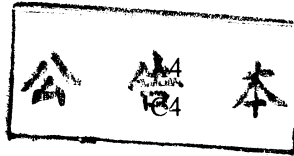


申請日期	86.12.23
案號	8611P576
類別	108L5% 100K% 7/3



(以上各欄由本局填註)

發 明 專 利 說 明 書		474967
一、發明 <del>新</del> 名稱	中 文	聚縮醛樹脂組成物及成型品
	英 文	POLYACETAL RESIN COMPOSITION AND MOLDED ARTICLE THEREOF
二、發明 <del>人</del>	姓 名	(1)原科初彥 (2)栗田早人 (3)山田竜也
	國 籍	日本國
	住、居所	(1)日本國靜岡縣富士市宮下324 (2)日本國靜岡縣富士宮市小泉294-25 (3)日本國靜岡縣庵原郡富士川町中之郷2674-12
三、申請人	姓 名 (名稱)	聚合塑膠股份有限公司
	國 籍	日本國
	住、居所 (事務所)	日本國大阪府大阪市中央區安土町二丁目3番13號
	代 表 人 姓 名	春日卓三

裝

訂

線

(由本局填寫)

承辦人代碼：
大類：
IPC分類：

A6  
B6

本案已向：

日本 國(地區) 申請專利，申請日期： 案號： ， 有 無主張優先權  
 1996年12月27日 特願平8-349920(主張優先權)

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(1)

### 技術領域

本發明係有關於加工過程等，甲醛發生量可予顯著抑制、成形加工性優越的聚縮醛樹脂組成物及其製造方法，與以前述樹脂組成物成型的聚縮醛樹脂成型品。

### 背景技術

聚縮醛樹脂，由於機械性質、耐疲勞性、耐磨擦、磨耗性、耐藥品性及成型性方面優越，係被廣泛利用於汽車構件、電機、電子機器構件、其他精密機械構件、建材、配管構件、生活、化粧用組件、醫用組件等領域。然而，隨著用途之擴大、多樣化，對其品質之要求亦正顯示出較高高度化的傾向。至於聚縮醛被要求的特性，可舉出有：於擠壓或成型步驟等的加工步驟之機械強度需不降低，需不發生附著物附著至模具上，於長期加熱條件下(熱老化)之機械物性需不降低、成型品上需無銀斑或空隙等之成型不良、需抑制由成型品發生的甲醛等等。此等現象之一重要因子可舉出加熱時之聚合體的分解。尤其，聚縮醛樹脂，在加熱氧化籠罩氣下，酸性或鹼性條件下，本質上由其化學構造係容易分解的。因此，作為聚縮醛樹脂之本質上的課題，可舉出：熱安定性高，且需抑制來自成型加工過程或成型品之甲醛發生。甲醛為具化學活性的，由於氧化而形成蟻酸，對耐熱性有惡劣影響，若採用於電機、電子機器之構件等時，金屬製接點組件會腐蝕，且由於有機化合物之附著會變色，而生成接點不良。再者，甲醛本身會污染構件組裝步驟之作業環境或最終製品之使用周邊的生活

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

## 五、發明說明(2)

環境。

為使活性終端呈化學安定化，就均聚體而言，已知有利用乙醯化等酯化聚合體之終端的方法，對共聚體而言，已知有聚合時使三噁烷與具有環狀醚、環狀甲醛等的相鄰碳鍵結之單體共聚後，分解去除不安定的終端部分而成惰性安定終端之方法等。然而，加熱時亦會引起聚合體之主鏈部分的解裂分解，為防止該現象，僅以上述處理無法因應，在實用上則須添加抗氧化劑及其他安定劑。

至於抑制聚縮醛樹脂之甲醛的發生之方法，已知有添加抗氧化劑，例如具有立體阻礙之酚化合物（受阻的酚）、具有立體阻礙之胺化合物（受阻的胺）、或其他安定劑，例如尿素衍生物、胍衍生物、三聚氰胺衍生物、脘化合物、聚醯胺、聚丙烯醯胺等含氮化合物、鹼金屬氫氧化物或鹼土類金屬氫氧化物、有機或無機酸塩等之方法。此等安定劑之中，以三聚氰胺衍生物比較有效。又，通常，抗氧化劑可與其他安定化劑組合使用。

然而，即使配合此等添加劑，可完全抑制聚縮醛樹脂之分解，同時賦與較高的熱安定性、使甲醛之發生大量降低一事亦係有困難的。因此，實際上，於製備組成物而採的擠壓或成型步驟之熔融加工之際，於擠壓機或成型機之擠筒內受熱或氧氣之作用，由於主鏈之分解或由未予完全安定化的終端發生甲醛，而於擠壓成型加工時使作業環境惡化。又，若經過長期間進行成型時，則模具上附著微粉末狀、焦油狀物（模具附著物，mold deposit）、使作業效

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

裝

訂

線

### 五、發明說明(3)

率降低，同時亦成為使成型品之表面狀態降低的最大要因之一。又，於成型步驟中容易生成模具附著物或起霜(blooming)，故不可大量添加。再者，藉由聚合體分解，會生成機械強度降低、樹脂變色。又，不僅聚縮醛樹脂組成物之加工步驟，亦為抑制由成型品發生之甲醛而言，上述方法並不足夠。因此，於與人類生活，活動有密切關係的汽車領域、電機、電子領域、建材、配管領域、生活、化粧品領域、醫用領域等方面，乃被要求需再降低來自最終製品之成型品的甲醛發生量。由此點，對聚縮醛樹脂而言，正持續努力求取較具效果的安定化處分。

於日本特公昭55-50502號公報及特開平6-73267號公報揭示著，藉由採用由三聚氰胺及甲醛之聚縮合而得的高分子量化三聚氰胺衍生物，以提高熱安定化，並改善模具附著物及起霜性。然而，即使採用高分子量化三聚氰胺衍生物，欲顯著的抑制甲醛之生成仍有困難的。

於日本特開昭48-88136號公報，為改善聚縮醛之熱安定性及抗氧化物性，揭示有含有酚化合物、乙內醯脲(hydantoin)及其衍生物等之含氮化合物構成的安定化劑之聚縮醛組成物。然而，即使添加乙內醯脲化合物，欲維持由聚縮醛樹脂發生之甲醛量於極低水平一事係有困難的。

本發明之目的，係提供可改善聚縮醛樹脂之熱安定性，尤其成型加工時之熔融安定性的樹脂組成物及其製造方法。

本發明之其他目的，係提供以少量添加可顯著抑制甲

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

## 五、發明說明 ( 4 )

醛之生成，可改善作業環境及生活環境之聚縮醛樹脂組成物及其製造方法，與成型品。

本發明之再其他目的，係提供即使在嚴苛的條件下，可抑制甲醛之生成，可抑制分解物等之附著至模具上，分解物之由成型品之浸出或成型品之熱劣化，可提高成型性或成型品之品質的聚縮醛樹脂組成物及其製造方法。

本發明之另一目的，係提供甲醛之發生量可予顯著抑制的聚縮醛樹脂成型品。

本發明之再另一目的，係提供於甲醛之發生受嚴格限制的汽車領域、電機、電子領域、建材、配管領域、生活、化粧品領域、醫用領域等方面較適當的聚縮醛樹脂成型品。

### 發明之揭示

本發明人等為達成上述目的，曾就有關聚縮醛樹脂之安定性（尤指熱安定性）檢討一系列的尿素衍生物，結果發現（1）具有特定化學構造之尿囊素（glyoxyldiureido）化合物，用作聚縮醛樹脂之安定劑（或熱安定劑），尤其成型加工時之安定劑具有顯著的功效、（2）若組合前述尿囊素化合物及鹼性含氮化合物時，熱安定性，尤其成型加工性顯著提高，即使在嚴苛的條件下亦可維持甲醛之生成量至極低水準，以至完成本發明。

亦即，本發明之聚縮醛樹脂組成物，係由聚縮醛樹脂及尿囊素化合物所構成的。於前述尿囊素化合物中，包含有尿囊素、尿囊素之金屬塩等。尿囊素化合物之使用量，

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

裝

訂

線

## 五、發明說明 ( 5 )

例如對聚縮醛樹脂 100 重量份為 0.01~10 重量份。本發明之聚縮醛樹脂組成物，進一步亦可含有鹼性含氮化合物。於鹼性含氮化合物內，包含有各種化合物，例如三聚氰胺、三聚氰胺樹脂、聚醯胺樹脂等，鹼性含氮化合物之使用量，例如對聚縮醛樹脂 100 重量份而言，為約 0.01~10 重量份。前述組成物進一步亦可含有抗氧化劑。

於本發明之方法，視必要時藉由將聚縮醛樹脂及尿囊素化合物與鹼性含氮化合物同時混合，可製造加工安定性經予改善的聚縮醛樹脂組成物。

再者，於本發明，亦包含以前述聚縮醛樹脂組成物構成的成型品。

且，於本說明書內，「尿囊素化合物」並不限於尿囊素，亦用於含有由尿囊素而衍生的衍生物之意義。

### 實施發明而採的最佳態樣

本發明之樹脂組成物，係由聚縮醛樹脂及尿囊素化合物所構成的。再者，本發明之組成物亦可含有鹼性含氮化合物。

至於聚縮醛樹脂，為以氧化亞甲基 (-CH<sub>2</sub>O-) 為主要構成單位之高分子化合物，包含有聚縮醛均聚體 (例如，美國杜邦公司製造，商品名「Derin」、旭化成股份有限公司製造，商品名「Tenack 4010」等，除氧化亞甲基以外含有其他共單體單位之聚縮醛共聚體 (例如 Polyplastics 股份有限公司製造，商品名「Duracon」等)。於共單體單位內，包含有碳數約 2~6 (宜為碳數約 2~4) 之氧化伸烷基

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

## 五、發明說明 ( 6 )

單位 (例如， 氧化伸乙基 (-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O-)、 氧化伸丙基、 氧化四亞甲基等)。 共單體單位之含有量， 係少量的， 例如對聚縮醛樹脂全體而言為 0.01~20 莫耳 %， 以 0.03~10 莫耳 % (例如 0.05~5 莫耳 %) 為宜， 以約 0.1~5 莫耳 % 之範圍更宜的範圍予以選擇。

聚縮醛共聚體， 可為以二成分構成的共聚體， 亦可為以三成分構成的三元共聚體等。 聚縮醛共聚體， 除無規共聚體外， 亦可為嵌段共聚體、 接枝共聚體等。 又， 聚縮醛樹脂， 係不僅線狀亦可為枝鏈構造， 亦可為具有交聯構造。 再者， 聚縮醛樹脂之終端， 例如以藉由醋酸、 丙酸等之羧酸間之酯化等予以安定化亦可。 聚縮醛之聚合度、 枝鏈度或交聯度並未予特別限制， 若為可熔融成型即可。

前述聚縮醛樹脂， 係藉由將由醛類 (例如甲醛、 三聚甲醛等) 及三噁烷選出的至少一種予以聚合， 或藉由將由前述醛類及三噁烷選出的至少一種與環狀醚 (例如環氧乙烷、 環氧丙烷等) 或環狀甲醛 (例如 1,3-二氧雜環戊烷等) 予以共聚合而製得。

本發明之特色， 為藉由添加特定尿素衍生物之尿囊素化合物， 可顯著的提高聚縮醛樹脂之加工安定性， 顯著的抑制甲醛之發生。 若採用前述尿囊素化合物時， 則發現遠遠超越習用安定劑之安定化效果， 可得加工性優良的聚縮醛樹脂組成物。

於尿囊素化合物內， 包含有尿囊素 (亦即 allantoin) 及尿囊素衍生物， 至於尿囊素衍生物則可參閱現成書籍

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

## 五、發明說明 ( 7 )

「有機化合物辭典，DICTIONARY OF ORGANIC COMPOUNDS Vol. 1, p60 (1965 EYRE & SPOTTISWOODE-PUBLISHERS LTD)。於尿囊素衍生物，可列舉計有：以烷基、環烷基、芳香基等各種取代基取代的取代尿囊素衍生物（例如1-甲基體、3-甲基體、3-乙基體、5-甲基體、1,3-二甲基體、1,6-二甲基體、1,8-二甲基體、3,8-二甲基體、1,3,6-三甲基體、1,3,8-三甲基體等之單、二或三-C<sub>1-4</sub>烷體取代體、5-苯基等芳香基取代體等）、尿囊素及金屬之塩「L、Na、K等之鹼金屬塩（週期表第1A族金屬塩），Mg、Ca、Sr、Ba等之鹼土類金屬塩（週期表第2A族金屬塩），與Cu、Ag等之週期表第1B族金屬之塩，與Zn等之週期表第2B族金屬之塩，與Al、Ga、In等之週期表第3B族金屬之塩，與Sn、Pb等之週期表第4B族金屬之塩，與Fe、Co、Ni、Pd、Pt等週期表第8族金屬之塩等」、尿囊素及含氮化合物（含胺基或亞胺基化合物等）之反應生成物〔例如，與2-吡咯烷酮-5-羧酸塩之化合物（塩、分子化合物（錯合物）等）、與鹼性胺基酸（精胺酸、賴胺酸、鳥胺酸等）之化合物（塩、分子化合物（錯合物）等）、尿囊素與咪唑化合物間之化合物（塩、分子化合物（錯合物）等）、有機酸塩。

至於尿囊素及2-吡咯烷酮-5-羧酸塩間之化合物，可參閱日本特開昭51-36453號公報，至於尿囊素及鹼性胺基酸間之反應生成物，可參閱日本特開昭52-102412號公報、特開昭52-25771號公報、特開昭52-25772號、特開昭52-31072號公報、特開昭51-19771號公報等。至於尿囊素

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

裝

訂

線

## 五、發明說明( 8 )

及咪唑化合物間之化合物，可參閱日本特開昭57-118569號公報等。尿囊素及其衍生物之立體構造並未予特別限制，若為d體，l體及dl體之任一者均可。此等之尿囊素及其衍生物可單獨使用或組合二種以上使用。

較宜的尿囊素化合物，包含有尿囊素、尿囊素之金屬塩「鹼金屬塩、鹼土金屬塩、週期表第1B族金屬塩、週期表第2B族金屬塩、週期表第3B族金屬塩、週期表第4B族金屬塩、週期表第8族金屬塩等，尤指約2~4價之多價金屬塩」、尿囊素與含胺基或亞胺基化合物間之反應生成物等。至於尿囊素之金屬塩之具體例，可例示有：尿囊素二羥基鋁、尿囊素氮羥基鋁(川研fine chemical股份有限公司製造等)等。至於與含胺基或亞胺基化合物間之反應生成物，可例示有：尿囊素-dl吡咯烷酮羧酸鈉(川研fine chemical股份有限公司製造等)等。

尿囊素化合物之添加量，例如對聚縮醛樹脂100重量份，為0.01~10重量份(例如，0.01~5重量份)，以0.03~5重量份為宜，以0.05~2.5重量份(尤指0.05~2重量份)為更宜，即使為約0.05~1.5重量份(例如0.1~1.5重量份)亦可顯著的抑制甲醛之生成。尿囊素化合物之添加量若未滿0.01重量份時，欲有效的降低甲醛發生量係有困難的，若超過10重量份時成型性或色相會降低，容易生成滲出現象。

前述尿囊素化合物即使單獨使用時，對聚縮醛樹脂可賦與顯著的安定性，惟若再與鹼性含氮化合物組合使用時

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

### 五、發明說明 ( 9 )

可顯著的抑制甲醛之發生。亦即，藉由組合並添加特定的尿素衍生物之尿囊素化合物及鹼性含氮化合物，即使在嚴苛條件下，可抑制甲醛之發生至極低的水準，可顯著的提高聚縮醛樹脂之熱安定性、加工安定性。藉由組合前述尿囊素化合物及鹼性含氮化合物，發現習用安定劑亦未能預測的極高安定性，可得加工性優越的聚縮醛樹脂組成物。

鹼性含氮化合物，亦可為低分子化合物或高分子化合物（含氮樹脂）。至於含氮低分子化合物，可例示有：單乙醇胺、二乙醇胺等脂肪族胺類、芳香族胺類（鄰-甲苯胺、對-甲苯胺、對-伸苯基二胺等之芳香族第二級胺或第三級胺）、醯胺化合物（丙二酸二醯胺、異苯二甲酸二醯胺等多元羧酸醯胺、對-胺基苯甲醯胺等）、胍或其衍生物（胍、脲、多元羧酸醯胍等醯胍等）、胍或其衍生物（3,5-二胺基-1,2,4-三唑、脘、二氫二醯胺或該等之衍生物）、尿素類（尿素、伸乙基脲、硫脲或該等之衍生物）、聚胺基三吡啶類（鳥糞胺、乙醯基鳥糞胺、苯并鳥糞胺等鳥糞胺類或該等之衍生物、三聚氫胺或其衍生物）、尿嘧啶（uracil）或其衍生物（尿嘧啶、尿苷（uridine）等）、胞嘧啶（cytosine）或其衍生物（胞嘧啶、胞啶等）等。

至於含氮樹脂，可例示有：藉由與甲醛間之反應而生成的胺基樹脂（尿素樹脂、硫脲樹脂、鳥糞胺樹脂、三聚氫胺樹脂、胍樹脂等之縮合樹脂、尿素-三聚氫胺樹脂、尿素-苯并鳥糞胺樹脂、酚-三聚氫胺樹脂、苯并鳥糞胺-三聚氫胺樹脂、芳香族聚胺-三聚氫胺樹脂等之共縮合樹

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

裝

訂

線

## 五、發明說明 ( 10 )

脂等)、芳香族胺-甲醛樹脂(苯胺樹脂等)、聚醯胺樹脂(例如耐綸3、耐綸6、耐綸66、耐綸11、耐綸12、耐綸M×D6、耐綸4-6、耐綸6-10、耐綸6-11、耐綸6-12、耐綸6-66-610等之均聚體聚醯胺或共聚體聚醯胺,具有羥甲基或烷氧基甲基之取代聚醯胺等)、聚酯醯胺、聚醯胺醯亞胺、聚丙烯醯胺、聚胺基硫醚等。

此等含氮化合物可單獨使用或合併二種以上使用。

於較佳的含氮化合物內,包含有尿素類(尿素或其衍生物)、聚胺基三吡類(三聚氰胺或其衍生物)、含氮樹脂(尿素樹脂、三聚氰胺樹脂等胺基樹脂、聚醯胺樹脂等)。聚醯胺樹脂較宜為胺基樹脂,其中以交聯胺基樹脂尤宜。再者,三聚氰胺樹脂(三聚氰胺-甲醛樹脂)以交聯三聚氰胺樹脂為尤宜。交聯胺基樹脂,尤以交聯三聚氰胺樹脂,通常於約40~100℃(尤指50~80℃)之溫水中不溶。

三聚氰胺樹脂,係可由至少三聚氰胺、視必要時與共縮合成分(酚化合物、尿素、硫脲、鳥糞胺類等)、及甲醛之反應而得,三聚氰胺樹脂亦可為與甲醛間之初期縮合物。又,亦可為具有羥甲基之羥甲基三聚氰胺樹脂,亦可為至少一部分之羥甲基為醇類(例如甲醇、乙醇、丙醇、異丙醇、丁醇等)醚化的烷氧基甲基三聚氰胺樹脂。

三聚氰胺樹脂亦可為水溶性三聚氰胺樹脂,惟以水不溶性三聚氰胺樹脂為宜。於三聚氰胺樹脂內,通常於1個三聚氰胺骨幹上殘存著至少1個胺基或亞胺基。

於尤宜的三聚氰胺樹脂內,包含有縮合度高且於1個

(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 )

三聚氰胺骨幹上殘存著多數個胺基或亞胺基之交聯三聚氰胺樹脂，例如(1)不溶於溫水、可溶於二甲基亞砷之三聚氰胺樹脂(三聚氰胺-甲醛縮合物)、(2)不溶於溫水及二甲基亞砷之三聚氰胺樹脂(交聯三聚氰胺-甲醛縮合物)。前述三聚氰胺樹脂(1)，經由<sup>1</sup>H-NMR分析，得知三聚氰胺-甲醛縮合物1莫耳中之平均三聚氰胺單位數(平均聚合度或平均縮合度)為約2~10(宜為2~5，更宜為2.2~3.8)，與三聚氰胺單位中之三個胺基鍵結的平均氫原子數(平均NH數)為3以上(宜為3.5以上)。

前述三聚氰胺樹脂(1)，係已揭示於日本特開平6-73267號公報內，對三聚氰胺1莫耳，以採用甲醛約0.8~10莫耳(宜為0.8~5莫耳，更宜為1~3莫耳，尤宜為1~2莫耳)使在水溶液中或水分散液中反應而得。例如，令甲醛及甲醛水溶液間之混合液，在pH約8~9、溫度約50~90℃反應，隨著縮合反應之進行，溶液若呈白濁狀，則於適當階段藉由冷卻等方式，停止縮合反應。以噴霧乾燥等方式乾燥此反應混合液，而得粗製三聚氰胺-甲醛縮合物之粉粒體。以溫水(約50~70℃)清洗粉粒狀的粗製三聚氰胺-甲醛縮合物適當時間(例如10分鐘~3小時，宜為約30分鐘~1小時)，並予過濾後，使殘渣溶解於二甲基亞砷內。過濾去除二甲基亞砷混合液中之不溶分後，將二甲基亞砷可溶成分注入過量的丙酮內，藉由過濾乾燥沈澱物，可得白色粉末之精製三聚氰胺-甲醛縮合物。

前述三聚氰胺樹脂(2)，係已揭示於日本特公昭55-

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

## 五、發明說明 ( 12 )

50502號公報內，對三聚氰胺 1 莫耳，以採用甲醛約 0.8~10 莫耳（宜為 1~5 莫耳，更宜為 1~3 莫耳，尤宜為 1~2 莫耳）使在水溶液中或水分散液中，與前述同樣的在鹼性領域內反應，以製備預縮合體（可溶性縮合體），在 pH 約 5~6.9 之酸性條件下，例如在約 70~100℃ 之溫度攪拌，再予縮合並交聯（網狀化）即可製得。三聚氰胺樹脂 (2)，係以溫水清洗與前述同法生成的三聚氰胺樹脂之粉粒體並予過濾後，殘渣與二甲基亞砷混合，以丙酮類之溶劑清洗二甲基亞砷不溶成分，並予乾燥即可製得。

前述鹼性含氮化合物，通常係以粉粒體予以使用。

鹼性含氮化合物之使用量，係因應前述尿囊素化合物之使用量等可予選擇，例如對聚縮醛樹脂 100 重量份為 0.01~10 重量份（例如 0.01~5 重量份），宜為 0.03~5 重量份，更宜為 0.05~2.5 重量份（尤其 0.1~1 重量份），即使為 0.1~0.5 重量份亦可顯著抑制甲醛之生成。

前述尿囊素化合物及鹼性含氮化合物間之比例係可自廣泛範圍選擇，通常，前者/後者 = 5/95~95/5（重量比），宜為 20/80~80/20（重量比）之範圍予以選擇。尤其若尿囊素化合物之比例變多時，可大大改善甲醛之生成量。因此，較宜的兩者之比例（重量比），為前者/後者 = 0.5~10，宜為 0.7~8，更宜為 1~5。

尿囊素化合物及鹼性含氮化合物之總量，通常對聚縮醛樹脂 100 重量份可自 0.02~10 重量份之範圍選擇，係 0.02~5 重量份（例如 0.1~5 重量份），宜為 0.05~3 重量份

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

裝

訂

線

### 五、發明說明 ( 13 )

(例如 0.2~3 重量份)，更宜為 0.1~2 重量份，尤其 0.1~1.5 重量份 (例如 0.3~1.5 重量份)。

前述尿囊素化合物，及視必要時以鹼性含氮化合物構成的安定化劑即使少量亦對聚縮醛樹脂賦與顯著的安定性，與抗氧化劑組合使用亦可。

至於抗氧化劑，例如包含有酚系 (受阻的酚類等)、胺系、磷系、硫系、氫醌系、喹啉系抗氧化劑等。

至於酚系抗氧化劑，包含有受阻的酚類，例如 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)、4,4'-亞丁基雙 (3-甲基-6-第三丁基酚)、2,6-二-第三丁基-對-甲酚、1,3,5-三甲基-2,4,6-參 (3,5-二-第三丁基-4-羥基苄基) 苯、1,6-己二醇-雙 [3-(3,5-二-第三丁基-4-羥基苯基) 丙酸酯]、季戊四醇肆 [3-(3,5-二-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]、正-十八基-3-(4',5'-二-第三丁基酚) 丙酸酯、正-十八基-3-(4'-羥基-3',5'-二-第三丁基酚) 丙酸酯、硬脂酸基-2-(3,5-二-第三丁基-4-羥基酚) 丙酸酯、二硬脂基-3,5-二-第三丁基-4-羥基二苄基磷酸酯、2-第三丁基-6-(3-第三丁基-5-甲基-2-羥基苄基)-4-甲基苯基丙烯酸酯、N,N'-六亞甲基雙 (3,5-二-第三丁基-4-羥基-氫月桂醯胺)、3,9-雙 {2-[3-(3-第三丁基-4-羥基-5-甲基苯基) 丙醯氧基]}-1,1-二甲基乙基}-2,4,8,10-四氧雜螺 [5,5] 十一烷，4,4'-硫雙 (3-甲基-6-第三丁基酚)、1,1,3-參 (2-甲基-4-羥基-5-第三丁

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

## 五、發明說明(14)

基酚)丁烷等。

於胺系抗氧化劑，包含有受阻的胺類，例如4-甲氧基-2,2,6,6-四甲基六氫吡啶、4-苯甲醯氧基-2,2,6,6-四甲基六氫吡啶、4-酚氧基-2,2,6,6-四甲基六氫吡啶、雙-(2,2,6,6-四甲基-4-六氫吡啶基)草酸酯、雙-(2,2,6,6-四甲基-4-六氫吡啶基)丙二酸酯、雙-(2,2,6,6-四甲基-4-六氫吡啶基)己二酸酯、雙-(2,2,6,6-四甲基-4-六氫吡啶基)癸二酸酯、雙-(1,2,2,6,6-五甲基-4-六氫吡啶基)癸二酸酯、雙(2,2,6,6-四甲基-4-六氫吡啶基)對苯二甲酸酯、1,2-雙(2,2,6,6-四甲基-4-六氫吡啶基氧基)乙烷，苯基-1-萘基胺、苯基-2-萘基胺、N,N'-二苯基-1,4-伸苯基二胺、N-苯基-N'-環己基-1,4-伸苯基二胺等。

於磷系抗氧化劑，包含有例如三異十二基亞磷酸酯、三苯基亞磷酸酯、三壬基苯基亞磷酸酯、二苯基異十二基亞磷酸酯、苯基二異十二基亞磷酸酯、2,2-亞甲基雙(4,6-二-第三丁基苯基)辛基亞磷酸酯、4,4'-亞丁基雙(3-甲基-6-第三丁基苯基)二十三基亞磷酸酯、叁(2,4-二-第三丁基苯基)亞磷酸酯、叁(2-第三丁基-4-甲基苯基)亞磷酸酯、叁(2,4-二-第三戊基苯基)亞磷酸酯、叁(2-第三丁基苯基)亞磷酸酯、雙(2-第三丁基苯基)苯基亞磷酸酯、叁[2-(1,1-二甲基丙基)-苯基]亞磷酸酯、叁[2,4-二(1,1-二甲基丙基)-苯基]亞磷酸酯、叁(2-環己基苯基)亞磷酸酯、叁(2-第三丁基-4-苯基)亞磷酸酯等。

於氫醌系抗氧化劑內，包含有2,5-二-第三丁基氫醌

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

### 五、發明說明 ( 15 )

等，於喹啉系抗氧化劑內，包含有例如 6-乙氧基-2,2,4-三甲基-1,2-二氫喹啉等，於硫系抗氧化劑內，包含有例如二月桂硫代二丙酸酯、二硬脂基硫代二丙酸酯等。

此等抗氧化劑可使用一種或合併使用二種以上。較宜的抗氧化劑，包含有酚系抗氧化劑(尤指受阻的酚類)等。於受阻的酚類之中，尤以例如 1,6-己二醇雙[3-(3,5-二-第三丁基-4-羥基苯基)丙酸酯]等之 C<sub>2-10</sub> 伸烷基二醇-雙[3,5-二-枝鏈 C<sub>3-6</sub> 烷基-4-羥基苯基)丙酸酯]; 例如三乙二醇-雙[3-(3-第三丁基-5-甲基-4-羥基苯基)丙酸酯]等之二或三氧基 C<sub>2-4</sub> 伸烷基二醇-雙[3-(3,5-二-枝鏈 C<sub>3-6</sub> 烷基-4-羥基苯基)丙酸酯]; 例如甘油叁(3-(3,5-二-第三丁基-4-羥基苯基)丙酸酯]等之 C<sub>3-8</sub> 伸烷基三醇-雙[3-(3,5-二-枝鏈 C<sub>3-6</sub> 烷基-4-羥基苯基)丙酸酯]; 例如異戊四醇肆[3-(3,5-二-第三丁基-4-羥基苯基)丙酸酯]等之 C<sub>4-8</sub> 伸烷基四醇肆[3-(3,5-二-枝鏈 C<sub>3-6</sub> 烷基-4-羥基苯基)丙酸酯]等為宜。

此等之抗氧化劑可單獨使用或合併二種以上使用。抗氧化劑之含量，例如對聚縮醛樹脂 100 重量份而言，為 0.01~5 重量份，宜為 0.05~2.5 重量份，可自約 0.1~1 重量份之範圍選擇尤宜。

再者，尿囊素化合物與抗氧化劑之比例(重量比)，為例如前者/後者 = 0.1~10，宜為 0.2~10，更宜為自 0.5~7(尤指 1~7)之範圍內選擇。尤其尿囊素化合物之比例若較多時，可大幅改善甲醛之生成量。因此，較宜的兩者之

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

### 五、發明說明(16)

比例(重量比)為前者/後者 = 1.0~10, 宜為1.2~10, 更宜為1.5~5, 以1.7~5(例如2~5)為尤宜。

此種比例之成分尿囊素化合物及抗氧化劑之總量, 為通常對聚縮醛樹脂100重量份, 可自約1~10重量份之範圍選擇, 宜為約0.1~5重量份, 較宜為約0.1~3重量份(例如約0.2~3重量份), 更宜為約0.1~2重量份(尤指約0.1~1.5重量份(例如約0.5~1.5重量份))。

前述抗氧化劑及鹼性含氮化合物, 各自組合使用亦可。

於本發明之樹脂組成物內, 亦可添加其他安定劑, 例如鹼金屬氫氧化物、鹼土類金屬氫氧化物、金屬氧化物、有機羧酸鹽、長鏈脂肪酸或其鹽、多元醇脂肪酸酯等。

於本發明之樹脂組成物, 再者視必要時可添加各種添加劑, 例如含有染料及顏料之著色劑、脫模劑、核劑、抗氧化劑、耐燃劑、界面活性劑、各種聚合物、填充劑等1種或組合2種以上使用。

本發明之聚縮醛樹脂組成物, 亦可為粉粒狀混合物或熔融混合物(粒錠等)。前述樹脂組成物, 為以慣用的方法混合聚縮醛樹脂及尿囊素化合物、視必要時與其他添加劑可予製備。再者, 亦可混合由鹼性含氮化合物及抗氧化劑選擇的至少1種。於成形聚縮醛樹脂組成物之際, 例如可採用①混合各成分, 藉由單軸或雙軸之擠壓機混練並擠壓以製備粒錠後, 成形的方法、②暫時先製備組成不同的粒錠(色母), 以指定量混合(稀釋)該粒錠並供成形, 而得指

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

## 五、發明說明(17)

定組成之成形品的方法、③藉由散布尿囊素化合物或鹼性含氮化合物於聚縮醛樹脂之粒錠使附著後、成形，而得指定組成之成形品的方法等。又，於製備供成形品用之組成物，若混合基體之聚縮醛樹脂之粉粒體（例如已粉碎聚縮醛樹脂之一部分或全部的粉粒體）及其他成分（尿囊素化合物或鹼性含氮化合物等）並予熔融混練時，則於提高添加物之分散方面係較有利的。

本發明之樹脂組成物，係於成形加工（尤指熔融成形加工）步驟，可顯著的抑制聚縮醛樹脂之氧化或熱分解等引起的甲醛之生成，可改善作業環境。又，可顯著的抑制分解物等之附著於模具上、分解物之自成形品滲出、成形品之熱劣化、可大幅的改善熱老化性、改善成形加工時之各種問題。因此，本發明之樹脂組成物，係以慣用的成形方法，例如射出成形、擠壓成形、壓縮成形、吹氣成形、真空成形、發泡成形、旋轉成形等方法，以成形各種成形品上係有用的。

以前述聚縮醛樹脂組成物構成的本發明之聚縮醛樹脂成形品，係至少含有尿囊素化合物，甲醛發生量極小。亦即，對以含有抗氧化劑等安定化劑之習用的前述聚縮醛樹脂所構成的成形品，生成較多量的甲醛，除有腐蝕或變色等現象外，會污染生活環境或作業環境。例如來自一般市售的聚縮醛樹脂成形品之甲醛發生量，係於乾式（恒溫乾燥籠罩氣氛下），每 $1\text{cm}^2$ 表面積為約 $2\sim 5\mu\text{g}$ （通常， $2\mu\text{g}$ ），於濕式（恒溫恒濕籠罩氣氛下），每 $1\text{cm}^2$ 表面積為約 $3\sim 6\mu\text{g}$

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

裝

訂

線

### 五、發明說明(18)

。又，即使控制成形條件，欲得於乾式，每 $1\text{cm}^2$ 表面積為 $1.5\mu\text{g}$ 以下，於濕式，每 $1\text{cm}^2$ 表面積為 $2.5\mu\text{g}$ 以下之成形品係有困難的。

針對於此，本發明之聚縮醛樹脂成形品，於乾式，甲醛發生量對成形品之每 $1\text{cm}^2$ 表面積為 $1.5\mu\text{g}$ 以下(約 $0\sim 1.5\mu\text{g}$ )，宜為 $1.2\mu\text{g}$ 以下(約 $0\sim 1.2\mu\text{g}$ )，更宜為 $1\mu\text{g}$ 以下(約 $0\sim 1\mu\text{g}$ )，以約 $0.01\sim 1\mu\text{g}$ 為尤宜。又，於濕式，甲醛發生量對成形品之每 $1\text{cm}^2$ 表面積為 $2.5\mu\text{g}$ 以下(約 $0\sim 2.5\mu\text{g}$ )，宜為 $2\mu\text{g}$ 以下(約 $0\sim 2\mu\text{g}$ )，更宜為 $1.5\mu\text{g}$ 以下(約 $0\sim 1.5\mu\text{g}$ )，以約 $0.01\sim 1.2\mu\text{g}$ (例如約 $0.01\sim 1\mu\text{g}$ )為尤宜。

本發明之聚縮醛樹脂成形品，係於乾式及濕式之至少任何一種方式，若具有前述甲醛發生量即可，通常在乾式或濕式之二種方式，會有前述甲醛發生量。

且，於乾式之甲醛發生量，可依下述方式測定。

視必要時裁切聚縮醛樹脂成形品，測定表面積後，將該成形品之適當量(例如成為表面積約 $10\sim 50\text{cm}^2$ )放入密閉容器(容量 $20\text{ml}$ )內，在溫度 $80^\circ\text{C}$ 靜置24小時。其後，將 $5\text{ml}$ 水注入此密閉容器中，依JIS K0102第29節(甲醛之項)之方法定量此水溶液之福馬林量，求取成形品之每單位表面積之甲醛發生量( $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ )。

又，濕式之甲醛發生量，可依下述方式測定。

視必要時裁切聚縮醛樹脂成形品，測定表面積後，將該成形品之適當量(例如成為表面積約 $10\sim 100\text{cm}^2$ )放入含有蒸餾水 $50\text{ml}$ 之密閉容器(容量 $1\text{L}$ )內並上蓋予以密閉，在

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

## 五、發明說明(19)

60℃恒溫槽內靜置3小時。其後，在室溫靜置1小時，依JIS K0102第29節(甲醛之項)之方法定量此水溶液之福馬林量，求取成形品之每單位表面積之甲醛發生量( $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ )。

本發明之前述甲醛發生量的數值規定，對限於至少含有聚縮醛樹脂及尿囊素化合物，不僅對含有慣用的添加劑(通常的安定劑、脫模劑等)之聚縮醛樹脂組成物之成形品，即使對含有無機填充劑、其他聚合體之組成物的成形品，於該成形品之表面的大部分(例如，全表面積之50~100%)為以聚縮醛樹脂所構成的成形品(例如多色成形品或被覆成形品等)亦可適用。

### 產業上之可利用性

本發明之聚縮醛樹脂組成物，因係至少包含尿囊素化合物，故可大幅改善聚縮醛樹脂之安定性或熱安定性(尤指成形加工時之熔融安定性)。又，以少量的添加可顯著的抑制甲醛之生成，可顯著的降低成形品之甲醛臭，可大大改善作業環境，尤指聚縮醛樹脂之安定性。可抑制甲之發生量至極低水準。本發明之聚縮醛樹脂組成物，進而即使在嚴苛的條件下亦可抑制甲醛之生成，可抑制分解物之附著於模具上，分解物之自成形品滲出或成形品之熱劣化，可提高成形品之品質或成形性。

本發明之成形品，在甲醛會成為弊害之任何用途(例如自行車組件之把手、桿等)上可予使用，惟較宜被使用於汽車領域或電機、電子領域之機構組件(能動組件或從

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

## 五、發明說明(20)

動組件等)、建材、配管領域、日用品(生活)、化粧品領域、及醫用領域(醫療、治療領域)之組件、構件。

較具體而言，可例示有：汽車領域之機構組件，內把手、行李箱開啟器、座位安全帶扣、補助帶、各種開關、把手、桿、夾等之內裝構件、計器或連接器等電機系統組件、音響機器或汽車導航機器等車載電機、電子組件、與車窗調整器之載具板所代表的金屬接觸之組件、門鎖引動器組件、鏡子組件、雨刷電動機系統組件、燃料系統之組件等。

至於電機、電子領域之機構組件，係以聚縮醛樹脂成形品所構成，且可例示有存在多數金屬接點之機器的組件或構件[例如卡式錄放音機等之音響機器、VTR(錄放影機)、8mm錄影機、錄影攝影機等之音響機器、或拷貝機、傳真機、文書處理機、電腦等之OA(辦公室自動化)機器，再者以電動機、發條等驅動力動作的玩具、電話機、電腦等附屬的鍵盤等]等。可列舉計有：底盤、齒輪、桿、凸輪、滑車、軸承等，再者，於至少一部分以聚縮醛樹脂成形品構成的光及磁氣媒體組件(例如金屬薄膜型磁帶卡匣、磁碟卡匣、光碟卡匣等)，更詳細而言，於音樂用金屬卡式錄音帶、數位式音響帶卡匣、8mm錄影帶卡匣、軟碟卡匣、小型光碟卡匣等亦可適用。至於光及磁氣媒體組件之具體例，可舉出有：錄音帶卡匣組件(錄音帶卡匣之本體、捲盤、轂、導件、輥子、止停器、引導等)、碟片卡匣組件(碟片卡匣之本體(外殼)、快門、夾緊板等)等。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

## 五、發明說明(21)

再者，本發明之聚縮醛樹脂成形品較適合使用於照明器具、建具、配管、栓塞、水龍頭、衛浴周邊機器組件等之建材、配管組件、文具、護唇膏、口紅容器、清洗器、淨水器、蓮蓬頭、噴灑容器、氣溶膠容器、一般容器、注射針之支架等廣泛生活關係組件，化粧關係組件、醫用關係組件。

### 實施例

以下，以實施例更詳細說明本發明，惟本發明並非受此等實施例所限定者。

實施例及比較例所使用的聚縮醛樹脂、尿囊素化合物、鹼性含氮化合物、抗氧化劑、及其他安定劑係如下所示。

#### 1. 聚縮醛樹脂

(a-1): 聚縮醛樹脂共聚體

(Polyplastics股份有限公司)製造、「  
Duracon」)

(a-2): 聚縮醛樹脂均聚體

(旭化成股份有限公司製造、「Tenak 4010」)

#### 2. 尿囊素化合物

(b-1): 尿囊素

(b-2): 尿囊素二羥基鋁

(川研 fine chemical股份有限公司製造)

#### 3. 鹼性含氮化合物

(c-1)~(c-5): 三聚氰胺-甲醛樹脂

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

## 五、發明說明(22)

(c-1): 對三聚氰胺 1 莫耳採用甲醛 1 莫耳, 於水溶液中, pH 8.5, 溫度 75°C 令其反應, 俟反應系呈白濁後, 經過指定期間後冷卻使生成三聚氰胺樹脂, 藉由乾燥而得粗製三聚氰胺樹脂之粉粒體。在 60°C 之溫水中清洗此粉粒體 30 分鐘, 過濾後, 以丙酮清洗殘渣, 令其在室溫乾燥。使乾燥物以 0.5 重量% 之濃度溶解於二甲基亞砷 2 小時, 過濾去除不溶分後, 注入 20 重量倍之丙酮內, 過濾沈澱物, 藉由在室溫乾燥, 而得白色粉末之精製三聚氰胺樹脂。因此, 藉由  $^1\text{H-NMR}$  法測定此三聚氰胺樹脂之平均縮合度及平均 NH 數, 可得平均縮合度 2.51, 平均 NH 數 4.26, 一元體含量為 4.1 重量%。

(c-2): 除對三聚氰胺 1 莫耳採用甲醛 2.0 莫耳外, 餘與上述 (c-1) 同法可得白色粉末之精製三聚氰胺樹脂 (平均縮合度 2.71, 平均 NH 數 3.62, 一元體含量 3.5 重量%)。

(c-3): 對三聚氰胺 1 莫耳採用甲醛 1.1 莫耳, 在水溶液中, pH 8.0, 溫度 70°C 使其反應, 在不使反應系呈白濁狀下生成水溶性初期縮合體之三聚氰胺樹脂, 其次, 邊予攪拌邊將反應系調成 pH 6.5, 繼續攪拌, 使三聚氰胺樹脂析出, 利用乾燥方式而得粗製三聚氰胺樹脂之粉粒體。在 60°C 之溫水中清洗此粉粒體 30 分鐘, 過濾後, 以丙酮清洗殘渣, 令其在室溫乾燥。使乾燥物以 0.5 重量% 之濃度溶解於二甲基亞砷 2 小時, 過濾去除不溶分後, 以丙酮清洗殘渣, 藉由在室溫乾燥, 而得白色粉末之精製三聚氰胺樹脂 (由於不溶不熔, 未能測定出平均縮合度及平均 NH 數)。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

## 五、發明說明 (23)

一元體含量為 0.05 重量 % )。

(c-4): 除對三聚氰胺 1 莫耳採用甲醛 1.2 莫耳外, 餘與上述 (c-3) 同法可得粗製三聚氰胺樹脂之粉粒體。以 60℃ 之溫水清洗此粉粒體 30 分鐘, 過濾後, 以丙酮清洗殘渣, 藉由在室溫乾燥而得白色粉末之精製三聚氰胺樹脂 (由於不溶不熔, 未能測定出平均縮合度及平均 NH 數。一元體含量為 0.03 重量 % )。

(c-5): 除對三聚氰胺 1 莫耳採用甲醛 0.2 莫耳外, 餘與上述 (c-4) 同法而得白色粉末之精製三聚氰胺樹脂 (由於不溶不熔, 未能測定出平均縮合度及平均 NH 數。一元體含量為 0.01 重量 % )。

(c-6): 三聚氰胺

(c-7): 耐綸 6

(c-8): 耐綸 6-66-610

### 4. 抗氧化劑

(d-1): 異戊四醇肆 [3-(3,5-二-第三丁基-4-羥基苯基)丙酸酯]

### 5. 其他安定劑

(e-1): 伸乙基尿素

(e-2): 三聚氰胺

(e-3): 乙內醯脲 (hydantoin)

(e-4): 耐綸 12

(e-5): 氰胍

(e-6): 5,5-二甲基乙內醯脲

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

## 五、發明說明(24)

且，於實施例及比較例，就來自熔融體之甲醛發生量，來自乾式及濕式之成形品的甲醛之發生量、成形性、成形環境之臭氣、來自成形品之臭氣，及熱老化性，依下述方式予以評估。

### [來自熔融體之甲醛發生量]

正確秤取 5g 粒錠，於金屬製容器中在 200℃ 保持 5 分鐘後，令容器內之籠罩大氣吸收入蒸餾水中，依 JIS K0102 第 29 節(甲醛之項)定量此水溶液之甲醛量，並計算出來自粒錠發生的甲醛氣體量(ppm)。

### [來自乾式之成形品的甲醛之發生量]

將試片(2mm×2mm×50mm)10個(總表面積約40cm<sup>2</sup>)之樹脂試樣放入密閉容器(容量20ml)內，在溫度80℃，恒溫槽內加熱24小時後，放冷至室溫，以注射筒注入蒸餾水5ml。依 JIS K0102 第 29 節(甲醛之項)定量此水溶液之甲醛量，並計算出每1cm<sup>2</sup>表面積之甲醛氣體發生量(μg)。

### [來自濕式之成形品的甲醛之發生量]

將試片(100mm×40mm×2mm; 總表面積85.6cm<sup>2</sup>)由含有蒸餾水50ml之聚乙烯製瓶(容量1L)之蓋子吊下並予密閉，於溫度60℃之恒溫槽內靜置3小時後，在室溫靜置1小時。依 JIS K0102 第 29 節(甲醛之項)定量聚乙烯製瓶中的水溶液之福馬林量，並計算出每1cm<sup>2</sup>表面積之成形品的甲醛氣體發生量(μg)。

### [成形性(模具附著物之定量)及成形時之環境臭氣]

採用試料聚縮醛樹脂組成物之粒錠，以下述條件，藉

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

錄

### 五、發明說明(25)

由射出成形機連續成形特定形狀之成形品(24小時)，依下述方式評估連續成形時之成形機周圍的甲醛臭氣，及24小時後的模具附著物之量。

(成形條件)

射出成形機：東芝 IS30 EPN[東芝機械股份有限公司製造]

擠筒溫度：200℃

射出壓力：750 kg/cm<sup>2</sup>

射出時間：4 秒

冷卻時間：3 秒

模具溫度：30℃

(連續成形時之成形機周圍的甲醛臭氣之評估)

A：幾乎無甲醛臭氣

B：少許甲醛臭氣

C：有相當程度之甲醛臭氣、喉嚨、眼睛受刺激

D：甲醛臭氣非常激烈，無法待在該處所

(連續成形時之模具附著物的評估)

A：被發現有少許附著物

B：附著物之量係少量的

C：附著物之量雖較多，但並未附著於模具之全面上

D：附著物較多，且附著於模具之全面上。

[成形品之甲醛臭氣]

甲醛臭氣，係於將試片(2mm×2mm×50mm)20個(總面積約80cm<sup>2</sup>)之樹脂試樣放入密閉容器(容量200ml)內，在溫度40℃之恆溫槽內加熱1小時後並予開封，立即評估

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

## 五、發明說明 ( 26 )

臭氣。

再者，為評估較高溫條件下之甲醛臭氣，將試片（ $2\text{mm} \times 2\text{mm} \times 50\text{mm}$ ）10個（總表面積約 $40\text{cm}^2$ ）之樹脂試樣放入密閉容器（容量 $20\text{ml}$ ）內，在溫度 $80^\circ\text{C}$ 之恆溫槽加熱24小時後並予開封，立即評估臭氣。

甲醛臭氣，係依以下5階段進行感官評估。

A：無臭

B：微臭

C：弱臭

D：強臭

E：惡臭

[熱老化性（滲出物之滲向成形品表面的評估）]

將成形品在溫度 $70^\circ\text{C}$ 、相對濕度 $80\% \text{RH}$ 之環境下靜置3日，再於溫度 $120^\circ\text{C}$ 靜置一日夜後，觀察成形品之表面，目視觀察滲出物之有無與程度，並以下述4階段予以評估。

A：完全無滲出物

B：被發現有部分滲出物

C：滲出物被發現呈全面性的薄層出現

D：滲出物呈全面的大量滲出

[熱老化性（成形品表面之發生龜裂的評估）]

將平板狀成形品（ $120\text{mm} \times 120\text{mm} \times 2\text{mm}$ ）於溫度 $140^\circ\text{C}$ 之齒輪式烘箱內靜置30天，進行熱老化後，觀察成形品之表面，目視觀察龜裂之有無與程度，以下述三階段予以評估

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

裝

訂

線

## 五、發明說明(27)

。

A: 完全無龜裂

B: 被發現有部分龜裂

C: 被發現有全面性的龜裂

### 實施例 1~7 及比較例 1~7

於聚縮醛樹脂內以表 1 所示的比例混合抗氧化劑及尿囊素化合物後，藉由雙軸擠壓機熔融混合、製備粒錠狀之組成物。其次，採用此粒錠，藉由射出成形機製作試片，採用前述粒錠及試片，就來自熔融體之甲醛發生、連續成形時之甲醛臭氣、成形性、及熱老化性(滲出性)進行評估。結果示於表 1。

且，供比較用，就未添加尿囊素化合物之例，於聚縮醛樹脂內添加通常的安定劑之例子，與上述同法進行評估。

。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明(28)

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

表1

	實施例							比較例						
	1	2	3	4	5	6	7	1	2	3	4	5	6	7
聚縮醛樹脂 (重量份)	a-1 100	a-1 100	a-1 100	a-1 100	a-1 100	a-1 100	a-2 100	a-1 100	a-1 100	a-1 100	a-1 100	a-1 100	a-1 100	a-2 100
尿囊素化合物 (重量份)	b-1 0.5	b-1 0.3	b-1 0.5	b-1 1.0	b-2 0.3	b-2 1.0	b-2 0.2	-	-	-	-	-	-	-
抗氧化劑 (重量份)	-	d-1 0.5	d-1 0.5	d-1 0.5	d-1 0.5	d-1 0.5	-	d-1 0.5	d-1 0.5	d-1 0.5	d-1 0.5	d-1 0.5	-	-
其他安定劑 (重量份)	-	-	-	-	-	-	-	-	e-1 0.3	e-2 0.3	e-2 1.0	e-3 0.5	e-6 0.5	-
甲醛發生量 (熔融體, ppm)	17	14	10	6	12	4	2	243	82	68	70	98	425	45
甲醛臭氣 (連續成形時)	A	A	A	A	A	A	A	D	C	C	C	C	D	C
成形性 (模具附著量)	A	A	A	-	A	A	A	D	D	D	D	D	D	B
熱老化性 (滲出性)	A	A	A	B	A	B	A	C	D	D	D	D	D	B

### 五、發明說明(29)

由表1顯而可知，實施例之樹脂組成物與比較例相比，其甲醛之發生量極少，模具上之附著物或來自成形品之滲出物之量極少。

#### 實施例8~14及比較例8~13

於聚縮醛樹脂內以表2所示的比例混合抗氧化劑及尿囊素化合物後，藉由雙軸擠壓機熔融混合，製備粒錠狀之組成物。其次，採用此粒錠，藉由射出成形機製作試片，就來自成形品之甲醛發生及成形品之甲醛臭氣進行評估。結果示於表2。

且，供比較用，就未添加尿囊素化合物之例，於聚縮醛樹脂內添加通常的安定劑之例子，與上述同法進行評估。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

A7  
B7

五、發明說明(30)

表2

	實施例														比較例						
	8	9	10	11	12	13	14	8	9	10	11	12	13	8	9	10	11	12	13		
聚縮醛樹脂 (重量份)	a-1 100	a-1 100	a-1 100	a-1 100	a-1 100	a-1 100	a-2 100	a-1 100	a-1 100	a-1 100	a-1 100	a-1 100	a-1 100	a-1 100	a-1 100	a-1 100	a-1 100	a-1 100	a-2 100		
尿囊素化合物 (重量份)	b-1 0.5	b-1 0.3	b-1 0.5	b-1 1.0	b-2 0.3	b-2 1.0	b-2 0.1	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
抗氧化劑 (重量份)	-	d-1 0.5	d-1 0.5	d-1 0.5	d-1 0.5	d-1 0.5	-	d-1 0.5	d-1 0.5	d-1 0.5	d-1 0.5	-	-	d-1 0.5	d-1 0.5	d-1 0.5	d-1 0.5	-	-	-	
其他安定劑 (重量份)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	e-1 1.0	e-2 5.0	e-4 1.0	e-6 0.5	-	-	
甲醛發生量 (乾式, µg/cm <sup>2</sup> )	0.4	0.3	0.2	0.2	0.2	0.1	0.2	18	2.8	2.1	5.0	5.8	2.3								
甲醛發生量 (濕式, µg/cm <sup>2</sup> )	0.8	0.6	0.6	0.5	0.6	0.4	0.6	8.5	3.5	2.9	4.6	8.6	2.7								
甲醛臭氣 (成形品80°C×24小時)	A	A	A	A	A	A	A	E	E	E	E	E	E								
甲醛臭氣 (成形品40°C×1小時)	A	A	A	A	A	A	A	E	D	C	D	D	C								

### 五、發明說明(31)

由表2顯而可知，比較例之樹脂成形品，其甲醛之發生量較多，於臭氣試驗其臭氣極強，相對於此，實施例之樹脂成形品，其甲醛之發生量極少，幾乎無臭。

#### 實施例 15~25及比較例 14~18

於聚縮醛樹脂內以表3所示的比例混合抗氧化劑[異戊四醇肆[3-(3,5-二-第三丁基-4-羥基苯基)丙酸酯]0.3重量份，尿囊素化合物，與鹼性含氮化合物(三聚氰胺-甲醛樹脂，三聚氰胺、聚醯胺樹脂)後，藉由雙軸擠壓機熔融混合，製備粒錠狀之組成物。其次，採用此粒錠，就來自熔融體及成形品之甲醛發生、連續成形時之甲醛臭氣、及熱老化性(成形品表面之龜裂發生)進行評估。結果示於表3。

且，供比較用，就未添加尿囊素化合物之例，未添加三聚氰胺-甲醛樹脂之例子與上述同法進行評估。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明(32)

	實施例										比較例							
	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25	14	15	16	17	18		
聚縮醛樹脂 (重量份)	a-1 100	a-1 100	a-1 100	a-1 100	a-1 100	a-1 100	a-1 100	a-1 100	a-1 100	a-1 100	a-1 100	a-1 100	a-1 100	a-1 100	a-1 100	a-1 100		
尿囊素化合物 (重量份)	b-1 0.3	b-1 0.3	b-1 0.5	b-1 0.5	b-1 0.5	b-1 1.0	b-2 0.3	b-2 1.0	b-1 0.3	b-1 0.5	b-1 0.5	-	-	-	-	-		
鹼性含氮化合物 (重量份)	c-1 0.3	c-2 0.3	c-3 0.3	c-4 0.1	c-4 0.3	c-4 0.3	c-4 0.3	c-5 0.3	c-6 0.1	c-7 0.3	c-8 0.3	-	c-2 0.3	c-4 0.3	-	c-4 0.3		
其他安定劑 (重量份)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	e-5 0.5	e-6 0.5		
甲醛發生量 (格爾德, ppm)	7	8	5	7	6	3	13	5	9	13	10	265	61	77	130	145		
甲醛發生量 (乾式, ug/cm <sup>2</sup> )	0.3	0.3	0.2	0.3	0.3	0.2	0.5	0.4	0.4	0.4	0.2	19	2.8	3.1	3.1	2.4		
甲醛發生量 (濕式, ug/cm <sup>2</sup> )	0.3	0.5	0.5	0.5	0.5	0.4	0.9	0.8	0.3	0.6	0.5	20	2.9	3.4	3.6	7.2		
甲醛臭氣 (連續測試時)	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	D	B	B	C	C		
熱老化性 (140°C/30日)	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	C	A	A	A	A		

表3

經濟部中央標準局員工消費合作社印製

### 五、發明說明(33)

由表3可顯而得知，實施例之樹脂組成物與比較例相比，其甲醛之發生量極少，熱老化性亦較高。

由上可知，本發明之聚縮醛樹脂組成物，可抑制甲醛之發生，可大幅改善作業環境，同時可提高成形性。又，亦可使來自成形品之甲醛之發生減少，可大幅改善生活環境。

(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：聚縮醛樹脂組成物及成型品)

對聚縮醛樹脂100重量份，添加尿囊素(glyoxyldiureido)化合物約0.01~10重量份。於尿囊素化合物內包含有尿囊素或其衍生物(金屬鹽等)。再者，添加含有鹼性氮化合物約0.01~10重量份亦可。於含有鹼性氮化合物內包含有三聚氰胺、三聚氰胺樹脂、聚醯胺樹脂等。再者，亦可添加抗氧化劑。利用此種組成物，可改善聚縮醛樹脂之安定性，尤指熱安定性，抑制甲醛之發生。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

裝

## 英文發明摘要(發明之名稱：)

訂

線

90. 5. 11

H3

## 第 86119570 號專利申請案

## 申請專利範圍修正本

(90 年 5 月 11 日)

1. 一種聚縮醛樹脂組成物，係由聚縮醛樹脂及不具有聚合性乙烯屬不飽和鍵之尿囊素化合物，與抗氧化劑及鹼性含氮化合物之中至少任一種而成者；

前述尿囊素化合物係尿囊素、尿囊素衍生物及該等與由鹼金屬、鹼土類金屬、週期表第 1B 族金屬、週期表第 2B 族金屬、週期表第 3B 族金屬、週期表第 4B 族金屬及週期表第 8 族金屬選出的至少一種金屬間之 2~4 價鹽類；

前述鹼性含氮化合物係由尿素類、聚胺基三吡類、及含氮樹脂選出的至少一種；

其中對聚縮醛樹脂 100 重量份，前述尿囊素化合物之比例為 0.01~10 重量份，前述抗氧化劑之比例為 0~2.5 重量份，前述鹼性含氮化合物之比例為 0~10 重量份。

2. 如申請專利範圍第 1 項之聚縮醛樹脂組成物，其中尿囊素化合物係尿囊素二羥基鋁。
3. 如申請專利範圍第 1 項之聚縮醛樹脂組成物，其中對聚縮醛樹脂 100 重量份，含有尿囊素化合物 0.03~5 重量份以及鹼性含氮化合物 0.03~5 重量份。
4. 如申請專利範圍第 1 項之聚縮醛樹脂組成物，其中尿囊素化合物及抗氧化劑之比例（重量比）為前者/後者 = 0.5~10。

5. 如申請專利範圍第 1 項之聚縮醛樹脂組成物，其中對聚縮醛樹脂 100 重量份，含有尿囊素化合物 0.05~2.5 重量份及鹼性含氮化合物 0.05~2.5 重量份。
6. 如申請專利範圍第 1 項之聚縮醛樹脂組成物，其中尿囊素化合物或其衍生物係由尿囊素、C1-4 烷基取代之尿囊素、芳基取代之尿囊素、尿囊素及含胺基或亞胺基之化合物間之反應生成物選出的至少一種。
7. 如申請專利範圍第 1 項之聚縮醛樹脂組成物，其中鹼性含氮化合物係由三聚氰胺、三聚氰胺樹脂、聚丙烯醯胺、及聚醯胺樹脂選出的至少一種。
8. 一種聚縮醛樹脂成形品，係以含有聚縮醛樹脂及不具有聚合性乙烯屬不飽和鍵之尿囊素化合物，與抗氧化劑及鹼性含氮化合物之中至少任一種之聚縮醛樹脂組成物所構成的成形品，在溫度 80°C 之密閉空間保存 24 小時時，其發生甲醛量以成形品每 1 cm<sup>2</sup> 表面積為 1.5 Jg 以下；

前述尿囊素化合物係尿囊素、尿囊素衍生物及該等與由鹼金屬、鹼土類金屬、週期表第 1B 族金屬、週期表第 2B 族金屬、週期表第 3B 族金屬、週期表第 4B 族金屬及週期表第 8 族金屬選出的至少一種金屬間之 2~4 價鹽類；

前述鹼性含氮化合物係由尿素類、聚胺基三吡類、及含氮樹脂選出的至少一種；

其中對聚縮醛樹脂 100 重量份，前述尿囊素化合物之比例為 0.01~10 重量份，前述抗氧化劑之比例為

0~2.5 重量份，前述鹼性含氮化合物之比例為 0~10 重量份。

9. 如申請專利範圍第 8 項之聚縮醛樹脂成形品，其在溫度 60℃、飽和濕度之密閉空間保存 3 小時時，其發生甲醛量以成形品每 1cm<sup>2</sup> 表面積為 2.5Jg 以下。
10. 如申請專利範圍第 8 項之聚縮醛樹脂成形品，其成形品係由汽車組件、電機、電子組件、建材、配管組件、生活、化粧品用組件及醫用組件選出的至少一種。