(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2018年6月28日(28.06.2018)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2018/116597 A1

(51) 国際特許分類:
C08L 59/00 (2006.01) *C08K 5/13* (2006.01)
C08K 5/098 (2006.01)

(21) 国際出願番号： PCT/JP2017/037336

(22) 国際出願日： 2017年10月16日(16.10.2017)

(25) 国際出願の言語： 日本語

(26) 国際公開の言語： 日本語

(30) 優先権データ：
特願 2016-247413 2016年12月21日(21.12.2016) JP

(71) 出願人: ポリプラスチックス株式会社 **(POLYPLASTICS CO., LTD.)** [JP/JP]; 〒1088280 東京都港区港南二丁目１８番１号 Tokyo (JP).

(72) 発明者: 堀口 忠洋 **(HORIGUCHI Tadahiro)**; 〒4168533 静岡県富士市宮島９７３番地 ポリプラスチックス株式会社内 Shizuoka (JP).

(74) 代理人: 正林 真之，外 **(SHOBAYASHI Masayuki** et al.); 〒1000005 東京都千代田区丸の内１－７－１２ サピアタワー Tokyo (JP).

(81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類：

一 国際調査報告（条約第21条(3)）

(54) Title: POLYACETAL RESIN COMPOSITION AND METHOD FOR PRODUCING SAME

(54) 発明の名称： ポリアセタール樹脂組成物およびその製造方法

(57) Abstract: The aim of the present invention is to provide a polyacetal resin composition with which the occurrence of clogging in the screen mesh of an extruder can be suppressed. This aim is achieved by a polyacetal resin composition which comprises (A) 100 parts by mass of polyacetal resin, (B) 0.01 to 1.0 parts by mass of a hindered phenolic antioxidant, and (C) 0.01 to 0.5 parts by mass of a fatty acid calcium salt, the amount of Al relative to the (C) fatty acid calcium salt being 50 ppm or less.

(57) 要約： 本発明の目的は、押出機のスクリーンメッシュ目詰まりの発生を抑制するポリアセタール樹脂組成物を提供することである。 （Ａ）ポリアセタール樹脂１００質量部と、（Ｂ）ヒンダードフェノール系酸化防止剤０．０１～１．０質量部と、（Ｃ）脂肪酸カルシウム塩０．０１～０．５質量部とを含有し、（Ｃ）脂肪酸カルシウム塩に対するＡｌ量が５０ｐｐｍ以下であるポリアセタール樹脂組成物によって達成された。

WO 2018/116597 A1

明　細　書

発明の名称 ： ポリアセタール樹脂組成物およびその製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、ポリアセタール樹脂にヒンダードフェノール系酸化防止剤と特定の脂肪酸カルシウム塩とを配合してなる、加熱混練押出時に押出機吐出部のスクリーンメッシュの目詰まりによる樹脂圧力の上昇が少ないポリアセタール樹脂組成物に関する。さらに色相、滞留変色性、耐熱水性に優れたポリアセタール樹脂組成物に関する。

背景技術

[0002] 従来より、ポリアセタール樹脂は機械的性質、耐疲労性、耐摩擦・摩耗性、耐薬品性、及び成形性に優れ、自動車、電気・電子機器、その他の精密機械、建材配管等に利用されている。これらの利用目的で使用されるポリアセタール樹脂には、耐熱安定性、着色性を改善するために、脂肪酸カルシウム塩を添加することがしばしば行われる（特許文献１）。

[0003] 一方、炭酸カルシウムと脂肪酸を同時に存在させ、その樹脂組成物中のＮａ量、Ｓｒ量を規定することにより、耐クリープ特性等の物性を改良することも行われている（特許文献２）。

このように脂肪酸カルシウム塩は、ポリアセタール樹脂組成物の物性、着色を大いに改善し、その不純物としての金属が微量でありながらも、その物性、着色に大きく寄与していることが知られている。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献1：特開平２－１６６１４９号公報

特許文献2：国際公開第２００５／０７１０１１号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0005] ところが、この脂肪酸カルシウム塩を使用する系での生産を重ねる中で、

樹脂の混練、押出工程において、スクリーンメッシュを装着したブレーカープレートの上流部に樹脂圧力の上昇が発生することがあった。本圧力上昇は、樹脂温度の上昇を引き起こし、押出後のペレット色相を悪化させる等の品質劣化を促進した。

[0006] また、本圧力上昇が短時間で過大になればベントアップ等の不具合を引き起こし、圧力上昇の原因であるスクリーンメッシュの目詰まりを解消するためにスクリーンメッシュを頻繁に交換する必要が生じ、生産性の低下を招くことがあった。さらに、押出後の品質に関し、滞留変色性が大きく、耐熱水性が不十分であることがあった。

[0007] 本発明は、上記スクリーンメッシュの目詰まりを抑制し、押出機吐出部の樹脂圧力の上昇を抑制するポリアセタール樹脂組成物を提供することを目的とする。また、優れた色相、滞留変色性、耐熱水性のポリアセタール樹脂組成物を提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

[0008] 本発明者らは、下記手段によって本発明の目的を達成することができることを見出した。

[0009] （１） （Ａ）ポリアセタール樹脂１００質量部と、

（Ｂ）ヒンダードフェノール系酸化防止剤０．０１～１．０質量部と、

（Ｃ）脂肪酸カルシウム塩０．０１～０．５質量部とを含有し、（Ｃ）脂肪酸カルシウム塩に対するＡｌ量が５０ｐｐｍ以下であるポリアセタール樹脂組成物。

（２） 脂肪酸カルシウム塩に対するＮａ量が１００ｐｐｍ以下である（１）記載のポリアセタール樹脂組成物。

（３） 前記（Ｃ）脂肪酸カルシウム塩が、１２－ヒドロキシステアリン酸カルシウム、ステアリン酸カルシウム、パルミチン酸カルシウムから選ばれた少なくとも１種である（１）または（２）に記載のポリアセタール樹脂組成物。

（４）　ポリアセタール樹脂と、ヒンダードフェノール系酸化防止剤と、脂肪酸カルシウム塩とを含む原料組成物を押出機に投入し、押出機内で前記原料組成物を混練、押出ししポリアセタール樹脂組成物からなるペレットを製造する方法において、該脂肪酸カルシウム塩に対するＡｌ量が５０ｐｐｍ以下である、ポリアセタール樹脂組成物の製造方法。

[0010]　以下、本発明の実施形態について詳細に説明する。

＜ポリアセタール樹脂組成物＞

本発明のポリアセタール樹脂組成物は、（Ａ）ポリアセタール樹脂１００質量部と、（Ｂ）ヒンダードフェノール系酸化防止剤０．０１～１．０質量部と、（Ｃ）脂肪酸カルシウム塩０．０１～０．５質量部とを含有し、（Ｃ）脂肪酸カルシウム塩に対するＡｌ量が５０ｐｐｍ以下である、ことを特徴とする。

[0011]　≪ポリアセタール樹脂≫

本発明において用いるポリアセタール樹脂の種類は、本発明の目的を阻害しない範囲で特に制限されず、従来、種々の用途に使用されるポリアセタール樹脂から適宜選択して使用することができる。

[0012]　ポリアセタール樹脂には、オキシメチレン基（－CH_2O－）のみを構成単位とするポリアセタールホモポリマー、及びオキシメチレン基以外に他のコモノマー単位を構成単位として含有するポリアセタールコポリマーが含まれる。コポリマーにおいて、コモノマー単位には、オキシＣ２－６アルキレン単位（例えば、オキシエチレン基（－CH_2CH_2O－）、オキシプロピレン基、オキシテトラメチレン基等のオキシＣ２－４アルキレン単位）が含まれる。コモノマー単位の含有量は、ポリアセタール系樹脂の構成単位全体に対して、例えば、０．０１～３０モル％、好ましくは０．０３～２０モル％、さらに好ましくは０．０３～１５モル％程度の範囲から選択できる。

[0013]　ポリアセタール樹脂がポリアセタールコポリマーである場合は、二成分で構成されたコポリマー、三成分で構成されたターポリマー等であってもよい。ポリアセタールコポリマーは、ランダムコポリマーの他、ブロックコポリ

マー、グラフトコポリマー等であってもよい。また、ポリアセタール系樹脂は、線状のみならず分岐構造であってもよく、架橋構造を有していてもよい。さらに、ポリアセタール系樹脂の末端は、例えば、酢酸、プロピオン酸等のカルボン酸又はそれらの無水物とのエステル化等により安定化してもよい。

[0014] ポリアセタール樹脂としては、例えば、ホルムアルデヒドのアニオン重合により製造できる。また、トリオキサンまたはホルムアルデヒドを主モノマーとし、エチレンオキサイド、プロピレンオキサイド、１，３－ジオキソラン、１，３－ジオキサン、ジエチレングリコールホルマール、１，４－ブタンジオールホルマール等の環状エーテルや環状ホルマールをコモノマーとして、これらをカチオン共重合することにより製造できる。

[0015] ≪ヒンダードフェノール系酸化防止剤≫

本発明で使用されるヒンダードフェノール系酸化防止剤は、特に構造は問わず、ＩＲＧＡＮＯＸ１０１０、同１０３５、同１０７６、同１０９８、同１１３５、同１３３０、同１４２５、同２４５、同２５９、同５６５、同３１１４等（以上製品名、ＢＡＳＦジャパン社製）、市販の化合物を使用することができる。

[0016] ポリアセタール樹脂組成物中のヒンダードフェノール系酸化防止剤の含有量は、ポリアセタール樹脂１００質量部に対して、０．０１質量部以上１．０質量部以下である。より好ましい含有量は、０．１質量部以上０．６質量部以下である。 酸化防止剤の配合量が少ないと、酸化防止特性を十分に得られないため、好ましくない。（Ｂ）酸化防止剤の配合量が過剰の場合、樹脂組成物の機械特性や成形性等に悪影響を生じ得るため、好ましくない。

[0017] ≪脂肪酸カルシウム塩≫

脂肪酸カルシウム塩を構成する脂肪酸は、飽和脂肪酸であってもよく、不飽和脂肪酸であってもよい。このような脂肪酸としては、炭素数１０以上の１価又は２価の脂肪酸、例えば、炭素数１０以上の１価の飽和脂肪酸［カプリン酸、ラウリン酸、ミリスチン酸、ペンタデシル酸、パルミチン酸、ステ

アリン酸、アラキン酸、ベヘン酸、モンタン酸等のＣ１０－３４飽和脂肪酸（好ましくはＣ１０－３０飽和脂肪酸）等］、炭素数１０以上の１価の不飽和脂肪酸［オレイン酸、リノール酸、リノレン酸、アラキドン酸、エルカ酸等のＣ１０－３４不飽和脂肪酸（好ましくはＣ１０－３０不飽和脂肪酸）等］、炭素数１０以上の２価の脂肪酸（二塩基性脂肪酸）［セバシン酸、ドデカン酸、テトラデカン酸、タプシア酸等の２価のＣ１０－３０飽和脂肪酸（好ましくは２価のＣ１０－２０飽和脂肪酸）、デセン二酸、ドデセン二酸等の２価のＣ１０－３０不飽和脂肪酸（好ましくは２価のＣ１０－２０不飽和脂肪酸）等］が例示できる。

[0018] また、上記の脂肪酸には、その一部の水素原子がヒドロキシル基等の置換基で置換され、分子内に１又は複数のヒドロキシル基等を有する脂肪酸（例えば、１２－ヒドロキシステアリン酸等のヒドロキシ飽和Ｃ１０－２６脂肪酸等）も含まれ、また精製の精度により炭素数が若干相違する脂肪酸も含まれるものである。

本発明において、特に好ましい脂肪酸カルシウム塩は、ステアリン酸カルシウム、１２－ヒドロキシステアリン酸カルシウム、パルミチン酸カルシウムである。

[0019] ポリアセタール樹脂組成物中の脂肪酸カルシウム塩の含有量は、ポリアセタール樹脂１００質量部に対して、０．０１質量部以上０．５質量部以下である。脂肪酸カルシウム塩の含有量が０．０１質量部以上であれば成形体の耐熱性が向上するという理由で好ましく、０．５質量部以下であれば成形体の変色が少ないという理由で好ましい。好ましい脂肪酸カルシウム塩の上記含有量は、０．０３質量部以上０．４質量部以下である。

[0020] ≪脂肪酸カルシウム塩に対するＡＩ量が５０ｐｐｍ以下≫

本発明は、脂肪酸カルシウム塩に対するＡＩ量を少なくすることによって、生産性を低下させるスクリーンメッシュ目詰りの発生が抑えられることを見出したものである。ＡＩ量は少なければ少ないほどよいが、５０ｐｐｍ以下であれば、スクリーンメッシュの交換時間を大幅に延すことが可能となり

、好ましくは２０ｐｐｍ以下である。

[0021] 脂肪酸カルシウム塩に含まれるＡｌ量を減らすには、合成反応系で余計な金属への接触を減らすような合成経路を経由することや、合成した脂肪酸カルシウム塩を、有機溶媒－イオン交換水を用いて再結晶、洗浄する方法等が挙げられる。

その他の金属としては、Ｎａ量が同時に少ない方が、スクリーンメッシュ目詰りの発生が抑えられる。Ｎａ量としては、１００ｐｐｍ以下であれば、効果を発揮することができる。

[0022] ＜その他の成分＞

ポリアセタール樹脂組成物には、本発明の目的や効果を損なわない範囲であれば、公知の各種安定剤や添加剤をさらに配合することができる。例えば、各種の着色剤、離型剤、メラミン等の安定剤、核剤、帯電防止剤、その他の界面活性剤、異種ポリマー等を挙げることができる。

[0023] ＜ポリアセタール樹脂組成物の製造方法＞

ポリアセタール樹脂組成物の製造方法は、特に限定されず、上記の成分を上記の特定の配合割合で含むようにできればどのような方法も採用可能である。例えば、樹脂組成物の製造法として知られ一般に用いられる方法により容易に製造することができる。具体的には、組成物を構成する各成分を混合した後、一軸又は二軸の押出機により溶融混練して押出し、これを切断してペレット状組成物を製造する方法が挙げられる。

実施例

[0024] 以下、実施例により本発明を具体的に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

＜試験体の製造＞

〔（Ａ）ポリアセタール樹脂の調製〕

（Ａ１）メルトインデックス（ＭＩ）が９．０ｇ／１０ｍｉｎであるポリアセタール樹脂

重合反応装置として連続式二軸重合機を用いた。この重合機は、外側に加

熱用又は冷却用の媒体を通すためのジャケットが付いており、その内部には撹拌、推進用の多数のバドルを付した２本の回転軸が長手方向に設けられている。この二軸重合機のジャケットに８０℃の熱媒を通し、２本の回転軸を一定の速度で回転させながら、その一端に、連鎖移動剤としてのメチラール６５０ｐｐｍを含むトリオキサンを連続的に供給し、該トリオキサンに対して、コモノマーとしての１，３－ジオキソランを、全モノマー（トリオキサン及びコモノマー）に対して３．３質量％添加して、この混合液に、開始剤としての三フッ化ホウ素を全モノマーに対して２０ｐｐｍ連続添加して共重合を行なった。

[0025] その後、重合機の他端に設けられた吐出口から粗ポリアセタール共重合体を排出した。排出された反応生成物は速やかに破砕機に通しながら、トリエチルアミンを０．０５質量％含有する６０℃の水溶液に加え開始剤を失活させた。さらに、分離、洗浄、乾燥することで、粗ポリアセタール共重合体を得た。

[0026] 次いで、この粗ポリアセタール共重合体１００質量部に対して、トリエチルアミン５質量％水溶液３質量％を添加し、２軸押出機にて２１０℃で溶融混練し不安定部分を除去し、ポリアセタール樹脂を得た。メルトインデックス測定装置：Ｍｅｌｔ Ｉｎｄｅｘｅｒ Ｌ２０２型（タカラサーミスタ社製）を用い、荷重２．１６ｋｇ、温度１９０℃の条件で測定した結果、メルトインデックス（ＭＩ）は、９．０ｇ／１０ｍｉｎであった。

[0027] 〔（Ｂ）ヒンダードフェノール系酸化防止剤〕

ペンタエリスリトールテトラキス［３－（３，５－ジ－ｔ－ブチル－４－ヒドロキシフェニル）プロピオネート］（製品名：ＩＲＧＡＮＯＸ１０１０，ＢＡＳＦジャパン社製）

[0028] 〔（Ｃ）脂肪酸カルシウム塩〕

Ｃ－１：Ａｌ量５ｐｐｍ、Ｎａ量４０ｐｐｍの１２－ヒドロキシステアリン酸カルシウム

Ｃ－２：Ａｌ量１０００ｐｐｍ、Ｎａ量３５０ｐｐｍ１２－ヒドロキシステ

アリン酸カルシウム（ＡＩ、Ｎａ減量処理せず）

Ｃ－３：ＡＩ量５ｐｐｍ、Ｎａ量２０ｐｐｍパルミチン酸カルシウム

Ｃ－４：ＡＩ量９００ｐｐｍ、Ｎａ量４００ｐｐｍのパルミチン酸カルシウム（ＡＩ、Ｎａ減量処理せず）

Ｃ－５：ＡＩ量５ｐｐｍ、Ｎａ量１０ｐｐｍのステアリン酸カルシウム

Ｃ－６：ＡＩ量９５０ｐｐｍ、Ｎａ量３００ｐｐｍのステアリン酸カルシウム（ＡＩ、Ｎａ減量処理せず）

Ｃ－７：ＡＩ量１００ｐｐｍ、Ｎａ量５０ｐｐｍの１２－ヒドロキシステアリン酸カルシウム

Ｃ－８：ＡＩ量４５ｐｐｍ、Ｎａ量２０ｐｐｍの１２－ヒドロキシステアリン酸カルシウム

[0029] 前記１２－ヒドロキシステアリン酸カルシウムおよびパルミチン酸カルシウム、ステアリン酸カルシウムに対するＡＩ量およびＮａ量は、誘導結合プラズマ発光分光分析（ＩＣＰ－ＡＥＳ、スペクトロ製ＣＩＲＯＳＣＣＤ－１２０）にて、乾式灰化した溶液を分析試料として定量した。

乾式灰化：サンプル０．１ｇを白金ルツボに量り取り、電器コンロで炭化した後、電気炉（６００℃×１ｈｒ）で灰化した。灰化したサンプルは３．５％塩酸水溶液５ｍＬで溶解させて回収し、その溶液を超純水にて２５ｍＬに定容した。

[0030] 〔ポリアセタール樹脂組成物の製造〕

ポリアセタール樹脂組成物の製造は、従来の樹脂組成物製造方法として一般に用いられている公知の方法により容易に調製される。上記に記載の（Ａ）ポリアセタール樹脂に（Ｂ）ヒンダードフェノール系酸化防止剤、（Ｃ）脂肪酸カルシウム塩を表１に示す割合で添加混合し、二軸の押出機で溶融混練して、実施例及び比較例に係るペレット状の樹脂組成物を製造した。

[0031] 二軸押出機は１ヶ所のベント口を有する３０ｍｍ径で、吐出部に１００メッシュのスクリーンメッシュを装着した。Ｌ／Ｄ＝３５、押出温度２００℃、スクリュー回転数１２０ｒｐｍ、ベント真空度－７００ｍｍＨｇ、吐出量

１５ｋｇ／ｈｒの条件で運転した。

[0032] 以上の方法により製造したポリアセタール樹脂組成物について、下記の評価を行った。下記の評価は特に記載のない限り、２３℃、５０％ＲＨの環境条件にて測定したものである。

＜溶融滞留後の変色度（滞留変色）＞

実施例及び比較例において調製したポリアセタール樹脂組成物から、次に示す２つの成形条件で、寸法７０ｍｍ×５０ｍｍ×３ｍｍの平板を各々成形し、各成形品の色相（Ｌ、ａ、ｂ）を色差計ＳＥ－２０００（日本電色工業社製）で測定した。その後、溶融滞留後の変色度（ΔＥ）を計算した。

[0033] （共通成形条件）

射出成形機：住友重機械工業社製「ＳＥ１００ＤＵ」

シリンダー温度：２１０℃（フィード部からノズルまで）

金型温度：８０℃

射出速度：１．５ｍ／ｍｉｎ

[0034] （可変成形条件）

成形条件１：シリンダー内への溶融樹脂の滞留をさせずに、４０秒の成形サイクルで成形。

成形条件２：シリンダー内に溶融樹脂を３０分間滞留させた後、成形。

（溶融滞留後の変色度（ΔＥ）の計算）

溶融滞留後の変色度（ΔＥ）は、次の式を用いて計算した。

$\Delta E = \{(L_1 - L_0)^2 + (a_1 - a_0)^2 + (b_1 - b_0)^2\}^{1/2}$

ここで、L_1、a_1、b_1は成形条件２（溶融滞留３０分後）による成形品の色相を示し、L_0、a_0、b_0は成形条件１による成形品の色相を示す。

[0035] ＜耐熱水性評価＞

ＩＳＯ２０７５３（Ｔｙｐｅ　１Ａ）に準拠した引張試験片を用い、１２０℃の熱水の入ったオートクレーブに１０日間浸漬させた後取り出し、ＩＳＯ５２７－１，２に準拠して引張強さを測定した。引張強さ保持率は、上記に準拠して測定した浸漬前の引張強さの値を１００％として計算した。

[0036] ＜ペレットにおける色相の評価＞

色差計ＳＥ－２０００（日本電色工業社製）を用いて、ペレット測定用のセル（丸セル）にペレットを所定量入れ、試料台に置き、カバーを被せ、測定したときに表示されるｂ値を読み取った。

＜樹脂圧力の上昇＞

押出操作開始４時間後の樹脂圧力を、初期圧力と比較して、圧力上昇率が５％未満を◎、５％以上１０％未満を○、１０％以上を×とした。

[0037] 処方、結果を表１、２で示す。

[表1]

処方				実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6	比較例1	比較例2	比較例3	比較例4
素材	原料	金属量 (ppm) Al	金属量 (ppm) Na										
A	M90	-	-	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
B	IRGANOX 1010	-	-	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25
C	1	5	40	0.10	0.40								
	2	1000	350									0.10	
	3	5	20					0.10					
	4	900	400								0.10		
	5	5	10			0.10	0.40						
	6	950	300							0.10			
	7	100	50										0.10
	8	45	20						0.10				

[表2]

評価項目	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6	比較例1	比較例2	比較例3	比較例4
樹脂圧力の上昇	◎	○	◎	○	◎	○	×	×	×	×
滞留変色	0.6	1.0	0.8	1.0	0.7	0.9	1.3	1.3	1.4	1.3
耐熱水性（引張強さ保持率）%	70	65	80	75	70	60	50	40	45	55
ペレットb値	1.2	1.5	1.3	1.5	1.1	1.4	1.8	1.8	1.7	1.6

[0038] 表１、２からＡｌ量を減量することによって樹脂圧力上昇が抑制され、生産性が向上することが確認された。ペレット色相、滞留変色性および耐熱水性においても改善が確認された。

請求の範囲

[請求項1] （Ａ）ポリアセタール樹脂１００質量部と、

（Ｂ）ヒンダードフェノール系酸化防止剤０．０１～１．０質量部と、

（Ｃ）脂肪酸カルシウム塩０．０１～０．５質量部とを含有し、（Ｃ）脂肪酸カルシウム塩に対するＡｌ量が５０ｐｐｍ以下であるポリアセタール樹脂組成物。

[請求項2] 脂肪酸カルシウム塩に対するＮａ量が１００ｐｐｍ以下である請求項１記載のポリアセタール樹脂組成物。

[請求項3] 前記（Ｃ）脂肪酸カルシウム塩が、１２－ヒドロキシステアリン酸カルシウム、ステアリン酸カルシウム、パルミチン酸カルシウムから選ばれた少なくとも１種である請求項１または２に記載のポリアセタール樹脂組成物。

[請求項4] ポリアセタール樹脂と、ヒンダードフェノール系酸化防止剤と、脂肪酸カルシウム塩とを含む原料組成物を押出機に投入し、押出機内で前記原料組成物を混練、押出ししポリアセタール樹脂組成物からなるペレットを製造する方法において、該脂肪酸カルシウム塩に対するＡｌ量が５０ｐｐｍ以下である、ポリアセタール樹脂組成物の製造方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2017/037336

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
Int.Cl. C08L59/00(2006.01)i, C08K5/098(2006.01)i, C08K5/13(2006.01)i

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. C08L59/00, C08K5/098, C08K5/13

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Published examined utility model applications of Japan	1922-1996
Published unexamined utility model applications of Japan	1971-2017
Registered utility model specifications of Japan	1996-2017
Published registered utility model applications of Japan	1994-2017

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)
STN(REGSITRY)
STN(CAplus)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 7-188514 A (TORAY INDUSTRIES) 25 July 1995, claims, paragraph [0016], examples 1-7, comparative examples 1-12 (Family: none)	1-4
X	JP 8-127702 A (ASAHI KASEI KOGYO CO., LTD.) 21 May 1996, claims, examples 1-27 (Family: none)	1-4

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ 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 application or patent 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	Date of mailing of the international search report
11 December 2017	09 January 2018

Name and mailing address of the ISA/	Authorized officer
Japan Patent Office 3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915, Japan	Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2017/037336

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 2015-209483 A (ASAHI KASEI CHEMICALS CORPORATION) 24 November 2015, claims, examples 1-4, 6, 7 (Family: none)	1-4
X	WO 2015/075999 A1 (POLYPLASTICS CO.) 28 May 2015, claims, examples 2-4, 6 & US 2016/0237221 A1, claims, examples 2-4, 6 & CN 105555864 A & EP 3072927 A1 & JP 2015-101599 A & KR 10-2016-0089345 A	1-4
X	JP 2013-185027 A (POLYPLASTICS CO.) 19 September 2013, claims, example 6 & CN 103304953 A	1-4
X	JP 4-168143 A (TORAY INDUSTRIES) 16 June 1992, claims, examples 1, 2, 4, 6-13, 16-18 (Family: none)	1-4
P, X	JP 2017-165690 A (ASAHI KASEI CORPORATION) 21 September 2017, claims, example 15 (Family: none)	1-4

国際調査報告

国際出願番号　ＰＣＴ／ＪＰ２０１７／０３７３３６

Ａ．　発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　C08L59/00(2006.01)i, C08K5/098(2006.01)i, C08K5/13(2006.01)i

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.Cl.　C08L59/00, C08K5/098, C08K5/13

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

日本国実用新案公報	１９２２－１９９６年
日本国公開実用新案公報	１９７１－２０１７年
日本国実用新案登録公報	１９９６－２０１７年
日本国登録実用新案公報	１９９４－２０１７年

国際調査で使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）

STN (REGSITRY)
STN (CAplus)

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	関連する請求項の番号
X	JP 7-188514 A (東レ株式会社) 1995.07.25, 特許請求の範囲、段落[0016]、実施例 1-7、比較例 1-12 (ファミリーなし)	1-4
X	JP 8-127702 A (旭化成工業株式会社) 1996.05.21, 特許請求の範囲、実施例 1-27 (ファミリーなし)	1-4

☑　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の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	国際調査報告の発送日
１１．１２．２０１７	０９．０１．２０１８

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）　４Ｊ　４０４８
江間　正起
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	関連する請求項の番号
X	JP 2015-209483 A (旭化成ケミカルズ株式会社) 2015.11.24, 特許請求の範囲、実施例 1-4, 6-7 (ファミリーなし)	1-4
X	WO 2015/075999 A1 (ポリプラスチックス株式会社) 2015.05.28, 請求の範囲、実施例 2-4, 6 & US 2016/0237221 A1、請求の範囲、実施例 2-4, 6 & CN 105555864 A & EP 3072927 A1 & JP 2015-101599 A & KR 10-2016-0089345 A	1-4
X	JP 2013-185027 A (ポリプラスチックス株式会社) 2013.09.19, 特許請求の範囲、実施例 6 & CN 103304953 A	1-4
X	JP 4-168143 A (東レ株式会社) 1992.06.16, 特許請求の範囲、実施例 1-2, 4, 6-13, 16-18 (ファミリーなし)	1-4
P, X	JP 2017-165690 A (旭化成株式会社) 2017.09.21, 特許請求の範囲、実施例 15 (ファミリーなし)	1-4