

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第5362165号  
(P5362165)

(45) 発行日 平成25年12月11日(2013.12.11)

(24) 登録日 平成25年9月13日(2013.9.13)

(51) Int.Cl. F I  
**CO8L 59/00 (2006.01)**  
**CO8G 2/00 (2006.01)**  
**CO8K 5/098 (2006.01)**  
**CO8K 5/13 (2006.01)**  
**CO8K 5/16 (2006.01)**

CO8L 59/00  
CO8G 2/00  
CO8K 5/098  
CO8K 5/13  
CO8K 5/16

請求項の数 1 (全 19 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2002-530653 (P2002-530653)	(73) 特許権者	511178913
(86) (22) 出願日	平成13年9月17日 (2001.9.17)		ティコナ ゲゼルシャフト ミット ベシ
(65) 公表番号	特表2004-510024 (P2004-510024A)		ュレンクテル ハフツング
(43) 公表日	平成16年4月2日 (2004.4.2)		ドイツ国 6 5 8 4 2 ズルツバッハ (タ
(86) 国際出願番号	PCT/EP2001/010710		ウヌス), アム・ウニシスーパルク 1
(87) 国際公開番号	W02002/026884	(74) 代理人	100140109
(87) 国際公開日	平成14年4月4日 (2002.4.4)		弁理士 小野 新次郎
審査請求日	平成20年4月10日 (2008.4.10)	(74) 代理人	100075270
審判番号	不服2012-15644 (P2012-15644/J1)		弁理士 小林 泰
審判請求日	平成24年8月10日 (2012.8.10)	(74) 代理人	100096013
(31) 優先権主張番号	100 47 488.8		弁理士 富田 博行
(32) 優先日	平成12年9月26日 (2000.9.26)	(74) 代理人	100092967
(33) 優先権主張国	ドイツ (DE)		弁理士 星野 修
(31) 優先権主張番号	101 26 787.8	(74) 代理人	100094008
(32) 優先日	平成13年6月1日 (2001.6.1)		弁理士 沖本 一暁
(33) 優先権主張国	ドイツ (DE)		最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 放出物の少ない、耐衝撃性改良化ポリオキシメチレン成形材料、それらの使用及びそれらから製造した成形品

## (57) 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

成分(A): 環の中に少なくとも1つの窒素原子を含む環式安定剤 0.01 ~ 1.0 重量%;

成分(B): 10 ~ 32 個の炭素原子をもつカルボン酸のアルカリ金属塩及び/またはアルカリ土類金属塩から成る成分(B) 0.001 ~ 0.5 重量%;

成分(C): 耐衝撃性改良剤として、ポリジエンベースの弾性の、単相コアと硬質外部グラフト層とから製造したグラフトコポリマー 5 ~ 50 重量%;

成分(D): 立体障害フェノール化合物 0 ~ 2.0 重量%;

成分(E): ベンゾトリアゾール誘導体またはベンゾフェノン誘導体または芳香族ベンゾエート誘導体の群由来の少なくとも1種の安定剤 0 ~ 1.0 重量%;

成分(F): 光安定剤としての立体障害アミン(HALS) 0 ~ 0.8 重量%; と

成分(G): ポリオキシメチレンホモポリマーまたはコポリマー 100 重量% までから本質的に成るポリオキシメチレン成形材料であって、

成分(G)が、開始剤としてトリフルオロメタンスルホン酸を使用して製造されたものである、前記成形材料。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

本発明は、成形品または押出物を製造するのに好適な耐衝撃性改良化ポリオキシメチレン成形材料(Formmasse)に関する。本材料を使用して製造した製品は加工時に特に安定で

10

20

あり、且つホルムアルデヒドの放出が低く、臭いが殆ど無い。

【 0 0 0 2 】

本出願は、本明細書中、参照として含まれるドイツ特許出願第DE10126787.8号及び同第DE10047488.8号に関する。これらは本出願の開示の一部である。

【 0 0 0 3 】

およそ40年前に市場で発売されて以来、ポリオキシメチレン類は、多くの用途で非常に有用な工業材料として確立されてきた。ポリオキシメチレンは、自動車の構造体、電気業界及び医療業界における工業材料として特に広く使用されている。これらの用途において、ポリオキシメチレン成形材料は、剛性、硬度及び靱性などの特定レベルの機械的特性を必要条件とし、このレベルは、他の多くの例の中でも、歯車及びレバーなどの工業部品にこれらの材料を使用する必須要件である。降伏応力の公表値は、 $60 \sim 70 \text{N/mm}^2$ である。非変性コポリマーの引張弾性率で知見された値は、 $2400 \sim 3100 \text{N/mm}^2$ である。破断点引張歪みで知見された値は、 $10 \sim 30\%$ である。

10

【 0 0 0 4 】

しかしながら、ポリオキシメチレン類の衝撃強度は、多くの重要な用途にとっては低すぎる。これらの用途におけるもう1つの望ましい特性とは、その製品が、比較的低い周囲温度においてさえもその優れた衝撃強度特性を保持できるということである。

【 0 0 0 5 】

ポリオキシメチレン類は、耐衝撃性改良剤を添加することによって強化できることは公知である。使用する耐衝撃性改良剤は、有機添加剤、たとえば架橋若しくは非架橋エラストマー類、または弾性の単相コアと硬質の外部グラフト層とから製造したグラフトコポリマーを含む。耐衝撃性改良化ポリオキシメチレン成形材料は特許文献から公知であり、たとえばポリウレタン類で変性したポリオキシメチレン(ドイツ特許第DE1193240号)、ポリブタジエンとスチレン - アクリロニトリルとから製造した二相混合物(ABS)で変性したポリオキシメチレン(ドイツ特許第1931392号)、アクリレート - ブタジエンから製造したグラフトコポリマーで変性したポリオキシメチレン(ドイツ特許第DE1964156号)、変性ポリシロキサン類と、それぞれシリコンゴムを備えたポリオキシメチレン(ドイツ特許第DE2659357号)及び、最後に、ポリジエンベースの弾性の単相コアと、たとえばポリ(アルキル)アクリレート類、ポリ(アルキル)アクリロニトリル類またはポリスチレンから製造した硬質の単相若しくは多相の外部グラフト層とから構成されるグラフトコポリマーで変性したポリオキシメチレン(欧州特許第EP0156285B1号)がある。

20

30

【 0 0 0 6 】

しかしながら、これらの異種材料では、加工時に材料が劣化して、ホルムアルデヒドが放出し、成形品の製造用材料の有用性がひどく制限されてしまうことがある。従って、耐衝撃性改良化ポリオキシメチレン成形材料は、多量のホルムアルデヒドを放出することが多い。耐衝撃性改良化ポリオキシメチレン成形材料の加工時及び、それから製造した成形品の使用時に、耐衝撃性改良剤に含まれる残存モノマーまたは溶媒などの汚染物質が放出される。この耐衝撃性改良剤由来の汚染物質及びホルムアルデヒドの放出によって、嫌な臭いが出て、多くの業務部門でのこれらの材料の使用が限定されてしまうのである。

【 0 0 0 7 】

40

耐衝撃性改良化ポリオキシメチレン成形材料の加工時の特別な必要条件は、材料の劣化を抑制して、製品または材料の特性を全く損なわないようにすることである。この目的のためには、安定剤を添加する。欧州特許第EP0156285号は、ポリアセタール相用に、以下の安定剤：ポリアミド類、多塩基カルボン酸のアミド類、アミジン類、ヒドラジン類、ウレア類、ポリ(N-ビニルラクタム)及び、2～20個の炭素原子をもち、且つ好ましくはヒドロキシ基をもつ脂肪族の一塩基または二塩基性カルボン酸のアルカリ土類金属塩について述べている。酸化安定剤や光安定剤についても述べられている。しかしながら、成形材料に安定剤を添加しても、高放出量という欠点は取り除かれなかった。さらに、ホルムアルデヒドの放出を軽減する公知の安定剤及び安定剤系では、機械的特性のプロフィールを損なうことがある。

50

## 【0008】

耐衝撃性改良化ポリオキシメチレン成形材料に関してこれまでに記載されてきた配合物の中でも、機械的特性のプロフィールを保持しつつ、ホルムアルデヒドの放出を十分に低くするものはない。

## 【0009】

本発明の目的は、これまで知見されてきたホルムアルデヒドの放出を低下させ、同時に機械的特性プロフィールを保持するポリオキシメチレン成形材料を提供することである。これらの成形材料から製造した成形品は、殆ど臭いが無い。

## 【0010】

本発明の目的は、

(A) 環の中に少なくとも1つの窒素原子を含む環式安定剤0.01~1.0重量%；

(B) カルボン酸塩0.001~0.5重量%；

(C) 耐衝撃性改良剤5~50重量%；

(D) 立体障害フェノール化合物0.0~2.0重量%；

(E) ベンゾトリアゾール誘導体またはベンゾフェノン誘導体または芳香族ベンゾエート誘導体の群由来の少なくとも1種の安定剤0.0~1.0重量%；

(F) 光安定剤としての立体障害アミン(HALS)0.0~0.8重量%；と

(G) 残余量(合計で100重量%)のポリオキシメチレンポリマー；

とを含むポリオキシ成形材料によって達成される。

## 【0011】

意外にも、本発明のポリオキシメチレン成形材料は、従来品と比較してホルムアルデヒドの放出が実質的に少ないことが知見された。少なくとも一つの窒素原子をもつ環式安定剤とカルボン酸塩との間の相互作用によって、放出が減少する。ポリオキシメチレン成形材料からの放出を減少させるために使用し得る他の安定剤系と異なり、機械的特性のレベル、特に強度及び衝撃強度が保持される。

## 【0012】

本発明の成形材料は、0.01~1.0重量%、好ましくは0.03~0.3重量%の、環内に少なくとも1つの窒素原子を含有する環式安定剤、成分(A)を含む。たとえば、ピロリジン、ピペリジン、ピロール、ピリジン、プリン、インドール、カルバゾール、トリプトファン、オキサゾール、イミダゾール、チアゾール、ピコリン、ルチジン、コリジン、キノリン、ピリダジン、ピリミジン、ピラジン及びそれらの誘導体が挙げられる。好都合な化合物は、アミノ-置換された炭素原子またはカルボニル基に隣接するヘテロ原子として少なくとも1つの窒素原子をもつ複素環式化合物であり、たとえばピリダジン、ピリミジン、ピラジン、ピロリドン、アミノピリジン、及びそれらから誘導された化合物が挙げられる。この種の好都合な化合物は、アミノピリジン及びそれから誘導された化合物である。原則的に、アミノピリジン類のどれもが好適であり、たとえば、メラミン、2,6-ジアミノピリジン、置換及び二量体アミノピリジン類、及びピロリドン並びにそれから誘導した化合物、並びにこれらの化合物から製造した混合物がある。好適なピロリドンの例としては、イミダゾリジノン及びそれから誘導した化合物、たとえばヒダントインが挙げられ、この誘導体は特に好都合であり、これらの化合物アラントイン及びその誘導体は特に都合がよい。他の特に好都合な化合物は、トリアミノ-1,3,5-トリアジン(メラミン)及びその誘導体、たとえばメラミン-ホルムアルデヒド縮合物及びメチロールメラミンである。特に、メラミン、メチロールメラミン、メラミン-ホルムアルデヒド縮合物及びアラントインが非常に好ましい。環の中に少なくとも1つの窒素原子を含む環式安定剤は、個別にまたは組み合わせて使用することができる。

## 【0013】

使用する成分(B)は、0.001~0.5重量%のカルボン酸の金属塩を含む。脂肪酸の塩、特に10~32個の炭素原子、好ましくは14~32個の炭素原子をもつ高級脂肪酸の塩が好都合であり、モンタン酸塩及びステアリン酸塩が特に好ましい。好ましい金属は、一価または二価イオンの形態のものであり、たとえばアルカリ金属及びアルカリ土類金属であり、特にア

10

20

30

40

50

ルカリ土類金属である。マグネシウム及びカルシウムが特に好ましく、ステアリン酸カルシウムが挙げられる。ステアリン酸マグネシウムは、成分(B)として特に好ましい。

【0014】

使用する成分(C)は、5～50重量%、好ましくは5～40重量%、特に好ましくは7～30重量%の耐衝撃性改良剤を含む。個別に、または混合物として使用し得る耐衝撃性改良剤は、ポリウレタン類、ポリブタジエンとスチレン-アクリロニトリルとから製造した二相混合物(ABS)、変性ポリシロキサン類、及びシリコンゴム、あるいはポリジエンをベースとする弾性の単相コアと硬質外部グラフト層とから製造したグラフトコポリマー(コア-シェル構造)である。後者の場合、成分(C)は、その殆ど、好ましくはその70%を超える分がコアと外部層との構造をもつ粒子から構成される。このコアは、弾性ポリマー相から形成され、その上に2つ以上の層から構成されていてもよい硬質外部層をグラフト化する。このコアは単相であるのが好ましく、このことは、コアが主に、好ましくは完全に弾性の軟質相から構成され、且つ外部層の硬質ポリマー構成成分をほんの少量しか含まないか、好ましくは全く含まないことを意味する。このグラフトコポリマーは、主に40～95重量%、好都合には60～90重量%、特に好都合には70～80重量%の弾性コアから構成される。この外部層(シェル)の割合は5～60重量%、好都合には10～40重量%、特に好都合には20～30重量%である。このコアは通常、ポリジエン類、たとえばポリブタジエンまたはポリイソブレンから構成され、モノマー単位を10重量%以下、好都合には5重量%以下を含むことができる。スチレンまたはアクリロニトリルは、モノマーとして好都合に使用することができる。このコアポリマーは、架橋したものであってもよく、トルエン中で測定したゲル含量は70%を超え、好ましくは80%を超える。使用し得る架橋剤の例としては、ジビニルベンゼンがある。この粒子の外部層は、グラフト基幹としてコア上にグラフトされた硬質ポリマーから構成される。ここで外部層は、単一シェルまたはマルチシェル構造を取ることができ、二重シェル構造が都合がよい。二つ以上の外部層がある場合には、それぞれ異なる層は、異なるポリマーまたはコポリマーから構成されていると都合がよい。第一の層は架橋していると都合がよい。しかしながら、好適な場合には、もう一方の層も架橋していてもよい。

【0015】

粒子の外部層に好適なポリマーを提供する好適なモノマーの例としては、不飽和ニトリル類、アクリレート類、メタクリレート類、ビニルエステル類、スチレン誘導体があり、好適なモノマーは、1～6個、好ましくは1～4個の炭素原子をもつアルコール成分をもつアクリロニトリル、メタクリロニトリルアクリレート類及びメタクリレート類であり、例としては、メチルアクリレート、エチルアクリレート、プロピルアクリレート、n-ブチルアクリレート、メチルメタクリレート、エチルメタクリレート、プロピルメタクリレート、ブチルメタクリレート及びtert-ブチルメタクリレートがある。都合良く使用し得るビニル化合物は、酢酸ビニル、ビニルエーテル類、N-ビニル-N-メチルアセトアミド及びビニルピロリドンであり、好都合に使用し得るスチレン誘導体の例としては、スチレン、-メチルスチレン及びビニルトルエンがある。上記モノマー群及びモノマー類の少なくとも二種から製造したコポリマーも外部層の構造体中で使用することができ、特に、列記したスチレン誘導体と他のモノマーとのコポリマーも使用することができる。特に好都合なコポリマーは、アクリロニトリルまたはメタクリロニトリル20～80重量%と、列記した他のモノマー類、特にアクリレート類、メタクリレート類及びビニルエステル類80～20重量%とを含む混合物から製造したものである。二重シェル外部層構造体をもつグラフトポリマーであって、その第一のシェルはポリスチレンから構成され、第二の外部シェルは、幾らか架橋しているのが好ましいポリ(メタ)アクリレートから構成されるものが好ましい。使用した架橋モノマーは、主に、この目的に好適な任意の化合物、たとえば多官能性オレフィン類、たとえばビビニルベンゼン、エチレングリコールジメタクリレート、ブチレングリコールジメタクリレート、またはトリアリルシアヌレートを含む。

【0016】

本発明に従う上記の成分(C)のガラス転移温度は、-40～-120、好ましくは-60 未

10

20

30

40

50

満、特に - 80 ~ - 120 である。成分(C)として使用でき、且つコア - シェル構造をもつグラフトコポリマーの製造法は公知であり、たとえば本明細書中、参照として含まれる米国特許明細書US第39875704号に記載されているように、単一シェル外部層の場合には単一段階重合、またはマルチシェル外部層の場合には多段階重合を利用することができる。このグラフト共重合は、C.B.Bucknallの " Toughened Plastics " , 98頁、Applied Science Publishers Ltd、1977年(ロンドン)に記載されているように、水溶性開始剤を使用するか、または少なくとも一成分が水溶性である活性化開始剤系を使用して実施する。単一段階または多段階グラフト共重合に関しては、出発物質は、特に好ましくは0.1 ~ 5  $\mu\text{m}$ の範囲の、好ましくは所定の平均粒径をもつ水性ラテックスの形状のポリジエンであり、ここで前記ポリジエンは、一部架橋しているのが特に好ましい。

10

#### 【 0 0 1 7 】

製造に関しては、前記モノマーまたはモノマー混合物は、ポリジエンの存在下で重合し、そのときモノマーの大部分がポリジエン粒子上にグラフトする。それぞれの場合で全量をベースとして、ポリジエンの量は通常40 ~ 95重量%であり、モノマーまたはモノマー混合物の量は通常5 ~ 60重量%である。達成されたグラフト収率は60 ~ 95%、好ましくは80 ~ 90%を変動する。このグラフト重合は、溶液またはエマルジョン中、好ましくは水性分散液中で実施する。この目的に関しては、微粒子ポリジエンラテックスは、通常のコモノマー重合剤、たとえば乳化剤または懸濁化剤、フリーラジカル開始剤、調節剤を添加して、初期充填物を形成し、次いでモノマーまたはモノマー混合物を添加して、30 ~ 95、好ましくは50 ~ 80 の温度で重合する。単一段階反応に関しては、開始剤は水溶性であり、使用し得る開始剤の例としては、水溶性パーオキシド類、パーカーボネート類またはパーボレート類がある。多成分開始剤系(レドックス系)の場合には、少なくとも1種の成分は水溶性でなければならない。使用し得、且つ分散剤とも呼ばれる乳化剤の例としては、脂肪族及び芳香族サルフェート類、スルホネート類、並びにカルボン酸の塩、たとえばドレシナート(Dresinate)がある。この目的に好適な化合物は、当業者には公知である。

20

#### 【 0 0 1 8 】

多段階反応に関しては、グラフト重合及び後処理は、通常、米国特許第39875704号に記載の如く実施する。マルチシェル外部層を形成するためには、モノマーまたはモノマー混合物、たとえばスチレンを最初にコアポリマー、たとえばブタジエン - スチレンコポリマー上にグラフト化し、次いでもう1種のモノマーまたはモノマー混合物を使用し、好適な場合には架橋剤の存在下で実施する。

30

#### 【 0 0 1 9 】

粒子の平均粒径は、好都合には0.1 ~ 5  $\mu\text{m}$ である。

成分(C)のグラフトコポリマーとして使用し得る他の材料は、コアが、好ましくは一部架橋したポリアクリレート類またはポリメタクリレート類から主にまたは殆ど構成され、そのアルコール成分が、1 ~ 15個の炭素原子、好ましくは1 ~ 8個の炭素原子を含有するものである。オレフィン性モノマーをコモノマーとして使用することができ、好都合には、ブタジエン、シクロオクタジエン、ビニルエーテル類及びハロアルキルアクリレート類である。トルエン中で測定したゲル含有量は、好ましくは少なくとも50%であり、特に少なくとも70%が好ましい。外部グラフト層に関しては、上記モノマー類及びモノマー混合物を使用することができる。粒径も同一範囲である。ポリアクリレート類及びポリメタクリレート類をベースとするグラフトポリマーは、たとえば、本明細書中、参照として含まれるドイツ特許第DE1964156号、同第DE2116653号、欧州特許第EP50265号、同第EP60601号及び同第EP64207号に記載されている。グラフトポリマーのコアは、完全にまたは部分的にシリコンゴム及び/または非架橋オルガノポリシロキサンから構成されていてもよい。上記の他のモノマー及び/またはモノマー混合物をコア上にグラフトしてもよく、コアはグラフト活性をもつ官能基を含有するのが好ましい。これらの材料は、たとえば本明細書中、参照として含まれるドイツ特許第DE2659357号に記載されている。特にグラフトポリマーのコアが一部架橋ポリアクリレート類またはポリメタクリレート類から構成されている場合、成分(C)は希釈剤を含むのが好ましい。この希釈剤は、耐衝撃性改良剤として使

40

50

用するグラフトポリマーとの溶融物中で良好な混和性をもつ、低温融解性の、好都合にはポリマー物質である。グラフトポリマーの架橋レベルが、希釈剤中にこのグラフトポリマーを溶解できないほど十分に高く、二相系が形成する場合、この希釈剤を使用するのが好都合であり、表面張力で希釈剤中にグラフトポリマーを微分散させることができる。このグラフトポリマーは、二相系の周辺領域に主に存在するのが好ましい。グラフトポリマー量が増加するにつれてコア内の量が増加し、もっとグラフトポリマー量が増加すると、マトリックスポリマー、成分(G)内の二相系外でも増加する。特にグラフトポリマーが二相系の周辺に主に含まれる場合、成分(G)中にグラフトポリマー及び二相系が均一分散するのが特に好都合である。この希釈剤の融点は250 未満であり、好ましくは180~210 である。希釈剤の量は、グラフトポリマー及び希釈剤の全体をベースとして10~95%であり、好都合には30~70%、特に好ましくは40~60%である。希釈剤として非常に好都合に使用し得る材料は、ポリウレタン類及び、セグメント化コポリエステル類、及びエチレン-酢酸ビニルコポリマー類である。他の好適な希釈剤は当業者に公知であり、本明細書中、参照として含まれる、ドイツ特許第DE2818240号及び同第DE2523991号に記載されている。希釈剤は、成分(G)に添加する前に、グラフトポリマーと好都合に混合することができる。

#### 【0020】

使用し得る他の耐衝撃性改良成分、成分(G)は、ポリウレタン類、好ましくは熱可塑性ポリウレタン類である。本発明に従って使用し得るポリウレタン類は、たとえば本明細書中、参照として含まれる、ドイツ特許第DE1193240号及び同第DE2051028号、並びにKunststoff-Taschenbush、[Plastics Handbook](Saechtling、第27版、Hanser Verlag、1998年)523~542頁に記載の公知製品である。これらはポリイソシアネート類から、特にジイソシアネート類、ポリエステル類、ポリエーテル類、ポリエステルアミド類、ポリアセタール類または他の好適なヒドロキシ若しくはアミノ化合物、たとえばヒドロキシ化ポリブタジエン、あるいは上記化合物の混合物から、重付加を経て公知方法で製造する。好適な場合には、連鎖延長剤、たとえば低分子量ポリオール類、特にジオール類、ポリアミン類、特にジアミン類、または水も使用することができる。

#### 【0021】

好適なジイソシアネート類の例としては、式I：

#### 【0022】

#### 【化1】



I

#### 【0023】

{ 式中、Rは、1~20個、好ましくは2~12個の炭素原子をもつ、二価の直鎖若しくは分岐脂肪族基、または4~20個、好ましくは6~15個の炭素原子をもつ二価の脂環式基、または6~25個、好ましくは6~15個の炭素原子をもつ二価の、置換若しくは非置換の芳香族基である } のジイソシアネート類がある。

#### 【0024】

二価の、脂肪族基の例としては、アルキリデン基： $-(\text{CH}_2)_n-$  { 式中、 $n = 2 \sim 12$ である }、たとえばエチリデン、プロピリデン、ペンタメチレン若しくはヘキサメチレン基など、または2-メチルペンタメチレン、2,2,4-トリメチルヘキサメチレン若しくは2,4,4-トリメチルヘキサメチレン基がある。特に好ましいこの種のジイソシアネート類は、ヘキサメチレンジイソシアネート並びに、2,2,4-及び2,4,4-トリメチルヘキサメチレンジイソシアネートである。

#### 【0025】

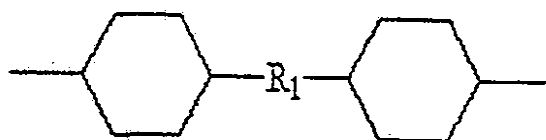
上記式IのRが脂環式基である場合、非置換または置換のシクロヘキサン基であるのが好ましい。この種のジイソシアネート類の例としては、1,2-若しくは1,4-ジ(イソシアナトメチル)シクロヘキサンまたはイソホロンジイソシアネートがある。

#### 【0026】

上記式IのRは、二価の、開鎖脂肪族または脂環式基、たとえば、

【0027】

【化2】



【0028】

[式中、 $R_1$ は、1～8個、好ましくは1～3個の炭素原子をもつ、飽和、直鎖または分岐の脂肪族基である]の組合せであってもよい。この二つの環は、好ましくは不飽和シクロヘキサンであり、ここで $R_1$ は、好ましくはメチレン、エチレン、メチルメチレン、またはジメチルメチレン基である。

10

【0029】

$R$ が開鎖の二価基である場合、不飽和アルキリデン基： $-(CH_2)_n-$  { 式中、 $n = 2 \sim 12$ である } であるのが好ましい。これらの例としては、エチリデン、プロピリデン、ペンタメチレン及びヘキサメチレン基、並びに2-メチルペンタメチレン、2,2,4-トリメチルヘキサメチレンまたは2,4,4-トリメチルヘキサメチレン基がある。特に好ましいこの種のジイソシアネート類は、ヘキサメチレンジイソシアネート並びに、2,2,4-及び2,4,4-トリメチルヘキサメチレンジイソシアネートである。

【0030】

20

上記式Iの $R$ が二価の芳香族基である場合、トルエン、ジフェニルメタン、フェニレンまたはナフタレン基であるのが好ましい。好適なジイソシアネートの例としては、トルエン2,4-ジイソシアネート、トルエン2,6-ジイソシアネート、ジフェニルメタン4,4'-ジイソシアネート、3,3'-ジメチルジフェニルメタン4,4'-ジイソシアネート、3,3'-ジメチルジフェニレン4,4'-ジイソシアネート(3,3'-ビトルエン-4,4'-ジイソシアネート)、*m*-フェニレンジイソシアネート、*p*-フェニレンジイソシアネート、*o*-フェニレンジイソシアネート、クロロフェニレン2,4-(トルエンジイソシアネート)、3,3'-ジクロロジフェニル4,4'-ジイソシアネート、4-クロロフェニレン1,3-ジイソシアネート、ナフタレン1,5-ジイソシアネート及びナフタレン1,4-ジイソシアネートがある。

【0031】

30

上記式Iの $R$ が脂環式基である場合、非置換または置換のシクロヘキサン基であるのが好ましい。この種のジイソシアネートの例としては、1,2-若しくは1,4-ジ(イソシアナトメチル)シクロヘキサンまたはイソホロンジイソシアネートがある。

【0032】

式Iのジイソシアネート類は、オリゴマー形、たとえば二量体または三量体形で使用することもできる。ポリイソシアネート類の代わりに、ブロック化ポリイソシアネート類を公知方法で使用することができ、これらはたとえばフェノールまたはカプロラクタムとの反応により、記載したイソシアネート類から得ることができる。

【0033】

使用し得る脂肪族多水酸基化合物は、ポリエーテル類、たとえばポリエチレングリコールエーテル類、ポリプロピレングリコールエーテル類、及びポリブチレングリコールエーテル類、ポリ-1,4-ブタンジオールエーテル類または、エチレンオキシドとプロピレンオキシドとから製造した混合ポリエーテル類である。本目的に関して使用し得る他の化合物は、ポリエステルアミド類、ポリアセタール類、及び好ましくは脂肪族ポリエステル類であり、これらの化合物は全て遊離OH末端基をもつ。

40

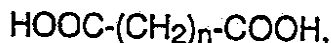
【0034】

好ましく使用される脂肪族ポリエステル類は、主に、500～10000、好ましくは500～5000の分子量をもつ、非架橋ポリエステル類である。この酸成分は、非分岐及び/または分岐の脂肪族ジカルボン酸、たとえば式：

【0035】

50

## 【化3】



## 【0036】

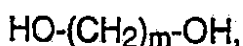
[式中、 $n = 0 \sim 20$ であり、好ましくは $4 \sim 10$ である]のジカルボン酸、特にアジピン酸及びセバシン酸から誘導する。脂環式ジカルボン酸、たとえばシクロヘキサンジカルボン酸、または上記脂肪族ジカルボン酸との混合物も使用し得る。

## 【0037】

これらのポリエステルに関して使用するアルコール成分は、特に非分岐または分岐の脂肪族第一ジオール、たとえば式：

## 【0038】

## 【化4】



## 【0039】

[式中、 $m = 2 \sim 12$ であり、好ましくは $2 \sim 6$ である]のジオールである。特に、1,4-ブタンジオール、1,6-ヘキサジオール及び2,2-ジメチルプロパンジオール-1,3並びにジエチレングリコールも挙げられる。脂環式ジオール類、たとえばビス-ヒドロキシメチルシクロヘキサンも好適であり、脂肪族ジオールとの混合物も好適である。

## 【0040】

ポリエステル類は、それぞれ1種のカルボン酸と1種のジオールとから製造されるか、記載の如く、2種以上のジカルボン酸及び/または2種以上のジオール類とから製造することができる。

## 【0041】

ポリウレタン類を製造する際に使用し得る連鎖延長剤は、主に低分子量ポリオール類であり、特にジオール類、またはポリアミン類、特にジアミン類、あるいは水である。

## 【0042】

本発明に従って使用するポリウレタン類は、好ましくは熱可塑性樹脂であり、従って、顕著な分解の徴候を示すことなく、繰り返し融解し得る、実質的に非架橋であるのが好ましい。ジメチルホルムアミド中、30℃で測定したこれらの換算比粘度は、通常 $0.5 \sim 3 \text{ dl/g}$ であり、好ましくは $1 \sim 2 \text{ dl/g}$ である。破断点引張歪みの値は、好都合には $800 \sim 1500\%$ であり、好ましくは $1000 \sim 1500\%$ であり、ショアー硬度Aは90以下、好都合には81以下、好ましくは50～85、特に好ましくは60～80であり、特に65～80であり、ガラス転移温度は、大部分は0℃以下、好都合には-10℃以下、特に-20℃以下である。

## 【0043】

使用する立体障害フェノール化合物、成分(D)の量は、 $0.0 \sim 2.0$ 重量%、好ましくは $0.1 \sim 1.0$ 重量%、特に好ましくは $0.2 \sim 1.0$ 重量%である。これらの化合物の例としては、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](Irganox 1010、Ciba-Geigy)、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](Irganox 245、Ciba-Geigy)、3,3'-ビス[3-(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオノ]ヒドラジド(Irganox MD1024、Ciba-Geigy)、ヘキサメチレングリコールビス[3-(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート](Irganox 259、Ciba-Geigy)、3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシトルエン(Lowinox BHT、Great Lakes)がある。Irganox 1010、特にIrganox 245が好ましい。

## 【0044】

前記成分(E)は、ベンゾトリアゾール誘導体またはベンゾフェノン誘導体または芳香族ベンゾエート誘導体の群由来の少なくとも1種の安定剤を含むことができ、この量は $0.0 \sim 1.0$ 重量%、好ましくは $0.0 \sim 0.8$ 重量%である。Tinuvin 234(Ciba-Geigy)として市販品が入手可能な、2-[2'-ヒドロキシ-3',5'-ビス(1,1-ジメチルベンジル)フェニル]ベンゾト

10

20

30

40

50



リアゾールが好ましい。

【 0 0 4 5 】

本発明の成形材料中に配合される成分(F)は、光安定剤としての立体障害アミン(HALS)0.0~0.8重量%、好ましくは0.0~0.5重量%、特に好ましくは0.4重量%を含むことができる。たとえば2,2,6,6-テトラメチル-4-ピペリジル化合物、たとえばビス(2,2,6,6-テトラメチル-4-ピペリジル)セバケート(Tinuvin 770、Ciba-Geigy)または、コハク酸ジメチルと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-4-ピペリジンとから製造したポリマー(Tinuvin 622、Ciba-Geigy)が好ましい。

【 0 0 4 6 】

本発明の成形材料で使用するベース材料、ポリオキシメチレン(G)は、ホモポリオキシメチレン類またはコポリオキシメチレン類である。この種のポリマー類は、当業者には公知であり、文献中に記載されている。ホモポリマー類は通常、ホルムアルデヒドまたはトリオキサンを重合することにより得られ、重合はカチオンのまたはアニオンの開始することができる。しかしながら、オキシメチレン単位だけでなくオキシアルキレン単位を含有するコポリオキシメチレン類が好ましく、ここで前記アルキレン基は、線状または分岐の2~8個の炭素単位を含むことができる。たとえば、ドイツ特許出願第DE-A2947490号に記載されているポリオキシメチレン(POM)は、通常、非分岐線状ポリマーであり、通常、オキシメチレン単位(-CH<sub>2</sub>O-)を少なくとも80%、好ましくは少なくとも90%含む。本明細書中、ポリオキシメチレンなる用語は、ホルムアルデヒドのホモポリマーまたはその環式オリゴマー類、たとえばトリオキサンまたはテトロキサンのホモポリマー、及び対応するコポリマーを包含する。

【 0 0 4 7 】

ホルムアルデヒドのホモポリマー及びトリオキサンのホモポリマーは、そのヒドロキシ末端基が、たとえばエステル化またはエーテル化により、劣化に耐えるように、公知の方法で化学的に安定させたようなポリマーである。コポリマー類とは、ホルムアルデヒドまたはその環式オリゴマー類、特にトリオキサンと、環式エーテル類、環式アセタール類、及び/または線状ポリアセタール類とから製造したポリマーである。

【 0 0 4 8 】

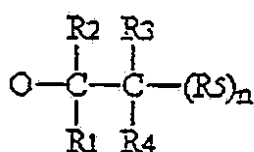
ホモポリオキシメチレン類またはコポリオキシメチレン類は、本質的に当業者に公知であり、文献に記載されている。これらのポリマー類は通常、主ポリマー鎖中に、-CH<sub>2</sub>O-繰り返し単位を少なくとも50mol%含む。ホモポリマー類は、通常、好ましくは好適な触媒の存在下で、ホルムアルデヒドまたはトリオキサンを重合することにより製造する。特に好適な触媒の例としては、三フッ化ホウ素及びトリフルオロメタンスルホン酸がある。

【 0 0 4 9 】

本発明の目的に関しては、-CH<sub>2</sub>O-繰り返し単位と共に、50mol%以下、好ましくは0.1~20mol%、特に0.5~10mol%の以下の式：

【 0 0 5 0 】

【 化 5 】



【 0 0 5 1 】

[式中、R<sup>1</sup>~R<sup>4</sup>は、互いに独立して水素原子、C<sub>1</sub>~C<sub>4</sub>-アルキル基であるか、1~4個の炭素原子をもつ八口-置換アルキル基であり、R<sup>5</sup>は、-CH<sub>2</sub>-、-CH<sub>2</sub>O-または、C<sub>1</sub>~C<sub>4</sub>-アルキル-若しくはC<sub>1</sub>~C<sub>4</sub>-八口アルキル置換メチレン基、あるいは対応するオキシメチレン基であり、nは0~3である]の繰り返し単位も含むものが、成分(G)としての好ましいコポリオキシメチレンである。これらの基は、環式エーテルの開環によってコポリマー中に導入されるのが好都合である。好ましい環式エーテル類は、式：

10

20

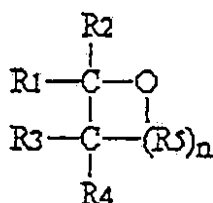
30

40

50

【 0 0 5 2 】

【 化 6 】



【 0 0 5 3 】

10

[式中、 $R^1 \sim R^5$ は及び  $n$  は、上記定義の如きである]のものである。例として記載し得る環式エーテル類としては、エチレンオキシド、プロピレン1,2-オキシド、ブチレン1,2-オキシド、ブチレン1,3-オキシド、1,3-ジオキサン、1,3-ジオキソラン及び1,3-ジオキセパンがあり、例として記載し得るコモノマ - 類としては、線状オリゴまたはポリホルマール類、たとえばポリジオキソランまたはポリジオキセパンがある。

【 0 0 5 4 】

特に好都合なコポリマー類は、トリオキサン99.5～95mol%と、上記コモノマ - 類の一種0.5～5mol%とから製造したものである。

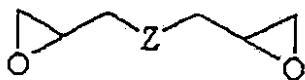
【 0 0 5 5 】

また、成分(G)として好適なものは、オキシメチレンターポリマー類、たとえばトリオキサンと、上記環式エーテルの一種と、第三のモノマー、好ましくは式：

20

【 0 0 5 6 】

【 化 7 】



【 0 0 5 7 】

[式中、 $Z$ は化学結合、 $-O-$ 、または $-ORO-$ であり、ここで $R=C_1 \sim C_8$ -アルキレンまたは $C_3 \sim C_8$ -シクロアルキレンである]の二官能性化合物とを反応させることにより製造したものである。

30

【 0 0 5 8 】

この種の好ましいモノマーとしては、エチレンジグリシド、ジグリシジルエーテル及び、グリシジル化合物とホルムアルデヒド、ジオキサンまたはトリオキサンとをモル比2：1で製造したジエーテル類、並びにグリシジル化合物1molと2～8個の炭素原子をもつ脂肪族ジオール1molとから製造したジエーテル類があり、数例を挙げると、たとえばエチレンジグリコール、1,4-ブタンジオール、1,3-ブタンジオール、1,3-シクロブタンジオール、1,2-プロパンジオール、または1,4-シクロヘキサンジオールのジグリシジルエーテル類がある。

【 0 0 5 9 】

40

上記ポリオキシメチレンホモポリマー及びコポリマー類を製造するプロセスは当業者に公知であり、文献に記載されている。

【 0 0 6 0 】

好ましいコポリオキシメチレンは、150 以上の融点と、2000～1000000、好ましくは7000～150000の範囲の分子量(重量平均)Mwをもつ。その鎖末端が炭素 - 炭素結合をもつ、末端基安定化ポリオキシメチレン類が特に好ましい。使用するポリオキシメチレン類のメルトインデックス(MVR 190/2.16)は、通常0.3～100cm<sup>3</sup>/10分(ISO1133)である。

【 0 0 6 1 】

ポリマー鎖にオキシメチレン単位とオキシエチレン単位とを実質的にもつポリオキシメチレン類が特に好ましい。ポリマー鎖の構造単位をベースとして、オキシメチレン単位の

50

割合は、0.1～15mol%、好ましくは0.2～10mol%である。ISO1133に従って、190、荷重2.16kgで測定したメルトインデックスMFIは、0.5～76g/10分であり、好ましくは2～60g/10分であり、特に好ましくは5～35g/10分である。ジメチルアセトアミド中、150～160でGPCにより測定した数平均分子量は、少なくとも5000g/molであり、せいぜい100000g/molである。一種類のコポリオキシメチレンを使用する代わりに、種々の組成の種々のコポリオキシメチレン類の混合物を使用することも可能である。公知の製造プロセスを使用してコポリオキシメチレン類を製造することができる。利用可能なプロセスの例としては、通常、慣用量のBF<sub>3</sub>及びメチラルルの存在下での、トリオキサンとジオキランとの共重合である。その製造法でトリフルオロメタンスルホン酸を使用するポリオキシメチレン類が好ましい。

10

#### 【0062】

本発明の成形材料は、他の慣用の添加剤を、40重量%以下の量で個別にまたは混合物として含むことができ、その例としては、カーボンブラック、たとえば導電性ブラック、酸掃去剤、酸化防止剤、UV安定剤、カップリング剤、離型助剤、導電率を改良するための物質、静電防止剤、成核剤、たとえばポリオキシメチレンターポリマーまたはタルク、着色剤、たとえば無機顔料、たとえば二酸化チタン、ウルトラマリンブルー、コバルトブルー、または有機顔料及び着色剤、たとえばフタロシアニン類、アントラチノン類、フィラー、たとえばガラスビーズ、珪灰石、チョーク、ローム、硫化モリブデン、またはグラファイト、無機若しくは有機ファイバー、たとえばガラスファイバー、カーボンファイバー若しくはアラミドファイバー、潤滑剤、たとえば石鹼及びエステル類、ステアリン酸ステアリル、モンタン酸エステル類、一部加水分解したモンタン酸エステル類、ステアリン酸、極性及び/または非極性ポリエチレンワックス、ポリ- - オレフィンオリゴマー、シリコン油、ポリアルキレングリコール類及びパーフルオロアルキルエーテル類、ポリテトラフルオロエチレン、超高分子量ポリエチレン、固体及び液体パラフィン類、ステアリン酸並びに熱可塑性または熱硬化性ポリマー添加剤、エラストマー及び他のポリマー類、たとえばEPDM(エチレン-プロピレン-ジエンゴム)、EPM(エチレン-プロピレンゴム)、ポリエステルエラストマー類、エチレンと(メタ)アクリレート類及び(メタ)アクリルアミド類、ポリメチルメタクリレート、ポリエチレン、ポリスチレンとのコポリマー類がある。

20

#### 【0063】

本発明のポリオキシメチレン成形材料は、慣用且つ公知の混合法、たとえばペレット化、押出、混練り等を使用して製造することができる。本発明の成形材料は、ポリオキシメチレンと、添加剤及び安定剤とを混合し、次いでこの混合物をペレット化することにより製造するのが好ましい。

30

#### 【0064】

本発明の着色化ポリオキシメチレン成形材料は、実質的に放出が少ない。ホルムアルデヒド放出が少ないということは、成形材料の製造時、たとえばペレット化及び加工時でさえも知見することができる。従って、本発明のポリオキシメチレン成形材料は、作業現場での安全性及び健康に寄与できる。中でも、射出成形または押出により製造した成形品からのホルムアルデヒド放出は、実質的に減少する。24時間の貯蔵後に、壁厚1mmのブラックを使用してVDA275に従って測定したホルムアルデヒド放出は、好都合には40mg/kg未満であり、特に好都合には30mg/kgであり、非常に好都合には20mg/kgである。本発明の成形材料の機械的特性は、市販されているポリオキシメチレン製品で設定された慣用の要求条件を満たし、従ってポリオキシメチレン用の慣用の適用領域及び加工法が制限されことなく適用できる。

40

#### 【0065】

本発明の成形材料用の特別な適用領域は、移動手段、たとえば自動車、航空機などの外装材及び内部金具であり、他の適用領域は、家庭用品、玩具、赤ちゃん用品並びに、エレクトロニクス及び電気工学用のデバイス及び部品である。本発明の成形材料は、医学用途の装置及び器具、またはその部品を製造するのに特に適している。本発明に従って製造した成形材料は、現在市販されている全ての製品の中でホルムアルデヒド放出が最も低く

50

、欠陥のない表面をもち、成形品を長期間、光または熱に暴露したときでも耐色性が高い。

【 0 0 6 6 】

本出願で記載した参考文献は、本明細書中、参照として含まれる。従って、これらの参考文献は、本出願の開示の一部をなす。

【 0 0 6 7 】

実施例

以下の実施例において、材料の特性は、以下の方法に従って決定した。

【 0 0 6 8 】

メルトインデックス(MFI)はISO1133に従い、190 、荷重(Auflaggewicht)2.16kgで実施した

10

【 0 0 6 9 】

引張弾性率は、ISO527に従った。

降伏応力はISO527に従った。

破断点引張歪みはISO527に従った。

【 0 0 7 0 】

ホルムアルデヒド放出：壁厚 1 mmのブラックを、着色化ポリオキシメチレン成形材料から製造した。このブラックからのホルムアルデヒド放出は、24時間の貯蔵時間の後で、VD A275に従って決定した(VDAガイドライン、No.275、Dokumentation Kraftfahwesen、e.V. 1994年 7 月)。

20

【 0 0 7 1 】

試験片の製造：ポリアセタールペレットを射出成形により成形して、80×50×1 mmの寸法のブラックを得た。Kraus Maffei KM120/340B射出成形機で、以下の射出成形パラメーターを使用した：熔融温度195 ；流頭速度200mm/s；金型壁温度85 ；保持圧力900bar；保持圧力時間30秒；冷却時間10秒；背圧0～10bar。試験片は、試験前に23 及び50%相対湿度の標準温度及び湿度条件下のキャビネット中で24時間貯蔵した。

【 0 0 7 2 】

試験：2個の試験片を1リットルのガラス瓶中、脱イオン水50mlの上のステンレススチールフックに吊し、60 で空気循環乾燥キャビネット中で、3時間貯蔵した。この試験片を試験瓶から取り出した。試験溶液 5 mlを試験管にピペットで取りだし、これを95 で10分間、熱調節した。アセチルアセトン 3 mlと酢酸アンモニウム20%濃度溶液 3 mlとを試験管に添加した。ホルムアルデヒドは試薬とジアセチルジヒドロルチジン錯体を形成し、412nmにおけるこの錯体の吸収を光度的に測定した。試験片溶液中のホルムアルデヒド濃度を、吸収から計算した。

30

【 0 0 7 3 】

ブラベンダー試験：ポリオキシメチレン成形材料は、二軸ブラベンダー混練機中、210 で剪断をかけた。漏出するホルムアルデヒドは、不活性ガス流で排出させ、亜硫酸ナトリウム溶液中に吸収させた。この亜硫酸ナトリウム溶液を、放出されたホルムアルデヒドの定量測定用に滴定した。得られた結果は、時間の関数として放出されたホルムアルデヒドの量である。劣化速度は、線形外挿により曲線の勾配から決定した。

40

【 0 0 7 4 】

実施例及び比較例からの材料の試験結果を、表 1～3 に示す。比較実験は、cで表し、本発明の実施例はeで表す。

【 0 0 7 5 】

実施例及び比較例で使用したポリオキシメチレンは、Hostaform C9021を含んでいた。表 1 に列記した実験の場合、ポリマーは、コモノマーとしてジオキソラン3.4%を含有し、トリフルオロメタンスルホン酸を開始剤として使用した。表 2 に列記した実験の場合、ポリマーは、コモノマーとしてジオキソラン3.4%を含有し、三フッ化ホウ素を開始剤として使用した。表 3 に列記した実験の場合、ポリマーは、コモノマーとしてジオキソラン5.6%を含有し、開始剤としてトリフルオロメタンスルホン酸を使用した。酸化防止剤として、

50

Irganox1010(Ciba Spezialitatenchemie製)を使用した。流動助剤として、Licowachs EまたはLicowachs C(Clariant製)を使用した。放出を減少させるためにステアリン酸マグネシウムと組み合わせるのが好適な場合には、比較実験ではEurelon(Vantico製)とジシアンジアミド(DCD)を使用した。使用した耐衝撃性改良剤成分は、Paraloid EXL2600(Rohm&Haas製)を含んでいた。

【 0 0 7 6 】

実施例及び比較例のペレットは、射出成形により成形して、引張弾性率、降伏応力、及び破断点引張歪みを測定するための試験片を得、及びホルムアルデヒド放出を測定するためのブラックを射出成形した。

【 0 0 7 7 】

10

本発明の実施例の全てにおいて、成形品からのホルムアルデヒド放出は低く(VDA 275試験)、加工時のホルムアルデヒド放出も低いことが示された(ブラベンダー試験)。表3では、実施例と比較例の幾つかの機械的特性について示す。機械的特性は、比較的良好に保持されていることがわかる。

【 0 0 7 8 】

使用した開始剤がトリフルオロメタンスルホン酸を含んでいたときのポリオキシメチレン類を使用すると、特に低い放出値が得られた。実施例25と比較例25とからは、着色成形材料の場合でさえも、同等の機械的特性を保持しつつ、ホルムアルデヒド放出を軽減させることが知見できる。

【 0 0 7 9 】

20

【表 1】

表 1

操作番号	安 定 化										VDA 275 試験	パラベン ダー試験 [分解 ppm/h]
	Irganox 1010	クエン酸 Ca	Lico- wachs C	Lico- wachs E	メラミン	ステア リン酸 Mg	Eure- lon	DCD	T 1020	Paraloid EXL 2600		
	[%]	[%]	[%]	[%]	[%]	[%]	[%]	[%]	[%]	[%]	[mg/kg]	[ppm/h]
c1	0.8	0.1	0.2	-	0.07	-	-	-	0.5	13	943.39	-
c2	0.8	0.1	-	0.2	0.07	-	-	-	0.5	13	791.79	1653
c3	0.8	0.1	0.2	-	-	-	0.05	0.03	0.5	13	661.96	895
c4	0.8	0.1	-	0.2	-	-	0.05	0.03	0.5	13	717.40	1024
c5	0.8	0.1	0.2	-	0.07	-	-	-	0.5	25	506.33	579
c6	0.8	0.1	-	0.2	0.07	-	-	-	0.5	25	489.52	565
c7	0.8	0.1	0.2	-	-	-	0.05	0.03	0.5	25	455.16	378
c8	0.8	0.1	-	0.2	-	-	0.05	0.03	0.5	25	425.08	343
e1	0.8	0.1	0.2	-	0.07	0.1	-	-	0.5	13	22.12	-
e2	0.8	0.1	-	0.2	0.07	0.1	-	-	0.5	13	21.21	111
c9	0.8	0.1	0.2	-	-	0.1	0.05	0.03	0.5	13	42.56	180
c10	0.8	0.1	-	0.2	-	0.1	0.05	0.03	0.5	13	47.08	164
e3	0.8	0.1	0.2	-	0.07	0.1	-	-	0.5	25	24.73	85
e4	0.8	0.1	-	0.2	0.07	0.1	-	-	0.5	25	36.31	158

【 0 0 8 0 】

10

20

30

40

【表 2】

表 1 続き

操作番号	安 定 化										VDA 275 試験	ブラベン ダー試験 [分解 ppm/h]
	Irganox 1010	クエン酸 Ca	Lico- wachs C	Lico- wachs E	メラミン	ステア リン酸 Mg	Eure- lon	DCD	T 1020	Paraloid EXL 2600		
	[%]	[%]	[%]	[%]	[%]	[%]	[%]	[%]	[%]	[%]	[mg/kg]	
c11	0.8	0.1	0.2	-	-	0.1	0.05	0.03	0.5	25	44.48	145
c12	0.8	0.1	-	0.2	-	0.1	0.05	0.03	0.5	25	43.43	-
c13	0.8	0.1	0.2	-	0.07	-	-	-	0.5	13	427.06	1083
c14	0.8	0.1	0.2	-	0.07	-	-	-	0.5	13	449.77	1538

【表 3】

表 2

操作番号	Irganox 1010	クエン酸 Ca	Lico- wachs C	メラミン	ステアリン酸 Mg	Eure- lon	DCD	T 1020	Paraloid EXL 2600	VDA 275 試験	ブラベン ダー試験 [ 分解 ppm/h]
	[%]	[%]	[%]	[%]	[%]	[%]	[%]	[%]	[%]	[mg/kg]	
c15	0.8	0.1	0.2	-	-	0.05	0.03	0.5	-	40.24	-
c16	0.8	0.1	0.2	-	-	0.05	0.03	0.5	13	303.67	276
c17	0.8	0.1	0.2	0.07	0	-	-	0.5	13	871.02	466
e5	0.8	0.1	0.2	0.07	0.01	-	-	0.5	13	276.95	285
e6	0.8	0.1	0.2	0.07	0.03	-	-	0.5	13	114.97	210
e7	0.8	0.1	0.2	0.07	0.05	-	-	0.5	13	71.90	169
e8	0.8	0.1	0.2	0.07	0.07	-	-	0.5	13	68.39	191
e9	0.8	0.1	0.2	0.07	0.07	-	-	0.5	13	62.82	171
c18	0.8	0.1	0.2	-	-	0.05	0.03	0.5	25	253.54	309
c19	0.8	0.1	0.2	0.07	0	-	-	0.5	25	338.12	507
e10	0.8	0.1	0.2	0.07	0.01	-	-	0.5	25	266.67	362
e11	0.8	0.1	0.2	0.07	0.03	-	-	0.5	25	173.27	359
e12	0.8	0.1	0.2	0.07	0.05	-	-	0.5	25	102.81	311
e13	0.8	0.1	0.2	0.07	0.07	-	-	0.5	25	99.55	336
e14	0.8	0.1	0.2	0.07	0.10	-	-	0.5	25	80.86	293

【 0 0 8 2 】

10

20

30

40



【表 4】

操作 番号	Irganox 1010	クエン 酸 Ca	Lioowachs C	メラミン	ステアリ ン酸 Mg	Eure- lon	DCD	T 1020	Paraloid EXL 2600	VDA 275試験	プラベン ダー試験  分解 ppm/h	ノッチ付き 衝撃強度 Charpy ISO 179/1eA	熱調節 24 時間/ 120°C [KJ/m <sup>2</sup> ]	引 張 試 験		
														Et	σ B	ε B
c20	0.8	0.1	0.2	-	-	0.05	0.03	0.5	-	48.92	-	-	-	-	-	-
c21	0.8	0.1	0.2	-	-	0.05	0.03	0.5	13	407.43	1182	15.25	10.42	2121	42.66	59.12
c22	0.8	0.1	0.2	0.07	0	-	-	0.5	13	377.96	1586	14.01	9.58	2136	41.59	70.24
e15	0.8	0.1	0.2	0.07	0.05	-	-	0.5	13	32.38	155	-	-	-	-	-
e16	0.8	0.1	0.2	0.07	0.10	-	-	0.5	13	29.80	157	15.61	10.16	2136	41.66	68.04
e17	0.8	0.1	0.2	0.07	0.15	-	-	0.5	13	34.58	181	-	-	-	-	-
e18	0.8	0.1	0.2	0.07	0.20	-	-	0.5	13	29.95	188	-	-	-	-	-
e19	0.8	0.1	0.2	0.07	0.30	-	-	0.5	13	26.83	209	15.36	10.84	2134	41.97	60.01
c23	0.8	0.1	0.2	-	-	0.05	0.03	0.5	25	387.01	441	-	-	-	-	-
c24	0.8	0.1	0.2	0.07	0	-	-	0.5	25	375.74	791	-	-	-	-	-
e20	0.8	0.1	0.2	0.07	0.05	-	-	0.5	25	26.13	173	-	-	-	-	-
e21	0.8	0.1	0.2	0.07	0.10	-	-	0.5	25	37.14	244	-	-	-	-	-
e22	0.8	0.1	0.2	0.07	0.15	-	-	0.5	25	-	197	-	-	-	-	-
e23	0.8	0.1	0.2	0.07	0.20	-	-	0.5	25	36.34	215	-	-	-	-	-
e24	0.8	0.1	0.2	0.07	0.30	-	-	0.5	25	32.65	320	-	-	-	-	-

表 3

【 0 0 8 3 】

実施例 2 5

ベースポリマー(コポリオキシメチレン)の製造

トリオキサン94.4重量%、ジオキソラン5.6重量%とメチラル350ppmで、温度80 及び  
 圧力約 1 barでバッチ式反応器中に初期充填物を形成した。BF<sub>3</sub>30ppmを添加した。添加量  
 は、全モノマー混合物をベースとした。形成した粗なポリマーを水/トリエチルアミン混

10

20

30

40

50

合物中に懸濁し、次いで水/メタノール(10/90)混合物中、170℃で加水分解した。室温に冷却する際、ポリマーが微粉末状で沈澱し、これを吸引濾過し、水洗し、乾燥した。生成物のメルトインデックス(MFI)は、9 g/10分であった。以下の成分：アセチレンブラック190g、Kronos 2220 330g、Sicotan Yellow K2122 240g、Renol Brown EKX851 20g、Irganox 245 300g、Lichowachs E 200g、メラミン70g、ステアリン酸マグネシウム50g、Tinuvin 234 400g、Tinuvin 770 400g、Paraloid EXL2600(Rohn&Haas製)13kg、及び、ポリオキシメチレンベースポリマー（合計で100kgとなる量）を混合し、Henschelミキサー中でよく混合した。二軸押出機を使用して、混合物をペレット化した。機械的特性：引張弾性率2100N/mm<sup>2</sup>、降伏応力44.6N/mm<sup>2</sup>、破断点引張歪み61%；ホルムアルデヒド放出(VDA275)：16mg/kg。

10

**【 0 0 8 4 】****比較例 2 5**

以下の成分：アセチレンブラック190g、Kronos 2220 330g、Sicotan Yellow K2112 240g、Rehol Brown EKX861 20g、Irganox 245 600g、Licowachs C 200g、Eurelon 50g、ジシアンジアミド30g、Tinuvin 234 400g、Tinuvin 770 400g、Paraloid EXL2600(Rohn&Haas製)13kg、及びポリオキシメチレンベースポリマー（合計で100kgとなる量）を、Henschelミキサー中でよく混合した。二軸押出機を使用して、混合物をペレット化した。ベースポリマーは、実施例 2 5 で使用したベースポリマーと同一であった。機械的特性：引張弾性率2050N/mm<sup>2</sup>、降伏応力42.9N/mm<sup>2</sup>、破断点引張歪み55%；ホルムアルデヒド放出(VDA275)：225mg/kg。

20

---

 フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I  
 C 0 8 K 5/34 (2006.01) C 0 8 K 5/34

- (72)発明者 ディシュ, シュテファン  
 ドイツ連邦共和国 6 1 4 6 2 ケーニヒスシュタイン, フリードリッヒ - シュトルツェ・シュト  
 ラーセ 1 7
- (72)発明者 ヴィタン, クルト  
 ドイツ連邦共和国 6 5 7 1 9 ホフハイム, ツァイル 1 7 アー
- (72)発明者 ホフマン, エルンスト  
 ドイツ連邦共和国 6 3 8 0 8 ハイバッハ, シューパーシュトラーセ 2 4
- (72)発明者 クルツ, クラオス  
 ドイツ連邦共和国 6 5 4 5 1 ケルスターバッハ, ルドルフ - ブライトシャイト - シュトラーセ  
 2 アー

## 合議体

審判長 田口 昌浩

審判官 加賀 直人

審判官 大島 祥吾

- (56)参考文献 国際公開第 9 7 / 1 2 9 3 7 ( W O , A 1 )  
 特開昭 6 0 - 2 1 9 2 5 3 ( J P , A )  
 特開 2 0 0 0 - 8 6 7 3 8 ( J P , A )  
 特開平 4 - 1 4 5 1 1 4 ( J P , A )

## (58)調査した分野(Int.Cl., D B 名)

C08L 59/00

C08K 5/098

C08K 5/13

C08K 5/16

C08K 5/34