

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2005 年 1 月 13 日 (13.01.2005)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2005/003232 A1

- (51) 国際特許分類: **C08L 59/00**, C08K 3/40, 9/06
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2004/009526
- (22) 国際出願日: 2004 年 7 月 5 日 (05.07.2004)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願2003-271825 2003 年 7 月 8 日 (08.07.2003) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): ポリプラスチック株式会社 (POLYPLASTICS CO., LTD.) [JP/JP]; 〒1088280 東京都港区港南二丁目 1 8 番 1 号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 池谷 啓 (IKE-TANI, Hiraku) [JP/JP]; 〒4168533 静岡県富士市宮島 9 7 3 番地 ポリプラスチック株式会社内 Shizuoka (JP). 穴田 幸雄 (ANADA, Sachio) [JP/JP]; 〒4168533 静岡県富士市宮島 9 7 3 番地 ポリプラスチック株式会社内 Shizuoka (JP).
- (74) 代理人: 古谷 聡, 外 (FURUYA, Satoshi et al.); 〒1030007 東京都中央区日本橋浜町 2-1 7-8 浜町花町ビル 6 階 Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- 添付公開書類:
— 国際調査報告書
- 2 文字コード及び他の略語については、定期発行される各 PCT ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: POLYACETAL RESIN COMPOSITION

(54) 発明の名称: ポリアセタール樹脂組成物

(57) **Abstract:** A polyacetal resin composition containing a glass inorganic filler is disclosed which has achieved excellent mechanical strength by improving adhesion between the glass inorganic filler and the polyacetal resin. The polyacetal resin composition is obtained by blending 100 parts by weight of a polyacetal resin component (A) with 3-200 parts by weight of a glass inorganic filler (B). As the polyacetal resin component (A), 99.9-80 parts by weight of a polyacetal resin (A1) substantially having a straight-chain molecular structure is used in combination with 0.1-20 parts by weight of a polyacetal resin (A2) having a branched or crosslinked structure.

(57) 要約: ガラス系無機充填材を含有するポリアセタール樹脂組成物において、ガラス系無機充填材とポリアセタール樹脂との密着性を改善し優れた機械的強度を達成する。ポリアセタール樹脂成分 (A) 100 重量部にガラス系無機充填材 (B) 3~200 重量部を配合してなるポリアセタール樹脂組成物であって、該ポリアセタール樹脂成分 (A) として、実質的に直鎖の分子構造を有するポリアセタール樹脂 (A1) 99.9~80 重量部と、分岐又は架橋構造を有するポリアセタール樹脂 (A2) 0.1~20 重量部とを併用する。

WO 2005/003232 A1

明 細 書

ポリアセタール樹脂組成物

技術分野

[0001] 本発明は、機械的特性の優れたポリアセタール樹脂組成物に関するものである。

背景技術

[0002] ポリアセタール樹脂の機械的特性、例えば強度や剛性を向上させるために、ガラス系無機充填材などの強化材を配合することが知られている。

[0003] しかしながら、ポリアセタール樹脂は活性に乏しく、またガラス系無機充填材も活性に乏しいため、単にポリアセタール樹脂にガラス系無機充填材を配合し溶融混練しただけでは両者の密着性は不十分なものとなり、期待するほどの機械的特性の向上が得られない場合が多い。

[0004] そこで、ポリアセタール樹脂とガラス系無機充填材との密着性を向上させて機械的特性を改良するための各種の方法が提案されている。

[0005] 例えば、ポリアセタール樹脂にガラス繊維とフェノキシ樹脂を配合すること(特開昭49-98458号公報、特許請求の範囲参照)、ポリアセタール樹脂にガラス繊維と過酸化合物とシラン系カップリング剤を添加すること(特開昭60-219252号公報、特許請求の範囲参照)、ポリオキシメチレン(ポリアセタール樹脂)にポリウレタンエマルジョンでサイジングしたガラス繊維を配合すること、更にポリウレタンエマルジョンにシランカップリング剤を含有させること(特開昭61-236851号公報、特許請求の範囲第1〜8項、第9〜13項参照)、ポリオキシメチレン(ポリアセタール樹脂)に、好ましくはシランカップリング剤で表面処理したガラス繊維及びガラスフレークを配合すること(特開昭62-91551号公報、特許請求の範囲1、2参照)、ポリアセタール樹脂にガラス系無機充填剤とホウ酸化化合物を添加すること、更に該ガラス系無機充填剤を特定のシラン化合物で表面処理すること(特開平9-151298号公報、特許請求の範囲、請求項1、請求項4参照)、ポリアセタール樹脂にガラス系無機充填材とヒドロキシカルボン酸化合物を添加すること、更に該ガラス系無機充填材を特定のシラン化合物で表面処理すること(特開2002-371168号公報、特許請求の範囲、請求項1、請求項3参照)

)などが知られている。

特許文献1:特開昭49-98458号公報(特許請求の範囲)

特許文献2:特開昭60-219252号公報(特許請求の範囲)

特許文献3:特開昭61-236851号公報(特許請求の範囲第1-8項、第9-13項)

特許文献4:特開昭62-91551号公報(特許請求の範囲1、2)

特許文献5:特開平9-151298号公報(特許請求の範囲、請求項1、請求項4)

特許文献6:特開2002-371168号公報(特許請求の範囲、請求項1、請求項3)

発明の開示

発明が解決しようとする課題

[0006] しかしながら、これらの手法はいずれも、ガラス系無機充填材の化学的活性を高めるためには機能するものの、これだけでは化学的に不活性なポリアセタール樹脂との密着性を改善し優れた機械的強度を達成するためには必ずしも十分ではない。

[0007] 本発明は、かかる課題を解決し、近年、ポリアセタール樹脂の利用分野の拡大に伴い要求されるより高度の機械的特性に応え得るポリアセタール樹脂組成物を提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

[0008] 本発明者らはかかる課題に鑑み、優れた機械的物性を持つ強化ポリアセタール樹脂組成物を得るべく鋭意研究を重ねた結果、ポリアセタール樹脂成分の1つとして分岐又は架橋構造を導入したポリアセタール樹脂を特定割合で配合することにより、かかる課題が顕著に改善されることを見出し、本発明を完成するに至った。

[0009] 即ち、本発明は、ポリアセタール樹脂成分(A)100重量部にガラス系無機充填材(B)3-200重量部を配合してなるポリアセタール樹脂組成物であって、該ポリアセタール樹脂成分(A)が、実質的に直鎖の分子構造を有するポリアセタール樹脂(A1)99.9-80重量部と、分岐又は架橋構造を有するポリアセタール樹脂(A2)0.1-20重量部とからなることを特徴とするポリアセタール樹脂組成物である。

発明を実施するための最良の形態

[0010] 以下、本発明について詳細に説明する。本発明は、ガラス系無機充填材を配合し

て強化したポリアセタール樹脂組成物において、ポリアセタール樹脂成分(A)が、実質的に直鎖の分子構造を有するポリアセタール樹脂(A1)と、分岐又は架橋構造を有するポリアセタール樹脂(A2)とからなることを特徴とする。

[0011] 本発明に用いられる実質的に直鎖の分子構造を有するポリアセタール樹脂(A1)はオキシメチレン基($-\text{CH}_2\text{O}-$)を主たる構成単位とする高分子化合物で、ポリオキシメチレンホモポリマー、オキシメチレン基以外に他の構成単位を少量含有するコポリマー(ブロックコポリマーを含む)の何れにてもよいが、特にコポリマーを用いるのが好ましい。

[0012] コポリマーは、主としてオキシメチレン基($-\text{CH}_2\text{O}-$)からなる繰り返し単位中に、炭素数2〜6のオキシアルキレン基が散在してなる、重量平均分子量が5000以上の高分子化合物であり、一般的には、ホルムアルデヒドの環状三量体であるトリオキサンと、環状エーテル化合物及び環状ホルマール化合物から選ばれる化合物とを共重合することによって製造され、通常、加水分解によって末端の不安定部分を除去して熱分解に対して安定化される。かかるコポリマーとしては、トリオキサン(a)99.9〜90.0重量%と環状エーテル化合物及び環状ホルマール化合物から選ばれる化合物(b)0.1〜10重量%とを共重合して得られる共重合体が好ましい。かかる共重合体を用いた場合、本発明の効果が特に顕著に生じる。

[0013] 共重合のための環状エーテル化合物又は環状ホルマール化合物としては、例えばエチレンオキサイド、1, 3-ジオキソラン、ジエチレングリコールホルマール、1, 4-ブタンジオールホルマール等が用いられる。これらは、分岐或いは架橋構造を形成しないものである。

[0014] 又、上記成分の他に一般的には分子量を調整する成分が併用され、得られる重合体の分子量が調整される。分子量調整をする成分としては、不安定末端を形成することのない連鎖移動剤、即ち、メチラール、メトキシメチラール、ジメトキシメチラール、トリメトキシメチラール、オキシメチレンジ- n -ブチルエーテルの如きアルコキシ基を有する化合物の1種または2種以上が例示される。

[0015] 本発明において使用する上記の如きポリアセタール樹脂(A1)は、190℃、荷重2160 gで測定されるメルトインデックス(MI)が1〜50g/minのものが好ましい。MIが小さ

過ぎる場合は加工性に劣るものになり、大き過ぎると本発明の効果が生じ難くなる。

[0016] 次に、本発明において用いる分岐又は架橋構造を有するポリアセタール樹脂(A2)は、上記の如きポリアセタール樹脂(A1)の製造において、ホルムアルデヒド或いはトリオキサン等と共重合可能であり、かつ共重合することによって分岐或いは架橋単位を形成し得る化合物を更に添加して共重合することによって得られる。

[0017] 分岐又は架橋構造を有するかかるポリアセタール樹脂(A2)として特に好ましいのは、トリオキサン(a)99.99〜90重量%、環状エーテル化合物及び環状ホルマール化合物から選ばれる化合物(b)0〜10重量%及び多官能グリシジルエーテル化合物(c)0.01〜1.0重量%を共重合することによって得られるものである。

[0018] ここで、上記による分岐又は架橋ポリアセタール樹脂(A2)の製造に用いるトリオキサン(a)、環状エーテル化合物及び環状ホルマール化合物から選ばれる化合物(b)は、前記ポリアセタール樹脂(A1)の説明で詳述した通りの化合物である。分岐又は架橋ポリアセタール樹脂(A2)の製造に用いる化合物(b)は、ポリアセタール樹脂(A1)の製造に用いる化合物と同一でも、各々異なってもよい。また、かかる化合物(b)は、分岐又は架橋構造を有するかかるポリアセタール樹脂(A2)の構成成分として特に必須とされるものではないが、分岐・架橋ポリアセタール樹脂(A2)の製造を安定して行なうため、また得られる分岐・架橋ポリアセタール樹脂(A2)の熱安定性や加工性を高めるためには、0.1〜10重量%を共重合させるのが好ましく、特に好ましくは0.5〜5重量%である。

[0019] また、多官能グリシジルエーテル化合物(c)としては、1分子中に3個又は4個のグリシジルエーテル基を有するものが特に好ましく、具体的にはトリメチロールプロパントリグリシジルエーテル、グリセロールトリグリシジルエーテル及びペンタエリスリトールテトラグリシジルエーテルが好ましい化合物として挙げられる。かかる多官能グリシジルエーテル化合物(c)の共重合割合は0.01〜1.0重量%であり、特に好ましくは0.02〜0.5重量%である。

[0020] 本発明で用いる分岐又は架橋ポリアセタール樹脂(A2)は、前記ポリアセタール樹脂(A1)と同様に、一般的には適量の分子量調整剤を添加して、カチオン重合触媒を用いてカチオン重合を行う等の方法で得られる。また、重合装置、重合条件、重合

後の触媒の失活処理及びこれに続く後処理等も、ポリアセタール樹脂(A1)の製造法に準じて行えばよい。

- [0021] 本発明において使用する上記の如きポリアセタール樹脂(A2)は、190℃、荷重2160gで測定されるメルトインデックス(MI)が0.1〜10g/minのものが好ましい。MIが小さ過ぎる場合は加工性に劣るものになり、大き過ぎると本発明の効果が生じ難くなる。
- [0022] 本発明において、ポリアセタール樹脂成分(A)を構成するポリアセタール樹脂(A1)と分岐又は架橋ポリアセタール樹脂(A2)の重量比は、 $A1/A2=99.9\sim 80$ 重量部/0.1〜20重量部である。分岐又は架橋ポリアセタール樹脂(A2)が0.1重量部未満、或いは、20重量部を超える場合では、いずれも機械的物性の改善が不十分となる。ポリアセタール樹脂(A1)と分岐又は架橋ポリアセタール樹脂(A2)の一般的に好ましい割合は、 $A1/A2=99.5\sim 90$ 重量部/0.5〜10重量部である。
- [0023] 次に、本発明で用いられるガラス系無機充填材(B)としては、繊維状(ガラスファイバー)、粒状(ガラスビーズ)、粉状(ミルドガラスファイバー)、板状(ガラスフレーク)及び中空状(ガラスバルーン)の充填材が挙げられ、その粒径、繊維長等に特に制限はなく、公知の何れのものも使用できる。
- [0024] 本発明においては、目的に応じてこれらの充填材から選択した1種又は2種以上を混合して使用することができる。
- [0025] 本発明において、これらのガラス系無機充填材は未処理のものでも使用できるが、シラン系、或いは、チタネート系カップリング剤等の表面処理剤で表面処理を施されている無機充填材を使用する方が好ましい。
- [0026] シラン系カップリング剤としては、例えばビニルアルコキシシラン、エポキシアルコキシシラン、アミノアルコキシシラン、メルカプトアルコキシシラン、アリルアルコキシシラン等が挙げられる。
- [0027] ビニルアルコキシシランとしては、例えばビニルトリエトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリス(β -メトキシエトキシ)シラン等が挙げられる。
- [0028] エポキシアルコキシシランとしては、例えば γ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、 β -(3,4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリメトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルトリエトキシシラン等が挙げられる。

- [0029] アミノアルコキシシランとしては、例えば、 γ -アミノプロピルトリメトキシシラン、 γ -アミノプロピルトリエトキシシラン、 γ -アミノプロピルメチルジメトキシシラン、 γ -アミノプロピルトリメトキシシラン、N-フェニル γ -アミノプロピルトリメトキシシラン等が挙げられる。
- [0030] メルカプトアルコキシシランとしては、例えば、 γ -メルカプトプロピルトリメトキシシラン、 γ -メルカプトプロピルトリエトキシシラン等が挙げられる。
- [0031] アリルアルコキシシランとしては、例えば γ -ジアリルアミノプロピルトリメトキシシラン、 γ -アリルアミノプロピルトリメトキシシラン、 γ -アリルチオプロピルトリメトキシシラン等が挙げられる。
- [0032] これらの内、特にアミノアルコキシシランが好ましく使用される。
- [0033] また、チタネート系表面処理剤としては、例えば、チタニウム- γ -プロポキシオクテングリコレート、テトラ-n-ブトキシチタン、テトラキス(2-エチルヘキソキシ)チタン等が挙げられる。
- [0034] 表面処理剤の使用量は、無機充填材100重量部に対して0.01〜20重量部、好ましくは0.05〜10重量部、特に好ましくは0.05〜5重量部である。
- [0035] 又、ガラス系無機充填材(B)がガラスファイバーの場合においては、更にサイズ剤として、ポリマーバインダー、接着促進剤、他の助剤などを使用しているものが好適に使用される。ポリマーバインダーとしては、一般に有機系の材料、例えば水分散性／水溶性の酢酸ポリビニル、ポリエステル、エポキシド、ポリウレタン、ポリアクリレートまたはポリオレフィン樹脂、それらの混合物など、従来公知のものが好適に使用される。
- [0036] 本発明において、ガラス系無機充填材(B)の配合量は、ポリアセタール樹脂成分(A)100重量部に対して3〜200重量部、好ましくは5〜150重量部、特に好ましくは10〜100重量部である。3重量部未満では機械的物性の改善が不十分であり、200重量部を越えると成形加工が困難になる。
- [0037] 本発明のポリアセタール樹脂組成物には、更に公知の各種安定剤・添加剤を配合し得る。安定剤としては、ヒンダートフェノール系化合物、メラミン、グアナミン、ヒドラジド、尿素等の窒素含有化合物、アルカリ或いはアルカリ土類金属の水酸化物、無機

塩、カルボン酸塩等のいずれか1種または2種以上を挙げることができる。又、本発明で用いられる添加剤としては、熱可塑性樹脂に対する一般的な添加剤、例えば染料、顔料等の着色剤、滑剤、核剤、離型剤、帯電防止剤、界面活性剤のいずれか1種または2種以上を挙げることができる。

[0038] 又、本発明の目的とする成形品の性能を大幅に低下させないような範囲であるならば、ガラス系無機充填材以外の公知の無機、有機、及び金属等の繊維状、板状、粉粒状等の充填剤を1種又は2種以上複合させて配合することも可能である。このような充填剤の例としては、タルク、マイカ、ウオラストナイト、炭素繊維等が挙げられるが、何らこれらに限定されるものではない。

[0039] 又、本発明のポリアセタール樹脂組成物には、例えば、特開平9-151298号公報に記載のホウ酸化合物の添加、特開2002-371168号公報に記載のヒドロキシカルボン酸化合物の添加、又、従来公知の有機酸や無機酸の添加等を、併せて実施することもでき、更なる機械的物性の改善を図ることも可能である。

[0040] 本発明の組成物の調製法は特に制限がなく、従来の樹脂組成物調製法として一般に用いられている公知の設備と方法により容易に調製される。例えば、i) 各成分を混合した後、押出機により練込押出してペレットを調製し、しかる後に成形する方法、ii) いったん組成の異なるペレットを調製し、そのペレットを所定量混合して成形に供し、成形後に目的組成の成形品を得る方法、iii) 成形機に各成分の1又は2種以上を直接仕込む方法等、何れも使用できる。また、樹脂成分の一部を細かい粉体としてこれ以外の成分と混合し添加することは、これらの成分の均一配合を行う上で好ましい方法である。

[0041] また、本発明に係る樹脂組成物は、押出成形、射出成形、圧縮成形、真空成形、吹込成形、発泡成形の何れによっても成形可能である。

実施例

[0042] 以下、本発明を実施例により具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。なお、評価は以下の方法で行った。

[メルトインデックス]

メルトインデックス(MI)は、ASTM D-1238に準じて、190℃、荷重2160gの条

件下で測定した。

〔共重合組成〕

ヘキサフルオロイソプロパノールd₂を溶媒とする¹H-NMR測定により、その共重合組成を確認した。

＜引張強度及び伸び＞

ISO3167に準じた引張り試験片を温度23℃、湿度50%の条件下に48時間放置し、ISO527に準じて測定した。

製造例1～3(分岐又は架橋ポリアセタール樹脂(A2))

外側に熱(冷)媒を通すジャケットが付き、断面が2つの円が一部重なる形状を有するバレルと、パドル付き回転軸で構成される連続式混合反応機を用い、パドルを付した2本の回転軸をそれぞれ150rpmで回転させながら、トリオキサン(a)、環状エーテル化合物及び環状ホルマール化合物から選ばれた化合物(b)、及び多官能グリシジルエーテル化合物(c)を表1に示す割合で加え、更に分子量調整剤としてメチラールを連続的に供給し、触媒の三フッ化ホウ素をトリオキサンに対して0.005重量%、連続的に添加供給し塊状重合を行った。重合機から排出された反応生成物は速やかに破碎機に通しながら、トリエチルアミンを0.05重量%含有する60℃の水溶液に加え触媒を失活した。さらに、分離、洗浄、乾燥後、粗ポリアセタール樹脂を得た。

[0043] 次いで、この粗ポリアセタール樹脂100重量部に対して、トリエチルアミン5重量%水溶液を3重量%、ペンタエリスリチルテトラキス[3-(3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]を0.3重量%添加し、2軸押出機にて210℃で熔融混練し不安定部分を除去し、ペレット状のポリアセタール樹脂を得て、ポリアセタール樹脂組成物の調製に用いた。

[0044] これらポリアセタール樹脂の組成とメルトインデックスを表1に示す。尚、表中の略号は以下の通りである。

(b)成分

DO:1, 3-ジオキソラン

BF:1, 4-ブタンジオールホルマール

(c)成分

TMPTGE:トリメチロールプロパントリグリシジルエーテル

[0045] [表1]

	分岐・架橋 ポリアセタール樹脂 No.	トリオキサン (a) (wt%)	化合物(b)		化合物(c)		メルトインデックス MI (g/10min)
			種類	(wt%)	種類	(wt%)	
製造例 1	A2-1	98.2	DO	1.7	TMPTGE	0.1	1.5
製造例 2	A2-2	98.2	BF	1.7	TMPTGE	0.1	0.9
製造例 3	A2-3	98.0	DO	1.7	TMPTGE	0.3	0.9

[0046] 実施例1〜7、比較例1〜3

直鎖のポリアセタール樹脂(ポリプラスチックス(株)製、商品名ジュラコンM90)に、以下に示す各種のガラスファイバー(B1〜B3)及び分岐・架橋ポリアセタール樹脂(A2-1〜A2-3)を、表2に示す割合で配合し、シリンダー温度200℃の押出機で熔融混練してペレット状の組成物を調製した。次いで、このペレット状の組成物から射出成形機を用いて試験片を成形し、以下に示す評価法にて物性評価を行った。結果を表2に示す。

[0047] 一方、比較のため、分岐・架橋ポリアセタールを添加しない場合についても同様にしてペレット状の組成物を調製し、物性評価を行った。結果を表2に併せて示す。

<使用した無機ガラス系充填材>

B1: γ-アミノプロピルトリエトキシシランで表面処理したガラスファイバー

B2: チタニウム-*i*-プロポキシオクチレングリコレートで表面処理したガラスファイバー

B3: B1に更にエポキシドをポリマーバインダーとして処理したガラスファイバー

[0048] [表2]

	樹脂組成					物性評価結果	
	(A1) ポリアセタール樹脂	(A2) 分岐・架橋ポリアセタール樹脂		(B) ガラス系無機充填材		引張強度	引張伸び
	重量部	種類	重量部	種類	重量部	(MPa)	(%)
実施例 1	99	A2-1	1	B1	35	121	2.6
実施例 2	97	A2-1	3	B1	35	138	2.9
実施例 3	95	A2-1	5	B1	35	141	3.1
実施例 4	97	A2-2	3	B1	35	132	2.6
実施例 5	97	A2-3	3	B1	35	130	2.4
実施例 6	97	A2-1	3	B2	35	128	2.4
実施例 7	97	A2-1	3	B3	35	139	3.0
比較例 1	100	-	-	B1	35	113	1.9
比較例 2	100	-	-	B2	35	110	1.8
比較例 3	100	-	-	B3	35	119	2.0

[0049] 実施例8～15、比較例4～7

直鎖ポリアセタール樹脂(ポリプラスチックス(株)製、商品名ジュラコンM90)に、以下に示す各種のガラスビーズ(B4～B7)および分岐・架橋ポリアセタール樹脂(A2-1～A2-3)を、表3に示す割合で配合し、シリンダー温度200℃の押出機で熔融混練してペレット状の組成物を調製した。次いで、このペレット状の組成物から射出成形機を用いて試験片を成形し、物性評価を行った。結果を表3に示す。

[0050] 一方、比較のため、分岐・架橋ポリアセタールを添加しない場合についても同様にしてペレット状の組成物を調製し、物性評価を行った。結果を表3に併せて示す。

<使用した無機ガラス系充填材>

B4: 表面処理剤無使用のガラスビーズ

B5: γ -アミノプロピルトリエトキシシランで表面処理したガラスビーズ

B6: ビニルトリエトキシシランで表面処理したガラスビーズ

B7: γ -グリシドキシプロピルトリエトキシシランで表面処理したガラスビーズ

[0051] [表3]

	樹脂組成					物性評価結果	
	(A1) ポリアセタール樹脂	(A2) 分岐・架橋ポリアセタール樹脂		(B) ガラス系無機充填材		引張強度	引張伸び
	重量部	種類	重量部	種類	重量部	(MPa)	(%)
実施例 8	97	A2-1	3	B4	35	57	16
実施例 9	99	A2-1	1	B5	35	53	15
実施例 10	97	A2-1	3	B5	35	62	18
実施例 11	95	A2-1	5	B5	35	64	19
実施例 12	97	A2-2	3	B5	35	59	16
実施例 13	97	A2-3	3	B5	35	60	17
実施例 14	97	A2-1	3	B6	35	60	17
実施例 15	97	A2-1	3	B7	35	59	17
比較例 4	100	-	-	B4	35	45	11
比較例 5	100	-	-	B5	35	47	12
比較例 6	100	-	-	B6	35	48	13
比較例 7	100	-	-	B7	35	48	13

[0052] 実施例16～21、比較例8～9

直鎖ポリアセタール樹脂(ポリプラスチックス(株)製、商品名ジュラコンM270)に、以下に示す各種ミルドガラスファイバー(B8、B9)及び分岐・架橋ポリアセタール樹脂を、表4に示す割合で配合し、シリンダー温度200℃の押出機で熔融混練してペレット状の組成物を調製した。次いで、このペレット状の組成物から射出成形機を用いて試験片を成形し、物性評価を行った。結果を表4に示す。

[0053] 一方、比較のため、分岐・架橋ポリアセタールを添加しない場合についても同様にしてペレット状の組成物を調製し、物性評価を行った。結果を表4に併せて示す。

<使用した無機ガラス系充填材>

B8: 表面処理剤無使用のミルドガラスファイバー

B9: γ -アミノプロピルトリエトキシシランで表面処理したミルドガラスファイバー

[0054] [表4]

	樹脂組成					物性評価結果	
	(A1) ポリアセタール樹脂	(A2) 分岐・架橋ポリアセタール樹脂		(B) ガラス系無機充填材		引張強度	引張伸び
	重量部	種類	重量部	種類	重量部	(MPa)	(%)
実施例 16	99	A2-1	1	B8	30	54	13
実施例 17	97	A2-1	3	B8	30	58	15
実施例 18	95	A2-1	5	B8	30	60	16
実施例 19	97	A2-2	3	B8	30	57	15
実施例 20	97	A2-3	3	B8	30	60	16
実施例 21	97	A2-1	3	B9	30	63	18
比較例 8	100	-	-	B8	30	45	11
比較例 9	100	-	-	B9	30	47	12

[0055] 実施例22～26、比較例10

直鎖ポリアセタール樹脂(ポリプラスチックス(株)製、商品名ジュラコンM90)に、以下に示すガラスフレーク及び分岐・架橋ポリアセタール樹脂(A2-1～A2-3)を、表5に示す割合で配合し、シリンダー温度200℃の押出機で熔融混練してペレット状の組成物を調製した。次いで、このペレット状の組成物から射出成形機を用いて試験片を成形し、物性評価を行った。結果を表5に示す。

[0056] 一方、比較のため、分岐・架橋ポリアセタールを添加しない場合についても同様にしてペレット状の組成物を調製し、物性評価を行った。結果を表5に併せて示す。

<使用した無機ガラス系充填材>

B10: γ -アミノプロピルトリエトキシシランで表面処理したガラスフレーク

[0057] [表5]

	樹脂組成					物性評価結果	
	(A1) ポリアセタール樹脂	(A2) 分岐・架橋ポリアセタール樹脂		(B) ガラス系無機充填材		引張強度	引張伸び
	重量部	種類	重量部	種類	重量部	(MPa)	(%)
実施例 22	99	A2-1	1	B10	35	66	4.3
実施例 23	97	A2-1	3	B10	35	70	4.6
実施例 24	95	A2-1	5	B10	35	72	4.8
実施例 25	97	A2-2	3	B10	35	69	4.4
実施例 26	97	A2-3	3	B10	35	69	4.5
比較例 10	100	-	-	B10	35	59	3.7

請求の範囲

- [1] ポリアセタール樹脂成分(A)100重量部にガラス系無機充填材(B)3〜200重量部を配合してなるポリアセタール樹脂組成物であって、該ポリアセタール樹脂成分(A)が、実質的に直鎖の分子構造を有するポリアセタール樹脂(A1)99.9〜80重量部と、分岐又は架橋構造を有するポリアセタール樹脂(A2)0.1〜20重量部とからなることを特徴とするポリアセタール樹脂組成物。
- [2] ポリアセタール樹脂(A1)が、トリオキサン(a)99.9〜90.0重量%と環状エーテル化合物及び環状ホルマール化合物から選ばれる化合物(b)0.1〜10重量%とを共重合することによって得られる共重合体である請求項1記載のポリアセタール樹脂組成物。
- [3] 分岐又は架橋構造を有するポリアセタール樹脂(A2)が、トリオキサン(a)99.99〜90.0重量%、環状エーテル化合物及び環状ホルマール化合物から選ばれる化合物(b)0〜10重量%及び多官能グリシジルエーテル化合物(c)0.01〜1.0重量%を共重合することによって得られる共重合体である請求項1記載のポリアセタール樹脂組成物。
- [4] 多官能グリシジルエーテル化合物(c)が、3個又は4個のグリシジル基を有するものである請求項3記載のポリアセタール樹脂組成物。
- [5] 多官能グリシジルエーテル化合物(c)が、トリメチロールプロパントリグリシジルエーテル、グリセロールトリグリシジルエーテル及びペンタエリスリトールテトラグリシジルエーテルから選ばれるものである請求項3記載のポリアセタール樹脂組成物。
- [6] ポリアセタール樹脂(A1)が1〜50g/minのメルトインデックスを有するものであり、分岐又は架橋構造を有するポリアセタール樹脂(A2)が0.1〜10g/minのメルトインデックスを有するものである請求項1〜5の何れか1項に記載のポリアセタール樹脂組成物。
- [7] ガラス系無機充填材(B)が、ガラスファイバー、ガラスビーズ、ミルドガラスファイバー及びガラスフレークから選ばれた少なくとも1種である請求項1〜5の何れか1項に記載のポリアセタール樹脂組成物。
- [8] ガラス系無機充填材(B)が、シラン系カップリング剤で表面処理されたものである請

求項1に記載のポリアセタール樹脂組成物。

- [9] シラン系カップリング剤が、アミノアルコキシシランである請求項8記載のポリアセタール樹脂組成物。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/009526

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl.⁷ C08L59/00, C08K3/40, C08K9/06

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl.⁷ C08L59/00

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

WPI (L)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2002-302589 A (Asahi Kasei Corp.), 18 October, 2002 (18.10.02), Claims; Par. Nos. [0016] to [0018], [0031] to [0034], [0039] (Family: none)	1-9
Y	JP 2001-89631 A (Polyplastics Co., Ltd.), 03 April, 2001 (02.04.01), Claims; Par. No. [0019]; examples 1 to 10 (Family: none)	1-9
Y	WO 01/009213 A1 (Asahi Kasei Corp.), 08 February, 2001 (08.02.01), Claims; Par. No. [0019]; examples 1 to 10 & US 2002/0016395 A1	7-9



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

05 October, 2004 (05.10.04)

Date of mailing of the international search report

19 October, 2004 (19.10.04)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/009526

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 60-219252 A (Nitto Boseki Co., Ltd.), 01 November, 1985 (01.11.85), Page 2, upper left column; example 1 (Family: none)	7-9
P, X	JP 2003-342442 A (Polyplastics Co., Ltd.), 03 December, 2003 (03.12.03), Claims; Par. Nos. [0027] to [0032] & WO 2003/102078 A1	1-9

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))		
Int. Cl ⁷ C08L59/00、C08K3/40、C08K9/06		
B. 調査を行った分野		
調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))		
Int. Cl ⁷ C08L59/00		
最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの		
国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)		
WPI (L)		
C. 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	J P 2002-302589 A (旭化成株式会社) 2002. 10. 18、特許請求の範囲、【0016】 - 【0018】、【0031】 - 【0034】、【0039】 (ファミリーなし)	1-9
Y	J P 2001-89631 A (ポリプラスチックス株式会社) 2001. 04. 03、特許請求の範囲、【0019】、実施例1-10 (ファミリーなし)	1-9
☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。 ☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。		
* 引用文献のカテゴリー 「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの 「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す) 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願日の後に公表された文献 「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの 「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの 「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの 「&」 同一パテントファミリー文献		
国際調査を完了した日	国際調査報告の発送日	
05. 10. 2004	19.10.2004	
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/J P) 郵便番号100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	特許庁審査官 (権限のある職員) 佐藤 邦彦	4 J 8 2 1 5
	電話番号 03-3581-1101	内線 6825

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
	- 1.0	
Y	JP 60-219252 A (日東紡績株式会社) 1985. 11. 01、第2頁左上欄、実施例1	7-9
PX	JP 2003-342442 A (ポリプラスチックス株式会 社)、2003. 12. 03、特許請求の範囲、【0027】- 【0032】 (ファミリーなし)	1-9