

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公表特許公報(A)

(11) 特許出願公表番号

特表2008-521950

(P2008-521950A)

(43) 公表日 平成20年6月26日(2008.6.26)

(51) Int.Cl.
C08G 2/06 (2006.01)F I
C08G 2/06テーマコード (参考)
4 J O 3 2

審査請求 未請求 予備審査請求 有 (全 18 頁)

(21) 出願番号 特願2007-541858 (P2007-541858)
 (86) (22) 出願日 平成17年11月28日 (2005.11.28)
 (85) 翻訳文提出日 平成19年7月27日 (2007.7.27)
 (86) 国際出願番号 PCT/EP2005/012673
 (87) 国際公開番号 W02006/058679
 (87) 国際公開日 平成18年6月8日 (2006.6.8)
 (31) 優先権主張番号 102004057867.2
 (32) 優先日 平成16年11月30日 (2004.11.30)
 (33) 優先権主張国 ドイツ (DE)

(71) 出願人 508020155
 ビーエーエスエフ ソシエタス・ヨーロピア
 BASF SE
 ドイツ連邦共和国 ルートヴィヒスハーフェン (番地なし)
 D-67056 Ludwigshafen, Germany
 (74) 代理人 100061815
 弁理士 矢野 敏雄
 (74) 代理人 100094798
 弁理士 山崎 利臣
 (74) 代理人 100099483
 弁理士 久野 琢也

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ポリオキシメチレンの製造方法

(57) 【要約】

モノマー a) を、カチオン性を示す開始剤 b) の存在下で、並びに場合により調節剤 c) の存在下で重合させ、次いで失活させ、そしてこのポリマーを分離することによりポリオキシメチレンを製造する方法において、混合領域、重合領域及び失活領域を有し、かつ反応領域の直径が重合領域の直径の < 90 % である、スタティックミキシングエレメントを有する管型反応器中で重合を実施することを特徴とする、ポリオキシメチレンを製造する方法。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

モノマー a) を、カチオン性開始剤 b) の存在下で、並びに場合により調節剤 c) の存在下で重合させ、次いでこのポリマーを失活させ、そして分離することによりポリオキシメチレンを製造する方法において、スタティックミキシングエレメントを有する管型反応器中で重合を実施し、その際、該管型反応器は混合領域、重合領域及び失活領域を有し、かつ該管型反応器の混合領域の直径は重合領域の直径の $< 90\%$ であることを特徴とする、ポリオキシメチレンを製造する方法。

【請求項 2】

反応器の失活領域の直径が、重合領域の直径の $< 95\%$ であることを特徴とする、請求項 1 に記載の方法。

10

【請求項 3】

失活領域が、1 ~ 5 区間から構成されていることを特徴とする、請求項 1 又は 2 に記載の方法。

【請求項 4】

失活領域中の最小区間の直径が、最大区間の直径の $30 \sim 95\%$ であることを特徴とする、請求項 1 から 3 までの何れか 1 項に記載の方法。

【請求項 5】

混合領域中のスタティックミキシングエレメント中のウェブの数が、重合領域と比べて $0 \sim 500\%$ 大きいことを特徴とする、請求項 1 から 4 までの何れか 1 項に記載の方法。

20

【請求項 6】

失活領域中のスタティックミキシングエレメント中のウェブの数が、重合領域と比べて $20 \sim 500\%$ 大きいことを特徴とする、請求項 1 から 5 までの何れか 1 項に記載の方法。

【請求項 7】

失活剤を、非プロトン性の非芳香族性溶剤中で添加することを特徴とする、請求項 1 から 6 までの何れか 1 項に記載の方法。

【請求項 8】

失活剤 d) を、エーテル構造単位を有する担体物質中で、重合混合物中に添加することを特徴とする、請求項 1 から 7 までの何れか 1 項に記載の方法。

30

【請求項 9】

担体が、製造されるポリオキシメチレンポリマー中に含まれる構造単位と同じ構造単位を有することを特徴とする、請求項 1 から 8 までの何れか 1 項に記載の方法。

【請求項 10】

担体物質として、オリゴマー又はポリマーポリオキシメチレンを使用することを特徴とする、請求項 1 から 9 までの何れか 1 項に記載の方法。

【請求項 11】

失活剤を、トリオキサンの処理量に対して $0.001 \sim 25 \text{ ppm}$ の量で添加することを特徴とする、請求項 1 から 10 までの何れか 1 項に記載の方法。

【請求項 12】

請求項 1 から 11 までの何れか 1 項に記載の方法条件により得られ、 d_{50} / d_{10} 値 (M_w に基づく) の商が $2.25 \sim 5.5$ であるポリオキシメチレンホモ - 又は - コポリマー。

40

【請求項 13】

d_{90} / d_{50} 値 (M_w に基づく) の商が $1.25 \sim 3.25$ である、請求項 12 に記載のポリオキシメチレンホモ - 又は - コポリマー。

【請求項 14】

d_{50} / d_{10} 値の商と d_{90} / d_{50} 値の商との差が少なくとも 0.25 である、請求項 12 又は 13 に記載のポリオキシメチレンホモ - 又は - コポリマー。

【発明の詳細な説明】

50

【技術分野】

【0001】

発明の詳細な説明

本発明は、ポリオキシメチレンの改善された製造方法及び該方法により得られるPOMポリマーに関する。

【0002】

管型反応器中でのPOMの熔融重合は、公知である。例えば、種々の構成の管型反応器が記載されてきた：「流動転移(fliessendem Uebergang)」、すなわち、一方では幾何学的に区別されない混合領域(E P - A 6 3 8 5 9 9、E P - A 6 3 8 3 5 7)、他方では反応領域と停止領域との空間の分離(E P - A 8 0 6 5 6)。この両方の方法は、種々の物質流束もしくは種々の粘度の液体の十分な混合を確保するための発端である。

10

【0003】

特定の問題は、熔融重合の際の停止剤の添加である。この場合、極めて少量の低分子成分(無機塩又は有機塩基)と、(高)粘度のポリマー-熔融物とを効率的に混合しなければならない。

【0004】

従来技術は、この問題の解決のために、主として反応器の構成を設定する：

- 停止領域の滞留時間の最適化(E P - A 6 3 8 5 9 9、E P - A 6 3 8 3 5 7)
- 隘路の組込及び反応器中の流速の変化(E P - A 8 0 6 5 6)。

【0005】

停止剤は、従来技術によれば、常に助剤(水、アルコール、又は他の溶剤)を用いて反応混合物中に導入する、例えばD E - A 3 7 0 3 7 9 0を参照のこと。

20

【0006】

有機停止試薬であれば、それぞれの場合において、これはポリマー-熔融物中の異物であり、すなわち、停止剤により新規な構造単位が最終生成物中に導入される。有機停止剤が更に溶剤中に存在する場合、付加的な構造単位が導入されることがある。この場合、鎖安定性及び色特性が不利である。

【0007】

無機停止試薬の場合、導入される量は理想的には開始剤の量に対して正確に適合させる。それというのも、過剰の塩基(蒸気圧なし)は除去することができないからである。過剰量でも作業することができる。

30

【0008】

この両方の場合において、生成物の質を改善するために停止剤の量を最小化することが望ましい。

【0009】

更に、異物(溶剤、低分子液体)の量を最小化することが望ましい。

【0010】

従って本発明の課題は、従来技術と比べて以下の利点を有するポリオキシメチレンの改善された製造方法を提供することである：

- ポリマー-熔融物における停止剤の添加及びより均一な分布の最適化、
- 改善された最終生成物の質、
- 合成物中の異物の低減、
- 反応器の停止領域中の滞留時間の最適化、
- ポリマー特性のより良好な再生産性、
- 脂肪族溶剤により改善されたポリマーの色、
- 非プロトン性溶剤により達せられるより安定なポリマー末端基。

40

【0011】

本発明の更なる課題は、低分子POMを可能な限り少ない割合で含有するポリオキシメチレンホモ-又は-コポリマーを製造することである。

【0012】

50

これに応じて、モノマー a) を、カチオン性開始剤 b) の存在下で、並びに場合により調節剤 c) の存在下で重合させ、次いでこのポリマーを失活させ、そして分離することによりポリオキシメチレンを製造する方法において、重合を、スタティックミキシングエレメントを有する管型反応器中で実施し、その際、該管型反応器は混合領域、重合領域及び失活領域を有し、かつ該管型反応器の混合領域の直径が重合領域の直径の < 90 % であることを特徴とする、ポリオキシメチレンを製造する方法を見出した。

【 0 0 1 3 】

好ましい実施態様は、引用形式請求項に記載されている。

【 0 0 1 4 】

更に、非対称のモル質量分布を有する POM ポリマーを見出した。

10

【 0 0 1 5 】

本方法は、高度の混合作用を有するそれぞれの反応器、例えば、トレー、ブローシェアミキサ、管型反応器、リスト (L i s t) 反応器、ニーダ、撹拌反応器、押出機及びベルト型反応器に基づいて実施することができる。

【 0 0 1 6 】

好適な反応器は、例えば：ケニックス (K e n i c s) (C h e m i n e e r I n c .) ; インターフェイシャルサーフィスジェネレータ (i n t e r f a c i a l s u r f a c e G e n e r a t o r) I S G 及びロープレッシャードロップ (l o w p r e s s u r e d r o p) ミキサ (R O S S E n g i n e e r i n g I n c .) ; S M V 、 S M X 、 S M X L 、 S M R (S u l z e r K o c h - G l i t s c h) ; 員ライナー (I n l i n e r) 系 4 5 (L i g h t n i n g I n c .) ; C S E ミキサ (F l u i t e c G e o r g A G) 。

20

【 0 0 1 7 】

生ずる POM ポリマーは当業者には知られており、かつ文献に記載されている。

【 0 0 1 8 】

殊に一般的には、このポリマーは、ポリマー主鎖中に少なくとも 50 mol % の繰り返し単位 - C H ₂ O - を有する。

【 0 0 1 9 】

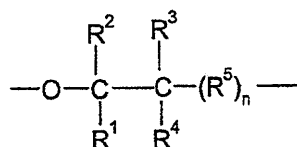
ホモポリマーは、一般的に、モノマー a) 、例えばホルムアルデヒド又はトリオキサンの重合により、好ましくは好適な触媒の存在下で製造する。

30

【 0 0 2 0 】

本発明の範囲内では、ポリオキシメチレンコポリマーが好ましく、特に、繰り返し単位 - C H ₂ O - の他に、更に 50 まで、好ましくは 0 . 0 1 ~ 2 0 、特に 0 . 1 ~ 1 0 mol % 、殊に好ましくは 0 . 5 ~ 3 mol % の繰り返し単位

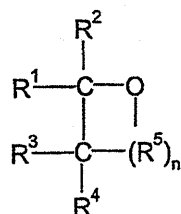
【 化 1 】



40

[式中、R¹ ~ R⁴ は、互いに無関係に、水素原子、C₁ ~ C₄ - アルキル基又は 1 ~ 4 個の C 原子を有するハロゲン置換されたアルキル基であり、かつ R⁵ は、- C H ₂ - 、- C H ₂ O - 、C₁ ~ C₄ - アルキル - 又は C₁ ~ C₄ - ハロアルキルで置換されたメチレン基又は相応のオキシメチレン基であり、かつ n は 0 ~ 3 の範囲内の値である] を有するポリオキシメチレンコポリマーである。有利に、これらの基は環状エーテルの開環によりコポリマー中に導入されていてもよい。好ましい環状エーテルは、式：

【化 2】



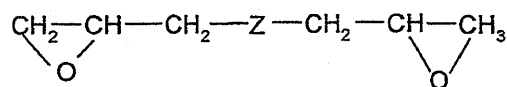
〔式中、 $R^1 \sim R^5$ 及び n は、上記の意味を表す〕の環状エーテルである。例えば、エチレンオキシド、1,2-プロピレンオキシド、1,2-ブチレンオキシド、1,3-ブチレンオキシド、1,3-ジオキサン、1,3-ジオキソラン及び1,3-ジオキセパンが環状エーテルとして挙げられ、並びに直鎖状オリゴホルマール又はポリホルマール、例えばポリジオキソラン又はポリジオキセパンがモノマーとして挙げられる。

10

【0021】

同様に、例えばトリオキサン、前記した環状エーテルと、第3のモノマー、好ましくは式

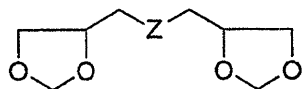
【化 3】



20

及び / 又は

【化 4】



〔式中、 Z は化学結合、 $-O-$ 、 $-OROR-$ ($R = C_1 \sim C_8$ -アルキレン又は $C_3 \sim C_8$ -シクロアルキレン)である〕の二官能性化合物との反応により製造されるオキシメチレンターポリマーが好適である。

30

【0022】

この種の好ましいモノマーは、若干の例を挙げれば、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レンとホルムアルデヒド、ジオキサン又はトリオキサンとの2:1のモル比のジエーテル、並びにグリシジル化合物2molと2~8個のC原子を有する脂肪族ジオール1molとからなるジエーテル、例えばエチレングリコール、1,4-ブタンジオール、1,3-ブタンジオール、シクロブタン-1,3-ジオール、1,2-プロパンジオール及びシクロヘキサン-1,4-ジオールのジグリシジルエーテルである。

【0023】

鎖末端にC-C結合又は $-O-CH_3$ 結合を有する、末端基が安定化されたポリオキシメチレンポリマーが特に有利である。

40

【0024】

好ましいポリオキシメチレンコポリマーは、少なくとも150の融点及び5000~300000、好ましくは7000~250000の範囲内の分子量(重量平均) M_w を有する。

【0025】

不均一性(M_w/M_n)2~15、好ましくは3~12、特に好ましくは3.5~9を有するPOMコポリマーが特に好ましい。この測定は、一般に(GPC)SEC(サイズ排除クロマトグラフィー)によって実施し、 M_n 値(数平均分子量)は一般に(GPC)SEC(サイズ排除クロマトグラフィー)によって測定する。

【0026】

50

この方法により得られるPOMポリマーは、好ましくは単峰性の分子量分布を有し、その際、低分子の割合は少ない。

【0027】

ポリオキシメチレンホモ - 又は - コポリマーは特に、2.25 ~ 5.5、好ましくは2.75 ~ 5、特に3.2 ~ 4.5の d_{50}/d_{10} 値(M_w に基づく)の商を有する。 d_{90}/d_{50} 値(M_w に基づく)の商は、好ましくは1.25 ~ 3.25、有利には1.75 ~ 2.75、特に2 ~ 2.5である。

【0028】

POMポリマーは、極めて小さい低分子の割合を有し、好ましくは、非対称の単峰性分布曲線を有し、その際、上述の商 d_{50}/d_{10} と d_{90}/d_{50} との差は少なくとも0.25、好ましくは1 ~ 3、特に1.0 ~ 2.3である。

10

【0029】

GPC(ゲル浸透クロマトグラフィー)によるモル質量測定:

溶出剤: ヘキサフルオロイソプロパノール + 0.05%トリフルオロ酢酸カリウム塩

カラム温度: 40

流速: 0.5 mL / 分

検出器: ディファレンシャルレフラクトメータ(Differential refraktometer) Agilent G1362A

【0030】

平衡化は、分子量 $M = 505$ ないし $M = 2740000$ を有するFa.PSSの狭い分布のPMAスタンダードを用いて実施した。この間隔の外に存在する溶出範囲は、外挿法により評価した。

20

【0031】

d_{50} 値は、一般的に当業者には、ポリマーの50%がより小さい M_w を有し、かつこれに依拠して50%がより大きい M_w を有する値であると解される。

【0032】

好ましくは、本発明にかかる方法により得られる粗製ポリオキシメチレンは、最大で3%、好ましくは最大で1%、有利には最大で0.05%のペレットのVDA275による残留ホルムアルデヒド含有率を有する。

【0033】

本発明にかかる方法は、好ましくはトリオキサンのホモ - 及び共重合に適用する。しかし、モノマーa)として、原則的に、それぞれ上述のモノマー、例えばテトロキサン(Tetroxan)又は(パラ)ホルムアルデヒドを使用することもできる。

30

【0034】

モノマー、例えばトリオキサンは、好ましくは、一般的に60 ~ 180 の温度で熔融状態で計量供給する。

【0035】

好ましくは、計量供給の際の反応混合物の温度は、62 ~ 170、特に120 ~ 160 である。

【0036】

ポリマーの分子量は、場合により(トリオキサン)重合の際に通常調節剤c)によって目的の値に調節することができる。調節剤としては、一価アルコールのアセタールもしくはホルマール、アルコール自体並びに連鎖移動剤として機能する少量の水(この存在は一般に完全には回避されない)が挙げられる。調節剤は、10 ~ 10000 ppm、好ましくは50 ~ 5000 ppmの量で使用する。

40

【0037】

開始剤b)(触媒とも称される)としては、(トリオキサン)重合の際に通常のカチオン性開始剤を使用する。プロトン酸、例えばフッ素化又は塩素化されたアルキル - 及びアリールスルホン酸、例えば過塩素酸、トリフロロメタンスルホン酸又はルイス酸、例えば四塩化スズ、五フッ化ヒ素、五フッ化リン及び三フッ化ホウ素並びにこれらの錯化合物及

50

び塩状の化合物、例えば三フッ化ホウ素 - エーテラート及びトリフェニルメチレンヘキサフルオロホスファートが好適である。この触媒（開始剤）は、約 0.001 ~ 1000 ppm、好ましくは 0.01 ~ 500 ppm、特に 0.05 ~ 10 ppm の量で使用する。一般に、この開始剤を希釈された形で、好ましくは 0.005 ~ 5 質量% の濃度で添加することが推奨される。このための溶剤としては、不活性化化合物、例えば脂肪族、環式脂肪族炭化水素、例えばシクロヘキサン、ハロゲン化された脂肪族炭化水素、グリコールエーテルなどを使用することができる。特に好ましくは、溶剤としてのトリグリム（トリエチレングリコールジメチルエーテル）並びに 1, 4 - ジオキサンである。

【0038】

モノマー並びにコモノマー a)、開始剤 b) 及び場合により調節剤 c) は任意に予備混合するか又は互いに別々に重合反応器に添加することもできる。更に、EP - A 129369 又は EP - A 128739 に記載されているように、成分 a)、b) 及び / 又は c) は、安定化のために、立体障害フェノールを含有してよい。

10

【0039】

不安定な末端基の割合を最小化するために、開始剤 b) を調節剤 c) 中に、モノマー a) 及び場合によりコモノマー a) への添加前に溶解させることが有利であることが判明している。

【0040】

開始剤を管型反応器の種々の箇所に計量供給することが有利であることが判明している。この場合、好ましい最小の間隔は、1 D (D = 上述の箇所での反応器の直径) である。

20

【0041】

重合は、混合領域、重合領域及び失活領域を有する管型反応器中で実施する。

【0042】

管型反応器の混合領域の直径は、本発明によれば、重合領域の直径の、具体的には重合領域の最大直径に対して、< 90%、好ましくは 10 ~ 90%、有利には 10 ~ 70%、特に 10 ~ 60% である。

【0043】

特に、混合領域のスタティックミキシングエレメントのウェブの数は、重合領域と比べて 0 ~ 500%、好ましくは 0 ~ 300%、特に 0 ~ 100% 大きい。

30

【0044】

本発明にかかる方法の別の実施態様においては、混合領域を種々の直径の区間に分けてよい。好ましくは、反応器中の混合領域全体の直径が同じである。

【0045】

この混合領域中の滞留時間は、好ましくは 1 ~ 300 秒、特に 5 ~ 60 秒である。

【0046】

反応器中の混合領域における剪断は、好ましくは 5 ~ 1000、好ましくは 10 ~ 750、特に 20 ~ 500 1/s である。

【0047】

スタティックミキサ中の剪断の計算は、以下のとおり実施する：

【数 1】

40

$$\gamma = \frac{kv}{D}$$

：剪断 [1 / s]

k : スタティックミキサの製造元の定数

【0048】

粘度は、好ましくは 0.1 mPas ~ 100 Pas、好ましくは 0.1 mPas ~ 10 Pas である。

【0049】

50

粘度の計算は、以下のとおり実施する：

【数 2】

$$\eta = \frac{\Delta p D^2}{Ne Re L v}$$

：粘度

p：ミキシングエレメントにわたる圧力損失

D：スタティックミキサの直径

Ne Re：スタティックミキサの特性値（ニュートン・レイノルズ（N e s t o n - R e 10
y n o l d s）数）

L：スタティックミキサの長さ

v：ミキサ中の流速

【0050】

重合のための滞留時間は、好ましくは0.1～40分、特に1～20分である。この重合は、好ましくは、少なくとも30%、特に60%より大きい変換率になるまで行う。

【0051】

一般的に、5～200bar（絶対圧）、好ましくは10～100bar（絶対圧）の重合の際の圧力に調節する手法が有効であることが判明している。

【0052】

20

本発明の別の実施形態においては、重合領域を種々の直径の区間、特に2～10区間、好ましくは2～5区間に分けてよい。最小直径は、最大直径に対して好ましくは20～100%、特に30～90%、特に好ましくは45～75%である。

【0053】

重合領域中の剪断は、好ましくは1～300、好ましくは2～100、特に3～501/sである。粘度は、好ましくは1～1000、好ましくは10～500、特に100～400Pasである。

【0054】

本発明によれば、この重合に引き続いて、重合混合物を、好ましくは相変化させずに直接失活させる。

30

【0055】

この触媒残留物の失活は、一般的に少なくとも1種の失活剤d)の添加により実施する。

【0056】

好適な失活剤は、例えばアンモニア、脂肪族及び芳香族アミン、塩基性反応を示す塩、例えばソーダ及びホウ砂である。これらは通常、ポリマーに好ましくは1質量%までの量で添加する。

【0057】

アルカリ（土類）金属、好ましくはナトリウムの有機化合物には、好ましくは30個までのC原子及び好ましくは1～4個のカルボキシル基を有する（環状）脂肪族、脂環式、又は芳香族カルボン酸の相応の塩が含まれる。この例は：ギ酸、酢酸、プロピオン酸、酪酸、イソ酪酸、カプリル酸、ステアリン酸、シクロヘキサンカルボン酸、コハク酸、アジピン酸、コルク酸、1,10-デカンジカルボン酸、1,4-シクロヘキサンジカルボン酸、テレフタル酸、1,2,3-プロパントリカルボン酸、1,3,5-シクロヘキサントリカルボン酸、トリメリット酸、1,2,3,4-シクロペンタンテトラカルボン酸、ピロメリット酸、安息香酸、置換安息香酸、二量体酸及び三量体酸のアルカリ金属塩並びに中性及び部分的に中性のモンタンワックス塩又はモンタンワックスエステル塩（モンタナート）である。本発明によれば、他の性質の酸基を有する塩、例えばアルカリパラフィン-、アルカリオレフィン-及びアルカリアリールスルホネート又はフェノレート並びにアルコレート、例えばメタノレート、エタノレート、グリコレートを使用してもよい。

40

50

【 0 0 5 8 】

好ましくは、好ましくは 2 ~ 18 個の C 原子、特に 2 ~ 6 個の C 原子を有し、かつ 4 個まで、好ましくは 2 個までのカルボキシル基を有するモノ - 及びポリカルボン酸、特に脂肪族モノ - 及びポリカルボン酸のナトリウム塩並びに好ましくは 2 ~ 15 個、特に 2 ~ 8 個の C 原子を有するナトリウムアルコラートを使用することが好ましい。特に好ましい代表例は、酢酸ナトリウム、プロピオン酸ナトリウム、酪酸ナトリウム、シュウ酸ナトリウム、マロン酸ナトリウム、コハク酸ナトリウム、ナトリウムメタノラート、ナトリウムエタノラート、ナトリウムグリコラートである。特に有利には、ナトリウムメタノラートを、使用される成分 b) の 1 ~ 5 倍の等モル量で使用することが殊に好ましい。種々のアルカリ (土類) 金属化合物の混合物を使用することもでき、その際、水酸化物も使用可能である。

10

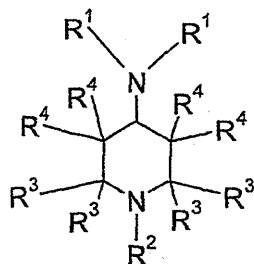
【 0 0 5 9 】

更に、アルキル基中に 2 ~ 30 個の C 原子を有するアルカリ土類金属アルキルが失活剤 d) として好ましい。特に有利な金属として、Li、Mg 及び Na が挙げられ、その際、n - ブチルリチウムが特に好ましい。

【 0 0 6 0 】

好ましい失活剤 d) は、式 I

【 化 5 】



20

[式中、R¹、R³、R⁴及びR⁵は、互いに無関係に、水素又はC₁ ~ C₁₀ - アルキル基であり、かつ

R²は、水素又はC₁ ~ C₁₀ - アルキル基又はO - R⁵である] の失活剤である。

30

【 0 0 6 1 】

好ましい基 R¹ ~ R⁵は、互いに無関係に、水素又はC₁ ~ C₄ - アルキル基、例えばメチル、エチル、n - プロピル、i - プロピル、n - ブチル、i - ブチル、s - ブチル、t - ブチルである。

【 0 0 6 2 】

特に好ましい失活剤 d) は、置換N含有複素環化合物、特にピペリジンの誘導体であり、その際、トリアセトンジアミン (4 - アミノ - 2, 2, 6, 6 - テトラメチルピペリジン) が特に好ましい。

【 0 0 6 3 】

この失活剤は、トリオキサンの処理量に対して、0.001 ~ 25 ppm、好ましくは0.01 ~ 5 ppm、特に0.05 ~ 2 ppmの量で計量供給する。この失活剤は、好ましくは、後述の担体 / 溶剤の一つに希釈されて存在する。この失活剤の担体 / 溶剤中の濃度は、0.001 ~ 10 %、好ましくは0.01 ~ 5 %、特に0.05 ~ 2 %、殊に好ましくは0.1 ~ 1 %である。

40

【 0 0 6 4 】

本発明によれば、管型反応器の失活領域の直径は、重合領域の直径の < 95 %、好ましくは20 ~ 95 %、特に30 ~ 90 %であり、特に好ましくは50 ~ 85 %である。

【 0 0 6 5 】

特に、失活領域のスタティックミキシングエレメントのウェブの数は、重合領域と比べて、0 ~ 500 %、好ましくは50 ~ 300 %、特に50 ~ 200 %大きい。

50

【0066】

本発明の別の実施形態においては、失活領域を種々の直径の区間、特に1～5区間、好ましくは2区間に分けてよい。この場合、最小区間の直径は、最大区間の直径の20～100%、好ましくは30～90%、特に50～90%である。

【0067】

2区間の失活領域の特に好ましい実施形態においては、第1の区間が、重合領域と比べて20～500、好ましくは50～300、特に50～200%大きい数のウェブを含有し、かつ第2の区間が、重合領域と比べて-100～500%、-100～300%、好ましくは-100～200%大きい数のウェブを含有する。

【0068】

失活領域中の切断は、好ましくは0.1～500、好ましくは1～100、特に3～75 1/sである。複数の区間(1～5、好ましくは2)の好ましい実施形態の場合、最小直径を有する区間、好ましくは重合領域の後続の第1の区間の切断は、10～200、好ましくは15～100、特に好ましくは20～75 1/sである。後続の区間においては、上述の値が当てはまる。

【0069】

粘度は、好ましくは1～1000、好ましくは100～800、特に150～600 Pa sである。

【0070】

失活領域中の滞留時間は、好ましくは0.5～20分、特に1～10分である。

【0071】

好ましくは、失活剤d)は、非プロトン性の非芳香族性の溶剤、例えば上述のモノマー及びコモノマー、例えばジオキソラン、トリオキサン、ブタンジオールホルマール、エチレンオキシド又はオリゴマーないしポリマーポリアセタール中で添加する。

【0072】

本発明にかかる方法の特に好ましい実施形態においては、失活剤d)を、エーテル構造単位を有する担体物質中で、重合混合物中に添加する。

【0073】

好ましくは、それぞれ製造されるべきPOMポリマー中に存在する構造単位と同じ構造単位を有する担体物質が好適である。これらは、特に、上述のモノマーa)並びにオリゴマーないしポリマーポリオキシメチレン又はポリアセタールと解される。

【0074】

好ましい液体での添加は、140～220 の温度で実施する。

【0075】

担体物質としてオリゴマー又はポリマーPOMポリマーを使用するのであれば、液体形での添加を160～220 の温度で行うことが同様に好ましい。かかるポリマーは、場合により慣用の添加剤を含有してよい。失活剤d)を含有する担体物質のかかる溶融物の計量供給のために、好ましくは、付属の押出機、プラグスクリー(Stopfschnecke)、溶融ポンプ(Schmelzpumpe)などのような装置を使用する。

【0076】

次いで一般的に、生じたポリマーを脱気装置中に供給する。

【0077】

次いで、生じたポリオキシメチレンポリマーを慣用の添加剤、例えば安定剤、ゴム、充填剤などで慣用的に後処理してよい。

【0078】

本発明にかかる手法によれば、停止剤(失活剤)を、より良好に計量供給し、そして混和することができる。

【0079】

本発明にかかる方法により得られるPOMは、質の利点、例えば改善された熱安定性、色、鎖分解の減少、良好な流動特性及び機械特性を有する。

10

20

30

40

50

【 0 0 8 0 】

本発明にかかる手法によれば、多峰性、好ましくは二峰性のモル質量分布を有するポリアセタールを製造することも可能である。このために、例えばトリオキサン流を、平行な管型反応器（少なくとも2つ）中で重合させ、種々のモル質量の分画を生じさせ、次いでこれを混合する。別個の経路において、パラメータの1つ又は組合せにより、所望のポリマーを製造し、次いで混合領域の上流又は下流で、停止剤を用いて、失活領域の下流で、又は脱気装置中又は押出機上で再び混合することができる。部分流を上述の箇所で混合することも可能である。

【 0 0 8 1 】

本発明による例

10

96.495質量%の液体トリオキサン、3.5質量%のジオキソラン及び0.005質量%のメチラルからの混合物を160 に加熱し、そしてスタティックミキサ（4ウエブ体及び8ウエブ体）を有する管型反応器中にポンプ輸送した。

【 0 0 8 2 】

この管型反応器は、反応領域及び停止領域からなるものであった。他方、この反応領域は、種々の直径を有する3区画からなるものであった（第1の反応器部12mm、第2の反応器部15mm、第3の反応器部27mm）。停止領域は、種々の直径を有する2区画からなるものであった（第1の反応器部8ウエブ体17mm、第2の反応器部4ウエブ体27mm）。

【 0 0 8 3 】

20

反応器と脱気段階との間の管路は、同様に停止領域として機能した。

【 0 0 8 4 】

Xppmの過塩素酸（1,4-ジオキサン中の0.01質量%溶液として）の添加により、重合を開始し、反応器出口の圧力を調節弁により調節して、20barになった。反応領域中の温度（165 ）及び停止領域中の温度（195 ）を、二重ジャケットを介して調節した。

【 0 0 8 5 】

2分の滞留時間の後に、過塩素酸に対して10倍過剰の物質質量中に停止剤が存在するように、反応器の停止領域中に停止剤としてのトリアセトンジアミン（1,3-ジオキソラン中の0.1質量%の溶液として）を計量供給し、そしてスタティックミキサを介して混和した。

30

【 0 0 8 6 】

更なる3分の滞留時間の後に、生成物（粗製POM）を、調節弁を介して脱気装置中で3barの圧力に下げ、これによりポリマー溶融物の揮発性成分を分離した。このポリマー溶融物中に、トリオキサン及びホルムアルデヒドの残留物が残留した。

【 0 0 8 7 】

この生成物を排出し、そしてGPCにかけた。

【 0 0 8 8 】

比較例2、比較例3

96.495質量%の液体トリオキサン、3.5質量%のジオキソラン及び0.005質量%のメチラルからの混合物を160 に加熱し、そしてスタティックミキサを有する管型反応器中にポンプ輸送した。

40

【 0 0 8 9 】

この管型反応器は、開始剤及び停止剤のための計量供給装置を備えた平らな管からなるものであった。この計量供給装置を、流れの方向に対して60°の角度で設けた。この管の直径は12mmであった。開始剤及び停止剤の混和のために、スタティックミキシングエレメントを設けた。反応領域中の温度（165 ）及び停止領域中の温度（195 ）を、二重ジャケットを介して調節した。

【 0 0 9 0 】

Xppmwの過塩素酸（1,4-ジオキサン中の0.01質量%溶液として）の添加に

50

より重合を開始し、反応器中の圧力は P b a r であった。

【 0 0 9 1 】

2 分の滞留時間の後に、過塩素酸に対して 1 0 倍過剰の物質質量中に停止剤が存在するように、反応器の停止領域中に停止剤としてのトリアセトンジアミン（ 1 , 3 - ジオキソラン中の 0 . 1 質量 % の溶液として）を計量供給し、そしてスタティックミキサを介して混和する。

【 0 0 9 2 】

更なる 3 分の滞留時間の後に、生成物（粗製 P O M ）を、調節弁を介して脱気装置中で 3 b a r の圧力に下げ、これによりポリマー溶融物の揮発性成分を分離した。このポリマー溶融物中に、トリオキサン及びホルムアルデヒドの残留物が残留した。

10

【 0 0 9 3 】

この生成物を排出し、そして G P C にかけた。

【 表 1 】

	本発明による例	比較例 1	比較例 2
X (= 過塩素酸の物質質量)	0,05 ppmw	0,05 ppmw	1 ppmw
P (= 管型反応器中の圧力)	20 bar	(反応無し)	15 bar
Mn / Mw	26 000 / 130 000	-	12 000 / 48 700

20

【 0 0 9 4 】

0 . 0 5 p p m w の開始剤量では、重合は本発明にかかる反応器中でのみ行われ、比較例 1 では、トリオキサンの混濁が観察されたにすぎない。開始剤濃度を 2 0 倍高めた比較例においては、重合は行われたが、低分子生成物が得られるにすぎなかった。これに対して、本発明にかかる管型反応器によれば、極めて少量の開始剤量で高モル質量のポリアセタールを製造することができる。

【 手続補正書 】

【 提出日 】 平成 18 年 8 月 24 日 (2006.8.24)

【 手続補正 1 】

【 補正対象書類名 】 特許請求の範囲

【 補正対象項目名 】 全文

【 補正方法 】 変更

【 補正の内容 】

【 特許請求の範囲 】

【 請求項 1 】

モノマー a) を、カチオン性開始剤 b) の存在下で、並びに場合により調節剤 c) の存在下で重合させ、次いでこのポリマーを失活させ、そして分離することによりポリオキシメチレンを製造する方法において、重合を、スタティックミキシングエレメントを有する管型反応器中で実施し、その際、該管型反応器は混合領域、重合領域及び失活領域を有し、かつ該管型反応器の混合領域の直径は重合領域の直径の < 9 0 % であり、かつこの反応器の失活領域の直径は重合領域の直径の < 9 5 % であることを特徴とする、ポリオキシメチレンを製造する方法。

【 請求項 2 】

失活領域が、 1 ~ 5 区間から構成されていることを特徴とする、請求項 1 に記載の方法。

【 請求項 3 】

失活領域中の最小区間の直径が、最大区間の直径の 3 0 ~ 9 5 % であることを特徴とす

る、請求項 1 又は 2 に記載の方法。

【請求項 4】

混合領域中のスタティックミキシングエレメント中のウェブの数が、重合領域と比べて 0 ~ 500 % 大きいことを特徴とする、請求項 1 から 3 までの何れか 1 項に記載の方法。

【請求項 5】

失活領域中のスタティックミキシングエレメント中のウェブの数が、重合領域と比べて 20 ~ 500 % 大きいことを特徴とする、請求項 1 から 4 までの何れか 1 項に記載の方法。

【請求項 6】

失活剤を、非プロトン性の非芳香族性溶剤中で添加することを特徴とする、請求項 1 から 5 までの何れか 1 項に記載の方法。

【請求項 7】

失活剤 d) を、エーテル構造単位を有する担体物質中で、重合混合物中に添加することを特徴とする、請求項 1 から 6 までの何れか 1 項に記載の方法。

【請求項 8】

担体が、製造されるポリオキシメチレンポリマー中に含まれる構造単位と同じ構造単位を有することを特徴とする、請求項 1 から 7 までの何れか 1 項に記載の方法。

【請求項 9】

担体物質として、オリゴマー又はポリマーポリオキシメチレンを使用することを特徴とする、請求項 1 から 8 までの何れか 1 項に記載の方法。

【請求項 10】

失活剤を、トリオキサンの処理量に対して 0.001 ~ 25 ppm の量で添加することを特徴とする、請求項 1 から 9 までの何れか 1 項に記載の方法。

【請求項 11】

請求項 1 から 10 までの何れか 1 項に記載の方法条件により得られ、 d_{50} / d_{10} 値 (M_w に基づく) の商が 2.25 ~ 5.5 であるポリオキシメチレンホモ - 又は - コポリマー。

【請求項 12】

d_{90} / d_{50} 値 (M_w に基づく) の商が 1.25 ~ 3.25 である、請求項 11 に記載のポリオキシメチレンホモ - 又は - コポリマー。

【請求項 13】

d_{50} / d_{10} 値の商と d_{90} / d_{50} 値の商との差が少なくとも 0.25 である、請求項 11 又は 12 に記載のポリオキシメチレンホモ - 又は - コポリマー。

【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2005/012673

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER		
C08G2/10	C08G2/08	C08G2/22 C08G2/30 B01J19/24
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) C08G B01J		
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 practical, search terms used) EPO-Internal		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 0 638 357 A (TICONA GMBH; HOECHST AKTIENGESELLSCHAFT) 15 February 1995 (1995-02-15) cited in the application column 1, line 1 - column 3, line 32; figure; examples	1-11
A	EP 0 028 499 A (UBE INDUSTRIES, LTD) 13 May 1981 (1981-05-13) page 1, lines 3-8 page 3, line 11 - page 10, line 37; claims; examples	1-11
X	WO 2004/065444 A (BASF AKTIENGESELLSCHAFT; STOECKELMANN, ELMAR; DAMES, BURKHARDT; HEINEM) 5 August 2004 (2004-08-05) page 1, line 37 - page 5, line 16; claims; examples	12-14
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> See patent family annex.		
* Special categories of cited documents : "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier document but published on or after the international filing date "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) "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 "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 "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 "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 "&" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search 27 January 2006		Date of mailing of the international search report 06/02/2006
Name and mailing address of the ISA/ European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016		Authorized officer Otegui Rebollo, J

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2005/012673

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 0638357	A	15-02-1995	BR 9403238 A	11-04-1995
			CA 2130029 A1	14-02-1995
			CN 1109069 A	27-09-1995
			DE 4327246 A1	16-02-1995
			JP 3285278 B2	27-05-2002
			JP 7070267 A	14-03-1995
			KR 332842 B1	25-10-2002
			RU 2130949 C1	27-05-1999
			TW 362990 A	01-07-1999
EP 0028499	A	13-05-1981	DE 3066423 D1	08-03-1984
			US 4352923 A	05-10-1982
WO 2004065444	A	05-08-2004	DE 10302716 A1	05-08-2004

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2005/012673

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES		
C08G2/10	C08G2/08	C08G2/22 C08G2/30 B01J19/24
Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC		
B. RECHERCHIERTE GEBIETE		
Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)		
C08G B01J		
Recherchierte, aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen		
Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)		
EPO-Internal		
C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	EP 0 638 357 A (TICONA GMBH; HOECHST AKTIENGESELLSCHAFT) 15. Februar 1995 (1995-02-15) in der Anmeldung erwähnt Spalte 1, Zeile 1 - Spalte 3, Zeile 32; Abbildung; Beispiele	1-11
A	EP 0 028 499 A (UBE INDUSTRIES, LTD) 13. Mai 1981 (1981-05-13) Seite 1, Zeilen 3-8 Seite 3, Zeile 11 - Seite 10, Zeile 37; Ansprüche; Beispiele	1-11
X	WO 2004/065444 A (BASF AKTIENGESELLSCHAFT; STOECKELMANN, ELMAR; DAMES, BURKHARDT; HEINEM) 5. August 2004 (2004-08-05) Seite 1, Zeile 37 - Seite 5, Zeile 16; Ansprüche; Beispiele	12-14
<input type="checkbox"/> Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen <input checked="" type="checkbox"/> Siehe Anhang Patentfamilie		
* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen : *A* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist *E* älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist *L* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt) *O* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht *P* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist *T* Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist *X* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden *Y* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist *Z* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist		
Datum des Abschlusses der internationalen Recherche		Absenddatum des internationalen Recherchenberichts
27. Januar 2006		06/02/2006
Name und Postanschrift der internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax (+31-70) 340-3016		Bevollmächtigter Bediensteter Otegui Rebollo, J

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichung | le zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2005/012673

im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP 0638357	A	15-02-1995	BR 9403238 A	11-04-1995
			CA 2130029 A1	14-02-1995
			CN 1109069 A	27-09-1995
			DE 4327246 A1	16-02-1995
			JP 3285278 B2	27-05-2002
			JP 7070267 A	14-03-1995
			KR 332842 B1	25-10-2002
			RU 2130949 C1	27-05-1999
			TW 362990 A	01-07-1999
EP 0028499	A	13-05-1981	DE 3066423 D1	08-03-1984
			US 4352923 A	05-10-1982
WO 2004065444	A	05-08-2004	DE 10302716 A1	05-08-2004

フロントページの続き

(81)指定国 AP(BW,GH,GM,KE,LS,MW,MZ,NA,SD,SL,SZ,TZ,UG,ZM,ZW),EA(AM,AZ,BY,KG,KZ,MD,RU,TJ,TM),EP(AT,BE,BG,CH,CY,CZ,DE,DK,EE,ES,FI,FR,GB,GR,HU,IE,IS,IT,LT,LU,LV,MC,NL,PL,PT,RO,SE,SI,SK,TR),OA(BF,BJ,CF,CG,CI,CM,GA,GN,GQ,GW,ML,MR,NE,SN,TD,TG),AE,AG,AL,AM,AT,AU,AZ,BA,BB,BG,BR,BW,BY,BZ,CA,CH,CN,CO,CR,CU,CZ,DE,DK,DM,DZ,EC,EE,EG,ES,FI,GB,GD,GE,GH,GM,HR,HU,ID,IL,IN,IS,JP,KE,KG,KM,KN,KP,KR,KZ,LC,LK,LR,LS,LT,LU,LV,LY,MA,MD,MG,MK,MN,MW,MX,MZ,NA,NG,NI,NO,NZ,OM,PG,PH,PL,PT,RO,RU,SC,SD,SE,SG,SK,SL,SM,SY,TJ,TM,TN,TR,TT,TZ,UA,UG,US,UZ,VC,VN,YU,ZA,ZM,ZW

(74)代理人 100110593

弁理士 杉本 博司

(74)代理人 100114890

弁理士 アインゼル・フェリックス＝ラインハルト

(74)代理人 230100044

弁護士 ラインハルト・アインゼル

(72)発明者 イェンス アスマン

ドイツ連邦共和国 マンハイム アウガルテンシュトラッセ 9 5

(72)発明者 クヌート ツェルナー

ドイツ連邦共和国 マンハイム モルシュトラッセ 1 6

(72)発明者 ヨハネス ハイネマン

ベルギー国 ブリュッセル アヴェニュー ルイーズ 1 3 5 アpartment 4 . 2

(72)発明者 エルマー シュテッケルマン

ドイツ連邦共和国 マンハイム カントシュトラッセ 1 7

(72)発明者 アヒム シュタンマー

ドイツ連邦共和国 フラインスハイム ブットシュテッター シュトラッセ 6

Fターム(参考) 4J032 AA02 AA05 AB06 AB07 AC02 AC13 AC17 AC18 AC42 AD37

AD38 AD41 AD45 AD51 AE02 AF08