

(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B2)

(11)特許番号
特許第7036025号
(P7036025)

(45)発行日 令和4年3月15日(2022.3.15)

(24)登録日 令和4年3月7日(2022.3.7)

(51)国際特許分類 F I
C 0 8 G 2/10 (2006.01) C 0 8 G 2/10

請求項の数 16 (全28頁)

(21)出願番号	特願2018-549095(P2018-549095)	(73)特許権者	000004466
(86)(22)出願日	平成29年11月6日(2017.11.6)		三菱瓦斯化学株式会社
(86)国際出願番号	PCT/JP2017/039926		東京都千代田区丸の内2丁目5番2号
(87)国際公開番号	WO2018/084281	(74)代理人	100092783
(87)国際公開日	平成30年5月11日(2018.5.11)		弁理士 小林 浩
審査請求日	令和2年9月9日(2020.9.9)	(74)代理人	100110663
(31)優先権主張番号	特願2016-216918(P2016-216918)		弁理士 杉山 共永
(32)優先日	平成28年11月7日(2016.11.7)	(74)代理人	100176094
(33)優先権主張国・地域又は機関	日本国(JP)		弁理士 箱田 満
		(74)代理人	100104282
			弁理士 鈴木 康仁
		(72)発明者	高橋 徹
			東京都千代田区丸の内二丁目5番2号
			三菱瓦斯化学株式会社内
		(72)発明者	中谷 大吾
			最終頁に続く

(54)【発明の名称】 オキシメチレン共重合体の製造方法

(57)【特許請求の範囲】

【請求項1】

酸性化合物(A)を含有する重合開始剤の存在下、トリオキサンとモノマーとを含む共重合体原料を重合反応させるオキシメチレン共重合体の製造方法であって、前記共重合体原料が塩基性化合物(B)を含み、かつ、前記重合反応を行う前に、前記共重合体原料に前記酸性化合物(A)とは異なる酸性化合物(C)を添加して、前記塩基性化合物(B)と前記酸性化合物(C)とを予め反応させ、前記重合反応が熔融重合によって行われ、
前記酸性化合物(A)が、プロトン酸(ただし、硫酸を除く)、プロトン酸無水物及びプロトン酸エステルからなる群より選択される1種又は2種以上であり、
前記酸性化合物(C)が、分子内に硫黄原子を有する酸である、
 オキシメチレン共重合体の製造方法。

【請求項2】

前記塩基性化合物(B)が、前記トリオキサン及び／又は前記モノマー中に安定剤として添加されたものである、請求項1に記載のオキシメチレン共重合体の製造方法。

【請求項3】

前記塩基性化合物(B)が、アミン化合物である、請求項1又は2に記載のオキシメチレン共重合体の製造方法。

【請求項4】

前記塩基性化合物(B)が、トリエタノールアミンである、請求項1～3のいずれか一項に記載のオキシメチレン共重合体の製造方法。

【請求項 5】

前記共重合体原料中の塩基性化合物（B）の含有量が、前記共重合体原料に含まれるトリオキサン 1 モルに対して 0.00001 ミリモル以上 0.1 ミリモル以下である、請求項 1～4 のいずれか一項に記載のオキシメチレン共重合体の製造方法。

【請求項 6】

前記酸性化合物（C）が、硫酸及び／又は亜硫酸である、請求項 1～5 のいずれか一項に記載のオキシメチレン共重合体の製造方法。

【請求項 7】

前記酸性化合物（C）の添加量が、前記共重合体原料に含まれる塩基性化合物（B） 1 モルに対して 0.01 モル以上 2.0 モル以下である、請求項 1～6 のいずれか一項に記載のオキシメチレン共重合体の製造方法。

10

【請求項 8】

前記酸性化合物（A）が、過塩素酸、パーフルオロアルキルスルホン酸、それらの酸無水物及びそれらのエステルからなる群より選択される 1 種又は 2 種以上である、請求項 1～7 のいずれか一項に記載のオキシメチレン共重合体の製造方法。

【請求項 9】

前記重合反応における酸性化合物（A）の使用量が、前記トリオキサンに対して、0.001 質量 ppm 以上 10 質量% 以下である、請求項 1～8 のいずれか一項に記載のオキシメチレン共重合体の製造方法。

【請求項 10】

20

前記重合反応が、さらに、少なくとも 1 種のプロトン酸の塩の存在下で行われる、請求項 1～9 のいずれか一項に記載のオキシメチレン共重合体の製造方法。

【請求項 11】

前記プロトン酸の塩が、アルカリ金属、アルカリ土類金属、及びこれらを含む化合物、並びにアンモニア及びアミンからなる群より選択される 1 種又は 2 種以上のアルカリ成分と、プロトン酸とから生成する塩である、請求項 10 に記載のオキシメチレン共重合体の製造方法。

【請求項 12】

前記重合反応における前記プロトン酸の塩の使用量が、前記トリオキサンに対して 0.001 質量 ppm 以上 10 質量% 以下である、請求項 10 又は 11 に記載のオキシメチレン共重合体の製造方法。

30

【請求項 13】

前記酸性化合物（A）と前記プロトン酸の塩のモル比が、酸性化合物（A）：プロトン酸の塩＝1：0.01～1：2000 の範囲である、請求項 10～12 のいずれか一項に記載のオキシメチレン共重合体の製造方法。

【請求項 14】

前記重合反応が、さらに、ケトンの存在下で行われる、請求項 1～13 のいずれか一項に記載のオキシメチレン共重合体の製造方法。

【請求項 15】

前記重合反応が、135℃以上 300℃以下の温度で行われる、請求項 1～14 のいずれか一項に記載のオキシメチレン共重合体の製造方法。

40

【請求項 16】

前記重合反応に使用するトリオキサン及びモノマーの製造装置、並びに前記オキシメチレン共重合体の製造装置に使用されるステンレス鋼に対して、酸洗浄による不動態化処理、高温熱処理、表面研磨及び電解研磨からなる群より選択される 1 種又は 2 種以上の表面処理を予め行う、請求項 1～15 のいずれか一項に記載のオキシメチレン共重合体の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

50

本発明は、オキシメチレン共重合体の製造方法に関する。

【背景技術】

【0002】

オキシメチレン重合体は、機械的及び熱的性能に優れており、特にオキシメチレン共重合体はオキシメチレン単独重合体よりも優れた熱安定性及び成形性を有しているため、エンジニアリングプラスチックとして重用されてきた。オキシメチレン共重合体の製造方法としては、多数の文献がある。例えば、特許文献1は、1, 3, 5-トリオキサン（以下、トリオキサンと略す）とモノマーとを、重合開始剤の存在下60～115℃の温度で重合させ、重合反応で生成した共重合体を結晶化及び沈殿させるオキシメチレン共重合体の製造方法（塊状重合法）を記載している。

10

【0003】

また、特許文献2は、トリオキサンとモノマーとを、重合開始剤の存在下135～300℃の温度で塊状重合させる際、原料モノマー及び生成した共重合体を熔融状態で存在させることを特徴とする、トリオキサンを塊状重合するための連続法を開示している。

【0004】

また、特許文献3は、固定攪拌部材を有する筒状反応器を用いて、プロトン酸を重合開始剤として特定時間重合反応を行ったあと、前記重合開始剤を速やかに失活させ、更に残存モノマーの存在下で不安定末端（ヘミアセタール末端基）の安定化を行い、揮発成分を反応混合物から蒸発除去して、安定な末端基を有するオキシメチレン共重合体を均一相中で連続製造する方法を開示している。

20

【0005】

さらに、特許文献4は、プロトン酸及びプロトン酸の塩を含有するカチオン重合開始剤を用いた不均一重合反応を開示している。特許文献5は、均一な熔融状態で得られる残留モノマーを含んだオキシメチレン共重合体を、プロトン性溶媒を含む高温加水分解混合物中に直接供給し、引き続きオキシメチレン共重合体を沈殿させることによって安定性の高いオキシメチレン共重合体を製造する方法を開示している。

【0006】

一方、本発明者らは、1モル当たりの分子量が1000以下のプロトン酸、プロトン酸無水物及びプロトン酸エステル化合物からなる群より選択される少なくとも1種の重合開始剤、並びに少なくとも1種の1モル当たりの分子量が1000以下のプロトン酸の塩との存在下、135℃～300℃の重合温度で、トリオキサンとモノマーとをカチオン重合させることによって、従来方法では高分子量を製造することが難しかった重合反応の開始から終了まで熔融状態を保って重合させるオキシメチレン共重合体の製造方法において、ポリオキシメチレン共重合体を高分子量かつ高収率で製造できることを開示している（特許文献6）。

30

【先行技術文献】

【特許文献】

【0007】

【文献】特開平8-325341号公報

特開昭58-98322号公報

40

特開平7-90037号公報

特開2010-504380号公報

特開2013-28804号公報

国際出願PCT/JP2014/067426号明細書

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0008】

オキシメチレン共重合体の原料であるトリオキサンは、保存中のパラホルムアルデヒドの発生を抑制して保存安定性を高める目的で、安定剤として塩基性化合物が添加されていることが多い。この安定剤としての塩基性化合物は、上述した特許文献1～6が開示する酸

50

性化合物を重合開始剤として用いるオキシメチレン共重合体の製造方法において、重合反応を阻害する作用を有するので、通常は、使用前に蒸留などの操作によって原料のトリオキサンから塩基性化合物を物理的に除去するか、重合反応において塩基性化合物の阻害作用を打ち消す過剰量の重合開始剤を用いている。

【0009】

しかし、蒸留による方法は、経済性の点から効率的ではなく、また、重合開始剤を過剰に用いると高分子量のオキシメチレン共重合体を得ることが難しくなるため、経済的で、高分子量のオキシメチレン共重合体を高収率で製造可能なオキシメチレン共重合体の製造方法が望まれている。

【0010】

すなわち、本発明の課題は、酸性化合物からなる重合開始剤の存在下、塩基性化合物を安定剤として含有するトリオキサンとモノマーを含む共重合体原料を重合反応させるオキシメチレン共重合体の製造方法において、トリオキサン、モノマー又は共重合体原料からの塩基性化合物の物理的除去や、過剰量の重合開始剤の使用を行わずに、経済性よく、高分子量のオキシメチレン共重合体を高収率で製造可能な、オキシメチレン共重合体の製造方法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】

【0011】

本発明者らは、上記課題を解決すべく鋭意検討した結果、酸性化合物（A）を含有する重合開始剤の存在下、トリオキサンとモノマーを含む共重合体原料を重合反応させるオキシメチレン共重合体の製造方法において、前記共重合体原料が塩基性化合物（B）を含み、かつ、前記重合反応を行う前に、前記共重合体原料に前記酸性化合物（A）とは異なる酸性化合物（C）を添加して、前記塩基性化合物（B）と前記酸性化合物（C）とを予め反応させ、前記重合反応を熔融重合によって行うことにより、経済性よく、高分子量のオキシメチレン共重合体が高収率で製造できることを見出し、本発明を完成するに至った。

【0012】

すなわち、本発明は以下のとおりである。

〔1〕酸性化合物（A）を含有する重合開始剤の存在下、トリオキサンとモノマーを含む共重合体原料を重合反応させるオキシメチレン共重合体の製造方法であって、前記共重合体原料が塩基性化合物（B）を含み、かつ、前記重合反応を行う前に、前記共重合体原料に前記酸性化合物（A）とは異なる酸性化合物（C）を添加して、前記塩基性化合物（B）と前記酸性化合物（C）とを予め反応させ、前記重合反応が熔融重合によって行われる、オキシメチレン共重合体の製造方法。

〔1-1〕酸性化合物（A）を含有する重合開始剤の存在下、トリオキサンとモノマーを含む共重合体原料を重合反応させるオキシメチレン共重合体の製造方法であって、前記共重合体原料が塩基性化合物（B）を含み、かつ、前記重合反応を行う前に、前記共重合体原料に前記酸性化合物（A）とは異なる酸性化合物（C）を添加して、前記塩基性化合物（B）と前記酸性化合物（C）とを予め反応させる、オキシメチレン共重合体の製造方法。

〔2〕前記塩基性化合物（B）が、前記トリオキサン及び／又は前記モノマー中に安定剤として添加されたものである、〔1〕に記載のオキシメチレン共重合体の製造方法。

〔3〕前記塩基性化合物（B）が、アミン化合物である、〔1〕又は〔2〕に記載のオキシメチレン共重合体の製造方法。

〔4〕前記塩基性化合物（B）が、トリエタノールアミンである、〔1〕～〔3〕のいずれかに記載のオキシメチレン共重合体の製造方法。

〔5〕前記共重合体原料中の塩基性化合物（B）の含有量が、前記共重合体原料に含まれるトリオキサン1モルに対して0.00001ミリモル以上0.1ミリモル以下である、〔1〕～〔4〕のいずれかに記載のオキシメチレン共重合体の製造方法。

〔6〕前記酸性化合物（C）が、分子内に硫黄原子を有する酸である、〔1〕～〔5〕のいずれかに記載のオキシメチレン共重合体の製造方法。

〔7〕前記酸性化合物（C）が、硫酸及び／又は亜硫酸である、〔1〕～〔6〕のいずれかに記載のオキシメチレン共重合体の製造方法。

〔8〕前記酸性化合物（C）の添加量が、前記共重合体原料に含まれる塩基性化合物（B）1モルに対して0.01モル以上2.0モル以下である、〔1〕～〔7〕のいずれかに記載のオキシメチレン共重合体の製造方法。

〔9〕前記酸性化合物（A）が、プロトン酸、プロトン酸無水物及びプロトン酸エステルからなる群より選択される1種又は2種以上である、〔1〕～〔8〕のいずれかに記載のオキシメチレン共重合体の製造方法。

〔10〕前記酸性化合物（A）が、過塩素酸、パーフルオロアルキルスルホン酸、それらの酸無水物及びそれらのエステルからなる群より選択される1種又は2種以上である、〔1〕～〔9〕のいずれかに記載のオキシメチレン共重合体の製造方法。

10

〔11〕前記重合反応における酸性化合物（A）の使用量が、前記トリオキサンに対して、0.001質量ppm以上10質量%以下である、〔1〕～〔10〕のいずれかに記載のオキシメチレン共重合体の製造方法。

〔12〕前記重合反応が、さらに、少なくとも1種のプロトン酸の塩の存在下で行われる、〔1〕～〔11〕のいずれかに記載のオキシメチレン共重合体の製造方法。

〔13〕前記プロトン酸の塩が、アルカリ金属、アルカリ土類金属、及びこれらを含む化合物、並びにアンモニア及びアミンからなる群より選択される1種又は2種以上のアルカリ成分と、プロトン酸とから生成する塩である、〔12〕に記載のオキシメチレン共重合体の製造方法。

20

〔14〕前記重合反応における前記プロトン酸の塩の使用量が、前記トリオキサンに対して0.001質量ppm以上10質量%以下である、〔12〕又は〔13〕に記載のオキシメチレン共重合体の製造方法。

〔15〕前記酸性化合物（A）と前記プロトン酸の塩のモル比が、酸性化合物（A）：プロトン酸の塩＝1：0.01～1：2000の範囲である、〔12〕～〔14〕のいずれかに記載のオキシメチレン共重合体の製造方法。

〔16〕前記重合反応が、さらに、ケトンの存在下で行われる、〔1〕～〔15〕のいずれかに記載のオキシメチレン共重合体の製造方法。

〔17〕前記重合反応が、135℃以上300℃以下の温度で行われる、〔1〕～〔16〕のいずれかに記載のオキシメチレン共重合体の製造方法。

30

〔18〕前記重合反応に使用するトリオキサン及びモノマーの製造装置、並びに前記オキシメチレン共重合体の製造装置に使用されるステンレス鋼に対して、酸洗浄による不動態化处理、高温熱処理、表面研磨及び電解研磨からなる群より選択される1種又は2種以上の表面処理を予め行う、〔1〕～〔17〕のいずれかに記載のオキシメチレン共重合体の製造方法。

【発明の効果】

【0013】

本発明によれば、経済的で、かつ高分子量のオキシメチレン共重合体を高収率で製造可能な、オキシメチレン共重合体の製造方法を提供できる。

【発明を実施するための形態】

40

【0014】

以下、本発明について詳細に説明する。本発明のオキシメチレン共重合体の製造方法は、酸性化合物（A）を含有する重合開始剤の存在下、トリオキサンとモノマーとを含む共重合体原料を重合反応させるオキシメチレン共重合体の製造方法であって、前記共重合体原料が塩基性化合物（B）を含み、かつ、前記重合反応を行う前に、前記共重合体原料に前記酸性化合物（A）とは異なる酸性化合物（C）を添加して、前記塩基性化合物（B）と前記酸性化合物（C）とを予め反応させることを特徴とする。

【0015】

これは、重合反応を行う前に、塩基性化合物（B）を安定剤として含有するトリオキサンとモノマーを含む共重合体原料に対して、重合開始剤として用いる酸性化合物（A）と

50

は異なる酸性化合物（C）を添加して、塩基性化合物（B）と酸性化合物（C）とを予め反応させることにより、上述した経済性に問題のある共重合体原料からの塩基性化合物（B）の物理的除去や過剰量の重合開始剤の使用を行わずに、経済性よく、高分子量のオキシメチレン共重合体が高収率で製造できるからである。その理由は、特定できないが、重合反応において、塩基性化合物（B）と酸性化合物（C）との反応で生成した塩化合物が、酸性化合物（A）を含有する重合開始剤が起こす重合反応において、助触媒の作用をすることによると考えられる。驚くべきことに、このような効果は、塊状重合では観察されず、熔融重合に特有のものであった。なお、本明細書において「熔融重合」とは、共重合体原料に対して酸性化合物（A）を含有する重合開始剤を添加する時から、重合反応生成物に対して後述する重合停止剤を添加する時まで、生成したオキシメチレン共重合体が液体状態を維持したままで行う重合を意味する。

10

【0016】

この製造方法によれば、安定剤として塩基性化合物（B）を含有しているトリオキサン、モノマー又は共重合体原料からの塩基性化合物（B）の物理的除去や過剰量の重合開始剤の使用を行うことなく、経済性よく、高分子量のオキシメチレン共重合体を高収率で製造することができ、経済性、分子量、収率のいずれも優れる点において、その工業的意義は極めて大きい。

【0017】

【I. 共重合体原料】

本発明のオキシメチレン共重合体の製造方法は、トリオキサンとモノマーとを含む共重合体原料を使用する。また、当該共重合体原料は、塩基性化合物（B）を含む。以下、塩基性化合物（B）、トリオキサン、モノマーについて説明する。

20

【0018】

<塩基性化合物（B）>

本発明において、共重合体原料に含まれていてもよい塩基性化合物（B）の種類は、塩基性を有する物質であれば特に限定されないが、例えば、一級アミン、二級アミン、三級アミン、アルコール性水酸基を分子内に有するアミン化合物、アルキル化メラミン、ヒンダードアミンなどのアミン化合物、鉄、クロム、ニッケル、モリブデンなどの金属のイオンや水酸化物が挙げられる。なかでもアミン化合物が好ましい。これらは1種を単独で使用してもよく、2種以上を混合して使用してもよい。

30

【0019】

一級アミンとしては、n-プロピルアミン、イソプロピルアミン、n-ブチルアミン等が好適に使用できる。二級アミンとしては、ジエチルアミン、ジ-n-プロピルアミン、ジイソプロピルアミン、ジ-n-ブチルアミン、ピペリジン、モルホリン等が好適に使用できる。三級アミンとしては、トリエチルアミン、トリ-n-プロピルアミン、トリイソプロピルアミン、トリ-n-ブチルアミン等が好適に使用できる。アルコール性水酸基を分子内に有するアミン化合物とは、アルコール性水酸基とアミノ基を有する化合物であり、例えば、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、N-メチルエタノールアミン、N,N-ジメチルエタノールアミン、N-エチルエタノールアミン、N,N-ジエチルエタノールアミン等が好適に使用できる。なお、アルコール性水酸基とは、芳香環の炭素に結合していない水酸基のことを指す。アルキル化メラミンとしては、メラミンのメトキシメチル置換体であるモノ、ジ、トリ、テトラ、ペンタ又はヘキサメトキシメチルメラミン、あるいはその混合物が好適に使用できる。ヒンダードアミンとしては、ビス（2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジニル）セバケート、ビス（1, 2, 2, 6, 6-ペンタメチル-4-ピペリジニル）セバケート、1, 2, 3, 4-ブタンテトラカルボン酸テトラキス（2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジニル）エステル、ポリ〔（6-（1, 1, 3, 3-テトラメチレンブチル）アミノ-1, 3, 5-トリアジン-2, 4-ジイル）（2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジニル）イミノ〕ヘキサメチレン〔（2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジニル）イミノ〕、1, 2, 2, 6, 6, -ペンタメチルピペリジン、コハク酸ジメチル・1-（2-

40

50

ヒドロキシエチル) - 4 - ヒドロキシ - 2, 2, 6, 6 - テトラメチルピペリジン重縮合物、及び N, N' - ビス (3 - アミノプロピル) エチレンジアミン・2, 4 - ビス [N - ブチル - N - (1, 2, 2, 6, 6 - ペンタメチル - 4 - ピペリジル) アミノ] - 1, 3, 5 - トリアジン縮合物等が好適に使用できる。金属水酸化物としては、例えば、Li、Na、K、Mg、Ba、Ca、Fe、Cr、Ni、Mo 等の水酸化物が使用できる。なかでもアルコール性水酸基を分子内に有するアミン化合物がより好適に使用でき、トリエタノールアミンが最も好適に使用できる。これらは 1 種を単独で使用してもよく、2 種以上を混合して使用してもよい。これらの塩基性化合物 (B) は、後述する酸性化合物 (C) を共重合体原料に添加しない場合は、重合開始剤と反応して塩となることにより重合反応を阻害する性質を有する。

10

【0020】

共重合体原料に含まれる塩基性化合物 (B) の量は、特に限定されるものではないが、共重合体原料に含まれるトリオキサン 1 モルに対して 0.00001 ミリモル以上 0.1 ミリモル以下であることが好ましく、0.00001 ミリモル以上 0.01 ミリモル以下であることがより好ましく、0.00001 ミリモル以上 0.005 ミリモル以下であることが特に好ましい。塩基性化合物 (B) の含有量が 0.1 ミリモル以下であれば、高分子量のオキシメチレン共重合体を高収率で製造できる傾向にある。一方、塩基性化合物 (B) の含有量が 0.00001 ミリモル以上であれば、トリオキサン、コモノマー又は共重合体原料を保管する際のパラホルムアルデヒドの発生量を抑制できる傾向にある。

【0021】

上述した塩基性化合物 (B) は、共重合体原料を形成するトリオキサン及び／又はコモノマーに安定剤として添加されたものであってもよい。これは、塩基性化合物 (B) が、安定剤としてトリオキサンに添加されることにより、トリオキサン、コモノマー又は共重合体原料を保管する際のパラホルムアルデヒドの発生量を抑制できるからである。なかでも、上述した塩基性化合物 (B) は、安定剤としてトリオキサンに添加されたものであることが好ましい。

20

【0022】

トリオキサンに含まれていてもよい塩基性化合物 (B) の含有量は、特に限定されるものではないが、トリオキサン 1 モルに対して 0.00001 ミリモル以上 0.1 ミリモル以下であることが好ましく、0.00001 ミリモル以上 0.01 ミリモル以下であることがより好ましく、0.00001 ミリモル以上 0.005 ミリモル以下であることが特に好ましい。塩基性化合物 (B) の含有量が 0.1 ミリモル以下であれば、高分子量のオキシメチレン共重合体を高収率で製造できる傾向にある。一方、塩基性化合物 (B) の含有量が 0.00001 ミリモル以上であれば、トリオキサン、コモノマー又は共重合体原料を保管する際のパラホルムアルデヒドの発生量を抑制できる傾向にある。

30

【0023】

コモノマーに含まれていてもよい塩基性化合物 (B) の含有量は、特に限定されるものではないが、共重合体原料とした際に、共重合体原料に含まれるトリオキサン 1 モルに対して 0.00001 ミリモル以上 0.1 ミリモル以下となるような量であることが好ましく、0.00001 ミリモル以上 0.01 ミリモル以下となるような量であることがより好ましく、0.00001 ミリモル以上 0.005 ミリモル以下となるような量であることが特に好ましい。

40

【0024】

<トリオキサン>

本発明において使用できるトリオキサンは、ホルムアルデヒドの環状 3 量体 (1, 3, 5 - トリオキサン) である。トリオキサンの製造方法は特に限定されず、市販品を使用してもよい。トリオキサンは、上述した塩基性化合物 (B) を安定剤として含んでいても含んでいなくてもよいが、塩基性化合物 (B) を含んでいることが好ましい。

【0025】

トリオキサンは、トリオキサンを工業的に製造する際に不可避免的に発生する水、ギ酸、メ

50

タノール、ホルムアルデヒド、メチラール、ジオキシメチレンジメチルエーテル、トリオキシメチレンジメチルエーテル等の金属成分以外の不純物を含んでいてもよい。これら金属成分以外の不純物の量は、総量でトリオキサン中100質量ppm以下であることが好ましく、70質量ppm以下であることがより好ましく、50質量ppm以下であることが特に好ましい。なかでも、水はトリオキサン中50質量ppm以下であることが好ましく、20質量ppm以下であることがより好ましく、10質量ppm以下であることが特に好ましい。

【0026】

＜コモノマー＞

本発明において使用できるコモノマーは、トリオキサンと共重合可能なコモノマーであり、炭素数2以上のオキシアルキレンユニットを与えるコモノマーであれば、特に限定されない。そのなかで、炭素数2～6のオキシアルキレンユニットを与えるコモノマーが好ましく、炭素数2のオキシエチレンユニットを与えるコモノマーが特に好ましい。コモノマーとしては、例えば、環状エーテル、グリシジルエーテル化合物、環状ホルマールなどが挙げられる。具体的には、エチレンオキシド、プロピレンオキシド、ブチレンオキシド、スチレンオキシド、メチルグリシジルエーテル、エチルグリシジルエーテル、フェニルグリシジルエーテル、1,3-ジオキソラン、プロピレングリコールホルマール、ジエチレングリコールホルマール、トリエチレングリコールホルマール、1,3,5-トリオキセパン、1,4-ブタンジオールホルマール、1,5-ペンタンジオールホルマール、1,6-ヘキサジオールホルマールが挙げられ、これらからなる群より選択される1種又は2種以上が用いられる。なかでも、エチレンオキシド、1,3-ジオキソラン、ジエチレングリコールホルマール及び1,4-ブタンジオールホルマールからなる群より選択される1種又は2種以上が好適に用いられ、トリオキサンとの共重合性の点から1,3-ジオキソランが特に好適に用いられる。

【0027】

コモノマーに含まれる水、ギ酸、ホルムアルデヒド等の金属成分以外の不純物の量は、総量でコモノマー中1000質量ppm以下であることが好ましく、200質量ppm以下であることがより好ましく、100質量ppm以下であることが更に好ましく、50質量ppm以下であることが特に好ましい。

【0028】

コモノマーの使用量は、特に限定されないが、トリオキサン100質量部に対して0.4～45質量部が好ましく、1.2～12質量部がより好ましく、2.5～6.0質量部が特に好ましい。コモノマーの使用量が45質量部以下であれば重合収率及び結晶化速度が低下し難く、0.4質量部以上であれば不安定部分が減少する。

【0029】

[II. 重合反応]

本発明のオキシメチレン共重合体の製造方法は、酸性化合物(A)を含有する重合開始剤の存在下、上述した共重合体原料を溶融重合によって重合反応させる。その際、重合反応を行う前に、共重合体原料に酸性化合物(A)とは異なる酸性化合物(C)を添加して、塩基性化合物(B)と酸性化合物(C)とを予め反応させることを特徴とする。なお、本発明において、「重合反応を行う前」とは、酸性化合物(A)を含有する重合開始剤を共重合体原料に添加して重合反応を開始するときよりも前、を意味する。すなわち、「重合反応を行う前に、共重合体原料に酸性化合物(A)とは異なる酸性化合物(C)を予め添加する」ことは、共重合体原料に含まれるトリオキサン及び／又はコモノマーに対して、酸性化合物(A)とは異なる酸性化合物(C)を添加する操作も含まれる。したがって、酸性化合物(C)は、酸性化合物(A)を含有する重合開始剤を共重合体原料へ添加する直前に、共重合体原料に対して添加してもよく、共重合体原料を調製するトリオキサン及び／又はコモノマーに対して添加してもよい。なかでも、酸性化合物(A)を含有する重合開始剤を共重合体原料へ添加する直前に、酸性化合物(C)を共重合体原料に対して添加することが、高分子量のオキシメチレン共重合体を高収率で製造できる傾向にあるので

好ましい。以下、酸性化合物（Ａ）、酸性化合物（Ｃ）、その他の重合反応に用いてもよい化合物、重合反応の条件などについて説明する。

【００３０】

<酸性化合物（Ａ）>

本発明において、重合反応は、酸性化合物（Ａ）を含有する重合開始剤の存在下で行い、酸性化合物（Ａ）は重合反応の開始剤（重合開始剤）として用いられる。酸性化合物（Ａ）は、トリオキサンとモノマーとを溶融重合によって共重合できる酸性の物質であれば特に限定されない。そのような化合物としては、例えば、トリオキサンとモノマーとの共重合においてカチオン性重合開始剤として通常使用されている、プロトン酸、プロトン酸無水物及びプロトン酸エステル化合物からなる群より選択される１種又は２種以上を用いることができる。プロトン酸、プロトン酸無水物及びプロトン酸エステル化合物としては、特に限定されないが、例えば、過塩素酸、過塩素酸無水物、アセチルパークロレートなどで例示される過塩素酸、過塩素酸の無水物及び過塩素酸のエステル化合物；トリフルオロメタンスルホン酸、トリフルオロメタンスルホン酸無水物などで例示されるフッ素化又は塩素化されたアルキルスルホン酸及びアリールスルホン酸、それらの酸無水物及びそれらのエステル化合物；ビス（トリフルオロメチル）ホスフィン酸、トリフルオロメチルホスホン酸などで例示されるホスフィン酸及びホスホン酸、それらの酸無水物及びそれらのエステル化合物が挙げられる。これらは１種を単独で使用してもよく、２種以上を混合して使用してもよい。なかでも過塩素酸、パーフルオロアルキルスルホン酸、それらの酸無水物及びそれらのエステル化合物からなる群より選択される１種又は２種以上が好ましく、製造効率及び経済性を勘案すると、過塩素酸、過塩素酸無水物及び過塩素酸エステル化合物からなる群より選択される１種又は２種以上が最も好ましい。

【００３１】

酸性化合物（Ａ）の分子量は、特に限定されないが、高分子量のオキシメチレン共重合体を高収率で製造しやすい点から、１モル当たりの分子量が１０００以下であることが好ましく、８００以下がより好ましく、５００以下が特に好ましい。酸性化合物（Ａ）の１モル当たりの分子量の下限値は、特に限定されないが、例えば２０以上、好ましくは３６以上である。

【００３２】

すなわち、酸性化合物（Ａ）は、１モル当たりの分子量が１０００以下のプロトン酸、プロトン酸無水物及びプロトン酸エステル化合物からなる群より選択される１種又は２種以上であることが好ましく、１モル当たりの分子量が８００以下のプロトン酸、プロトン酸無水物及びプロトン酸エステル化合物からなる群より選択される１種又は２種以上であることがより好ましく１モル当たりの分子量が５００以下のプロトン酸、プロトン酸無水物及びプロトン酸エステル化合物からなる群より選択される１種又は２種以上であることが特に好ましい。

【００３３】

重合反応における酸性化合物（Ａ）の使用量（重合反応系における存在量）は、特に限定されないが、主モノマーのトリオキサンに対して、０．００１質量ｐｐｍ以上１０質量％以下が好ましく、０．００１質量ｐｐｍ以上５００質量ｐｐｍ以下がより好ましく、０．０１質量ｐｐｍ以上２００質量ｐｐｍ以下がさらに好ましく、０．０１質量ｐｐｍ以上１００質量ｐｐｍ以下が特に好ましい。酸性化合物（Ａ）の使用量が０．００１質量ｐｐｍ以上であれば、重合転化率の低下が起こり難い傾向にある。また、酸性化合物（Ａ）の使用量が１０質量％以下であれば、得られるオキシメチレン共重合体の分子量の低下が起こり難い傾向にある。

【００３４】

酸性化合物（Ａ）は、単独で又は溶液の形態で、共重合体原料に添加することができる。すなわち、酸性化合物（Ａ）の全部又は一部を溶媒で希釈して添加してもよい。溶液の形態で添加する場合の溶媒としては、特に限定されないが、ヘキサン、ヘプタン、シクロヘキサン等の脂肪族炭化水素溶剤；ベンゼン、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素溶剤

； 1， 2－ジメトキシエタン、ジエチレングリコールジメチルエーテル、トリエチレングリコールジメチルエーテル、1， 4－ジオキサン等のエーテル溶剤が挙げられる。なかでも、1気圧での沸点が115℃以下の溶媒が好ましい。そのような溶媒は、生成したオキシメチレン共重合体及び回収したトリオキサンからの蒸留分離が容易である。また、1， 3－ジオキサラン等のモノマーの部分量又は全量を溶媒として使用してもよい。

【0035】

<酸性化合物（C）>

本発明において、酸性化合物（C）は上述した酸性化合物（A）と異なる酸性の物質であれば特に限定されないが、そのなかでも、トリオキサンとモノマーとの重合能力が、酸性化合物（A）よりも弱いものが好適に用いられる。これは、トリオキサンとモノマーとの重合能力に優れる酸性化合物（A）と、トリオキサンとモノマーとの重合能力が、酸性化合物（A）よりも弱い酸性化合物（C）を用いることで、重合反応において、酸性化合物（A）が主触媒として働き、かつ酸性化合物（C）と塩基性化合物（B）の塩が助触媒として効果的に働くものと推察され、結果として、高分子量のオキシメチレン共重合体を高収率で製造できる傾向にあるからである。そのような酸性化合物（C）としては、例えば、硫酸、塩酸、硝酸、フッ化水素酸、リン酸、ホウ酸、炭酸、亜硫酸、亜硝酸、亜リン酸などの無機酸；メチルスルホン酸、ベンゼンスルホン酸などのスルホン酸；ギ酸、酢酸などのカルボン酸が挙げられる。

【0036】

なかでも、分子内に硫黄原子を含有する酸が好適に使用できる。分子内に硫黄原子を含有する酸としては特に限定されないが、例えば、硫酸、亜硫酸、メチルスルホン酸、ベンゼンスルホン酸などのスルホン酸が挙げられる。これらのうち、硫酸及び／又は亜硫酸が本発明の作用効果をより確実に奏する点から特に好ましい。上述した酸は、1種を単独で使用してもよく、2種以上の混合物として使用してもよい。

【0037】

酸性化合物（C）の添加量は、共重合体原料中の塩基性化合物（B）の含有量に応じて適宜調整されるため特に限定されないが、共重合体原料に含まれる塩基性化合物（B）1モルに対して0.01モル以上2.0モル以下が好ましく、0.01モル以上1.0モル以下がより好ましく、0.1モル以上1.0モル以下が特に好ましい。酸性化合物（C）の添加量が0.01モル以上であれば、塩基性化合物（B）による重合反応の阻害が起こり難く、また、塩基性化合物（B）と酸性化合物（C）との反応で生成した塩化合物による助触媒作用も効果的に起こると推察されるので、高分子量のオキシメチレン共重合体を高収率で製造できる傾向にある。一方、酸性化合物（C）の添加量が2.0モル以下であれば、過剰量の酸性化合物（C）が引き起こす物性悪化の原因となる低分子量体の生成が起こり難い傾向にある。特に、酸性化合物（C）を添加しない場合、共重合体原料中の塩基性化合物（B）の含有量よりも十分多い量の酸性化合物（A）を使用すれば重合反応は進行するが、得られるオキシメチレン共重合体の分子量や重合収率が低くなる傾向がある。

【0038】

<プロトン酸の塩>

本発明においては、重合反応を、上述した酸性化合物（A）に加えて、少なくとも1種のプロトン酸の塩の存在下で行ってもよい。これによって、得られるオキシメチレン共重合体の分子量と重合収率が増大し得る。その理由は、特に限定されないが、前記酸性化合物（A）とプロトン酸の塩の併用によって、重合中の共重合体の分解反応が抑制され、相対的に共重合体の成長反応が優勢となることによるものと推定される。また、135℃以上の重合温度では、プロトン酸の塩が共重合体の活性点近傍の望ましい位置に存在することにより、一般にBack-bitingと呼ばれる、共重合体の活性点とその共重合体自身を攻撃する分解反応が抑制されるものと推定している。

【0039】

プロトン酸の塩は、アルカリ成分とプロトン酸とから生成する塩であれば、特に限定されず、例えば、アルカリ成分に由来するカチオンと、プロトン酸に由来するアニオンとから

10

20

30

40

50

生成する塩を使用することができる。プロトン酸の塩は、製造効率の観点から、アルカリ金属、アルカリ土類金属、及びこれらを含む化合物、並びにアンモニア及びアミン化合物からなる群より選択される１種又は２種以上のアルカリ成分と、プロトン酸とから生成する塩であることが好ましく、なかでも、アルカリ成分がアルカリ金属、アルカリ土類金属及びこれらを含む化合物からなる群より選択される１種又は２種以上であることがより好ましい。

【００４０】

プロトン酸の塩を構成するプロトン酸は、プロトンを放出する化合物であれば、特に限定されないが、高分子量のオキシメチレン共重合体を高収率で製造するためには、１モル当たりの分子量が１０００以下のプロトン酸であることが好ましく、１モル当たりの分子量が８００以下のプロトン酸であることがより好ましく、１モル当たりの分子量が５００以下であることが特に好ましい。プロトン酸の塩を構成するプロトン酸の１モル当たりの分子量の下限値は、特に限定されず、１モル当たりの分子量は、例えば２０以上、好ましくは３６以上である。このようなプロトン酸としては、例えば、硫酸、塩酸、リン酸、過塩素酸などの無機酸；フッ素化又は塩素化されたアルキルスルホン酸又はアリールスルホン酸などの有機酸が挙げられる。なかでも、過塩素酸及びパーフルオロアルキルスルホン酸からなる群より選択される１種又は２種以上が好ましく、製造効率と経済性を勘案すると過塩素酸が特に好ましい。

【００４１】

プロトン酸の塩を構成するアルカリ成分（塩基性成分）は、特に限定されないが、高分子量のオキシメチレン共重合体を高収率で製造するためには、アルカリ金属、アルカリ土類金属、及びこれらを含む化合物、並びにアンモニア及びアミン化合物からなる群より選択される１種又は２種以上であることが好ましく、アルカリ金属、アルカリ土類金属及びこれらを含む化合物からなる群より選択される１種又は２種以上であることがより好ましい。アルカリ金属は、特に限定されず、例えば、リチウム、ナトリウム、カリウム、ルビジウム、セシウムを用いることができる。アルカリ土類金属は、広義のアルカリ土類金属であれば特に限定されず、例えば、ベリリウム、マグネシウム、カルシウム、ストロンチウム、バリウム、ラジウムを用いることができる。アミン化合物は、特に限定されず、一級アミン、二級アミン、三級アミン、アルキル化メラミン、ヒンダードアミンを用いることができる。一級アミンとしては、*n*-プロピルアミン、イソプロピルアミン、*n*-ブチルアミン等が好適に使用できる。二級アミンとしては、ジエチルアミン、ジ-*n*-プロピルアミン、ジイソプロピルアミン、ジ-*n*-ブチルアミン、ピペリジン、モルホリン等が好適に使用できる。三級アミンとしては、トリエチルアミン、トリ-*n*-プロピルアミン、トリイソプロピルアミン、トリ-*n*-ブチルアミン等が好適に使用できる。アルキル化メラミンとしてはメラミンのメトキシメチル置換体であるモノ、ジ、トリ、テトラ、ペンタ又はヘキサメトキシメチルメラミン、あるいはその混合物が好適に使用できる。ヒンダードアミンとしては、ビス（２，２，６，６-テトラメチル-４-ピペリジニル）セバケート、ビス（１，２，２，６，６-ペンタメチル-４-ピペリジニル）セバケート、１，２，３，４-ブタンテトラカルボン酸テトラキス（２，２，６，６-テトラメチル-４-ピペリジニル）エステル、ポリ〔〔６-（１，１，３，３-テトラメチレンブチル）アミノ-１，３，５-トリアジン-２，４-ジイル〕〔（２，２，６，６-テトラメチル-４-ピペリジニル）イミノ〕ヘキサメチレン〔（２，２，６，６-テトラメチル-４-ピペリジニル）イミノ〕、１，２，２，６，６，-ペンタメチルピペリジン、コハク酸ジメチル-１-（２-ヒドロキシエチル）-４-ヒドロキシ-２，２，６，６-テトラメチルピペリジン重縮合物、及び*N*，*N*'-ビス（３-アミノプロピル）エチレンジアミン-２，４-ビス〔*N*-ブチル-*N*-（１，２，２，６，６-ペンタメチル-４-ピペリジニル）アミノ〕-１，３，５-トリアジン縮合物等が好適に使用できる。

【００４２】

プロトン酸の塩は、純粋な物質、すなわち、塩として単離された化合物を使用してもよいし、酸アルカリ反応によって生成した物質（塩）を精製することなく使用してもよい。酸

10

20

30

40

50

アルカリ反応によって生成した物質を精製することなく使用する場合のアルカリ成分としては、アルカリ金属の単体、アルカリ土類金属の単体、アンモニア、アミン化合物、及びアルカリ金属若しくはアルカリ土類金属の水酸化物、アルコラート、有機酸塩、無機酸塩若しくは酸化物などを好適に用いることができる。

【0043】

重合反応にプロトン酸の塩を使用する場合、プロトン酸の塩の使用量（重合反応系での存在量）は、特に限定されないが、主モノマーのトリオキサンに対して、0.001質量ppm～10質量%であることが好ましく、0.01質量ppm～1質量%であることがより好ましく、0.01質量ppm～100質量ppmであることが特に好ましい。プロトン酸の塩の使用量が、10質量%以下であればオキシメチレン共重合体の分子量や重合収率の低下が起こり難い傾向にあり、0.001質量ppm以上であればオキシメチレン共重合体の分子量増大が起こりやすい傾向にある。

10

【0044】

重合反応にプロトン酸の塩を使用する場合、プロトン酸の塩は、単独で又は溶液若しくは懸濁液の形態で使用される。すなわち、プロトン酸の塩の全部又は一部を溶媒で希釈して使用してもよい。溶液又は懸濁液として使用する場合の溶媒としては、特に限定されないが、ヘキサン、ヘプタン、シクロヘキサン等の脂肪族炭化水素溶剤；ベンゼン、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素溶剤；1,2-ジメトキシエタン、ジエチレングリコールジメチルエーテル、トリエチレングリコールジメチルエーテル、1,4-ジオキサン等のエーテル溶剤が挙げられる。なかでも、1気圧での沸点が115℃以下の溶媒が好ましい。そのような溶媒は、生成したオキシメチレン共重合体及び回収したトリオキサンからの蒸留分離が容易である。また、トリオキサン、1,3-ジオキソラン等のモノマーやモノマーの部分量又は全量を溶媒として使用してもよい。また、予め酸性化合物（A）と混合して、使用してもよい。なお、本発明においては、酸性化合物（A）及びプロトン酸の塩の、全部又は一部を1気圧での沸点が115℃以下の溶媒で希釈して使用することも可能である。

20

【0045】

重合反応にプロトン酸の塩を使用する場合、酸性化合物（A）とプロトン酸の塩のモル比は特に限定されないが、得られるオキシメチレン共重合体の分子量と重合収率の観点から、1:0.01～1:2000の範囲が好ましく、1:0.05～1:10の範囲がより好ましく、1:0.1～1:5の範囲が最も好ましい。

30

【0046】

<ケトン>

本発明においては、上述した酸性化合物（A）に加えて、ケトンの存在下で重合反応を行ってもよい。また、上述した酸性化合物（A）及びプロトン酸の塩に加えて、ケトンの存在下で重合反応を行ってもよい。なかでも、酸性化合物（A）、プロトン酸の塩及びケトンの存在下で重合反応を行うことが好ましい。酸性化合物（A）、好ましくは酸性化合物（A）及びプロトン酸の塩に加えて、ケトンを用いることで、酸性化合物（A）とプロトン酸の塩のみを用いる場合に比べて、より高い重合温度でも、オキシメチレン共重合体の分子量と重合収率の増大がより効果的に起こる傾向にある。これは、例えば、ケトンを用いることで、重合中の共重合体の分解反応が抑制され、相対的に共重合体の成長反応が優勢となることによるものと推定される。

40

【0047】

ケトンとしては、脂肪族ケトン又は芳香族ケトンであれば特に限定されない。ケトンとしては、好ましくはアセトン、メチルエチルケトン、メチル-n-プロピルケトン、ジエチルケトン、2-ヘキサノン、3-ヘキサノン、メチル-t-ブチルケトン、ジ-n-プロピルケトン、ジイソプロピルケトン、ジイソブチルケトン、ジ-n-アミルケトン、ステアロン、クロルアセトン、s-ジクロルアセトン、ジアセチル、アセチルアセトン、メシチルオキシド、ホロン、シクロヘキサノン及びベンゾフェノンからなる群より選択される1種又は2種以上を用いることができる。これらは、1種を単独で、あるいは2種以上を

50

混合して用いることができる。なかでもアセトン、メチルエチルケトン、メチル-*n*-プロピルケトン、ジエチルケトン、2-ヘキサノン、3-ヘキサノン、メチル-*t*-ブチルケトン、ジ-*n*-プロピルケトン、ジイソプロピルケトン、ジイソブチルケトン、ジ-*n*-アミルケトン、ジアセチル、アセチルアセトン、シクロヘキサノン及びベンゾフェノンからなる群より選択される1種又は2種以上がより好ましく、アセトンが最も好ましい。

【0048】

重合反応にケトンを使用する場合、ケトンの使用量（重合反応系での存在量）は、特に限定されないが、主モノマーのトリオキサンに対して、0.001質量ppm～30質量%であることが好ましく、0.01質量ppm～1質量%であることがより好ましく、0.1質量ppm～0.5質量%であることが最も好ましい。ケトンの使用量が、30質量%以下であればオキシメチレン共重合体の分子量や重合収率の低下が起こり難い傾向にあり、0.001質量ppm以上であればオキシメチレン共重合体の分子量や重合収率の増大が起こりやすい傾向にある。

【0049】

重合反応にケトンを使用する場合、ケトンは、単独で又は溶液の形態で使用される。すなわち、ケトンの全部又は一部を溶媒で希釈して使用してもよい。溶液として使用する場合、溶媒としては、特に限定されないが、ヘキサン、ヘプタン、シクロヘキサン等の脂肪族炭化水素溶剤；ベンゼン、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素溶剤；1,2-ジメトキシエタン、ジエチレングリコールジメチルエーテル、トリエチレングリコールジメチルエーテル、1,4-ジオキサン等のエーテル溶剤が挙げられる。なかでも、1気圧での沸点が115℃以下の溶媒が好ましい。そのような溶媒は、生成したオキシメチレン共重合体及び回収したトリオキサンからの蒸留分離が容易である。また、1,3-ジオキソラン等のコモノマーの部分量又は全量を溶媒として使用してもよい。

【0050】

重合反応にケトンを使用する場合、酸性化合物（A）とケトンのモル比は特に限定されないが、得られるオキシメチレン共重合体の分子量と重合収率の観点から、1:0.1～1:100000の範囲が好ましく、1:5～1:10000の範囲がより好ましく、1:50～1:5000の範囲が特に好ましい。

【0051】

<分子量調節剤>

本発明において、重合反応は、分子量調節剤の存在下で行ってもよい。例えば、オキシメチレン共重合体の分子量を調節する為に、分子量調節剤をトリオキサンに対して0.01質量ppm～10質量%を使用することができる。分子量調節剤の使用量は、0.1質量ppm～1質量%がより好ましい。分子量調節剤としては、特に限定されず、例えば、カルボン酸、カルボン酸無水物、エステル、アミド、イミド、フェノール化合物、アセタール化合物からなる群より選択される1種又は2種以上が使用できる。なかでも、フェノール、2,6-ジメチルフェノール、メチラル及びポリオキシメチレンジメトキシドからなる群より選択される1種又は2種以上がより好適に用いられる。特に好ましいのはメチラルである。

【0052】

分子量調節剤は、単独で又は溶液の形態で使用される。すなわち、分子量調節剤の全部又は一部を溶媒で希釈して使用してもよい。溶液として使用する場合、溶媒としては、特に限定されないが、ヘキサン、ヘプタン、シクロヘキサン等の脂肪族炭化水素溶剤；ベンゼン、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素溶剤；1,2-ジメトキシエタン、ジエチレングリコールジメチルエーテル、トリエチレングリコールジメチルエーテル、1,4-ジオキサン等のエーテル溶剤が挙げられる。なかでも、1気圧での沸点が115℃以下の溶媒が好ましい。そのような溶媒は、生成したオキシメチレン共重合体及び回収したトリオキサンからの蒸留分離が容易である。また、1,3-ジオキソラン等のコモノマーの部分量又は全量を溶媒として使用してもよい。

【0053】

<立体障害性フェノール化合物>

本発明において、重合反応は、立体障害性フェノール化合物の存在下で行うことも可能である。立体障害性フェノール化合物を使用する場合、その使用量は、トリオキサンに対して0.0001~2.0質量%であることが好ましく、0.001~0.5質量%であることがより好ましく、0.002~0.1質量%であることがさらに好ましい。立体障害性フェノール化合物の使用量が、2.0質量%以下であれば生成するオキシメチレン共重合体の分子量の低下や重合収率の低下が起こり難い傾向にあり、0.0001質量%以上であればオキシメチレン共重合体中のギ酸エステル末端基構造などの不安定部分の生成を抑制するので、熱又は加水分解安定性の低下が起こり難い傾向にある。

【0054】

立体障害性フェノール化合物を使用する場合、立体障害性フェノール化合物は、単独で又は溶液の形態で、トリオキサンに添加される。溶液として添加する場合、溶媒としては、特に限定されないが、ヘキサン、ヘプタン、シクロヘキサン等の脂肪族炭化水素溶剤；ベンゼン、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素溶剤；1,2-ジメトキシエタン、ジエチレングリコールジメチルエーテル、トリエチレングリコールジメチルエーテル、1,4-ジオキサン等のエーテル溶剤が挙げられる。なかでも、1気圧での沸点が115℃以下の溶媒が好ましい。そのような溶媒は、生成したオキシメチレン共重合体及び回収したトリオキサンからの蒸留分離が容易である。また、1,3-ジオキサラン等のモノマーの部分量又は全量を溶媒として使用してもよい。重合反応中の立体障害性フェノール化合物の活性を保つため、立体障害性フェノール化合物は、重合機などの重合反応に用いられる装置入口で、単独で又は溶液の形態で添加することが望ましい。

【0055】

重合反応に使用される立体障害性フェノール化合物としては、特に限定されないが、例えば、ジブチルヒドロキシトルエン、トリエチレングリコール-ビス-(3-tert-ブチル-4-ヒドロキシ-5-メチルフェニル)プロピオネート、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)、ヘキサメチレンビス[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]、2,2'-メチレンビス(6-tert-ブチル-4-メチルフェノール)、3,9-ビス{2-[3-(3-tert-ブチル-4-ヒドロキシ-5-メチルフェニル)プロピオニルオキシ]-1,1-ジメチルエチル}-2,4,8,10-テトラオキサスピロ[5,5]ウンデカン、N,N'-ヘキサン-1,6-ジイルビス[3-(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオナミド]、3,5-ビス(1,1-ジメチルエチル)-4-ヒドロキシベンゼンプロピオン酸1,6-ヘキサンジイルエステル等が挙げられ、これらからなる群より選択される1種又は2種以上が好ましい。なかでも、トリエチレングリコール-ビス-(3-tert-ブチル-4-ヒドロキシ-5-メチルフェニル)プロピオネート、ペンタエリスリチル-テトラキス-(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート及び3,9-ビス{2-[3-(3-tert-ブチル-4-ヒドロキシ-5-メチルフェニル)プロピオニルオキシ]-1,1-ジメチルエチル}-2,4,8,10-テトラオキサスピロ[5,5]ウンデカンからなる群より選択される1種又は2種以上がより好適に使用され、トリエチレングリコール-ビス-(3-tert-ブチル-4-ヒドロキシ-5-メチルフェニル)プロピオネートが最も好適に使用される。

【0056】

<重合反応条件、方法、装置>

本発明において、重合温度は、共重合体原料に対して酸性化合物(A)を含有する重合開始剤を添加する時から、重合反応生成物に対して後述する重合停止剤を添加する時まで、生成したオキシメチレン共重合体が熔融状態(液体状態)を維持できる温度である。そのような温度は、例えば、135~300℃である。重合温度は、ケトンを用いない場合、140~220℃が好ましく、140~190℃が特に好ましい。ケトンを用いる場合は、140~220℃が好ましく、140~205℃が特に好ましい。すなわち、重合

10

20

30

40

50

反応は、酸性化合物（A）を含有する重合開始剤の添加から重合停止剤の添加まで、上記重合温度を維持して実施することが好ましい。重合温度が300℃以下であれば、生成したオキシメチレン共重合体の分子量や重合収率が低下し難く、135℃以上であれば、生成したオキシメチレン共重合体が固体として析出し難く、液体として取り扱うための簡素な重合設備（反応装置）によるオキシメチレン共重合体の製造が可能となる。

【0057】

重合圧力は、重合機内の蒸気圧以上の加圧条件下であれば特に限定されないが、0.15～50MPaが好ましく、0.15～20MPaがより好ましい。

【0058】

酸性化合物（A）を含有する重合開始剤の添加から重合停止剤の添加までの間、生成したオキシメチレン共重合体が液体状態を維持できる温度で重合を行った場合（すなわち、熔融重合）、重合反応は弱い吸熱反応の為、反応熱以上の熱量を外部から供給しなければ、重合の進行に伴い重合反応生成物の温度は低下する。これに対して、酸性化合物（A）を含有する重合開始剤の添加から重合停止剤の添加までの間、生成したオキシメチレン共重合体が液体状態を維持できない温度で重合を行った場合（例えば、塊状重合）、共重合体の結晶化にともなう発熱（結晶化熱）が重合反応による吸熱を上回るため、その差分の発熱量以上を外部へ除熱しなければ、重合の進行に伴い重合反応生成物の温度は上昇する。したがって、重合による内部温度が大きく上昇する場合、共重合体の析出が起きていると判断できる。すなわち、本発明においては、酸性化合物（A）を含有する重合開始剤の添加時から重合停止剤の添加時までにおける最大温度差が、大きな除熱を行うことなく、20℃未満となるような十分高い重合温度で重合反応を行うことが好ましい。このようにして重合反応を行うことで、スタティックミキサー型反応機のような簡素で安価な重合設備による製造を行う際にも、重合反応中のオキシメチレン共重合体の析出によるトラブルを防ぐことができる。さらに、熔融重合では熔融状態のまま押出機で添加剤と混練することが可能であるため、塊状重合のように一度完全に固化させた後に添加剤と熔融混練させるために再度加熱が必要な方法に対して、熔融重合は経済性の点で好ましい。これらの観点から、熔融重合は塊状重合に対して好ましい。

【0059】

本発明における酸性化合物（A）を含有する重合開始剤の添加から重合停止剤の添加までの重合時間は、特に限定されないが、0.1～20分が好ましく、0.4～5分がより好ましい。重合時間が20分以下であれば解重合が起り難く、0.1分以上であれば重合収率が向上する。

【0060】

重合反応における重合収率は、特に限定されるものではないが、通常30%以上、より好ましくは60%以上であり、重合反応は、前記した重合収率となるような条件で行われる。

【0061】

本発明において、重合反応は、不活性溶媒の存在下で行う溶液重合で行うことも可能であるが、溶媒の回収コストが不要な、実質的に無溶媒下における無溶媒重合で行うことが好ましい。溶媒を使用する場合、溶媒は、特に限定されないが、ヘキサン、ヘプタン、シクロヘキサン等の脂肪族炭化水素溶剤；ベンゼン、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素溶剤；1,2-ジメトキシエタン、ジエチレングリコールジメチルエーテル、トリエチレングリコールジメチルエーテル、1,4-ジオキサン等のエーテル溶剤を用いることができる。なかでも、1気圧での沸点が115℃以下の溶媒が好ましい。そのような溶媒は、生成したオキシメチレン共重合体及び回収したトリオキサンからの蒸留分離が容易である。

【0062】

重合反応の形式は、回分式、連続式、何れの方法も可能であるが、工業的には連続式がより好ましい。重合反応に用いられる装置（重合反応機）としては、シェル型反応機、鋤刃混合機、管型反応機、リスト型反応機、ニーダー（例えばバスニーダー）、一軸又は二軸スクリュウを備えた押出機、ダイナミックミキサー型反応機、スタティックミキサー型反応機などが挙げられるが、なかでも、静止型混合エレメントを備えた駆動部を持たないス

10

20

30

40

50

タティックミキサー型反応機が好適である。スタティックミキサー型反応機の内部の静止型混合エレメントは、特に限定されず、例えば、特開2004-339271号公報や日本特許第5502280号公報で開示されている種々の様式が使用できる。なかでも、長方形の板を180度ねじった形状の右巻きねじれと左巻きねじれの2種のエレメントで構成されたものや、互いに噛み合い交差した板状の格子で構成されているものが好適に使用できる。

【0063】

本発明においては、上述した、重合反応に使用するトリオキサン及びモノマーの製造装置、並びにオキシメチレン共重合体の製造装置（重合反応機）に使用されるステンレス鋼に対して、酸洗浄による不動態化処理、高温熱処理、表面研磨及び電解研磨からなる群より選択される1種又は2種以上の表面処理を予め行うことが好ましい。これらの表面処理は、1種を単独で行ってもよく、2種以上を組合せて行ってもよい。上述した表面処理を行うことで、重合反応の阻害、生成するオキシメチレン共重合体中のギ酸エステル末端基量の増加、高温・高湿度の環境におけるホルムアルデヒドの発生量の増加、あるいは生成するオキシメチレン共重合体中の低分子量成分の増加の原因となる金属成分（例えば、Na、Fe、Cr、Ni、Mo）の、重合反応に使用するトリオキサン、モノマー、共重合体原料などへの溶出を抑制できる。中でも、トリオキサン及びモノマーが接触する、トリオキサン及びモノマーの製造設備、貯蔵設備、輸送配管、重合設備などのステンレス鋼部材の少なくとも内面に対して、酸洗浄を行い、純水洗浄後、空気中で7時間、350℃の高温熱処理を行うことにより、比較的短時間で金属成分の溶出を抑制できるようになるので、最も好ましい。

【0064】

本発明において得られるオキシメチレン共重合体の極限粘度は、用途に応じて適宜調整されるので、特に限定されないが、好ましくは0.5～5 dl/gに調節される。極限粘度は、より好ましくは0.7～3.5 dl/gに調節され、特に好ましくは0.9～2.5 dl/gに調節される。極限粘度が0.5 dl/g以上であれば、通常の用途への使用が可能であり、極限粘度が0.9 dl/g以上であれば、機械強度がより優れるので、機械強度が要求される用途への使用が可能となる。

【0065】

【III. 重合反応の停止】

本発明のオキシメチレン共重合体の製造方法は、重合停止剤を重合反応生成物に添加、混合することにより、重合反応の停止を行ってもよい。すなわち、本発明のオキシメチレン共重合体の製造方法は、重合反応を行う工程に加え、重合停止剤を添加する工程を更に含むことが好ましい。

【0066】

<重合停止剤>

重合停止剤としては、特に限定されないが、一級アミン、二級アミン、三級アミン、アルキル化メラミン、ヒンダードアミン等のアミン化合物；三価の有機リン化合物；アルカリ金属の水酸化物、アルカリ金属のアルコラート等のアルカリ金属の塩、アルカリ土類金属の水酸化物、アルカリ土類金属のアルコラート等のアルカリ土類金属の塩が挙げられ、これらからなる群より選択される1種又は2種以上が好ましい。なかでも、重合停止剤は、アミン化合物、アルカリ金属の水酸化物、アルカリ金属のアルコラート、アルカリ土類金属の水酸化物及びアルカリ土類金属のアルコラートからなる群より選択される1種又は2種以上であることが好ましい。重合停止剤は、単独で又は混合物として使用できる。

【0067】

一級アミンとしては、n-プロピルアミン、イソプロピルアミン、n-ブチルアミン等が好適に使用できる。二級アミンとしては、ジエチルアミン、ジ-n-プロピルアミン、ジイソプロピルアミン、ジ-n-ブチルアミン、ピペリジン、モルホリン等が好適に使用できる。三級アミンとしては、トリエチルアミン、トリ-n-プロピルアミン、トリイソプロピルアミン、トリ-n-ブチルアミン、トリ-n-オクチルアミン等が好適に使用でき

る。アルキル化メラミンとしては、メラミンのメトキシメチル置換体であるモノ、ジ、トリ、テトラ、ペンタ又はヘキサメトキシメチルメラミン、あるいはその混合物が好適に使用できる。ヒンダードアミンとしては、ビス(2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジニル)セバケート、ビス(1, 2, 2, 6, 6-ペンタメチル-4-ピペリジニル)セバケート、1, 2, 3, 4-ブタンテトラカルボン酸テトラキス(2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジニル)エステル、ポリ〔〔6-(1, 1, 3, 3-テトラメチレンブチル)アミノ-1, 3, 5-トリアジン-2, 4-ジイル〕〔(2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジニル)イミノ〕ヘキサメチレン〔(2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジニル)イミノ〕、1, 2, 2, 6, 6, -ペンタメチルピペリジン、コハク酸ジメチル-1-(2-ヒドロキシエチル)-4-ヒドロキシ-2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン重縮合物、及びN, N'-ビス(3-アミノプロピル)エチレンジアミン-2, 4-ビス〔N-ブチル-N-(1, 2, 2, 6, 6-ペンタメチル-4-ピペリジニル)アミノ〕-1, 3, 5-トリアジン縮合物等が好適に使用できる。アルカリ金属又はアルカリ土類金属の水酸化物又はアルコラートとしては、水酸化リチウム、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、リチウムメトキシド、ナトリウムメトキシド、カリウムメトキシド、リチウムエトキシド、ナトリウムエトキシド、カリウムエトキシド、水酸化マグネシウム、水酸化カルシウム、マグネシウムメトキシド、カルシウムメトキシド、マグネシウムエトキシド、カルシウムエトキシド等が好適に使用できる。

【0068】

上述した重合停止剤のなかで、未反応モノマーを蒸発分離する際のモノマーとの分離が容易である点で、重合停止剤は、ヒンダードアミン、アルキル化メラミン、アルカリ金属の水酸化物及びアルカリ金属のアルコラートからなる群より選択される1種又は2種以上がより好ましい。そのような重合停止剤は、上記した化合物のうち、ヒンダードアミンとしては、ビス(2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジニル)セバケート、ビス(1, 2, 2, 6, 6-ペンタメチル-4-ピペリジニル)セバケート、コハク酸ジメチル・1-(2-ヒドロキシエチル)-4-ヒドロキシ-2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン重縮合物、N, N'-ビス(3-アミノプロピル)エチレンジアミン・2, 4-ビス〔N-ブチル-N-(1, 2, 2, 6, 6-ペンタメチル-4-ピペリジニル)アミノ〕-1, 3, 5-トリアジン縮合物がより好適である。アルキル化メラミンとしては、ヘキサメトキシメチルメラミンがより好適である。アルカリ金属の水酸化物又はアルコラートとしては、水酸化ナトリウム、ナトリウムメトキシドがより好適である。そのなかで、ナトリウムメトキシドが最も好適である。

【0069】

更に、重合停止剤として、アミン化合物と、アルカリ金属又はアルカリ土類金属の水酸化物又はアルコラートとを併用する方法は、過剰のアルカリ金属又はアルカリ土類金属による着色やオキシメチレン共重合体の分子量低下などの悪影響を抑制することができるので、より好適であり、なかでも、アミン化合物とナトリウムメトキシドを併用する方法が最も好適である。

【0070】

重合停止剤は、単独で又は溶液若しくは懸濁液の形態で使用される。すなわち、重合停止剤の全部又は一部を溶媒で希釈して使用してもよい。重合停止剤を溶液又は懸濁液の形態で使用する場合は、特に限定されない。溶媒としては、水、アルコール溶剤に加えて、アセトン、メチルエチルケトン、1, 2-ジメトキシエタン、ジエチレングリコールジメチルエーテル、トリエチレングリコールジメチルエーテル、1, 4-ジオキサン、ヘキサン、シクロヘキサン、ヘプタン、ベンゼン、トルエン、キシレン、メチレンジクロライド、エチレンジクロライド等の各種の脂肪族及び芳香族の有機溶剤が使用可能である。これらの中で好ましいものは、水及びアルコール溶剤並びにアセトン、メチルエチルケトン、1, 2-ジメトキシエタン、ジエチレングリコールジメチルエーテル、トリエチレングリコールジメチルエーテル、1, 4-ジオキサン、ヘキサン、シクロヘキサン、ヘプタン、ベンゼン、トルエン、キシレン等の脂肪族、芳香族の有機溶剤である。なかでも、1

気圧での沸点が115℃以下の溶媒が好ましい。そのような溶媒は、生成したオキシメチレン共重合体及び回収したトリオキサンからの蒸留分離が容易である。また、トリオキサンや1,3-ジオキソラン等のモノマーやコモノマーを溶媒として使用してもよい。また、別に製造したオキシメチレン共重合体により重合停止剤を希釈して添加してもよい。

【0071】

重合停止剤の添加量は、特に限定されるものではないが、使用した酸性化合物(A)の量に対して、通常0.1~100当量であり、好ましくは1~10当量であり、最も好ましくは1~2当量である。重合停止剤の添加量が100当量以下であれば、着色や分解によるオキシメチレン共重合体の分子量の低下が起き難い。また、0.1当量以上であれば、解重合によるオキシメチレン共重合体の分子量の低下が起き難い。なお、重合停止剤の当量とは、酸性化合物(A)1モルを失活させるのに要するモル数を意味する。

10

【0072】

また、重合停止剤として、アミン化合物と、アルカリ金属又はアルカリ土類金属の水酸化物又はアルコラートとを併用する場合、アミン化合物は、使用した酸性化合物(A)の量に対して、好ましくは0.1~100当量、より好ましくは1~50当量、最も好ましくは1~10当量使用される。一方、アルカリ金属又はアルカリ土類金属の水酸化物又はアルコラートは、使用した酸性化合物(A)の量に対して、好ましくは0.001~50当量、より好ましくは0.01~5当量、最も好ましくは0.1~2当量使用される。0.1当量以上のアミン化合物と、アルカリ金属又はアルカリ土類金属の水酸化物又はアルコラートとを併用することにより、アルカリ金属又はアルカリ土類金属の水酸化物又はアルコラートの使用量を50当量以下に低減しても十分な重合停止効果を持ち、同時に、アルカリ金属又はアルカリ土類金属の水酸化物又はアルコラートのみを用いた場合に見られる、過剰のアルカリ金属成分又はアルカリ土類金属成分による着色、オキシメチレン共重合体の分子量低下を抑制することができる。

20

【0073】

<重合反応の停止条件、方法、装置>

本発明において、重合反応の停止は、特に限定されないが、好ましくは0.15~50MPa、より好ましくは0.15~20MPaの、少なくとも内部の蒸気圧以上の加圧条件下で行われることが好ましい。また、好ましくは130~300℃、より好ましくは135~250℃の温度で行われる。重合停止剤を添加して、重合開始剤を失活させる際の混合時間は、好ましくは0.1~20分、より好ましくは1~10分である。

30

【0074】

重合停止剤の混合方法は、特に限定されないが、回分式の場合は重合停止剤を上述した重合反応に用いられる装置に所定時間後に添加し、連続式の場合は重合反応生成物と重合停止剤とを混合装置へ連続的に供給して行う。なかでも、静止型混合エレメントを備えた駆動部を持たないスタティックミキサー型反応機を用いて連続的に混合する方法が好適である。スタティックミキサー型反応機の内部の静止型混合エレメントは、特に限定されず、例えば、特開2004-339271号公報や日本特許第5502280号公報で開示されている種々の様式が使用できる。なかでも、長方形の板を180度ねじった形状の右巻きねじれと左巻きねじれの2種のエレメントで構成されたものや互いに噛み合い交差した板状の格子で構成されているものが好適に使用できる。

40

【0075】

【IV. 熱安定化】

重合停止後のオキシメチレン共重合体(以下、「重合混合物」ともいう)は、通常20~40質量%の残存モノマーや分解生成物であるホルムアルデヒド、テトラオキサン等の揮発成分を含んでいる。また、重合停止後のオキシメチレン共重合体は、加熱によってホルムアルデヒドを発生するヘミアセタール末端に起因する熱的不安定部分を通常10質量%以下含有している。これらを除くため、本発明のオキシメチレン共重合体の製造方法は、引き続き脱気装置によって、揮発成分及び熱的不安定部分の少なくとも一部をガス成分として除去する工程(熱安定化工程)を更に含むことが好ましい。

50

【0076】

前記脱気装置としては、フラッシュポット、一軸又は二軸スクリューを備えたベント付き押出機、一軸又は二軸の特殊形状の攪拌翼を備えた横型高粘度液脱気装置（例えば日立プラントテクノロジー社製メガネ翼重合機）、薄膜蒸発器、噴霧乾燥機、ストランド脱気装置などが挙げられ、これらからなる群より選択される1種又は2種以上が好ましい。なかでも、フラッシュポット、一軸又は二軸スクリューを備えたベント付き押出機、一軸又は二軸の特殊形状の攪拌翼を備えた横型高粘度液脱気装置などからなる群より選択される脱気装置を単独もしくは複数台組み合わせて使用することがより好適である。また、前記揮発成分の脱気を促進するため、水などの大気圧における沸点が200℃以下の物質を、単独でまたはトリエチルアミンなどの塩基性物質とともにこれらの脱気装置に圧入後、減圧し脱気することもできる。脱気装置により分離された揮発成分（ガス成分）は、加圧装置または凝縮装置により液化するか、あるいは吸収装置により吸収され、そのまま、あるいは蒸留等により精製して重合工程へリサイクルすることができる。

10

【0077】

本発明において、オキシメチレン共重合体の製造方法が、揮発成分及び熱的不安定部分の少なくとも一部をガス成分として除去する工程を更に含む場合、当該工程の温度は、特に限定されないが、例えば、130～300℃であり、好ましくは160～250℃である。また、当該工程の圧力は、例えば0.00001～50MPaであり、好ましくは0.0001～5MPaである。

20

【0078】

従って、本発明におけるオキシメチレン共重合体の製造方法は、重合反応及び重合反応の停止を経て得られる重合混合物を、さらに130～300℃の温度で0.00001～50MPaの圧力下にフラッシュポット、一軸又は二軸スクリューを備えたベント付き押出機及び一軸又は二軸の攪拌翼を備える横型高粘度液脱気装置からなる群より選択される1種又は2種以上の脱気装置中で、揮発成分及び熱的不安定部分の少なくとも一部をガス成分として除去する工程を更に含むことが好ましい。更に、除去されたガス成分を液化し、その一部又は全部を原料トリオキサン中にリサイクルする工程を更に含むことが好ましい。

【0079】

また、好ましくは上記130～300℃の温度、0.00001～50MPaの圧力で除去されたガス成分を熱交換器により凝縮液化させると同時に熱エネルギーを回収することが好ましい。ガス成分の凝縮液化および熱回収方法は特に限定されず、通常用いられる熱交換方法から適宜選択することができる。例えば、二重管形熱交換器、垂直に設置した多管円筒式（シェル&チューブ型）熱交換器、水平に設置した多管円筒式（シェル&チューブ）熱交換器、渦巻板型（スパイラル型）熱交換器、渦巻管型（スパイラル型）熱交換器、プレート式熱交換器などの表面凝縮器や充填塔、噴霧式凝縮器、棚段塔などの直接冷却式凝縮器（ダイレクトコンデンサ）などが使用できる。特に、独特許3231797A1記載のように0.1MPa以上の圧力条件下において充填塔、噴霧式凝縮器、棚段塔などの直接冷却式凝縮器（ダイレクトコンデンサ）を用いて凝縮液化および熱回収することが好ましい。さらに、直接冷却式凝縮器（ダイレクトコンデンサ）を用いてトリオキサンを含むガス成分を該ガス成分よりも低温、好ましくは65～150℃の液体トリオキサンと接触させ、0.1MPaを超える圧力で好ましくは0.11～2.0MPaの圧力で65～160℃へ冷却液化し、重合用原料としてリサイクルすることが好ましい。

30

40

【0080】

これらの方法により揮発成分及び熱的不安定部分をガス成分として除去した後、ペレット化し、熱安定性が良好で成形可能なオキシメチレン共重合体を得る事が出来る。

【0081】

また、本発明のオキシメチレン共重合体の製造方法において、上述した揮発成分及び熱的不安定部分を除去する工程中、もしくはその後工程において、一軸又は二軸スクリューを備えた押出機、一軸又は二軸の特殊形状の攪拌翼を備えた横型高粘度液脱気装置、スタティックミキサー等の工業的に通常使用する溶融混合装置によって、酸化防止剤、熱安定剤

50

等の安定剤を添加混合することができる。

【0082】

<安定剤>

前記酸化防止剤としては、特に限定されないが、例えば、トリエチレングリコールビス-3-(3-tert-ブチル-4-ヒドロキシ-5-メチルフェニル)プロピオネート、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、2,2'-メチレンビス(6-tert-ブチル-4-メチルフェノール)、3,9-ビス{2-[3-(3-tert-ブチル-4-ヒドロキシ-5-メチルフェニル)プロピオニルオキシ]-1,1-ジメチルエチル}-2,4,8,10-テトラオキサスピロ[5,5]ウンデカン、N,N'-ヘキサ-1,6-ジイルビス{3-(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオナミド}、3,5-ビス(1,1-ジメチルエチル)-4-ヒドロキシベンゼンプロピオン酸1,6-ヘキサンジイルエステル等の立体障害性フェノール化合物が挙げられ、これらからなる群より選択される1種又は2種以上が好ましい。

10

【0083】

前記熱安定剤としては、特に限定されないが、例えば、メラミン、メチロールメラミン、ベンゾグアナミン、シアノグアニジン、N,N-ジアリールメラミン等のトリアジン化合物、ポリアミド化合物、尿素誘導体、ウレタン化合物等の有機化合物；ナトリウム、カリウム、カルシウム、マグネシウム、バリウムの無機酸塩、水酸化物、有機酸塩等が挙げられる。なかでも、立体障害性フェノール化合物及びトリアジン化合物からなる群より選択される1種又は2種以上の安定剤を使用することが好適であり、トリエチレングリコールビス-3-(3-tert-ブチル-4-ヒドロキシ-5-メチルフェニル)プロピオネートとメラミンとの組合せが最も好適である。

20

【0084】

すなわち、本発明のオキシメチレン共重合体の製造方法は、立体障害性フェノール化合物及びトリアジン化合物からなる群より選択される1種又は2種以上の安定剤を添加する工程を更に含むことが好ましい。

【0085】

重合混合物に安定剤を添加する場合、安定剤の添加量は、特に限定されず、目的等に応じて適宜選択することができる。安定剤の添加量は例えば、重合混合物に対して、好ましくは0.0001~10質量%であり、より好ましくは0.001~5質量%である。

30

【0086】

本発明のオキシメチレン共重合体の製造方法によって得られる最終製品のオキシメチレン共重合体ペレットにおける、10 torr減圧下で240℃、2時間加熱した場合の重量減少率等の方法で測定される不安定部分の量は、特に限定されるものではないが、好ましくは1.5質量%以下、より好ましくは1.4~0.1質量%であり、その割合は少ない。

【0087】

以上、詳述した本発明の製造方法により、得られたオキシメチレン共重合体は、従来の方法で得られたオキシメチレン共重合体と同じく優れた性質を有し、同じ用途に用いることができる。

40

【0088】

また、本発明の製造方法により製造されたオキシメチレン共重合体には、着色剤、核剤、可塑剤、離型剤、蛍光増白剤あるいはポリエチレングリコール、グリセリンのような帯電防止剤、ベンゾフェノン系化合物、ヒンダードアミン系化合物のような光安定剤等の添加剤を、所望により添加することができる。

【実施例】

【0089】

以下、実施例及び比較例を用いて本発明を説明するが、本発明はこれらの例に限定されるものではない。

【0090】

50

実施例及び比較例において記載した用語及び測定方法を以下に説明する。

<極限粘度>

2質量%の α -ピネンを添加したp-クロロフェノール溶液に、実施例又は比較例で得られたオキシメチレン共重合体を0.1質量%溶解して、オストワルド粘度計を用いて温度60℃で測定した。極限粘度の数値が大きいほど、高分子量のオキシメチレン共重合体を得られることを意味し、高分子量のオキシメチレン共重合体の製造方法として優れることを意味する。

【0091】

<重合開始剤溶液の調製>

(1) 過塩素酸溶液

過塩素酸(70質量%水溶液、関東化学株式会社製試薬)をジエチレングリコールジメチルエーテルで希釈して、過塩素酸-ジエチレングリコールジメチルエーテル溶液を使用直前に調製した。

(2) トリフルオロメタンスルホン酸溶液

トリフルオロメタンスルホン酸(和光純薬工業株式会社製試薬)をジエチレングリコールジメチルエーテルで希釈して、トリフルオロメタンスルホン酸-ジエチレングリコールジメチルエーテル溶液を使用直前に調製した。

【0092】

<プロトン酸の塩の調製>

(1) 過塩素酸塩溶液

ナトリウムメトキシド(28質量%メタノール溶液、和光純薬工業株式会社製試薬)と過塩素酸(70質量%水溶液、関東化学株式会社製試薬)を1:1のモル比で、25℃のジエチレングリコールジメチルエーテル中で反応させて、NaClO₄-ジエチレングリコールジメチルエーテル溶液を使用直前に調整した。

(2) トリフルオロメタンスルホン酸塩溶液

トリエチルアミン(和光純薬工業株式会社製試薬)とトリフルオロメタンスルホン酸(和光純薬工業株式会社製試薬)を1:1のモル比で、25℃のジエチレングリコールジメチルエーテル中で反応させて、トリフルオロメタンスルホン酸トリエチルアミン塩-ジエチレングリコールジメチルエーテル溶液を使用直前に調製した。

【0093】

<実施例及び比較例>

(実施例1)

重合装置として、加熱ヒーターと攪拌機を備えた内容積500mLのSUS316製耐圧反応器を用い、バッチ式重合によりオキシメチレン共重合体の製造を実施した。

SUS316製耐圧反応器は、使用前に1%硫酸水溶液を用いて酸洗浄後、純水とアセトンで洗浄し、空気雰囲気下、350℃、7時間、高温熱処理した。

反応器を80℃に加熱し、内部を乾燥窒素で乾燥・置換した後、共重合体原料として、1.7質量ppmのトリエタノールアミン(塩基性化合物)を含むトリオキサン220g(100質量部)(安定剤として立体障害性フェノール化合物であるヘキサメチレンビス[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100質量ppm含有する。水、ギ酸、ホルムアルデヒド等の不純物はそれぞれ20質量ppm以下であった。)と、モノマーの1,3-ジオキサラン11g(5質量部)を仕込み、ここへ1mol/L硫酸をジエチレングリコールジメチルエーテルで100倍に希釈した溶液0.1mLを加え、150rpmで攪拌した。なお、1.7質量ppmのトリエタノールアミンを含むトリオキサンは、トリオキサン1molあたり0.00103mmolのトリエタノールアミンを含む。また、硫酸の添加量は、トリオキサン中のトリエタノールアミン1molに対して、0.40molであった。

高圧窒素を用いて2.5MPaGに加圧したのち、150rpmで攪拌しながら、内部温度が150℃になるまで加熱した。その後、重合開始剤として、トリオキサンに対して1.2質量ppmの量となる過塩素酸(HClO₄)を、3質量%過塩素酸-ジエチレング

10

20

30

40

50

リコールジメチルエーテル溶液として、また、プロトン酸の塩として、トリオキサンに対して1.2質量ppmの量となる過塩素酸ナトリウム(NaClO_4)を、0.5質量% NaClO_4 -ジエチレングリコールジメチルエーテル溶液として、使用直前に準備し、これらを混合して、1mLのベンゼンと共に、ポンプを用いて反応器に注入して、重合を開始した。重合によって、内部圧力は3~4MPaGまで上昇した。

2分間重合させた後、使用した重合開始剤量の100倍モルに相当する量のトリ-n-オクチルアミンを、ジエチレングリコールジメチルエーテル溶液(溶液濃度:5mmol/mL)として、1mLのベンゼンと共に、ポンプを用いて注入した。その後、攪拌回転数50rpmで50分間混合して、重合を停止させた。

オキシメチレン共重合体は、反応器を放圧することにより未反応モノマーや分解生成物を蒸発させて、収得した。

重合開始後、約4℃内部温度が低下したが、その後は146~152℃の間の内部温度を維持した。得られたオキシメチレン共重合体を粉碎して、減圧下で低沸点物を除去した結果、重合収率は65質量%、極限粘度は1.8dL/gであった。

【0094】

(実施例2)

実施例1において、1mol/L硫酸の代わりに1mol/L亜硫酸を同モル量使用した以外は、実施例1と同様な操作を行った。重合開始後、5℃内部温度が低下したが、その後は145~152℃の間の内部温度を維持した。得られたオキシメチレン共重合体を粉碎して減圧下で低沸点物を除去した結果、重合収率は65質量%、極限粘度は2.0dL/gであった。

【0095】

(実施例3)

重合装置として、加熱ヒーターと攪拌機を備えた内容積500mLのSUS316製耐圧反応器を用い、バッチ式重合によりオキシメチレン共重合体の製造を実施した。

SUS316製耐圧反応器は、使用前に1%硫酸水溶液を用いて酸洗浄後、純水とアセトンで洗浄し、空気雰囲気下、350℃、7時間、高温熱処理した。

反応器を80℃に加熱し、内部を乾燥窒素で乾燥・置換した後、共重合体原料として、1.7質量ppmのトリエタノールアミン(塩基性化合物)を含むトリオキサン220g(100質量部)(安定剤として立体障害性フェノール化合物であるヘキサメチレンビス[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100質量ppm含有する。水、ギ酸、ホルムアルデヒド等の不純物はそれぞれ20質量ppm以下であった。)と、モノマーの1,3-ジオキサラン11g(5質量部)を仕込み、ここへ1mol/L硫酸をジエチレングリコールジメチルエーテルで100倍に希釈した溶液0.07mLを加え、150rpmで攪拌した。硫酸の添加量は、トリオキサン中のトリエタノールアミン1molに対して、0.29molであった。

高圧窒素を用いて2.5MPaGに加圧したのち、150rpmで攪拌しながら、内部温度が150℃になるまで加熱した。その後、重合開始剤として、トリオキサンに対して1.2質量ppmの量となる過塩素酸(HClO_4)を、3質量%過塩素酸-ジエチレングリコールジメチルエーテル溶液として、また、プロトン酸の塩として、トリオキサンに対して1.2質量ppmの量となる過塩素酸ナトリウム(NaClO_4)を、0.5質量% NaClO_4 -ジエチレングリコールジメチルエーテル溶液として、使用直前に準備し、これらを混合して、1mLのベンゼンと共に、ポンプを用いて反応器に注入して、重合を開始した。重合によって、内部圧力は3~4MPaGまで上昇した。

2分間重合させた後、使用した重合開始剤量の100倍モルに相当する量のトリ-n-オクチルアミンを、ジエチレングリコールジメチルエーテル溶液(溶液濃度:5mmol/mL)として、1mLのベンゼンと共に、ポンプを用いて注入した。その後、攪拌回転数50rpmで50分間混合して、重合を停止させた。

オキシメチレン共重合体は、反応器を放圧することにより未反応モノマーや分解生成物を蒸発させて、収得した。

10

20

30

40

50

重合開始後、約4℃内部温度が低下したが、その後は146～152℃の間の内部温度を維持した。得られたオキシメチレン共重合体を粉碎して、減圧下で低沸点物を除去した結果、重合収率は64質量%、極限粘度は1.5 dl/gであった。

【0096】

(実施例4)

実施例3において、1mol/L硫酸の代わりに1mol/L亜硫酸を同モル量使用した以外は、実施例3と同様な操作を行った。重合開始後、5℃内部温度が低下したが、その後は145～152℃の間の内部温度を維持した。得られたオキシメチレン共重合体を粉碎し減圧下で低沸点物を除去した結果、重合収率は63質量%、極限粘度は1.6 dl/gであった。

【0097】

(比較例1)

実施例1において、1.7質量ppmのトリエタノールアミンを含むトリオキサンと、モノマーである1,3-ジオキサランの共重合体原料に対して、1mol/L硫酸を添加しなかったこと以外は、実施例1と同様な操作を行った。オキシメチレン共重合体は生成せず、内部温度は変化しなかった。

【0098】

(比較例2)

実施例1において、1.7質量ppmのトリエタノールアミンを含むトリオキサンと、モノマーである1,3-ジオキサランの共重合体原料に対して、1mol/L硫酸を添加せず、重合開始剤としてトリオキサンに対して2.1質量ppmの量となる過塩素酸(HClO₄)を、3質量%過塩素酸-ジエチレングリコールジメチルエーテル溶液として、またプロトン酸の塩として、トリオキサンに対して1.2質量ppmの量となる過塩素酸ナトリウム(NaClO₄)を、0.5質量%NaClO₄-ジエチレングリコールジメチルエーテル溶液として添加した以外は実施例1と同様な操作を行った。

重合開始後、約4℃内部温度が低下したが、その後は146～152℃の間の内部温度を維持した。得られたオキシメチレン共重合体を粉碎して、減圧下で低沸点物を除去した結果、重合収率は51質量%、極限粘度は0.8 dl/gであった。

【0099】

(比較例3)

実施例1において、重合開始剤として過塩素酸(HClO₄)の代わりにトリオキサンに対して0.59質量ppmの量となる硫酸を、1mol/L硫酸をジエチレングリコールジメチルエーテルで100倍に希釈した溶液として添加し、更にプロトン酸の塩を添加しなかった以外は、実施例1と同様な操作を行った。オキシメチレン共重合体は生成せず、内部温度は変化しなかった。

【0100】

(比較例4)

重合装置として、加熱ヒーターと攪拌機を備えた内容積500mLのSUS316製耐圧反応器を用い、バッチ式重合によりオキシメチレン共重合体の製造を実施した。

SUS316製耐圧反応器は、使用前に1%硫酸水溶液を用いて酸洗浄後、純水とアセトンで洗浄し、空気雰囲気下、350℃、7時間、高温熱処理した。

反応器を80℃に加熱し、内部を乾燥窒素で乾燥・置換した後、共重合体原料として、1.7質量ppmのトリエタノールアミン(塩基性化合物)を含むトリオキサンを蒸留精製して、予めトリエタノールアミンを除去したトリオキサン220g(100質量部)(安定剤として立体障害性フェノール化合物であるヘキサメチレンビス[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100質量ppm含有する。水、ギ酸、ホルムアルデヒド等の不純物はそれぞれ20質量ppm以下であった。)と、モノマーの1,3-ジオキサラン11g(5質量部)を仕込み、150rpmで攪拌した。高圧窒素を用いて2.5MPaGに加圧したのち、150rpmで攪拌しながら、内部温度が150℃になるまで加熱した。その後、重合開始剤として、トリオキサンに対して1

10

20

30

40

50

・ 2 質量 p p m の量となる過塩素酸 (H C l O₄) を、3 質量 % 過塩素酸—ジエチレングリコールジメチルエーテル溶液として、また、プロトン酸の塩として、トリオキサンに対して 1 . 2 質量 p p m の量となる過塩素酸ナトリウム (N a C l O₄) を、0 . 5 質量 % N a C l O₄—ジエチレングリコールジメチルエーテル溶液として、使用直前に準備し、これらを混合して、1 m L のベンゼンと共に、ポンプを用いて反応器に注入して、重合を開始した。重合によって、内部圧力は 3 ~ 4 M P a G まで上昇した。

2 分間重合させた後、使用した重合開始剤量の 1 0 0 倍モルに相当する量のトリ—n—オクチルアミンを、ジエチレングリコールジメチルエーテル溶液 (溶液濃度: 5 m m o l / m L) として、1 m L のベンゼンと共に、ポンプを用いて注入した。その後、攪拌回転数 5 0 r p m で 5 0 分間混合して、重合を停止させた。

オキシメチレン共重合体は、反応器を放圧することにより未反応モノマーや分解生成物を蒸発させて、収得した。

重合開始後、約 4 °C 内部温度が低下したが、その後は 1 4 6 ~ 1 5 2 °C の間の内部温度を維持した。得られたオキシメチレン共重合体を粉碎して、減圧下で低沸点物を除去した結果、重合収率は 6 4 質量 %、極限粘度は 1 . 8 d l / g であった。

しかし、トリオキサンを予め蒸留精製するため、蒸留精製時の加熱エネルギーや蒸留のための設備が必要となり、実施例の各方法に比べて、経済性が悪化した。

【0101】

(参考例 1)

窒素雰囲気下、6 0 °C に保たれた攪拌装置付きの 1 L の重合反応器に、1 . 7 質量 p p m のトリエタノールアミン (塩基性化合物) を含むトリオキサン (三菱ガス化学株式会社製、純度: 9 9 . 9 6 %) 2 2 0 g 及びモノマーとしての 1, 3—ジオキソラン (東邦化学工業株式会社製、純度: 9 9 . 9 9 %) 1 1 g を注入した後、これに重合触媒 (酸触媒) として三フッ化ホウ素ジエチルエーテラートをトリオキサンに対して 3 4 p p m となるように加え 1 5 分間反応させた。失活剤として N, N—ジエチルヒドロキシルアミン (A r k e m a 社製) を重合触媒の使用量に対して 4 倍モルとなる量を加えた。この時、失活剤は 0 . 1 m o l / L の濃度となるようにベンゼンで事前に希釈して添加した。失活剤を加えた 5 分後に、反応器を停止させ、粗オキシメチレン共重合体を得た。得られたオキシメチレン共重合体を粉碎して、減圧下で低沸点物を除去した結果、重合収率は 9 2 質量 %、極限粘度は 1 . 8 7 d l / g であった。

【0102】

(参考例 2)

窒素雰囲気下、6 0 °C に保たれた攪拌装置付きの 1 L の重合反応器に、1 . 7 質量 p p m のトリエタノールアミン (塩基性化合物) を含むトリオキサン (三菱ガス化学株式会社製、純度: 9 9 . 9 6 %) 2 2 0 g 及びモノマーとしての 1, 3—ジオキソラン (東邦化学工業株式会社製、純度: 9 9 . 9 9 %) 1 1 g を注入し、さらに 1 m o l / L 硫酸をジエチレングリコールジメチルエーテルで 1 0 0 倍に希釈した溶液 0 . 1 m L を加えた。これに重合触媒 (酸触媒) として三フッ化ホウ素ジエチルエーテラートをトリオキサンに対して 3 4 p p m となるように加え 1 5 分間反応させた。

失活剤として N, N—ジエチルヒドロキシルアミン (A r k e m a 社製) を重合触媒の使用量に対して 4 倍モルとなる量を加えた。この時、失活剤は 0 . 1 m o l / L の濃度となるようにベンゼンで事前に希釈して添加した。失活剤を加えた 5 分後に、反応器を停止させ、粗オキシメチレン共重合体を得た。得られたオキシメチレン共重合体を粉碎して、減圧下で低沸点物を除去した結果、重合収率は 9 2 質量 %、極限粘度は 1 . 8 5 d l / g であった。

【0103】

(参考例 3)

窒素雰囲気下、6 0 °C に保たれた攪拌装置付きの 1 L の重合反応器に、1 . 7 質量 p p m のトリエタノールアミン (塩基性化合物) を含むトリオキサン (三菱ガス化学株式会社製、純度: 9 9 . 9 6 %) 2 2 0 g 及びモノマーとしての 1, 3—ジオキソラン (東邦化

10

20

30

40

50

学工業株式会社製、純度：99.99%）11 gを注入した後、これに重合触媒（酸触媒）として0.38質量ppmの量となる過塩素酸（ HClO_4 ）を、3質量%過塩素酸－ジエチレングリコールジメチルエーテル溶液として加え15分間反応させた。

失活剤としてN，N－ジエチルヒドロキシルアミン（Arkema社製）を重合触媒の使用量に対して600倍モルとなる量を加えた。この時、失活剤は0.1mol/Lの濃度となるようにベンゼンで事前に希釈して添加した。失活剤を加えた5分後に、反応器を停止させ、粗オキシメチレン共重合体を得た。得られたオキシメチレン共重合体を粉碎して、減圧下で低沸点物を除去した結果、重合収率は84質量%、極限粘度は2.1dl/gであった。

【0104】

（参考例4）

窒素雰囲気下、60℃に保たれた攪拌装置付きの1Lの重合反応器に、1.7質量ppmのトリエタノールアミン（塩基性化合物）を含むトリオキサン（三菱ガス化学株式会社製、純度：99.96%）220 g及びモノマーとしての1，3－ジオキソラン（東邦化学工業株式会社製、純度：99.99%）11 gを注入し、さらに1mol/L 硫酸をジエチレングリコールジメチルエーテルで100倍に希釈した溶液0.1 mLを加えた。これに重合触媒（酸触媒）として0.38質量ppmの量となる過塩素酸（ HClO_4 ）を、3質量%過塩素酸－ジエチレングリコールジメチルエーテル溶液として加え15分間反応させた。

失活剤としてN，N－ジエチルヒドロキシルアミン（Arkema社製）を重合触媒の使用量に対して600倍モルとなる量を加えた。この時、失活剤は0.1mol/Lの濃度となるようにベンゼンで事前に希釈して添加した。失活剤を加えた5分後に、反応器を停止させ、粗オキシメチレン共重合体を得た。得られたオキシメチレン共重合体を粉碎して、減圧下で低沸点物を除去した結果、重合収率は89質量%、極限粘度は1.7dl/gであった。

【0105】

上記の実施例、比較例及び参考例の結果を下表1および2にまとめる。

10

20

30

40

50

【表 1】

	共重合体原料		塩基性化合物 (B)		酸性化合物 (C)			重合開始剤		プロトン酸の塩	
	TOX	DOL	種類	添加量 ²⁾ 質量 ppm	種類	添加量 ml	添加量 mol/mol-TEA	種類	添加量 ²⁾ 質量 ppm	HC10 ₄ 添加量 ²⁾ 質量 ppm	重合法
実施例 1	100	5	TEA	1.7	硫酸	0.1	0.40	HC10 ₄	1.2	1.2	熔融重合
実施例 2	100	5	TEA	1.7	亜硫酸	0.1	0.40	HC10 ₄	1.2	1.2	熔融重合
実施例 3	100	5	TEA	1.7	硫酸	0.07	0.29	HC10 ₄	1.2	1.2	熔融重合
実施例 4	100	5	TEA	1.7	亜硫酸	0.07	0.29	HC10 ₄	1.2	1.2	熔融重合
比較例 1	100	5	TEA	1.7	-	-	-	HC10 ₄	1.2	1.2	熔融重合
比較例 2	100	5	TEA	1.7	-	-	-	HC10 ₄	1.2	1.2	熔融重合
比較例 3	100	5	TEA	1.7	硫酸	0.1	0.40	硫酸	0.59	-	熔融重合
比較例 4 ¹⁾	100	5	TEA	1.7	-	-	-	HC10 ₄	1.2	1.2	熔融重合
参考例 1	100	5	TEA	1.7	-	-	-	BF ₃ 錯体	34	-	塊状重合
参考例 2	100	5	TEA	1.7	硫酸	0.1	0.40	BF ₃ 錯体	34	-	塊状重合
参考例 3	100	5	TEA	1.7	-	-	-	HC10 ₄	0.38	-	塊状重合
参考例 4	100	5	TEA	1.7	硫酸	0.1	0.40	HC10 ₄	0.38	-	塊状重合

TOX：トリオキサン、DOL：1，3-ジオキソラン、TEA：トリエタノールアミン、BF₃ 錯体：三フッ化ホウ素ジエチルエーテレート
1)：事前にトリエタノールアミンを蒸留によって除去した。
2)：トリオキサンに対する添加量。

10

20

30

40

50

【表 2】

	重合収率 (質量%)	極限粘度 (d l / g)	経済性
実施例 1	65	1.8	優
実施例 2	65	2.0	優
実施例 3	64	1.5	優
実施例 4	63	1.6	優
比較例 1	共重合体生成せず	—	—
比較例 2	51	0.8	不可
比較例 3	共重合体生成せず	—	—
比較例 4	64	1.8	不可
参考例 1	92	1.87	可
参考例 2	92	1.85	可
参考例 3	84	2.1	可
参考例 4	89	1.7	可

10

【0106】

上述したように、塩基性化合物（B）としてトリエタノールアミンを含有する共重合体原料を用い、重合反応を行う前に酸性化合物（C）として硫酸、亜硫酸を共重合体原料に添加して、酸性化合物（A）として過塩素酸を用いて重合反応を行った実施例 1～4 では、得られたオキシメチレン共重合体の分子量、収率とも優れ、比較例 4 に比べて経済性の点で優れていた。一方、酸性化合物（C）を用いなかった比較例 1 ではオキシメチレン共重合体は生成しなかった。また、比較例 2 では、過塩素酸を過剰量使用したが、オキシメチレン共重合体は生成したものの分子量、収率が劣っていた。また、酸性化合物（A）、酸性化合物（C）とも硫酸、亜硫酸である比較例 3 ではオキシメチレン共重合体は生成しなかった。一方、比較例 4 は得られたオキシメチレン共重合体の分子量、収率とも実施例 1～4 と同等であったが、事前にトリエタノールアミンを蒸留によって除去しているため経済性が悪かった。参考例 1～4 はオキシメチレン共重合体の分子量、収率とも良好であったが、酸性化合物（C）を加えても結果に変化がないか、むしろ極限粘度が低下した。すなわち、参考例 1～4 では、実施例のような酸性化合物（C）によってもたらされる有利な効果が得られなかった。また、参考例 1～4 では塊状重合によってオキシメチレン共重合体を生成しているため、熔融重合を用いる実施例 1～4 に対して経済性の面で劣っている。

20

30

【0107】

これらのことから、酸性化合物（A）を含有する重合開始剤の存在下、トリオキサンとモノマーとを含む共重合体原料を重合反応させるオキシメチレン共重合体の製造方法において、前記共重合体原料が塩基性化合物（B）を含み、かつ、前記重合反応を行う前に、前記共重合体原料に前記酸性化合物（A）とは異なる酸性化合物（C）を添加して、前記塩基性化合物（B）と前記酸性化合物（C）とを予め反応させ、前記重合反応が熔融重合によって行われる方法は、従来公知の、蒸留などの操作によって原料のトリオキサンから塩基性化合物（B）を物理的に除去する方法や、重合反応において塩基性化合物（B）の阻害作用を打ち消す過剰量の重合開始剤を用いる方法に比べて、得られるオキシメチレン共重合体の分子量、収率、及び経済性の点で優れていることがわかる。

40

50

フロントページの続き

- 東京都千代田区丸の内二丁目5番2号 三菱瓦斯化学株式会社内
- (72)発明者 大島 健輔
東京都葛飾区新宿6丁目1番1号 三菱瓦斯化学株式会社 東京研究所内
- (72)発明者 須長 大輔
三重県四日市市日永東2丁目4番16号 三菱瓦斯化学株式会社 四日市工場内
- 審査官 尾立 信広
- (56)参考文献 国際公開第2015/002147 (WO, A1)
国際公開第2016/104065 (WO, A1)
特開平09-302055 (JP, A)
- (58)調査した分野 (Int.Cl., DB名)
C08G 2/00-2/38