之聚甲醛共聚物 (A) 為基準)。
4. 如申請專利範圍第 1 項之聚甲醛樹脂組成物，其中聚甲醛共聚物 (A) 是藉由將三噁烷與至少一種環狀醚作為可共聚成分在三氟化硼或其配位化合物作為觸媒之存在下進行聚合所製得。
5. 如申請專利範圍第 4 項之聚甲醛樹脂組成物，其中環狀醚是 1,3-二噁戊烷 (1,3-dioxolan)。

六、申請專利範圍

6. 一種聚甲醛樹脂組成物，係包含：

- (A) 100 重量份之聚甲醛共聚物；
- (B) 0.01 至 1 重量份之經胺基取代之三吡化合物；
- (C) 0.05 至 5 重量份之具有平均分子量為 10,000 至 30,000 之聚乙二醇；
- (D) 0.01 至 1 重量份之立體受阻型酚；和
- (E) 0.001 至 3 重量份之至少一種金屬化合物選自由鹼金屬和鹼土金屬之氫氧化物、無機酸鹽類、有機酸鹽類和烷氧化物所組成者。

7. 一種聚甲醛樹脂組成物，係包含：

- (A) 100 重量份之聚甲醛共聚物；
- (B) 0.01 至 1 重量份之經胺基取代之三吡化合物；
- (C) 0.05 至 5 重量份之具有酸性基酸價為 1.0 至 50 毫克 KOH/克之改質聚烯烴；
- (D) 0.01 至 1 重量份之立體受阻型酚；和
- (E) 0.01 至 3 重量份之至少一種金屬化合物選自由鹼金屬和鹼土金屬之氫氧化物、無機酸鹽類、有機酸鹽類和烷氧化物所組成者。