

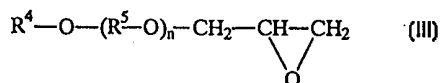
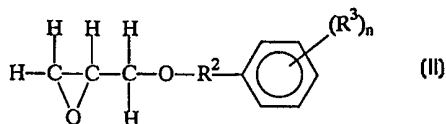
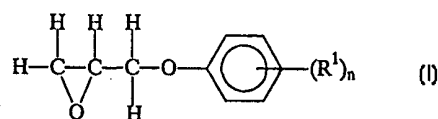


<p>(51) 国際特許分類6 C08G 2/22</p>	<p>A1</p>	<p>(11) 国際公開番号 WO00/05285</p> <p>(43) 国際公開日 2000年2月3日(03.02.00)</p>
-----------------------------------	-----------	---

<p>(21) 国際出願番号 PCT/JP99/03966</p> <p>(22) 国際出願日 1999年7月23日(23.07.99)</p> <p>(30) 優先権データ                  特願平10/209762 1998年7月24日(24.07.98) JP                  特願平10/209763 1998年7月24日(24.07.98) JP                  特願平10/209764 1998年7月24日(24.07.98) JP</p> <p>(71) 出願人 (米国を除くすべ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)                  〒541-0052 大阪府大阪市中央区安土町2丁目3番13号                  Osaka, (JP)</p> <p>(72) 発明者 ; および                  (75) 発明者 / 出願人 (米国についてのみ)                  大川秀俊(OKAWA, Hidetoshi)[JP/JP]                  田島義久(TAJIMA, Yoshihisa)[JP/JP]                  〒416-8533 静岡県富士市宮島973番地                  ポリプラスチック株式会社内 Sizuoka, (JP)</p>	<p>(74) 代理人                  古谷 馨, 外(FURUYA, Kaoru et al.)                  〒103-0012 東京都中央区日本橋浜町2-17-8                  浜町花長ビル6階 Tokyo, (JP)</p> <p>(81) 指定国 CN, KR, US, 欧州特許 (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE)</p> <p>添付公開書類                  国際調査報告書</p>
--	--

(54) Title: COPOLYACETAL

(54) 発明の名称 ポリアセタール共重合体

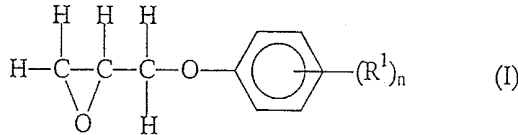


(57) Abstract

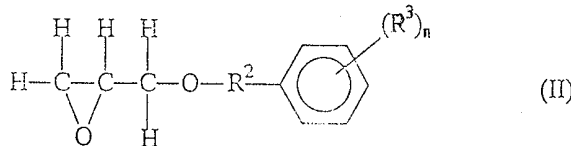
A copolyacetal which is obtained by copolymerizing (A) 100 parts by weight of trioxane with (B) 0.01 to 10 parts by weight of at least one compound selected among glycidyl ether compounds represented by general formulae (I), (II), and (III) and (C) 0 to 20 parts by weight of a cyclic ether compound copolymerizable with trioxane (other than the compounds (B)). It is a polyacetal resin having high rigidity, excellent creep properties, a high surface hardness, and excellent sliding properties. In formula (I) (R<sup>1</sup> represents C<sub>1-12</sub> alkyl, aryl, or substituted aryl). In formula (II) (R<sup>2</sup> represents a C<sub>2-20</sub> poly(alkylene oxide) glycol residue). In formula (III) (R<sup>4</sup> represents C<sub>1-30</sub> alkyl and R<sup>5</sup> represents C<sub>1-30</sub> alkylene).

(57)要約

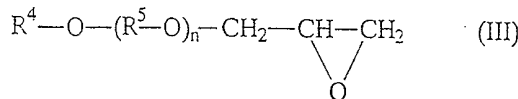
(A) トリオキサン 100 重量部、(B) 下記一般式(I)、(II)又は(III)で示されるグリシジルエーテル化合物から選ばれた少なくとも1種の化合物 0.01~10 重量部及び(C) トリオキサンと共重合可能な環状エーテル化合物(但し、上記(B)のグリシジルエーテル化合物を除く) 0~20 重量部を共重合して得られる本発明のポリアセタール共重合体は、剛性が高く、クリープ特性に優れ、更には表面硬度が高く摺動特性にも優れたポリアセタール樹脂である。



(式中、R<sup>1</sup>は C<sub>1</sub>~C<sub>12</sub>のアルキル基、アリール基、或いは置換アリール基を表す。)



(式中、R<sup>2</sup>は C<sub>2</sub>~C<sub>20</sub>のポリアルキレンオキシドグリコール残基を表す。)



(式中、R<sup>4</sup>は炭素数 1~30 のアルキル基、R<sup>5</sup>は炭素数 1~30 のアルキレン基を表す。)

PCTに基づいて公開される国際出願のパンフレット第一頁に掲載されたPCT加盟国を同定するために使用されるコード(参考情報)

AE アラブ首長国連邦	DM ドミニカ	KZ カザフスタン	RU ロシア
AL アルバニア	EE エストニア	LC セントルシア	SD スーダン
AM アルメニア	ES スペイン	LI リヒテンシュタイン	SE スウェーデン
AT オーストリア	FI フィンランド	LK スリ・ランカ	SG シンガポール
AU オーストラリア	FR フランス	LR リベリア	SI スロヴェニア
AZ アゼルバイジャン	GA ガボン	LS レソト	SK スロヴァキア
BA ボスニア・ヘルツェゴビナ	GB 英国	LT リトアニア	SL シェアラ・レオネ
BB バルバドス	GD グレナダ	LU ルクセンブルグ	SN セネガル
BE ベルギー	GE グルジア	LV ラトヴィア	SZ スワジランド
BF ブルキナ・ファソ	GH ガーナ	MA モロッコ	TD チャード
BG ブルガリア	GM ガンビア	MC モナコ	TG トーゴ
BJ ベナン	GN ギニア	MD モルドヴァ	TJ タジキスタン
BR ブラジル	GW ギニア・ビサウ	MG マダガスカル	TZ タンザニア
BY ベラルーシ	GR ギリシャ	MK マケドニア旧ユーゴスラヴィア	TM トルクメニスタン
CA カナダ	HR クロアチア	共和国	TR トルコ
CF 中央アフリカ	HU ハンガリー	ML マリ	TT トリニダード・トバゴ
CG コンゴ	ID インドネシア	MN モンゴル	UA ウクライナ
CH スイス	IE アイルランド	MR モーリタニア	UG ウガンダ
CI コートジボアール	IL イスラエル	MW マラウイ	US 米国
CN カメルーン	IN インド	MX メキシコ	UZ ウズベキスタン
CR 中国	IS アイスランド	NE ニジェール	VN ヴィエトナム
CN コスタ・リカ	IT イタリア	NL オランダ	YU ユーゴスラビア
CU キューバ	JP 日本	NO ノールウェー	ZA 南アフリカ共和国
CY キプロス	KE ケニア	NZ ニュー・ジーランド	ZW ジンバブエ
CZ チェッコ	KG キルギスタン	PL ポーランド	
DE ドイツ	KP 北朝鮮	PT ポルトガル	
DK デンマーク	KR 韓国	RO ルーマニア	

## 明 細 書

### ポリアセタール共重合体

#### 発明の背景

##### 技術分野：

本発明は、剛性が高く、クリープ特性に優れ、更には表面硬度が高く摺動特性にも優れたポリアセタール樹脂に関する。

##### 背景技術：

ポリアセタール樹脂は、機械的特性、熱的特性、電気的特性、摺動性、成形性等において、優れた特性を持っており、主に構造材料や機構部品等として電気機器、自動車部品、精密機械部品等に広く使用されている。しかし、ポリアセタール樹脂が利用される分野の拡大に伴い、剛性やクリープ特性の一層の向上が要求される場合がある。このような物性を向上させるための手段として、ポリアセタール樹脂に繊維状フィラーを充填する方法、また、ポリアセタールコポリマーにおいてはモノマー量を減少する方法等が知られている。しかしながら、繊維状フィラーの充填においては成形品の外観不良や摺動特性の低下等の問題、また、モノマー減量の手法においてはポリマーの熱安定性低下等の問題が生じ、必ずしも要求に応え得るものではなかった。

このような従来技術の問題点に鑑み、本発明者は、ポリマー骨格自体の変性によるポリマーの本質的な剛性やクリープ特性の向上に着目した。

一方、ポリマー骨格自体の変性に関して、特開平3-170526号公報等には、トリオキサンとエチレンオキシド、1,3-ジオキサラン、1,3-ジオキセパン、1,3,5-トリオキセパン、1,3,6-トリオキソカンから選ばれた少なくとも1種の環状エーテル化合物およびグリシジルフェニルエーテル、スチレンオキシド、グリ

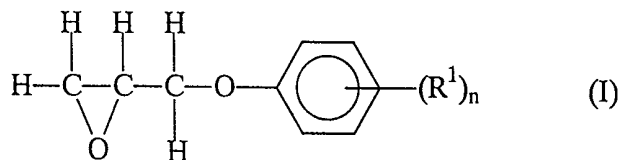
シジルナフチルエーテルから選ばれた少なくとも一つの化合物を共重合した変性ポリアセタール共重合体が開示されている。しかしながら、この変性ポリアセタール共重合体は、結晶化速度増大による成形性の改善、特にハイサイクル性を目的としたものであり、しかも、本発明者らの検討によれば、これらの共重合体による剛性改良効果は必ずしも満足できるものではなかった。

### 発明の開示

本発明の目的は、上記の如き課題を解決し、高剛性でクリープ特性に優れ、さらには表面特性、摺動特性等も優れた共重合ポリアセタール樹脂を提供することにある。

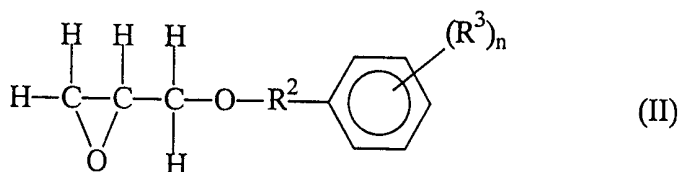
本発明者は、上記目的を達成するために鋭意検討した結果、ある種の特定のグリシジルエーテル化合物を共重合することによって分岐構造を導入したポリアセタール共重合体により、意外にも、従来予期されなかった程の剛性の向上、クリープ特性の改善が可能であることを見出し、本発明に達した。

即ち、本発明は、(A) トリオキサン 100 重量部、(B) 下記一般式(I)、(II)又は(III)で示されるグリシジルエーテル化合物から選ばれた少なくとも1種の化合物 0.01~10 重量部及び(C) トリオキサンと共重合可能な環状エーテル化合物（但し、上記(B) のグリシジルエーテル化合物を除く）0~20 重量部を共重合して得られるポリアセタール共重合体である。

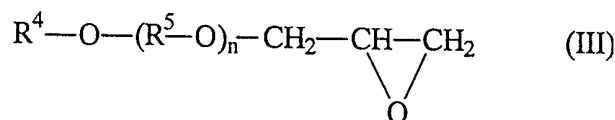


(式中、R<sup>1</sup> はフェニル基の水素の置換基を示すものであって、C<sub>1</sub>~C<sub>12</sub> のアルキ

ル基、置換アルキル基、アリール基、置換アリール基、或いはハロゲンであり、  
n は1～5の整数であって n が2以上の場合 R<sup>1</sup> は同一でも異なってもよい。  
い。)



(式中、R<sup>2</sup>は C<sub>2</sub>～C<sub>20</sub> のポリアルキレンオキシドグリコール残基、C<sub>1</sub>～C<sub>20</sub> のアルキレン基、置換アルキレン基、R<sup>3</sup>はフェニル基の水素の置換基を示すものであって、C<sub>1</sub>～C<sub>12</sub> のアルキル基、置換アルキル基、アリール基、置換アリール基、或いはハロゲンであり、n は0～5の整数であって n が2以上の場合 R<sup>3</sup>は同一でも異なってもよい。C<sub>2</sub>～C<sub>20</sub> のポリアルキレンオキシドグリコール残基は、炭素数2～20のポリオキシアルキレン基でもよく、アルキレン基は好ましくはエチレンでもプロピレンであってもよい。)



(式中、R<sup>4</sup>は炭素数1～30のアルキル基、炭素数2～20のアルケニル基もしくはアルキニル基、R<sup>5</sup>は炭素数1～30のアルキレン基を表し、n は0～20の整数である。)

(B) 成分は、式 (I)、(II)、(III) の何れか一つがよい。

(B) 成分のフェニル基は、特に式 (I) において、好ましくは少なくともオルト位に置換基 R<sup>1</sup> を有する。そのオルト位の置換基 R<sup>1</sup> が立体障害性を示すことが

好ましい。

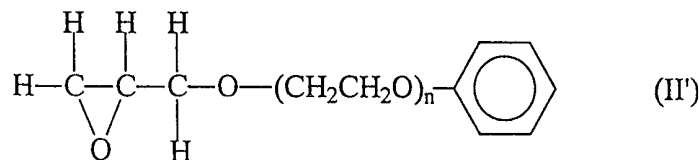
発明の詳細な説明：

以下、本発明のポリアセタール共重合体について詳細に説明する。

まず、本発明において用いられるトリオキサン(A)とは、ホルムアルデヒドの環状三量体であり、一般的には酸性触媒の存在下でホルムアルデヒド水溶液を反応させることによって得られ、これを蒸留等の方法で精製して用いられる。重合に用いるトリオキサン(A)は、水、メタノール、蟻酸などの不純物を極力含まないものが好ましい。

次に、式 (I) で表す(B) 成分の化合物の具体例としては、ターシャリーブチルフェニルグリシジルエーテル、sec-ブチルフェニルグリシジルエーテル、n-ブチルフェニルグリシジルエーテル、フェニルフェノールグリシジルエーテル、クレジルグリシジルエーテル、ジブロモクレジルグリシジルエーテル等が挙げられる。本発明において使用するかかるグリシジルエーテル化合物(B)は、生成するポリアセタール共重合体の熱安定性の観点から、少なくともオルトの位置には置換基 R<sup>1</sup> を有するものが好ましく、更に、かかる置換基が立体障害性を示すもの、例えばフェニル基、ターシャリーブチル基等が特に好ましい。

又、式 (II) で表す(B) 成分の好ましい化合物の例としては、ベンジルグリシジルエーテルや次式(II')の構造式で示される化合物が挙げられる。



(式中、n は1～10の整数)



に対して0～20重量部であり、好ましくは0.05～15重量部、特に好ましくは0.1～10重量部である。かかる環状エーテル化合物(C)は、本発明が目的とする剛性、クリープ特性の改善のためには特に必須とするものではないが、重合反応を安定化させると共に生成したポリアセタール共重合体の熱安定性を高めるためには、環状エーテル化合物(C)を共重合成分として用いるのが好ましい。一方、環状エーテル化合物(C)の共重合割合が過大になると、本発明が目的とする剛性、クリープ特性の改善が不十分なものになる。環状エーテル化合物(C)の上記の如き共重合割合は、このような観点を考慮して決められたものである。

本発明のポリアセタール共重合体は、基本的にはトリオキサン(A)とグリシジルエーテル化合物(B)および環状エーテル化合物(C)を、必要に応じて適量の分子量調節剤を添加して、カチオン重合触媒を用いて塊状重合を行う等の方法で得られる。

ここで、本発明のポリアセタール共重合体は、結晶化速度から得られるアブラミ指数  $m$  が3であることが好ましく、この要件を満足することによって剛性、クリープ特性等が一段と優れたポリアセタール共重合体となる。尚、アブラミ指数は、熱走査型熱量系(DSC)を使用して、窒素雰囲気下、200℃加熱状態で3分間保持の後、結晶化温度まで冷却、保持し、得られる結晶化ピークの形状から次式に基づき算出される。

$$v = (4\pi/3) \{G(t - \tau)\}^3$$

$$X_0 = \int_0^t N v d\tau = k t^m$$

$$X = 1 - \exp(-X_0) = 1 - \exp(-k t^m)$$

(式中、 $X$ は形態結晶化度、 $\tau$ は球晶の成長が始まるまでの待ち時間、 $v$ は一個の球晶から成長する球晶の体積、 $N$ は結晶核数、 $X_0$ は $t$ 時間後の球晶が占める全体積割合、 $k$ は速度定数、 $m$ がアブラミ指数)

上記の如き好ましい要件を満足するためには、重合によるポリアセタール共重

合体の製造に際して、トリオキサン(A)、グリシジルエーテル化合物(B)、環状エーテル化合物(C)を十分に混合した均一溶液を重合機に供給し、触媒を添加して重合させる方法、あらかじめグリシジルエーテル化合物(B)、環状エーテル化合物(C)及び触媒を均一混合しておき、これを更にトリオキサン(A)の溶融物と混合して重合機に供給して重合するか、または別途重合機に供給されるトリオキサン(A)の溶融物に前記混合物を添加して重合させる方法が極めて有効である。このように、あらかじめ混合し均一溶液状態としておくことでグリシジルエーテル化合物に由来する分岐構造の分散状態が良好となり、アブラミ指数  $m = 3$  であるポリアセタール共重合が得られ易く、剛性、クリープ特性の優れたものになる。

これに対し、トリオキサン(A)、グリシジルエーテル化合物(B)、環状エーテル化合物(C)を別々に重合機中に供給した後、触媒を添加する方法、或いはトリオキサン(A)に触媒を添加した後、残余成分を添加する方法等では、ポリアセタール骨格中におけるグリシジルエーテル化合物に由来する分岐構造の分散が不十分になり易く、この時にはアブラミ指数  $m = 3$  が達成できず、剛性やクリープ特性の改良効果は前記に比べるとやや劣るものとなる。

本発明のポリアセタール共重合体を製造するにあたり、重合装置は特に限定されるものではなく、公知の装置が使用され、バッチ式、連続式等、いずれの方法も可能である。また、重合温度は  $65 \sim 135$  °C に保つことが好ましい。重合後の失活は、重合反応後、重合機より排出される生成反応物、あるいは、重合機中の反応生成物に塩基性化合物、あるいは、その水溶液等を加えて行う。

本発明に使用するカチオン重合触媒としては、四塩化鉛、四塩化スズ、四塩化チタン、三塩化アルミニウム、塩化亜鉛、三塩化バナジウム、三塩化アンチモン、五フッ化リン、五フッ化アンチモン、三フッ化ホウ素、三フッ化ホウ素ジエチルエーテラート、三フッ化ホウ素ジブチルエーテラート、三フッ化ホウ素ジオキサ

ネート、三フッ化ホウ素アセチックアンハイドレート、三フッ化ホウ素トリエチルアミン錯化合物等の三フッ化ホウ素配位化合物、過塩素酸、アセチルパークロレート、*t*-ブチルパークロレート、ヒドロキシ酢酸、トリクロロ酢酸、トリフルオロ酢酸、*p*-トルエンスルホン酸等の無機および有機酸、トリエチルオキソニウムテトラフロロボレート、トリフェニルメチルヘキサフロロアンチモネート、アリルジアゾニウムヘキサフロロホスフェート、アリルジアゾニウムテトラフロロボレート等の複合塩化合物、ジエチル亜鉛、トリエチルアルミニウム、ジエチルアルミニウムクロライド等のアルキル金属塩、ヘテロポリ酸、イソポリ酸等が挙げられる。その中でも特に三フッ化ホウ素、三フッ化ホウ素ジエチルエーテラート、三フッ化ホウ素ジブチルエーテラート、三フッ化ホウ素ジオキサネート、三フッ化ホウ素アセチックアンハイドレート、三フッ化ホウ素トリエチルアミン錯化合物等の三フッ化ホウ素配位化合物が好ましい。これらの触媒は有機溶剤等で予め希釈して用いることもできる。

また、本発明のポリアセタール共重合体において、上記成分の他に、分岐構造を形成しうる化学成分を併用することも可能である。分岐構造を形成しうる成分としては、例えば、エチレングリコールジグリシジルエーテル、プロピレングリコールジグリシジルエーテル、1,4-ブタンジオールジグリシジルエーテル、ヘキサメチレングリコールジグリシジルエーテル、レゾルシノールジグリシジルエーテル、ビスフェノールAジグリシジルエーテル、ポリエチレングリコールジグリシジルエーテル、ポリプロピレングリコールジグリシジルエーテル、ポリブチレングリコールジグリシジルエーテル、グリセリン及びその誘導体、ペンタエリスリトール及びその誘導体等が挙げられる。

本発明に使用する分子量調整剤としてはメチラール、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*-ブチルエーテル等のアルコキシ基を有する低分子量アセタール化合物、メタノール、エ

タノール、ブタノール等のアルコール類、エステル化合物などが例示される。その中でも、アルコキシ基を有する低分子量アセタール化合物が特に好ましい。また、これらの分子量調整剤の添加量は、本発明の効果を損なわない範囲であれば、何ら限定されるものではない。

重合触媒を中和し失活するための塩基性化合物としては、アンモニア、或いは、トリエチルアミン、トリブチルアミン、トリエタノールアミン、トリブタノールアミン等のアミン類、或いは、アルカリ金属、アルカリ土類金属の水酸化物塩類、その他公知の触媒失活剤が用いられる。また、重合反応後、生成物にこれらの水溶液を速やかに加え、失活させることが好ましい。かかる重合方法および失活方法の後、必要に応じて更に、洗浄、未反応モノマーの分離回収、乾燥等を従来公知の方法にて行う。

更に、不安定末端部の分解除去または安定物質による不安定末端の封止等、必要に応じて公知の方法にて安定化処理を行い、必要な各種安定剤を配合する。ここで用いられる安定剤としては、ヒンダードフェノール系化合物、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。更に、本発明を阻害しない限り、必要に応じて、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、或いは、有機高分子材料、無機または有機の繊維状、粉体状、板状の充填剤等を1種または2種以上添加することができる。

本発明のポリアセタール共重合体の重合度等については特に制約はなく、その使用目的や成形手段に応じた重合度等の調整が可能であるが、成形用に供する場合、温度 190℃、荷重 2.06kg において測定されるメルトインデックス (MI) が 1~100 g/10分であることが好ましく、特に好ましくは 2~90 g/10分である。

本発明のポリアセタール共重合体が、剛性、クリープ特性において優れた効果を示す機構は必ずしも明確ではないが、本発明者は概略次のように推測する。

結晶性樹脂であるポリアセタール重合体は、成形等において熔融状態から冷却固化する過程で分子が折りたたまれ、ラメラ構造をとる。成形品に曲げ、引っ張り等の荷重を加えていくと、ラメラ界面でのすべりが生じ、歪みが生じると共に応力緩和が起こるが、限界値以上になると破壊が生じる。これに対し本発明のポリアセタール共重合体は分岐構造を有するため、1つのラメラを構成するポリマー分子の分岐部が隣接するラメラを構成するポリマー分子と絡み合うか又は該ラメラ中に嵌入することによりアンカー効果が生じ、応力下でのラメラ界面でのすべりに対する抵抗が増大し、剛性、クリープ特性の向上に寄与しているものと推測され、また、本発明において使用するグリシジルエーテル化合物(B) から派生する如き適度の分岐長さ或いは適度の分子量の分岐が、上記機構に伴う一層の効果を生じさせる要因になっているものと推測される。

## 実施例

以下、実施例によって本発明を具体的に説明するが、本発明はこれら実施例に限定されるものではない。

尚、実施例における特性評価項目及びその測定方法は以下の通りである。

### アブラミ指数

アブラミ指数は、前記記載の方法により算出した。

### 引張強度

射出成形機を用いてダンベル型試験片を成形し、ASTM D638 法に準じて測定を行った。

### 曲げ試験

射出成形機を用いて試験片を成形し、ASTM 法に準じて測定を行った。

### ロックウェル硬度測定

射出成形機を用いて試験片を成形し、ASTM 法に準じて測定を行った。

### 熔融混練状況

粗ポリアセタール樹脂の不安定部分除去のため熔融混練した時の樹脂の状態を目視観察し、非常に良好 (◎)、良好 (○)、やや発砲 (△)、激しく発砲 (×) の4段階で評価した。

### 実施例 1～5

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、表1に示すトリオキサン(A)、グリシジルエーテル化合物(B) 及び環状エーテル化合物 (1,3 - ジオキソラン) (C) の均一混合溶液を重合機中に供給し (以下、溶液添加法と呼ぶ)、更に分子量調節剤としてメチラル、触媒の三フッ化ホウ素ジブチルエーテラートのジブチルエーテル溶液をトリオキサンに対して三フッ化ホウ素換算で 0.01 重量%となる様に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、粗ポリアセタール共重合体を得た。ついで、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 4 重量%、ペンタエリスリチルテトラキス [3 - (3,5 - ジー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た。更に安定剤としてペンタエリスリチルテトラキス [3 - (3,5 - ジーtert - ブチル - 4 - ヒドロキシフェニル) プロピオネート] を 0.03 重量部、およびメラミン 0.15 重量部を添加し、2 軸押出機にて 210℃で熔融混練し、ペレット状のポリアセタール共重合体を得た。

## 比較例 1～2

実施例 1～5 と同様の方法で、但しグリシジルエーテル化合物(B) は使用せずに、表 1 に示す組成にて重合し、触媒の失活化、不安定部分の除去を行った後、安定剤の添加混練を行いペレット状のポリアセタール共重合体を得た。尚、比較例 1 は、実施例 1～5 の(B) 成分及び(C) 成分の和とほぼ等モルとなるように、(C) 分量を合わせたものである。

## 実施例 6

実施例 1～5 と同様の装置を用い、トリオキサン、1,3 -ジオキソラン、(B) 化合物、分子量調節剤としてメチラールを別々に連続的に供給して（個別添加法と呼ぶ）重合を行い、同様の処理を行った後、安定剤の添加混練を行いペレット状のポリアセタール共重合体を得た。

## 比較例 3～4

実施例 6 と同様の方法で、但しグリシジルエーテル化合物(B) は使用せずに、表 1 に示す組成にて重合し、同様の処理を行った後、安定剤の添加混練を行いペレット状のポリアセタール共重合体を得た。尚、比較例 3 は、比較例 1 と同様の考えで、(C) 分量を調整したものである。

表 1 に各評価結果を示した。

表 1

	組成				アガミ 指数	重合時の (B)成分 供給方法	引張強度 (MPa)	曲げ強度 (MPa)	ロッキング 硬度 (Mカール)	溶融 混練 状況
	トリメタン 重量部	(B)	重量部	(C)						
実施例 1	100	p-t-ブチルフエニル グリシジルエーテル	2.50	1,3-ジオキソラン	2.57	溶液添加	62.6	2631	95.2	△
実施例 2	100	p-t-ブチルフエニル グリシジルエーテル	0.59	1,3-ジオキソラン	3.20	溶液添加	60.5	2580	92.5	○
実施例 3	100	o-フェニルフエノール グリシジルエーテル	2.62	1,3-ジオキソラン	2.57	溶液添加	62.3	2628	94.8	◎
実施例 4	100	o-フェニルフエノール グリシジルエーテル	0.65	1,3-ジオキソラン	3.20	溶液添加	60.2	2560	92.0	◎
実施例 5	100	m-クレジル グリシジルエーテル	2.62	1,3-ジオキソラン	2.57	溶液添加	62.8	2635	95.9	△
比較例 1	100	—	0	1,3-ジオキソラン	3.41	溶液添加	58.0	2267	82.1	◎
比較例 2	100	—	0	1,3-ジオキソラン	2.57	溶液添加	58.6	2310	82.3	◎
実施例 6	100	p-t-ブチルフエニル グリシジルエーテル	2.48	1,3-ジオキソラン	2.57	個別添加	60.0	2550	94.3	△
比較例 3	100	—	0	1,3-ジオキソラン	3.41	個別添加	57.5	2245	82.2	◎
比較例 4	100	—	0	1,3-ジオキソラン	2.57	個別添加	57.9	2305	82.3	◎

## 実施例 7～9

実施例 1～5 と同様の方法で、但し (B) 化合物は表 2 に示す組成にて重合、不安定部分の除去、安定化剤の添加混練を行い、ペレット状のポリアセタール共重合体を得た。

## 実施例 10

実施例 6 と同様の方法で、但し (B) 化合物は表 2 に示す組成にて重合を行い、更に不安定部分の除去処理を行ったのち安定剤を溶融混練してペレット状のポリアセタール共重合体を得た。

## 実施例 11～12

グリシジルエーテル化合物(B) を変えた以外は実施例 1～5 と同様の装置及び方法で重合、不安定部分の除去、安定剤の添加混練を行い、ペレット状のポリアセタール共重合体を得た。

## 比較例 5～6

グリシジルエーテル化合物(B) を共重合成分として用いない以外は実施例 1～5 と同様の装置及び方法で重合、不安定部分の除去、安定剤の添加混練を行い、ペレット状のポリアセタール共重合体を得た。

## 比較例 7～8

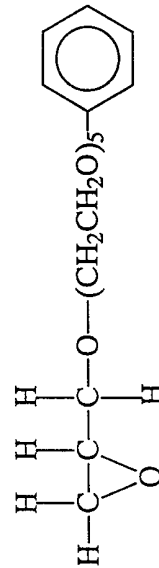
グリシジルエーテル化合物(B) を共重合成分として用いない以外は実施例 6 と同様の装置及び方法で重合、不安定部分の除去、安定剤の添加混練を行い、ペレット状のポリアセタール共重合体を得た。

表 2 に各評価結果を示した。

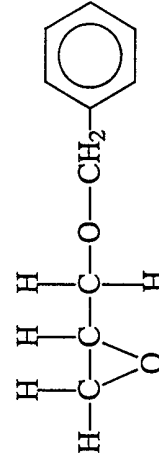
表 2

	組成				アガミ 指数	重合時の (B)成分 供給方法	引張強度 (MPa)	曲げ強度 (MPa)	ロッキング 硬度 (Mカール)	溶融 混練 状況
	トリオラン 重量部	(B)	重量部	(C)						
実施例 7	100	化合物 A	1.12	1,3-ジオキソラン	3.00	溶液添加	62.6	2631	95.2	△
実施例 8	100	化合物 A	0.45	1,3-ジオキソラン	3.26	溶液添加	60.5	2558	92.5	○
実施例 9	100	化合物 A	0.22	1,3-ジオキソラン	3.34	溶液添加	61.2	2520	92.0	○
実施例 10	100	化合物 A	1.12	1,3-ジオキソラン	3.00	個別添加	60.2	2560	92.0	△
実施例 11	100	化合物 B	0.3	1,3-ジオキソラン	3.00	溶液添加	66.0	2740	91.5	◎
実施例 12	100	化合物 C	0.4	1,3-ジオキソラン	3.00	溶液添加	67.3	2820	92.3	○
比較例 5	100	—	—	1,3-ジオキソラン	3.43	溶液添加	57.6	2235	82.0	◎
比較例 6	100	—	—	1,3-ジオキソラン	3.00	溶液添加	58.0	2270	82.1	◎
比較例 7	100	—	—	1,3-ジオキソラン	3.43	個別添加	57.7	2230	82.1	◎
比較例 8	100	—	—	1,3-ジオキソラン	3.00	個別添加	58.1	2265	82.3	◎

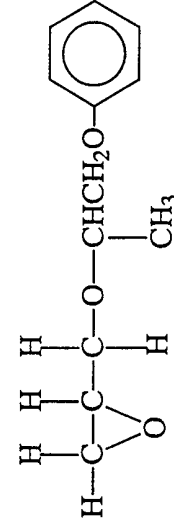
化合物 A



化合物 B



化合物 C



## 実施例 13～17

実施例 1～5 と同様の方法で、但し (B) 化合物は表 3 に示す組成にて重合、不安定部分の除去、安定化剤の添加混練を行い、ペレット状のポリアセタール共重合体を得た。

## 実施例 18

実施例 6 と同様の方法で、但し (B) 化合物は表 3 に示す組成にて重合を行い、更に不安定部分の除去処理を行ったのち安定剤を溶融混練してペレット状のポリアセタール共重合体を得た。

## 比較例 9～10

グリシジルエーテル化合物(B) を共重合成分として用いない以外は実施例 1～5 と同様の装置及び方法で重合、不安定部分の除去、安定剤の添加混練を行い、ペレット状のポリアセタール共重合体を得た。

## 比較例 11～12

グリシジルエーテル化合物(B) を共重合成分として用いない以外は実施例 6 と同様の装置及び方法で重合、不安定部分の除去、安定剤の添加混練を行い、ペレット状のポリアセタール共重合体を得た。

表 1 に各評価結果を示した。

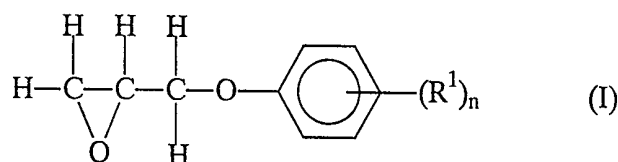
尚、上記実施例 13～18 及び比較例 9～12 において、粗ポリアセタール樹脂の不安定部分除去のため溶融混練した時の樹脂の状態はいずれも非常に良好で、発砲現象は見られなかった。

表 3

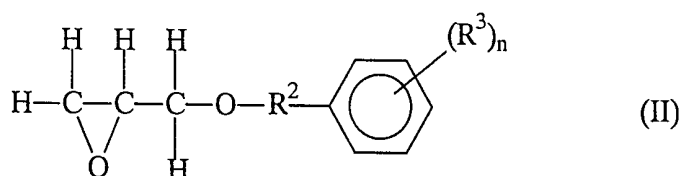
	組 成				アミ 指数	重合時の (B)成分 供給方法	引張強度 (MPa)	曲げ強度 (MPa)	ロウレル 硬度 (Mスケール)	熔融 混練 状況
	トリオサン 重量部	(B)	重量部	(C)						
実施例 13	100	n-ブチル グリシジルエーテル	0.75	1,3-ジオキソラン	3.00	溶液添加	63.0	2520	92.0	◎
実施例 14	100	n-ブチル グリシジルエーテル	0.38	1,3-ジオキソラン	3.21	溶液添加	61.5	2450	90.1	◎
実施例 15	100	n-ブチル グリシジルエーテル	0.15	1,3-ジオキソラン	3.34	溶液添加	61.0	2400	89.7	◎
実施例 16	100	2-エチルヘキシル グリシジルエーテル	1.08	1,3-ジオキソラン	3.00	溶液添加	62.8	2510	91.8	◎
実施例 17	100	2-メチルオクチル グリシジルエーテル	1.08	1,3-ジオキソラン	3.00	溶液添加	62.9	2512	91.5	◎
実施例 18	100	n-ブチル グリシジルエーテル	0.73	1,3-ジオキソラン	3.00	個別添加	61.0	2470	89.0	◎
比較例 9	100	—		1,3-ジオキソラン	3.40	溶液添加	58.0	2267	82.1	◎
比較例 10	100	—		1,3-ジオキソラン	3.00	溶液添加	58.2	2295	82.3	◎
比較例 11	100	—		1,3-ジオキソラン	3.40	個別添加	58.0	2272	82.0	◎
比較例 12	100	—		1,3-ジオキソラン	3.00	個別添加	58.2	2302	82.2	◎

## 請求の範囲

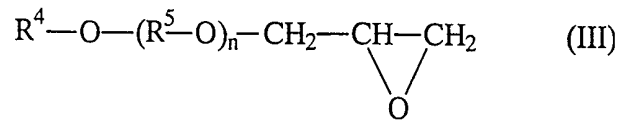
1. (A) トリオキサン 100 重量部、(B) 下記一般式(I)、(II)又は(III)で示されるグリシジルエーテル化合物から選ばれた少なくとも1種の化合物 0.01~10 重量部及び(C) トリオキサンと共重合可能な環状エーテル化合物(但し、上記(B)のグリシジルエーテル化合物を除く) 0~20 重量部を共重合して得られるポリアセタール共重合体。



(式中、 $R^1$  はフェニル基の水素の置換基を示すものであって、 $C_1 \sim C_{12}$  のアルキル基、置換アルキル基、アリール基、置換アリール基、或いはハロゲンであり、 $n$  は1~5の整数であって  $n$  が2以上の場合  $R^1$  は同一でも異なってもよい。)



(式中、 $R^2$  は  $C_2 \sim C_{20}$  のポリアルキレンオキシドグリコール残基、 $C_1 \sim C_{20}$  のアルキレン基、置換アルキレン基、 $R^3$  はフェニル基の水素の置換基を示すものであって、 $C_1 \sim C_{12}$  のアルキル基、置換アルキル基、アリール基、置換アリール基、或いはハロゲンであり、 $n$  は0~5の整数であって  $n$  が2以上の場合  $R^3$  は同一でも異なってもよい。)

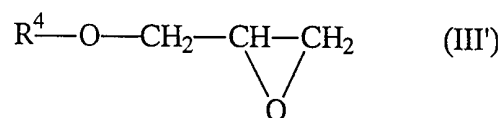


(式中、 $R^4$ は炭素数1～30のアルキル基、炭素数2～20のアルケニル基もしくはアルキニル基、 $R^5$ は炭素数1～30のアルキレン基を表し、 $n$ は0～20の整数である。)

2. 式(I)のグリシジルエーテル化合物(B)がブチルフェニルグリシジルエーテル、フェニルフェノールグリシジルエーテル、クレジルグリシジルエーテル、ジプロモクレジルグリシジルエーテルからなる群より選ばれた一種以上の化合物である請求項1記載のポリアセタール共重合体。

3. 式(II)の $R^2$ が、ポリエチレンオキシドグリコール残基である請求項1記載のポリアセタール共重合体。

4. グリシジルエーテル化合物(B)が一般式(III')で示されるグリシジルエーテル化合物から選ばれた少なくとも1種以上である請求項1記載のポリアセタール共重合体。



(式中、 $R^4$ は炭素数1～30のアルキル基)

5. 環状エーテル化合物(C)の共重合割合が0.1～10重量部である請求項1～4の何れか1項記載のポリアセタール共重合体。

6. ポリアセタール共重合体が、 $m = 3$ のアブラミ指数を示すものである請求項1～5の何れか1項記載のポリアセタール共重合体。

7. 環状エーテル化合物(C)の共重合割合が0.05~15重量部である請求項1~4の何れか1項記載のポリアセタール共重合体。
8. グリシジルエーテル化合物(B)が、式(I)、(II)及び(III)の何れか1つである請求項1記載のポリアセタール共重合体。
9. 式(I)のグリシジルエーテル化合物(B)が、少なくともオルト位に置換基 $R^1$ を有するものである請求項1又は2記載のポリアセタール共重合体。
10. 式(I)において、オルト位の置換基 $R^1$ が、立体障害性を示すものである請求項9記載のポリアセタール共重合体。

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP99/03966

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER  
Int.Cl<sup>6</sup> C08G2/22

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<sup>6</sup> C08G2/00-38

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)  
CAS ONLINE

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP, 04-266917, A (Toray Industries, Inc.), 22 September, 1992 (22. 09. 92), Claims ; Par. Nos. [0010], [0011], [0021] to [0023] (Family: none)	1, 5, 7, 8
X	JP, 03-170526, A (Toray Industries, Inc.), 24 July, 1991 (24. 07. 91), Claims ; page 2, lower right column, line 15 to page 3, upper left column, line 15 & EP, 412783, A1 & US, 5079330, A	1, 5, 7, 8
X	JP, 03-109411, A (Toray Industries, Inc.), 9 May, 1991 (09. 05. 91), Claims ; page 2, lower left column, 2nd line from the bottom to lower right column, 3rd line from the bottom (Family: none)	1, 5, 7, 8

 Further documents are listed in the continuation of Box C.
  See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"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
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"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
"E" earlier document but published on or after the international filing date	"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
"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)	"&" document member of the same patent family
"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	

Date of the actual completion of the international search  
5 August, 1999 (05. 08. 99)Date of mailing of the international search report  
17 August, 1999 (17. 08. 99)Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP99/03966

## C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP, 02-214714, A (Mitsubishi Gas Chemical Co., Inc.), 27 August, 1990 (27. 08. 90), Claims ; page 2, lower right column, lines 7, 8 (Family: none)	1, 4, 5, 7, 8
X	JP, 61-012713, A (Mitsubishi Gas Chemical Co., Inc.), 21 January, 1986 (21. 01. 86), Claims (Family: none)	1, 5, 7, 8
X	JP, 43-026871, B1 (Farbwerke Hoechst AG Vormal Meister Lucius & Brüning), 19 November, 1968 (19. 11. 68), Claims ; page 1, right column, 10th line from the bottom to page 2, left column, line 1 & DE, 1301096, A1 & US, 3453238, A	1, 5, 7, 8
X	JP, 08-231665, A (Polyplastics Co., Ltd.), 10 September, 1996 (10. 09. 96), Claims ; Par. Nos. [0022] to [0028] (Family: none)	1, 5, 7, 8
X	JP, 49-053286, A (Farbwerke Hoechst AG. Vormal Meister Lucius & Brüning), 23 May, 1974 (23. 05. 74), Claims ; page 2, lower right column, lines 5 to 8 & DE, 2233861, A1 & GB, 1426835, A	1, 5, 7, 8
X	JP, 47-014249, A (Farbwerke Hoechst AG. Vormal Meister Lucius & Brüning), 7 August, 1972 (07. 08. 72), Claims ; page 4, lower left column, 2nd line from the bottom to lower right column, line 10 & DE, 2101817, A1 & US, 4181685, A	1, 5, 7, 8
X	JP, 44-007139, B1 (Toyo Rayon K.K.), 28 March, 1969 (28. 03. 69), Claims ; Example 5 (Family: none)	1, 4, 5, 7, 8
A	JP, 43-026873, B1 (Farbwerke Hoechst AG. Vormal Meister Lucius & Brüning), 19 November, 1968 (19. 11. 68), Claims & DE, 1261319, A1 & US, 3442865, A	1-10
A	JP, 44-028509, B1 (Farbwerke Hoechst AG. Vormal Meister Lucius & Brüning), 22 November, 1969 (22. 11. 69), Claims & DE, 1301102, A1 & US, 3442860, A	1-10
X	Chem. abstr., Vol. 81, No. 18, November 1974, page 14, column 2, the abstract No. 106175y, Mikhailov, M. 'Conformation and crystallinity of trioxane homo- and copolymers obtained by solid- liquid-state polymerization', Izv. Otd. Khim. Nauki, Bulg. Akad. Nauk., 7(1), 61-9 (English)	1, 4, 5, 7-10

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))  
 Int. C1<sup>6</sup> C08G2/22

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. C1<sup>6</sup> C08G2/00-38

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

国際調査で利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)  
 CAS ONLINE

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
X	JP, 04-266917, A(東レ株式会社), 22. 9月. 1992(22. 09. 92), 特許請求の範囲, 第 【0010】-【0011】段落, 第【0021】-第【002 3】段落(ファミリーなし)	1, 5, 7, 8
X	JP, 03-170526, A(東レ株式会社), 24. 7月. 1991(24. 07. 91), 特許請求の範囲, 第2 頁右下欄第15行-第3頁左上欄第15行&EP, 412783, A1&US, 5079330, A	1, 5, 7, 8
X	JP, 03-109411, A(東レ株式会社), 9. 5月. 1991(09. 05. 91), 特許請求の範囲, 第2頁	1, 5, 7, 8

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 05. 08. 99	国際調査報告の発送日 <b>17.08.99</b>
--------------------------	-------------------------------

国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/JP) 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) 阪野 誠司	4 J 9 2 8 6
電話番号 03-3581-1101 内線 3457		

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
	左下欄下から第2行-右下欄下から第3行(ファミリーなし)	
X	JP, 02-214714, A(三菱瓦斯化学株式会社), 27. 8月. 1990(27. 08. 90), 特許請求の範囲, 第2 頁右下欄第7行-第8行(ファミリーなし)	1, 4, 5, 7, 8
X	JP, 61-012713, A(三菱瓦斯化学株式会社), 21. 1月. 1986(21. 01. 86), 特許請求の範囲(ファ ミリーなし)	1, 5, 7, 8
X	JP, 43-026871, B1(ファルブウエルケ・ヘキスト・ アクチエンゲゼルシャフト・フォルマルス・マイステル・ルチュウ ス・ウント・ブリュニング), 19. 11月. 1968(19. 1 1. 68), 特許請求の範囲, 第1頁右欄下から第10行-第2頁 左欄第1行&DE, 1301096, A1&US, 345323 8, A	1, 5, 7, 8
X	JP, 08-231665, A(ポリプラスチックス株式会社), 1 0. 9月. 1996(10. 09. 96), 特許請求の範囲, 第【0 022】-第【0028】段落(ファミリーなし)	1, 5, 7, 8
X	JP, 49-053286, A(ファルブウエルケ・ヘキスト・ア クチエンゲゼルシャフト・フォルマルス・マイステル・ルチュウ ス・ウント・ブリュニング), 23. 5月. 1974(23. 05. 7 4), 特許請求の範囲, 第2頁右下欄第5行-第8行&DE, 22 33861, A1&GB, 1426835, A	1, 5, 7, 8
X	JP, 47-014249, A(ファルブウエルケ・ヘキスト・ア クチエンゲゼルシャフト・フォルマルス・マイステル・ルチュウ ス・ウント・ブリュニング), 7. 8月. 1972(07. 08. 7 2), 特許請求の範囲, 第4頁左下欄下から第2行-右下欄第10 行, &DE, 2101817, A1&US, 4181685, A	1, 5, 7, 8
X	JP, 44-007139, B1(東洋レーヨン株式会社), 28. 3月. 1969(28. 03. 69), 特許請求の範囲, 実施 例5(ファミリーなし)	1, 4, 5, 7, 8
A	JP, 43-026873, B1(ファルブウエルケ・ヘキスト・ アクチエンゲゼルシャフト・フォルマルス・マイステル・ルチュウ ス・ウント・ブリュニング), 19. 11月. 1968(19. 1 1. 68), 特許請求の範囲&DE, 1261319, A1&U S, 3442865, A	1-10
A	JP, 44-028509, B1(ファルブウエルケ・ヘキスト・ アクチエンゲゼルシャフト・フォルマルス・マイステル・ルチュウ ス・ウント・ブリュニング), 22. 11月. 1969(22. 1 1. 69), 特許請求の範囲&DE, 1301102, A1&U S, 3442860, A	1-10
X	Chem. abstr., Vol. 81, No. 18, November 1974, page14, column2, the abstract No. 106175y, Mikhailov, M. 'Conformation and crystallinity of trioxane homo- and copolymers obtained by solid-liquid-state polymerization', Izv. Otd. Khim. Nauki, Bulg. Akad. Nauk., 7(1), 61-9(English)	1, 4, 5, 7-10