公告本

I245055

申請日期	89 年 9 月 7 日
案號	89118353
類別	C08L59/02、C08K3/22

A4
C4

（以上各欄由本局填註）

發明 ~~新型~~ 專利說明書

一、發明 新型 名稱	中文	具有改良之抗酸性的聚甲醛及其用途
	英文	Polyoxymethylene with improved resistance to acids and its use
二、發明 創作 人	姓名	(1) 爾許拉・席格勒 Ziegler, Ursula (2) 卡司坦・華納 Worner, Carsten (3) 克特・威頓 Witan, Kurt
	國籍	(1) 德國 (2) 德國 (3) 德國
	住、居所	(1) 德國緬因區亨利摩珊路四十號 Henry-Moisand-straBe 40, 55130 Mainz, Germany (2) 德國布洛柏格昆蘭路五號 QuellenstraBe 5, 64747 Breuberg, Germany (3) 德國賀夫罕賽爾十七a號 Zeil 17 a, D-65719 Hofheim, Germany
三、申請人	姓名（名稱）	(1) 帝可納有限公司 Ticona GmbH
	國籍	(1) 德國
	住、居所（事務所）	(1) 德國凱爾史德貝克 D-65451 Kelsterbach, Germany
	代表人姓名	(1) 吉哈德・奧米奇 Aulmich, Gerhard 湯瑪斯・蘭維 Lendvai, Tomas

裝 訂 線

經濟部智慧財產局員工消費合作社印製

申請日期	89 年 9 月 7 日
案號	89118353
類別	

A4
C4

（以上各欄由本局填註）

發明 新型 專利說明書

一、發明 新型 名稱	中文	
	英文	
二、發明 創作 人	姓名	⑷ 克羅斯・柯茲 Kurz, Klaus
	國籍	⑷ 德國
	住、居所	⑷ 德國克斯達貝克魯道夫街二Ａ號 Rudolf-Breitscheid-StraBe 2a, 65451 Kelsterbach, Germany
三、申請人	姓名（名稱）	
	國籍	
	住、居所（事務所）	
	代表人姓名	

裝 訂 線

經濟部智慧財產局員工消費合作社印製

I245055

（由本局填寫）

承辦人代碼：	A6 B6
大　　類：	
ＩＰＣ分類：	

本案已向：

國（地區）　申請專利，申請日期：　　案號：　　，□有　□無主張優先權

德國	1999 年 9 月 9 日	199 43 178.7	☑有主張優先權

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

經濟部智慧財產局員工消費合作社印製

五、發明說明（　）

本發明係關於聚甲醛模製組成物與聚甲醛模製物，二者均具有改良之抗酸性，特別是含侵犯性（aggressive）酸類之清潔劑，此外亦關於彼等之用途，特別是於衛生或是白色商品（white goods）部分之用途。特別地，已發現若氧化鋅，除了聚烷二醇與含氮共安定劑之外，存在於聚甲醛模製組成物中，聚甲醛的抗酸性可被提高且不會損傷其機械性質。本發明亦有關於產製會與含侵犯性酸類之清潔劑接觸的模製物，例如用於衛生或是白色商品（white goods）部分。本案有關於德國專利申請案１９９４３１７８．７－４３，該案全文併入本案參考。

因爲聚甲醛（ＰＯＭ）優異的機械性質與抗化學品的性質，其已被應用多年，特別是衛生或是白色商品（white goods）部分。要將其用於上述特定領域，特別的要件爲良好的抗水解性，高尺寸安定性，剛性與韌性的良好平衡以及優異的抗環境應力破裂性質。

但是，家用與建築用清潔劑有時會採用含較具侵犯性酸類的配方以利快速作用。特別當這些清潔劑無法用清洗適當地去除時，乾燥與濃縮會使得模製物、功能性零件或其他部分（下文中統稱爲模製物或產品）的表面上有高濃度的酸，而使得酸解腐蝕發生。

已有許多不同的方法用來改良聚甲醛的抗酸性。習用方法的一個例子爲併入抗酸性端基以及共單體以安定ＰＯＭ聚合物本體中的聚乙醯鏈（Becker/Braun, Kunststoffhandbuch [Plastic Handbook] vol．3/1, Hanser

（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

五、發明說明（　）

Verlag 1992, p. 300以後）。此類安定方法對所需抗酸性並不適當，因爲ＰＯＭ的酸催化水解分解可於聚合物中的任一點發生，所以藉由端基以及共單體的安定保護並非萬全之策。

另一已知方法爲加入低濃度的質子接受劑，如羧酸之鹼土金屬鹽、鹼土金屬氧化物或鹼土金屬氫氧化物，胺或其他含氮化合物（Becker/Braun, Kunststoffhandbuch [Plastic Handbook] vol. 3/1, Hanser Verlag 1992, p. 300以後，與Gachter/Muller, Kunststoffadditive [Plastic Additives] 第三版，Hanser Verlag 1990, p. 94以後）。此類安定方法對上述聚甲醛所需改良抗酸性亦不適當，因爲這些成分本身爲鹼性，加入較高濃度僅會導致ＰＯＭ本體嚴重的褪色而不會賦予所需抗酸性。

ＥＰ－Ａ　５９５１３９與ＥＰ－Ａ　５９５１３７說明抗酸性之混合物，其係由氰尿酸蜜胺，多元酸鹼金屬鹽，聚烷二醇與熱塑性聚胺基甲酸酯（ＴＰＵ）。這些安定添加劑會有使ＰＯＭ褪色之反效應，例如，由鹼金屬鹽所引起，以及當ＴＰＵ以所述硬度添加時，使ＰＯＭ韌性降低之反效應。

ＤＥ－Ａ　４４４２７２３說明以碳化二亞胺賦予聚甲醛抗酸性。但是亦已發現所得抗酸性之改良並不適於與含侵犯性酸類之清潔劑長期接觸所用。

所以本發明之目的在於找出一種聚甲醛模製組成物，由其所得產物符合對改良之抗酸性的要求，特別是對含侵

（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

五、發明說明（ ）

犯性酸類之清潔劑，同時又能保有聚甲醛優異之機械性質。

本發明開啓一種新的方式來顯著改良聚縮醛之抗酸性，同時又能保有其機械性質。爲此所用添加劑包括聚烷二醇，含氮共安定劑，與氧化鋅。

所以本發明提出一種具有改良之抗酸性的聚甲醛，其包括

（Ａ）８４至９９．７９ｗｔ％至少一種聚甲醛均聚物或共聚物，

（Ｂ）０．１至５ｗｔ％至少一種聚烷二醇，

（Ｃ）０．１至１０ｗｔ％氧化鋅，

（Ｄ）０．０１至１ｗｔ％一或多種含氮共安定劑，

其中成分（Ａ）至（Ｄ）之重量百分比總和爲１００％。

本發明亦提出一種改良聚甲醛均聚物或共聚物或由彼等製成的模製物之抗酸性的方法，包括使用

（Ｂ）０．１至５ｗｔ％至少一種聚烷二醇，

（Ｃ）０．１至１０ｗｔ％氧化鋅，

（Ｄ）０．０１至１ｗｔ％一或多種含氮共安定劑，

併入８４至９９．７９ｗｔ％至少一種聚甲醛均聚物或共聚物（Ａ），其中成分（Ａ）至（Ｄ）之重量百分比總和爲１００％。

本發明亦提出此新穎聚甲醛的應用，以製成會與侵犯性酸類，特別是含侵犯性酸類之清潔劑，接觸之模製物。

（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

五、發明說明（4　）

出人意料外地發現到加入所述比例的聚烷二醇，含氮共安定劑，與氧化鋅可以顯著降低聚甲醛模製物在酸類／介面活性劑混合物中的重量損失。但是若成分B至D的添加量低於上述範圍，則無法達成所需抗性，但若添加過量，則使所得模製物的機械性質受損。

本發明所用基礎聚合物（成分A）包括已知聚甲醛，例如DE－A　2947490所述者。其基本上爲未分支線形聚合物，通常含有至少80mol%伸氧甲基（－CH_2O－）單元，較好爲至少90mol%。本文所用聚甲醛一詞包括甲醛或其環狀寡聚物（如三噁烷或四噁烷）的均聚物以及對應共聚物。

甲醛或三噁烷的均聚物爲其羥端基已用習知方法（如酯化或醚化）化學安定化以阻止降解的聚合物。共聚物則爲由甲醛或由其環狀寡聚物（特別是三噁烷）與環醚，環縮醛及／或線形聚縮醛所得聚合物。

可以應用的共單體特別是3，4或5員環醚，較好爲3員環醚；不爲三噁烷之5至11員環縮醛，較好爲5，6，7或8員環縮醛以及線形聚縮醛。聚合物中共單體的比例通常爲0.1至20mol%，較好爲0.5至10mol%。最佳共聚物爲95至99.5mol%三噁烷與0.5至5mol%上述共單體之一所成者。

本發明新穎混合物中聚甲醛的比例較好爲94至99wt%。

聚烷二醇（成分B）之平均分子量較好爲1000至

（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

五、發明說明（ ）

４５０００，特別是５０００至４００００。其於混合物中的比例較好爲０．５至５ｗｔ％，更好爲１至３ｗｔ％。較佳聚烷二醇爲聚乙二醇與聚丙二醇，特別是聚乙二醇。

氧化鋅（成分Ｃ）於混合物中的比例較好爲０．５至５ｗｔ％，更好爲０．５至３ｗｔ％。

含氮共安定劑（成分Ｄ）選自下列群體：胺基共安定劑，醯胺共安定劑，胼共安定劑，與尿素共安定劑，其爲聚縮醛所慣用者。這些共安定劑可以個別使用或是組合使用。亦可使用位阻胺，但是較好爲蜜胺。含氮共安定劑的比例較好爲０．０３至０．３ｗｔ％。

本案新穎混合物亦可包括所需量的其他添加劑，如抗氧化劑，特別是位阻酚系化合物，習知鹼性共安定劑，如羧酸之鹼土金屬鹽、鹼金屬氧化物或鹼金屬氫氧化物，成核劑，抗靜電劑，光安定劑，潤滑劑，增塑劑，顏料，染料，增亮劑，加工助劑等。如上所述理由，並不建議添加羧酸之鹼金屬鹽。

添加劑的總量通常爲０．１至５ｗｔ％，更好爲０．５至３ｗｔ％（以模製組成物總重計）。但是視材料的本質與組成，上述添加量亦可有不同。

本案新穎混合物亦可包括已知聚合物添加劑。爲了改良衝擊強度或滑動／摩擦性，可以包括例如熱塑性聚胺基甲酸酯彈性體，接枝聚丁二烯心殼改質劑，接枝丙烯酸酯心殼改質劑，聚四氟乙烯，聚乙烯，超高分子量聚乙烯，

（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

五、發明說明（　）

或接枝聚乙烯。這些聚合物添加劑的總量通常爲低於４０ｗｔ％，更好爲低於３０ｗｔ％（以整個混合物總重計）。

本案新穎混合物亦可包括填料與強化材料。其可爲，例如，纖維強化材料，如玻璃纖維，碳纖維等，或是非纖維填料，如粉末狀玻璃，石墨，碳黑，金屬粉末，金屬氧化物，矽酸鹽，碳酸鹽或硫化鉬（ＩＶ）。這些填料可與偶合劑或偶合劑系統一併應用。這些填料及／或強化材料的總量通常爲低於５０ｗｔ％，更好爲低於４０ｗｔ％（以整個混合物總重計）。

本案新穎混合物可由習用與公知方法製成，例如，於高溫充分混合各成分，通常於高於成分Ａ的熔點，即１６０－２５０°Ｃ，較好爲１８０－２２０°Ｃ，且係於能達成良好混合的設備中，如捏合機或擠製機，較好爲雙螺旋擠製機。通常先將粉末狀的成分於室溫下機械地混合，然後熔融以達完全勻化。

當使用添加劑，填料或強化材料時，較好使用其母體混合物（masterbatches)或濃縮物(concentrates）。亦可將連續形式的纖維材料饋入，如，混合設備，特別是擠製機。

本案聚甲醛具有均衡的性質。由彼製成的模製物特別適合會與侵犯性酸類及含侵犯性酸類之清潔劑接觸之用。相較於不含或僅含成分（Ｂ）至（Ｄ）一者的ＰＯＭ模製組成物，本案新穎模製組成物化學降解較低，機械性質損失較低，特別是與含侵犯性酸類之清潔劑接觸之後。

（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

五、發明說明（　）

可能的應用領域包括，特別是，接頭、流量調節器、通氣閥、洗碗機的功能性零件，前述大部分由工程塑膠製成。這些塑膠零件經由所謂的毛細現象與侵犯性介質直接或間接地接觸，且視周圍條件可能會很快地受損，而使功能永久喪失。

前述接頭的例子有單手槓桿操作之混合龍頭（即現今浴廁中最常用的）的混合卡匣。這些圓柱型的零件藉由調整冷水與熱水的流量而可以精確地設定水溫。

流量調節器爲十分精密的流量成形器，其於現代的水龍頭與淋浴頭中確保了流出的水流中併入足夠的空氣而能具有泡沫狀的均勻性並且防止飛濺。流量調節器一般爲飲用水系統中最後一道部分。

通氣閥用於密閉的循環水系統中，用以自管線系統中移除空氣。特別是使用氯化水的系統，其中所用的塑膠必須具有長期抗性。

洗碗機的功能性零件之例子有固定旋轉噴灑臂、過濾系統（如洗淨助劑的過濾器，流出物的過濾器等）、或洗籃滾軸之扣緊螺母（retaining nut），其用以確保這些插入物於負重時之移動性仍可保留。

上述各參考文獻以全文併入本案參考。

實例

下列成分係用於本發明之實例5與8，以及比較例1至4，6與7。

（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

五、發明說明（　）

成分A：聚甲醛共聚物，由96.6wt%三噁烷與3.4wt%二氧戊環所成，並以0.3wt%酚系抗氧化劑與0.2wt%檸檬酸三鈣安定化。其熔融體積流速爲8.0cm³／10分鐘（190°C，施加重量爲2.16kg，根據ISO1133）。

成分B：Clariant GmbH之聚乙二醇12000P；平均分子量爲12000之聚乙二醇。

成分C：Bayer AG之Zinkoxyd aktiv®。

成分D1：蜜胺，純的工業級。

成分D2：氰尿酸蜜胺，純的工業級。

成分D3：Ciba Specialty Chemicals之Tinuvin 770®受阻胺。

如表1與2所示，POM成分（A）與適當重量份的成分（B）－（D）混合，然後於200°C的熔融溫度、在ZE25×33D雙螺旋擠製機（Berstorff, Hanover, Germany）中熔融，接著製粒。

丸粒於80°C乾燥16小時後，射出成形得出ISO¼張力試樣（先前爲ISO527）以作爲抗性測試與機械測試的試樣。加工條件如ISO9988－2，POM標準材料，建議般選定。使用ISO¼張力試樣（厚度僅爲1mm）而非1A張力試樣（ISO527－1，2，厚度爲4mm）係因爲較薄的試樣對於材料降解與機械性質的測量較敏銳。

老化與測視：

（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

五、發明說明（　）

老化前分別測量五個試樣的原始重量。另外五個試樣則作爲對照組以測量原始機械性質（ＩＳＯ５２７張力測試，伸張率爲１２．５ｍｍ／分鐘）。

將稱過重量的試樣自由地懸吊並完全浸入下述溶液中：

實例１至５：１０ｗｔ％磷酸與１ｗｔ％Mersolat H 40®(Bayer AG之離子性介面活性劑）所成溶液

實例６至８：１０ｗｔ％胺基磺酸與１ｗｔ％Mersolat H 40®所成溶液

約２０秒後，移出試樣，不要擦去附著的酸／介面活性劑溶液，自由地懸吊下，２３°C及約３０％相對溼度的條件下老化２４小時。在前述２４小時後，同一試樣再次浸入酸／介面活性劑溶液中，然後同樣地不要擦去附著的酸／介面活性劑溶液再老化２４小時。重複浸入週期連續共５天。接著，經此處理的試樣懸吊於溫度及溼度監控的環境中再老化９天。經過這一段爲期共１４天的暴露期（酸／介面活性劑溶液的濃度漸增）後，將五個試樣小心地擦淨後稱重。得出相較於原始重量的重量差。接著令此老化後的試樣接受ＩＳＯ５２７張力測試，伸張率爲１２．５ｍｍ／分鐘。

表１列出材料的構成與浸入實驗（１０ｗｔ％磷酸與１ｗｔ％Mersolat H 40®所成溶液）的測試結果。

（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

五、發明說明(10)

表1	比較例1	比較例2	比較例3	比較例4	實例5
成分A[wt%]	100	99.8	97.8	97.0	96.9
成分B[wt%]	-	-	2.0	2.0	2.0
成分C[wt%]	-	-	-	-	1.0
成分D1[wt%]	-	0.2	0.2	-	0.1
成分D2[wt%]	-	-	-	1.0	-
相對重量差[%]	-41.3	-28.4	-15.9	-17.1	-13.1
老化前之斷裂伸長[%]	72.9	69.4	70.4	46.3	72.7
浸入實驗後之斷裂伸長[%]	4.3	7.0	32.2	23.2	48.3

加入所述濃度範圍內的成分B，C，D可以顯著降低材料的降解。最佳結果（即，最低斷裂伸長且材料的降解最低）爲本發明之成分B，C，D1的組合。

在所選浸入實驗的條件中，重量變化降至原始值（100wt%A）的約1／3，浸入實驗之斷裂伸長的相對損失由高於90%降至約30%。本發明實例5中，原始伸長比與未改質材料（比較例1）的伸長比幾乎相同。

表2列出材料的構成與浸入實驗（10wt%胺基磺酸與1wt%Mersolat H 40®所成溶液）的測試結果。

（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

五、發明說明（11）

表2	比較例6	比較例7	實例8
成分A[wt%]	100	99.7	96.9
成分B[wt%]	-	1.0	2.0
成分C[wt%]	-	-	1.0
成分D1[wt%]	-	0.1	0.1
成分D3[wt%]	-	0.2	-
相對重量差[%]	-33.7	-19.6	-14.4
老化前之斷裂伸長[%]	72.9	85.4	72.7
浸入實驗後之斷裂伸長[%]	0.1	4.6	20.7

加入所述濃度範圍內的成分B，C，D可以顯著降低材料的降解。最佳結果（即，最低斷裂伸長且材料的降解最低）爲本發明之成分B，C，D1的組合。

在所選浸入實驗的條件中，重量變化降至原始值（100wt%A）的一半以下，原本因浸入實驗而幾乎完全損失之斷裂伸長已顯著減輕。本發明實例8中，原始伸長比與未改質材料（比較例6）的伸長比幾乎相同。

（請先閱讀背面之注意事項再填本頁）

裝 訂 線

經濟部智慧財產局員工消費合作社印製

A5
B5

四、中文發明摘要（發明之名稱：具有改良之抗酸性的聚甲醛及其用途）

本發明關於具有改良之抗酸性的聚甲醛，其包括

A　84至99.79wt%至少一種聚甲醛均聚物或共聚物，

B　0.1至5wt%至少一種聚烷二醇，

C　0.1至10wt%氧化鋅，

D　0.01至1wt%一或多種含氮共安定劑，

成分A至D之重量百分比總和爲100%。

本案聚甲醛當用於產製會與侵犯性（aggressive）酸類或含侵犯性酸類之清潔劑接觸的模製物時，特別有利，故可特別用於衛生或是白色商品（white goods）部分。

英文發明摘要（發明之名稱：）

Polyoxymethylene with improved resistance to acids and its use

Polyoxymethylene with improved resistance to acids, comprising

A　from 84 to 99.79% by weight of at least one polyoxymethylene homo- or copolymer,

B　from 0.1 to 5% by weight of at least one polyalkylene glycol,

C　from 0.1 to 10% by weight of zinc oxide, and

D　from 0.01 to 1% by weight of one or more nitrogen-containing costabilizers,

where the total of the percentages by weight of components A to D is 100%.

This polyoxymethylene is particularly advantageous when used for producing moldings for use in contact with aggressive acids or with aggressive acid-containing cleaning agents, in particular for applications in the sanitary sector or the white goods sector.

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄）

裝　訂　線

經濟部智慧財產局員工消費合作社印製

六、申請專利範圍

附件 2A：第 89118353 號專利申請案

中文申請專利範圍 替換本

民國 94 年 9 月 2 日修正

1．一種具有改良之抗酸性的聚甲醛，其包括

A 84至99.79wt%聚甲醛共聚物，

B 0.1至5wt%聚烷二醇，

C 0.1至10wt%氧化鋅，

D 0.01至1wt%含氮共安定劑，

其中成分A至D之重量百分比總和爲100%。

2．如申請專利範圍第1項之聚甲醛，其中聚烷二醇爲聚乙二醇。

3．如申請專利範圍第1項之聚甲醛，其中聚烷二醇的比例爲0.5至5wt%。

4．如申請專利範圍第1項之聚甲醛，其中氧化鋅的比例爲0.5至5wt%。

5．如申請專利範圍第1項之聚甲醛，其中含氮共安定劑包括胺基化合物，醯胺化合物，肼化合物，或尿素化合物，或位阻胺。

6．如申請專利範圍第5項之聚甲醛，其中胺基化合物爲蜜胺。

7．如申請專利範圍第1項之聚甲醛，其中含氮共安定劑的比例爲0.03至0.3wt%。

8．如申請專利範圍第1項之聚甲醛，其中由成分A至D之混合物熔融粒化製成的丸粒被製成ISO¼張力試樣，

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

裝 訂

經濟部智慧財產局員工消費合作社印製

六、申請專利範圍

各試樣連續共5天進行下述試驗：將各試樣浸入10wt%磷酸與1wt%Mersolat H 40®所成水溶液中歷時20秒後，移出試樣，不要擦去附著的酸／介面活性劑溶液，自由地懸吊下，於23°C及30%相對溼度中老化24小時，接著，於溫度及溼度監控的環境中再老化9天，此試樣相較於同法製成但未暴露於酸／介面活性劑溶液的試樣之相對重量差低於15%。

9．如申請專利範圍第8項之聚甲醛，其中由成分A至D製成之試樣的重量相對變化爲由100wt%成分A製成之試樣的重量相對變化的1／3或更低。

10．如申請專利範圍第1至9項中任一項之聚甲醛，其係用於產製會與侵犯性（aggressive）酸類或含侵犯性酸類之清潔劑接觸的模製物。

11．如申請專利範圍第1至9項中任一項之聚甲醛，其係用於製造供應用於衛生或是白色商品（white goods）部分的模製物。

12．一種製備申請專利範圍第1項具有改良抗酸性之聚甲醛的方法，包括將

B　0.1至5wt%聚烷二醇，

C　0.1至10wt%氧化鋅，和

D　0.01至1wt%含氮共安定劑，

與84至99.79wt%聚甲醛共聚物（A）混合，其中成分A至D之重量百分比總和爲100%。

（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