

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



[12] 发明专利申请公布说明书

[21] 申请号 200780048167.3

[51] Int. Cl.

C08L 59/00 (2006.01)

C08G 2/10 (2006.01)

C08K 5/13 (2006.01)

C08K 5/20 (2006.01)

C08K 5/24 (2006.01)

[43] 公开日 2009 年 11 月 18 日

[11] 公开号 CN 101583666A

[22] 申请日 2007.12.7

[21] 申请号 200780048167.3

[30] 优先权

[32] 2006.12.25 [33] JP [31] 347834/2006

[86] 国际申请 PCT/JP2007/074068 2007.12.7

[87] 国际公布 WO2008/078570 日 2008.7.3

[85] 进入国家阶段日期 2009.6.25

[71] 申请人 宝理塑料株式会社

地址 日本东京

[72] 发明人 霜田晓英 池谷启

[74] 专利代理机构 北京嘉和天工知识产权代理事务
所

代理人 甘 玲

权利要求书 1 页 说明书 11 页

[54] 发明名称

聚缩醛树脂组合物

[57] 摘要

本发明提供一种具有降低的气体(例如甲醛)生成至极限的聚缩醛树脂材料,同时维持或进一步改进所述聚缩醛树脂所固有的优良特性,例如机械特性、加工性和表面特性。具体地,本发明提供聚缩醛树脂组合物,所述聚缩醛树脂组合物是通过向 100 重量份具有实质上线型分子结构的聚缩醛树脂(A1)共混 0.01-20.0 重量份具有支化或交联结构的聚缩醛树脂(A2)、0.01-5.0 重量份基于受阻酚的抗氧化剂(B)以及 0.01-5.0 重量份酰肼化合物(C)获得的。

1. 一种聚缩醛树脂组合物, 所述聚缩醛树脂组合物是通过向 100 重量份具有实质上线型分子结构的聚缩醛树脂 (A1) 共混 0.01-20.0 重量份具有支化或交联结构的聚缩醛树脂 (A2)、0.01-5.0 重量份基于受阻酚的抗氧化剂 (B) 以及 0.01-5.0 重量份酰肼化合物 (C) 获得的。

2. 如权利要求 1 所述的聚缩醛树脂组合物, 其中所述聚缩醛树脂 (A1) 是通过共聚合 99.9-90.0 重量%的三噁烷 (a) 与 0.1-10.0 重量%的选自环状醚化合物和环状缩甲醛化合物、不具有取代基的化合物 (b) 制备的聚缩醛共聚物, 并且所述聚缩醛共聚物具有在 190°C、2160g 载荷下 1-50 g/min 的熔体指数、1.0 mmol/kg 或更低的半缩甲醛端基、2.0 mmol/kg 或更低的甲酰端基以及 0.5 重量%或更低的不稳定端基。

3. 如权利要求 1 或 2 所述的聚缩醛树脂组合物, 其中所述聚缩醛树脂 (A2) 是通过共聚合 99.89-88.0 重量%的三噁烷 (a)、0.1-10.0 重量%的选自环状醚化合物和环状缩甲醛化合物、不具有取代基的化合物 (b) 以及 0.01-2.0 重量%的多官能缩水甘油醚化合物 (c) 制备的交联聚缩醛共聚物, 并且所述交联聚缩醛共聚物具有在 190°C、2160 g 载荷下 0.1-10 g/min 的熔体指数。

4. 如权利要求 4 所述的聚缩醛树脂组合物, 其中所述多官能缩水甘油醚化合物 (c) 是选自三官能缩水甘油醚和四官能缩水甘油醚的化合物。

5. 如权利要求 1 至 4 中任一项所述的聚缩醛树脂组合物, 其中相对于 100 重量份所述聚缩醛树脂 (A1), 具有支化或交联结构的所述聚缩醛树脂 (A2) 的含量为 0.01-2.0 重量份。

6. 如权利要求 1 至 4 中任一项所述的聚缩醛树脂组合物, 其中相对于 100 重量份所述聚缩醛树脂 (A1), 具有支化或交联结构的所述聚缩醛树脂 (A2) 的含量为 2.0-20.0 重量份。

7. 如权利要求 1 至 6 中任一项所述的聚缩醛树脂组合物, 还包括相对于 100 重量份所述聚缩醛树脂 (A1) 的 0.01-2.0 重量份的基于脂肪酸的双酰胺化合物。

8. 如权利要求 1 至 7 中任一项所述的聚缩醛树脂组合物, 还包含相对于 100 重量份所述聚缩醛树脂 (A1) 的 0.01-2.0 重量份的着色剂。

聚缩醛树脂组合物

技术领域

本发明涉及一种具有优良的机械特性、加工性和稳定性，并且可显著抑制生成的甲醛等的量的聚缩醛树脂组合物。

背景技术

聚缩醛树脂在机械特性、滑动特性、加工性、表面特性等方面是优良的，且其模制品被应用于多个领域。

关于那些聚缩醛树脂，最近存在这样的趋势，即强烈要求将气体（例如，甲醛）生成降低至极限、同时维持或进一步改进所述的优良的机械特性、加工性、表面特性等。然而，依照常规已知方法获得满足所有这些特性的聚缩醛树脂材料是极其困难的。

举例来说，添加各种稳定剂来增强聚缩醛树脂的热稳定性已被常规地实行，以抑制由树脂热分解生产的甲醛等气体的量，并且酰肼化合物作为稳定剂（JP-A4-345648）被添加也是很久以前便公知的。然而，当为了通过添加酰肼化合物以获得高热稳定性且显著地降低气体（例如甲醛）的生成而调节酰肼化合物的量时，存在一个情况，即在这样的情况下聚缩醛树脂所固有的优良的机械特性、加工性等被削弱，并且所述的添加成为造成共混组分渗出（bleeding）的因素。

另一方面，例如玻璃纤维的无机填充剂被共混以改进聚缩醛树脂的机械特性已是常规已知的。然而，由于在制备这样的树脂材料时的熔融混炼（melt kneading）期间施用的剪切力，所述树脂变得容易分解，藉此，很难维持气体（例如甲醛）的生成在一低水平。另外，由于存在无机填充剂，聚缩醛树脂所固有的，例如滑动特性、加工性和表面特性的优良特性被明显削弱。

发明内容

如上所述，依照常规已知的方法，很难得到具有降低的气体（例如甲醛）生成至极限的聚缩醛树脂材料，同时维持或进一步改进聚缩醛树脂所固有的优良特性，例如机械特性、加工性和表面特性。

本发明的目的在于解决所述这些问题并提供具有那些特性的树脂材料。

作为深入研究以提供可以满足这些要求的聚缩醛树脂组合物的结果，本发明人已发现所述目标可通过作为基础树脂的聚缩醛树脂结构的选择和要被共混的组分的选择来实现，并且已完成本发明。

也就是说，本发明涉及通过向 100 重量份具有实质上线型分子结构的聚缩醛树脂(A1)共混 0.01-20.0 重量份具有支化或交联结构的聚缩醛树脂(A2)、0.01-5.0 重量%的基于受阻酚的抗氧化剂(B)和 0.01-5.0 重量份酰肼化合物(C)获得的聚缩醛树脂组合物。

依照本发明，提供具有优良机械特性等等并具有降低的气体（例如甲醛）生成的聚缩醛树脂组合物是可能的。

发明详述

本发明将被具体解释如下。首先，用于本发明的具有实质上线型分子结构的聚缩醛树脂(A1)意指以氧化亚甲基基团(-CH₂O-)为主要结构单元的，不具有特意引入的支化结构和交联结构的高分子化合物。这种聚缩醛树脂(A1)的典型实施例包括基本上由氧化亚甲基基团重复单元组成的聚缩醛均聚物以及包括作为主要结构的氧化亚甲基单元和少量的不形成支化和交联结构的其他结构单元、尤其是 C₂₋₆ 氧化烯烃单元的聚缩醛共聚物（包括嵌段共聚物）。依照本发明，作为所述聚缩醛树脂(A1)，任何那些聚缩醛树脂可以被采用，并且如果必要，两种或更多具有不同特性的聚缩醛树脂的共混物也可以被采用。考虑到模压加工性、热稳定性等等，所述聚缩醛共聚物被优选采用。

优选的聚缩醛共聚物是通过共聚合 99.95-80.0 重量%的三噁烷(a)和 0.05-20.0 重量%的选自没有取代基的环状醚化合物和环状缩甲醛化合物的化合物(b)制备的共聚物。更优选的是通过共聚合 99.9-90.0 重量%的三噁烷(a)和 0.1-10.0 重量%的上述化合物(b)制备的共聚物。

用于制备所述聚缩醛共聚物的共聚单体组分（上述化合物(b)）的实施例包括，例如环氧乙烷、1,3-二氧戊环(1,3-dioxolan)、二甘醇缩甲醛、1,4-丁二醇缩甲醛、1,3-二噁烷、环氧丙烷等。尤其优选的是选自环氧乙烷、1,3-二氧戊环、1,4-丁二醇缩甲醛和乙二醇缩甲醛中的一种或两种或更多种。聚缩醛树脂(A1)的制备方法不被特别限定，且聚缩醛树脂可以通过已知方法制备。从产业方面考虑，连续本体聚合法是优选的。

用于本发明的聚缩醛共聚物优选具有 1-50 g/min 的熔体指数（在 190°C，2160g 载荷下测得）。熔体指数可通过增加或减少用于聚合作用的链转移剂（例如甲缩醛）的量来控制。优选的用于本发明的聚缩醛共聚物具有 1.0 mmol/kg 或更低的半缩甲醛端基、2.0 mmol/kg 或更低的甲酰端基和 0.5 重量%或更低的不稳定端基，更优选地 0.6 mmol/kg 或更低的半缩甲醛端基、0.5 mmol/kg 或更低的甲酰端基和 0.3 重量%或更低的不稳定端基。作

为聚缩醛树脂(A1)的具有这些末端特性的聚缩醛共聚物的应用可有效有助于具有显著减少的甲醛生成的聚缩醛树脂组合物的制备,这正是本发明的目的之一。

此处,所述半缩甲醛端基以 $\text{-OCH}_2\text{OH}$ 来表示,并且也被称作羟基甲氧基基团或半缩醛端基。所述甲酰端基以 -CHO 来表示。半缩甲醛端基和甲酰端基的量可通过 $^1\text{H-NMR}$ 测量法测定,且具体的测定方法可参照JP-A 2001-11143中描述的方法。不稳定端基的量表示聚缩醛共聚物末端部分的量,所述不稳定端基对于热和碱不稳定且容易分解。通过在耐压气密容器中进料1g聚缩醛共聚物和100ml 50%(体积%)的包含0.5%(体积%)氢氧化铵的甲醇水溶液,在 180°C 热处理45分钟,冷却,开启所述容器,定量测定由此获得的分解的和溶解在溶液中的甲醛的量来测定不稳定端基的量,并且所述不稳定端基的量以相对于聚缩醛共聚物的重量百分数表示。

具有这种末端特性的聚缩醛共聚物可通过调节的聚合过程、催化剂去活过程、分解和除去不稳定末端的稳定化过程及这些调节方法的组合来制备。具有更优选的末端特性的聚缩醛共聚物可通过下述方法或其组合来制备。举例来说,在聚合过程中,具有期望的末端特性的聚缩醛共聚物可能通过采用以下方法来制备:采用降低造成不稳定末端的污染物的方法,所述污染物例如包含在用于聚合的单体和共聚单体中的水分、甲醇和甲酸,以及经由那些具有如此低含量的这些污染物的单体和共聚单体的应用来进行聚合;随着所述单体中污染物的减少或高活性催化剂的应用而调节催化剂量至小的量的方法;在基于受阻酚的抗氧化剂存在下,和在催化剂去活过程中进行聚合;有效且细致地粉化(pulverizing)通过聚合获得的固体聚合物以使催化剂去活的方法;以及在稳定化过程中,经由在碱性化合物的存在下用挤出机对存在不稳定末端部分的聚合的、聚缩醛共聚物的熔体处理以分解并除去不稳定末端部分,并且在冷却和固化后,在维持非均匀态的同时,在高温液体(例如水)中进一步地进行热处理的方法;以及通过在含有碱性化合物的溶剂中加热具有不稳定末端部分的所述聚合的聚缩醛共聚物来溶解,而后在溶液状态下进行热处理的方法等等;以及进一步地可能通过这些方法的组合来制备。

其次,在上述聚缩醛均聚物或聚缩醛共聚物的制备中,用于本发明的具有支化或交联结构的聚缩醛树脂(A2)通过经由进一步添加可与甲醛或三噁烷等共聚合且能够通过经由共聚合作用形成支化单元或交联单元的化合物进行共聚合获得。举例来说,当三噁烷(a)与选自不具有取代基的环状醚化合物或环状缩甲醛化合物的化合物(b)共聚合时,具有取代基的单官能缩水甘油基化合物(举例来说,苯基缩水甘油醚、丁基缩水甘油醚化合物等)被进一步添加到共聚合作用体系中,以获得具有支化结构的聚缩醛树脂,并且多官能缩水甘油醚化合物也被添加到共聚合作用体系中,以获得具有交联结构的聚缩醛树脂。

依照本发明,具有交联结构的聚缩醛树脂(A2)被优选使用。这其中,优选的是通过共聚合 99.89-88.0 重量%的三噁烷(a)、0.1-10.0 重量%的选自不具有取代基的单官能环状醚化合物或单官能环状缩甲醛化合物的化合物(b)和 0.01-2.0 重量%的多官能缩水甘油醚化合物(c)制备的共聚物,并且尤其优选的是通过共聚合 99.28-96.50 重量%的三噁烷

(a)、0.7-3.0 重量%的化合物 (b) 和 0.02-0.5 重量%的多官能缩水甘油醚化合物 (c) 制备的共聚物。具有 0.1-10 g/min 的熔体指数的交联聚缩醛树脂是优选的。

化合物 (b) 的实施例包括如上同样的那些，并且尤其优选的是选自环氧乙烷、1,3-二氧戊环、1,4-丁二醇缩甲醛和二甘醇缩甲醛的一种或两种或更多种。

多官能缩水甘油醚化合物 (c) 的实施例包括乙二醇二缩水甘油醚、丙二醇二缩水甘油醚、1,4-丁二醇二缩水甘油醚、己二醇二缩水甘油醚、间苯二酚二缩水甘油醚、双酚 A 二缩水甘油醚、聚乙二醇二缩水甘油醚、聚丙二醇二缩水甘油醚、聚丁二醇二缩水甘油醚、丙三醇三缩水甘油醚、三羟甲基丙烷三缩水甘油醚、季戊四醇四缩水甘油醚、山梨醇多缩水甘油醚、脱水山梨醇多缩水甘油醚、多甘油多缩水甘油醚、二甘油多缩水甘油醚等。这些化合物可以被单独或组合使用。

这些当中，尤其优选的是在一个分子中具有 3-4 个缩水甘油醚基团的化合物。一些实施例包括三羟甲基丙烷三缩水甘油醚、甘油三缩水甘油醚、季戊四醇四缩水甘油醚。当采用通过用一个分子中具有 3-4 个缩水甘油醚基团的化合物制备的聚缩醛共聚物以形成交联结构作为所述聚缩醛树脂 (A2) 时，获得具有更进一步的优良机械特性的聚缩醛树脂组合物。

上述具有支化或交联结构的聚缩醛树脂 (A2) 的制备方法不被特别地限定，在所述聚缩醛树脂 (A1) 的制备中的已知方法可以同样地被采用。

具有支化或交联结构的聚缩醛树脂 (A2) 具有以少量充当晶体成核剂，并且使线型聚缩醛树脂 (A1) 高度结晶化以增强其机械特性的功能，并且还具有这样的功能，即随着聚缩醛树脂 (A2) 共混量的增加，所述聚缩醛树脂 (A2) 显现在线型聚缩醛树脂 (A1) 中的被推测为某种锚合效应的效果，这是由于聚缩醛树脂 (A2) 中的支化或交联结构，并由此增强机械特性。

在本发明中，被共混到 100 重量份线型聚缩醛树脂 (A1) 的具有支化或交联结构的聚缩醛树脂 (A2) 的量是 0.01-20.0 重量份，在此宽范围内可以获得所述的多种效果。当聚缩醛树脂 (A2) 的量小时，不能获得任何效果且机械特性的改进变得不足。当所述量过大时，聚缩醛树脂组合物的模压加工性被削弱，由此其机械特性也变得不足。当聚缩醛树脂 (A2) 被用于显现作为晶体成核剂的功能时，相对于 100 重量份线型聚缩醛树脂 (A1)，用量是 0.01-5 重量份，优选 0.01-2 重量份。当聚缩醛树脂 (A2) 被用于显现由于锚合效应而改进机械特性的功能时，相对于 100 重量份线型聚缩醛树脂 (A1)，用量是 1-20 重量份，优选 2-20 重量份。

如上所述，由于具有支化或交联结构的聚缩醛树脂 (A2) 具有作为主要结构单元的氧化亚甲基基团，聚缩醛树脂 (A2) 具有与线型聚缩醛树脂 (A1) 相似的特性，并且由于

支化或交联结构，聚缩醛树脂（A2）也具有完全不同的特性。通过共混这样的具有支化或交联结构的聚缩醛树脂（A2）与所述线型聚缩醛树脂（A1），未曾料想到的是，依照本发明所解决的多个效果可以连同对其他组分的作用一起被选择性的获得。

用于本发明的基于受阻酚的抗氧化剂（B）包括单环受阻酚化合物、通过烃基团或含硫原子的基团结合的多环受阻酚化合物、具有酯基团或酰胺基团的受阻酚化合物等。所述化合物的实施例是 2,6-二叔丁基-对甲酚、2,2'-亚甲基双(4-甲基-6-叔丁基苯酚)、4,4'-亚甲基双(2,6-二叔丁基苯酚)、1,1,3-三(2-甲基-4-羟基-5-叔丁基苯基)丁烷、4,4'-亚丁基双(3-甲基-6-叔丁基苯酚)、1,3,5-三甲基-2,4,6-三(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基)苯、4,4'-硫代双(3-甲基-6-叔丁基苯酚)、正十八烷基-3-(4'-羟基-3',5'-二叔丁基苯基)丙酸酯、正十八烷基-2-(4'-羟基-3',5'-二叔丁基苯基)丙酸酯、1,6-己二醇-双[3-(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基)丙酸酯]、亚乙基双(氧化亚乙基)双[3-(5-叔丁基-4-羟基-间-tryl)丙酸酯]、季戊四醇四[3-(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基)丙酸酯]、3,9-双[2{3-(3-叔丁基-4-羟基-5-甲基苯基)-丙酰氧基}-1,1-二甲基乙基]-2,4,8,10-四氧杂螺[5.5]十一烷、2-叔丁基-6-(3'-叔丁基-5'-甲基-2'-羟基苯基)-4-甲基苯基丙烯酸酯、2-[1-(2-羟基-3,5-二叔戊基苯基)乙基]-4,6-二叔戊基苯基丙烯酸酯、二正十八烷基-3,5-二叔丁基-4-羟基苯基磷酸酯、N,N'-六亚甲基双(3,5-二叔丁基-4-羟基-二氢肉桂酰胺)、N,N'-亚乙基双[3-(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基)丙酰胺]、N,N'-六亚甲基双[3-(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基)丙酰胺]、N,N'-六亚甲基双[3-(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基)-丙酰胺]、N,N'-亚乙基双[3-(3-叔丁基-5-甲基-4-羟基苯基)丙酰胺]、N,N'-六亚甲基双[3-(3-叔丁基-5-甲基-4-羟基苯基)丙酰胺]、N,N'-双[3-(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基)丙酰基]肼、N,N'-双[3-(3-叔丁基-5-甲基-4-羟基苯基)丙酰基]-肼、1,3,5-三(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基)异氰尿酸酯、1,3,5-三(4-叔丁基-3-羟基-2,6-二甲基苯基)异氰尿酸酯，等等。

这些基于受阻酚的抗氧化剂（B）可被单独或组合使用。相对于 100 重量份具有实质上线型的所述聚缩醛树脂（A1），要被添加的基于受阻酚的抗氧化剂（B）的添加量是 0.01-5.0 重量份，优选 0.03-3.0 重量份。当所述的量小时，效果不足，而当量大时，存在可能发生着色、渗出（bleeding）等现象的可能性。

用于本发明的酰肼化合物（C）可以是脂族酰肼或芳族酰肼。

脂族酰肼的实施例包括单酰肼，例如丙酸肼或硫代对称二氨基脲；卡巴肼、乙二酸二酰肼、丙二酸二酰肼、琥珀酸二酰肼、戊二酸二酰肼、己二酸二酰肼、壬二酸二酰肼、癸二酸二酰肼、1,12-十二烷二羧酰肼（dicarbohydrazide）、1,18-十八烷二羧酰肼、顺丁烯二酸二酰肼、反丁烯二酸二酰肼、7,11-十八碳二烯-1,18-二羧酰肼等。

芳族酰肼的实施例包括单酰肼，例如水杨酸酰肼、1-萘甲酸酰肼、2-萘甲酸酰肼、3-羟基-2-萘甲酸酰肼、对甲苯磺酰肼、氨基苯甲酰肼（aminobenzohydrazide）或 4-吡啶羧酸酰肼；以及二酰肼，例如间苯二甲酸二酰肼、对苯二甲酸二酰肼、1,5-萘二羧酰肼、1,8-萘二羧酰肼、2,6-萘二羧酰肼、4,4'-氧化双苯磺酰肼或 1,5-二苯基羧酰肼。

此外，多酰肼，例如氨基聚丙烯酰胺或 1,3,5-三(2-肼基羰基乙基) 异氰尿酸酯可以被采用。

在这些酰肼化合物当中，用于本发明的尤其优选的酰肼化合物(D)是硬脂酸酰肼、对苯二甲酸二酰肼、癸二酸二酰肼、1,12-十二烷二羧酰肼、1-萘甲酸酰肼、1,5-萘二酰肼(naphthalenedihydrazide)、1,8-萘二酰肼、2,6-萘二酰肼等。

在本发明中，前述酰肼化合物可以单独或两种或更多种组合使用。

在本发明中，要被共混的所述酰肼化合物(C)的量相对于 100 重量份线型聚缩醛树脂(A1)是 0.01-5.0 重量份，优选 0.03-3.0 重量%。当酰肼化合物(C)的量小时，聚缩醛树脂组合物的热稳定性变坏，导致生成气体(例如甲醛)的量增加。当(C)量过大时，不但机械特性而且模压加工性均变坏，并且模制品的表面特性也被削弱。此外所述酰肼化合物(C)可能渗出。

在本发明的聚缩醛树脂组合物中可进一步共混已知的各种稳定剂，以强化稳定性。所述稳定剂的实施例可以包括一种或两种或更多种含氮化合物，例如三聚氰胺、胍胺、尿素和聚酰胺；碱金属或碱土金属的氢氧化物类；无机盐类；以及羧化物类等。

此外，为了依照预期用途而改进特性，可以共混各种添加剂。所述添加剂的实施是各种着色剂、润滑剂、脱模剂、成核剂、抗静电剂、表面活性剂、不同聚合物、纤维状、板状或粉粒状无机填充剂等。

这些当中，脂族双酰胺化合物是优选的，因为其有助于改进模压加工性，因此有助于维持机械特性并且降低甲醛的生成。为所述目的要被共混的脂族双酰胺化合物的量是相对于 100 重量份聚缩醛树脂(A1) 0.01-2.0 重量份。共混量小或大，模压加工性均被削弱。

此外，在本发明中，被相对于 100 重量份聚缩醛树脂(A1) 0.01-2.0 重量份的着色剂着色的聚缩醛树脂组合物具有显著效果，并且是一个优选的实施方案。也就是说，虽然许多着色剂具有活性并且存在很多对聚缩醛树脂的稳定性有不利影响且造成甲醛生成的情况，但依照本发明的组合物有效地起作用以防止那些影响。因此，在需要优良表面特性的被着色的模制品中，这些效果显著。

此外，在本发明中，当没有实质上地进行经由无机纤维状填充剂共混的强化时，所得的组合物可具有更均衡的特性，这是优选的。也就是说，这种组合物可以给予这样的聚缩醛树脂材料，即具有改进的机械特性并进一步具有降低的气体(例如甲醛)生成至极限，同时维持聚缩醛树脂所固有的优良特性，例如加工性、表面特性和滑动特性。

本发明的聚缩醛树脂组合物可以容易地通过作为常规树脂制备方法的公知方法制备。任何方法可以被采用，举例来说，i) 混合所有组分、引入所述混合组分到一单螺旋或双螺旋挤出机的主入口、熔融混炼、挤出并且切断它们以获得片状树脂组合物的方法；ii) 以与上述制备方法 i) 相同的方式制备丸状 (pellet-like) 树脂组合物的方法，除了所述组分的一部分或所述量的一部分在所述挤出机的中部被引入；iii) 制备具有不同配方的多种组合物的方法，所述方法通过用挤出机熔融混炼、混合所述的不同配方、以及如果需要进一步熔融混炼所述的不同配方以获得预期的组合物；iv) 制备包含所述组分的一部分处于高浓度的组合物 (母料) 的方法，所述方法通过用挤出机熔融混炼组分、混合该组分与其余部分、以及如果需要进一步熔融混炼该组分以由此获得预期的组合物；v) 提供所有组分的混合物以构成所述组合物或者提供所述母料和所述其余部分的混合物给造型机，对其进行成型以由此获得作为模制品的预期的组合物的方法，等等。

此外，鉴于添加剂分散性的改进，在制备所述组合物时，粉化一部分或全部聚缩醛树脂作为基础材料，并在混合被粉化的物质与其他组分之后实行挤出等是优选的。

依照本发明的树脂组合物可以通过挤出成型、注射成型、压缩成型、真空成型、吹塑成型和发泡成型等任一方法被成型。

实施例

以下参考实施例说明本发明，但本发明不受这些实施例的限定。

测定和评价依照如下进行：

<抗张强度和伸展率>

依照 ISO 3167 的拉伸试验片在温度为 23°C 和湿度为 50% 的条件下允许保持 48 小时，并依照 ISO 527 经受测定。

<生成气体的量>

平板试验片 (100mm×40mm×2 mm；重量约 11.2g) 悬挂自一包含 50mL 蒸馏水的聚乙烯制瓶 (容积 1000mL) 的盖子。所述瓶被密封以在 60°C 的恒温烤炉中保持 3 小时、接着在室温下保持 1 小时。依照 JIS K0102.29 (甲醛项目)，从平板试验片中放出的并且被聚乙烯瓶中的蒸馏水吸收的甲醛的量被定量测定，并且计算每单位重量生成甲醛的量。

实施例 1-12，对比例 1-8

支化和交联的聚缩醛树脂 (A2)、基于受阻酚的抗氧化剂 (B) 和酰肼化合物 (C)

以如表 1 所示的量与线型聚缩醛树脂 (A1) 共混, 并且采用一机筒温度为 200°C 的挤出机熔融混练以制备丸状组合物。试验片由采用注射成型机的丸状组合物制备, 并且其物理特性依照前述的评价方法评价。结果如表 1 所示。

另一方面, 为了对比, 制备丸状组合物并且用与如下情况相同的方式评价了物理特性, 所述情况指未添加支化和交联聚缩醛树脂的情况、未添加酰肼化合物的情况、每个组分的量在本发明指定情况之外的情况。结果如图 1 所示。

用于实施例和对比例的组分如下:

线型聚缩醛树脂 (A1)

A1-1: 聚缩醛共聚物 (半缩甲醛端基含量 = 0.38 mmol/kg, 甲酰端基含量 = 0.03 mmol/kg, 不稳定端基含量 = 0.15 重量%, 熔体指数 = 9g/10min。)

A1-2: 聚缩醛共聚物 (半缩甲醛端基含量 = 1.20 mmol/kg, 甲酰端基含量 = 0.60 mmol/kg, 不稳定端基含量 = 0.6 重量%, 熔体指数 = 9g/10min。)

线型聚缩醛树脂 A1-1 和 A1-2 依照下述方法制备。

通过连续添加 96.7 重量%的三噁烷和 3.3 重量%的 1,3-二氧戊环的混合物, 进一步连续添加作为分子量调节剂的甲缩醛, 以及以 15 ppm 的百分数连续添加作为催化剂的三氟化硼至整个单体含量中, 在一双轴桨式连续聚合反应器中进行本体聚合, 同时以 150 rpm 旋转带有桨的旋转轴。三噁烷和 1,3-二氧戊环的混合物以相对于整个混合物 0.03 重量%的量包含季戊四醇四[3-(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基)丙酸酯]。要被聚合的三噁烷和 1,3-二氧戊环的混合物包含作为杂质的 6 ppm 的水、3.5 ppm 的甲醇和 5 ppm 的甲酸。

从聚合反应器出口排出的聚合物被立即经受粉化并通过添加包含 1000 ppm 三乙胺的水溶液的搅拌处理, 由此去活催化剂, 而后经离心和干燥以获得粗制的聚氧化亚甲基共聚物。

所述粗制的聚氧化亚甲基共聚物被引入具有排气口的双螺杆挤压机, 并且在树脂温度约为 220°C 时被熔融混练以由此分解不稳定末端部分并在减压下从排气口排出包含分解产物的挥发性组分。从挤出机模中排出的聚合物被冷却并被细致地分开, 以获得已去除不稳定末端部分的丸状聚缩醛树脂 A1-2。

通过采用筒状能够热绝缘的耐压反应器, 前述丸状聚合物经受 8 小时的处理, 其中所述聚合物从上封头连续提供, 一 135°C 的包含 500 ppm 三乙胺的水溶液从底部连续提供, 而后经离心和干燥以由此获得进一步降低半缩甲醛端基、甲酰端基和不稳定端基的聚缩醛树脂 A1-1。

聚缩醛树脂 A1-1 和 A1-2 的半缩甲醛基团和甲酰端基的量为使用从 Bruker 获得的

AVANCE 400 型 FT-NMR 通过依照如 JP-A 2001-11143 所描述的方法测定而获得的值 (mmol/kg)。熔体指数为在 190°C 和 2160g 条件下依照 ASTM-D1238 测定的值(g/10min.)。

交联聚缩醛树脂 (A2)

以与制备线型聚缩醛树脂 A1-2 几乎相同的方式制备交联聚缩醛树脂 A2-1 至 A2-3, 除了三噁烷 (a)、选自环状醚化合物和环状缩甲醛化合物的化合物 (b) 和多官能缩水甘油醚化合物 (c) 以如表 2 所示的比例被混合, 并且被连续地提供给聚合反应器。获得的交联聚缩醛树脂 A2-1 至 A2-3 的熔体指数如表 2 所示。

在表中, 缩写 DO 表示 1,3-二氧戊环, BF 表示 1,4-丁二醇缩甲醛、TMPTGE 表示三羟甲基丙烷三缩水甘油醚。

基于受阻酚的抗氧化剂 (B)

B1-1: 季戊四醇四[3-(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基)丙酸酯]

酰肼化合物 (C)

C1: 硬脂酸酰肼

C2: 癸二酸酰肼

C3: 1-萘甲酸酰肼

表 1

	树脂组合物						物理特性结果		
	线型聚缩醛树脂 (A1)		交联聚缩醛树脂 (A2)		抗氧化剂 (B)		抗张 强度 MPa	抗张伸展率 %	生成气体的量 ppm
	类别	重量份	类别	重量份	类别	重量份			
实施例 1	A1-1	100	A2-1	1	B-1	0.3	63	31	1.3
实施例 2	A1-1	100	A2-1	3	B-1	0.3	67	26	1.4
实施例 3	A1-1	100	A2-1	5	B-1	0.3	70	24	1.4
实施例 4	A1-1	100	A2-1	10	B-1	0.3	73	18	1.7
实施例 5	A1-1	100	A2-2	5	B-1	0.3	71	24	1.3
实施例 6	A1-1	100	A2-3	5	B-1	0.3	70	24	1.6
实施例 7	A1-1	100	A2-1	5	B-1	0.3	72	27	2.1
实施例 8	A1-1	100	A2-1	5	B-1	0.3	70	23	1.1
实施例 9	A1-1	100	A2-1	5	B-1	0.3	68	26	0.3
实施例 10	A1-1	100	A2-1	5	B-1	0.3	70	24	1.5
实施例 11	A1-2	100	A2-1	5	B-1	0.3	71	25	1.8
实施例 12	A1-2	100	A2-1	5	B-1	0.3	72	24	1.6
对比例 1	A1-1	100	-	-	B-1	0.3	56	33	1.0
对比例 2	A1-1	100	-	-	B-1	0.3	55	28	0.9
对比例 3	A1-1	100	-	-	B-1	0.3	55	35	1.1
对比例 4	A1-1	100	A2-1	5	B-1	0.3	75	20	6.2
对比例 5	A1-1	100	A2-1	30	B-1	0.3	79	3.7	1.7
对比例 6	A1-1	100	A2-1	5	B-1	0.3	50	38	0.5
对比例 7	A1-2	100	-	-	B-1	0.3	53	27	1.1
对比例 8	A1-2	100	A2-1	5	B-1	0.3	74	18	7.5

表 2

交联聚缩醛树脂	三噁烷(a)	化合物 (b)		化合物 (c)		熔体指数 (MI)
	(重量%)	类别	(重量%)	类别	(重量%)	(g/10min)
A2-1	98.2	DO	1.7	TMPTGE	0.1	1.5
A2-2	98.2	BF	1.7	TMPTGE	0.3	0.9
A2-3	98.0	DO	1.7	TMPTGE	0.3	0.9