

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4248712号
(P4248712)

(45) 発行日 平成21年4月2日(2009.4.2)

(24) 登録日 平成21年1月23日(2009.1.23)

(51) Int.Cl.

F I

C O 8 G 2/00 (2006.01)

C O 8 G 2/00

C O 8 L 59/00 (2006.01)

C O 8 L 59/00

請求項の数 5 (全 19 頁)

(21) 出願番号 特願平11-313438
 (22) 出願日 平成11年11月4日(1999.11.4)
 (65) 公開番号 特開2001-131252(P2001-131252A)
 (43) 公開日 平成13年5月15日(2001.5.15)
 審査請求日 平成18年10月31日(2006.10.31)

(73) 特許権者 303046314
 旭化成ケミカルズ株式会社
 東京都千代田区神田神保町一丁目105番
 地
 (74) 代理人 100108693
 弁理士 鳴井 義夫
 (74) 代理人 100095902
 弁理士 伊藤 穰
 (74) 代理人 100103436
 弁理士 武井 英夫
 (72) 発明者 番 幸裕
 岡山県倉敷市潮通3丁目13番1 旭化成
 工業株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ポリオキシメチレン樹脂改質剤及びこれを用いたポリオキシメチレン樹脂組成物

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

数平均分子量が1000～10000、分子量分布(Mw/Mn)が3.5以下、融点が150～175の範囲で、全末端基に対する末端水酸基濃度が1mol%以下であることを特徴とする直鎖状低分子量ポリオキシメチレンホモポリマー(A)からなるポリオキシメチレン樹脂改質剤。

【請求項2】

請求項1記載のポリオキシメチレンホモポリマー(A)からなるポリオキシメチレン樹脂改質剤100重量部を、ポリオキシメチレンホモポリマー(B-1)、ポリオキシメチレンコポリマー(B-2)、ポリオキシメチレンブロックコポリマー(B-3)、又はこれら

10

【請求項3】

請求項2記載のポリオキシメチレン樹脂組成物100重量部に対して、0.001～5重量部の範囲のホルムアルデヒド反応性窒素化合物が配合されていることを特徴とするポリオキシメチレン樹脂組成物。

【請求項4】

請求項2又は請求項3記載のポリオキシメチレン樹脂組成物100重量部に対して、0.0001～1重量部の範囲の結晶核剤が配合されていることを特徴とする、ポリオキシメ

20

チレン樹脂組成物。

【請求項 5】

請求項 2 ～ 4 のいずれかに記載のポリオキシメチレン樹脂組成物を成形して得られる成形品。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は成形品の機械物性を大幅に改良するポリオキシメチレン樹脂用改質剤及びこれを用いたポリオキシメチレン樹脂組成物に関するものであり、高度の機械的物性、寸法精度、外観に優れた成形品を容易に成形できるので、オフィスオートメーション機器、音楽、映像または情報機器、通信機器、電気機器、電子機器、玩具、スポーツ用品、家具、住宅設備機器、又は自動車用の部品など幅広い分野に使用できる。

10

【0002】

【従来の技術】

ポリオキシメチレン樹脂はバランスの取れた機械的特性、耐疲労性、耐摩擦・磨耗性、耐薬品性、及び成形性に優れ、自動車、電気・電子機器、その他精密機械、建材配管等に広く利用されている。しかし、用途によってはさらに機械的物性を向上させる目的で、例えば特開昭 62 - 91551、特開昭 63 - 235357 号公報に示されるように、ガラス繊維、炭素繊維、アルミナ繊維、ガラスフレーク、タルク等の強化剤を添加した組成物が提案されている。しかしながら上記のような強化剤を添加した強化ポリオキシメチレン樹脂は、ポリオキシメチレン樹脂単独と比較して溶融物の流動性が著しく低下するため、高温・高射出圧力で成形すると樹脂の熱劣化や変色により成形品の外観が悪くなり、さらに成形品のそりが大きくなるという問題がある。また、例えば特開昭 47 - 11136 号公報にあるように、無機の結晶核剤をポリオキシメチレンポリマーに添加することで、機械的物性を改良した組成物が提案されているが、強化剤を添加した組成物に比べて機械的物性の改良の程度は小さく、要求される物性を必ずしも満足できないという問題があった。

20

【0003】

また、低分子量と高分子量のポリオキシメチレンポリマーを溶融混合する技術は、特公昭 45 - 35188、特公昭 55 - 39182 号公報に記載されているが、低分子量ポリマーの分子量、分子量分布、融点に着目されておらず、剛性、寸法精度の向上効果が得られるという指摘は全く見られない。

30

【0004】

【発明が解決しようとする課題】

本発明は、上記のような問題点を解決しようとするものであって、強化剤を使用することなくクリープ特性、熱安定性を低下せず、剛性を大幅に改良し、寸法精度が著しく優れると共に、溶融物の流動性及び熱安定性が優れるために、外観にも優れた成形品を容易に成形できるポリオキシメチレン樹脂改質剤及びその組成物を提供することを目的とする。

【0005】

【課題を解決するための手段】

本発明者らは、上記の如き問題点を解決するために種々検討を行った結果、数平均分子量が 1000 ～ 10000、分子量分布 (M_w / M_n) が 3.5 以下、融点が 150 ～ 175 の範囲で、全末端基に対する末端水酸基濃度が 1 mol % 以下であることを特徴とする直鎖状ポリオキシメチレンホモポリマー (A) からなるポリオキシメチレン樹脂改質剤に、種々のポリオキシメチレン樹脂を配合してなるポリオキシメチレン樹脂組成物が上記の如き強化剤を使用せずに、剛性を大幅に改良し、寸法精度が著しく優れると共に、溶融物の流動性及び熱安定性が優れるために、外観にも優れた成形品を容易に成形できることを見出した。

40

【0006】

即ち、本発明は

(1) 数平均分子量が 1000 ～ 10000、分子量分布 (M_w / M_n) が 3.5 以下、

50

融点が150～175の範囲で、全末端基に対する末端水酸基濃度が1mol%以下であることを特徴とする直鎖状ポリオキシメチレンホモポリマー(A)からなるポリオキシメチレン樹脂改質剤、

(2) 上記(1)記載のポリオキシメチレンホモポリマー(A)からなるポリオキシメチレン樹脂改質剤100重量部を、ポリオキシメチレンホモポリマー(B-1)、ポリオキシメチレンコポリマー(B-2)、ポリオキシメチレンブロックコポリマー(B-3)、又はこれらの混合物からなる群から選ばれる数平均分子量20000～1000000の範囲であるポリオキシメチレン樹脂(B)80～2000重量部に混合してなるポリオキシメチレン樹脂組成物、

【0007】

10

(3) 上記(2)記載のポリオキシメチレン樹脂組成物100重量部に対して、0.001～5重量部の範囲のホルムアルデヒド反応性窒素化合物が配合されていることを特徴とするポリオキシメチレン樹脂組成物、

(4) 上記(2)又は(3)記載のポリオキシメチレン樹脂組成物100重量部に対して、0.0001～1重量部の範囲の結晶核剤が配合されていることを特徴とする、ポリオキシメチレン樹脂組成物、

(5) 上記(2)～(4)のいずれかに記載のポリオキシメチレン樹脂組成物を成形して得られる成形品、を提供するものである。

【0008】

以下、本発明につき詳しく説明する。

20

本発明のポリオキシメチレンホモポリマー(A)はホルムアルデヒド又は、その3量体であるトリオキサンもしくは、4量体であるテトラオキサン等の環状オリゴマーを重合してなる直鎖状ポリオキシメチレンホモポリマーであり、分子鎖の末端がエステル基やエーテル基で化学処理されたものである。

【0009】

本発明におけるポリオキシメチレンホモポリマー(A)の数平均分子量は1000～10000の範囲である事が必要であり、好ましくは1500～8000、更に好ましくは2000～5000である。数平均分子量が1000以下であると、種々のポリオキシメチレンポリマーと混合したときに、伸度が低下し、熱安定性も劣る。10000以上であると、改質剤としての効果は得られず、機械的強度の向上が得られない。

30

本発明におけるポリオキシメチレンホモポリマー(A)の分子量分布(Mw/Mn)は3.5以下であり、好ましくは3.3以下、更に好ましくは3.0以下である。分子量分布が3.5を越えると、改質剤としての効果が得られず、機械的強度の改善が少ないと共に、熱安定性が劣る等の点で好ましくない。

【0010】

本発明におけるポリオキシメチレンホモポリマー(A)の融点は150～175の範囲であり、好ましくは155～173、特に好ましくは157～170である。ここで、ポリオキシメチレンホモポリマー(A)は一般のホモポリマーと比較すると、ポリオキシメチレン樹脂と混合した時に、融点が150～175と低温なため、溶融物の流動性に優れるので樹脂の混合性が向上する。融点が150より低いとポリオキシメチレン樹脂と混合して成型加工した時、モールドデポジットを生じ易く、成形加工性が劣るため、好ましくない。融点が175を越えると、溶融物の流動性が悪くなるため、樹脂の混合性が劣り、好ましくない。

40

【0011】

本発明におけるポリオキシメチレンホモポリマー(A)の全末端基に対する末端水酸基濃度は1mol%以下であり、好ましくは0.99mol%以下、更に好ましくは0.98mol%以下である。全末端基に対する末端水酸基濃度が、1mol%以上であると、熱安定性が悪く改質剤として好ましくない。

本発明におけるポリオキシメチレンホモポリマー(A)の重合方法は数平均分子量が1000～10000、分子量分布(Mw/Mn)が3.5以下、融点が150～175、

50

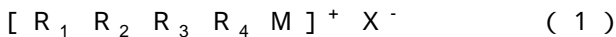
全末端基に対する末端水酸基濃度が 1 mol % 以下の範囲を同時に満たすものであれば特に制限するものではないが、アニオン重合触媒を用い、分子量調節剤をモノマー 1 kg に対して、0.1 ~ 1.0 mol % の範囲の量を導入して、連続スラリー重合を行うことが好ましい。

【0012】

該ポリオキシメチレンホモポリマー (A) は、分子量調節剤の導入量はその分子量に見合った量であれば、公知のオニウム塩系重合触媒、並びに公知の分子量調節剤を用いて炭化水素等を溶媒として公知のスラリー法、例えば特公昭 47-6420 号公報や特公昭 47-10059 号公報に記載の重合方法で得られる。該ポリオキシメチレンホモポリマー (A) の製造に用いるオニウム塩系重合触媒とは下記一般式 (1) で表されるものである。

10

【0013】



(式中、 R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 は各々、独立にアルキル基を示し、M は孤立電子対を持つ元素、X は求核性基を示す。)

上記一般式 (1) で表されるオニウム塩系重合触媒のなかでもテトラエチルホスホニウムイオダイド、トリブチルエチルホスホニウムイオダイドの様な第 4 級ホスホニウム塩系化合物やテトラメチルアンモニウムブロマイド、ジメチルジステアリルアンモニウムアセテートの様な第 4 級アンモニウム塩系化合物が好ましく用いられる。さらに好ましくは、ジメチルジステアリルアンモニウムアセテートが用いられる。重合触媒の導入量はモノマー 1 kg に対して、0.0003 ~ 0.01 mol であり、好ましくは 0.0008 ~ 0.005 mol、更に好ましくは 0.001 ~ 0.003 mol である。導入量が 0.0003 mol より少ないと、重合速度が遅くなり、収率が低下し、経済的に好ましくない。導入量が 0.01 mol より多いと、重合系が不均一となり易く、分子量分布が 3.5 より大きくなり、好ましくない。

20

【0014】

該ポリオキシメチレンホモポリマー (A) の製造に用いる分子量調節剤としてはアルコール、無水カルボン酸、カルボン酸が用いられ、好ましくは、メタノール、エタノール、無水プロピオン酸、無水酢酸であり、特に好ましくは無水酢酸である。分子量調節剤の導入量は、改質効果を発現する分子量を得る為、モノマー 1 kg に対して、0.1 ~ 1.0 mol の範囲である。

30

【0015】

この様にして得られたポリオキシメチレンホモポリマーの粗重合物は末端基の多くが水酸基であるので、熱的に不安定であり、改質剤としての実用価値が少ない。従って、該ポリオキシメチレンホモポリマーの末端水酸基を化学処理して安定化し、熱安定性に優れたポリオキシメチレンホモポリマー (A) を得る必要がある。本発明において、ポリオキシメチレンホモポリマー (A) の全末端基に対する末端水酸基濃度が 1 mol % 以下としなければ、改質剤として実用価値がない。ここで、ポリオキシメチレンホモポリマー (A) の全末端基に対する末端水酸基の濃度を 1 mol % 以下にする為には一般のポリアセタールホモポリマーより低い温度での末端基の化学処理条件が必要となる。一般のポリオキシメチレンホモポリマーの融点は 175 であるのに対し、本発明のポリオキシメチレンホモポリマー (A) の融点は 150 ~ 175 と低融点となる為、ポリマーが末端基化学処理温度により溶融しない様な低い温度で行わなければならない。即ち、ポリマー 1 kg に対してその化学処理剤を 0.1 ~ 90 kg 仕込み、温度は本発明のポリオキシメチレンホモポリマー (A) の分子量により異なり、140 ~ 150 で行い、時間は 20 ~ 100 分で行う必要がある。装置は、連続式でもバッチ式でも可能であるが、好ましくは連続式装置である。

40

【0016】

また、化学処理剤はエステル化剤やエーテル化剤等の化学処理剤を用いることができるが、本発明における末端基化学処理剤で好ましくはエステル化剤を用いる方法である。

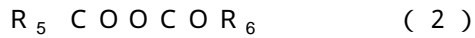
【0017】

50

化学処理剤としてエステル化剤を用いる方法には、米国特許第3459709号明細書の大量の酸無水物を用い、スラリー状態で行う方法と、米国特許第3172736号明細書に記載の酸無水物のガスを用いて気相で行う方法がある。

該ポリオキシメチレンホモポリマー(A)の末端基化学処理に用いるエステル化剤としては、スラリー状態で行う方法、ガスを用いて気相で行う方法とも、下記一般式(2)で表される有機酸無水物が挙げられる。

【0018】



(式中、 R_5 、 R_6 は、各々、独立にアルキル基を示す。 R_5 、 R_6 は、同じであっても異なってもよい。)

上記一般式(2)で表される有機酸無水物の中でも、無水プロピオン酸、無水安息香酸、無水酢酸、無水コハク酸、無水マレイン酸、無水グルタル酸、無水フタル酸等が好ましく、無水酢酸が特に好ましい。有機酸無水物は1種でも良いが2種以上を用いることも可能である。また、気相でアセチル化を行う方法においては、ポリオキシメチレンホモポリマー(A)中にオニウム塩系重合触媒が残留していると、ポリオキシメチレンホモポリマー(A)の末端水酸基を化学処理する際に、該オニウム塩系重合触媒がポリオキシメチレンホモポリマー(A)の分解反応を促進し安定化反応におけるポリマー収率を著しく低下すると共に、ポリオキシメチレンホモポリマー(A)を着色するという問題が特に顕著に現れることから、特開平11-92542号公報記載の方法によってオニウム塩系重合触媒を除去した後に末端水酸基の安定化を行うことが特に好ましい。

【0019】

化学処理剤としてエーテル化剤を用いる方法としては、特公昭63-452号公報等があり、該ポリオキシメチレンホモポリマー(A)の末端安定化に用いるエーテル化剤としては、オルトエステル、通常は脂肪族または芳香族酸と脂肪族、脂環式族または芳香族アルコールとのオルトエステル、例えばメチルまたはエチルオルトホルメート、メチルまたはエチルオルトアセテートおよびメチル又はエチルオルトベンゾエート、およびオルトカーボネート例えばエチルオルトカーボネートから選択する。

【0020】

エーテル化反応はp-トルエンスルホン酸、酢酸及び臭酸のような中強度有機酸、ジメチル及びジエチルスルフェートのような中強度鉱酸等のルイス酸型の触媒をエーテル化剤1kgに対して0.001~0.02kg導入すると良い。

エーテル化反応の好ましい溶媒はペンタン、ヘキサン、シクロヘキサン及びベンゼン等の低沸点脂肪族、脂環式族及び芳香族炭化水素、塩化メチレン、クロロホルム及び四塩化炭素等のハロゲン化低級脂肪族等の有機溶媒である。

【0021】

この様に上述の触媒、分子量調節剤を前述の条件を組み合わせる重合、末端水酸基の化学処理を行うことによって、初めて、数平均分子量が1000~10000、分子量分布(Mw/Mn)が3.5以下、融点が150~175の範囲で、全末端基に対する末端水酸基濃度が1mol%以下であるポリオキシメチレンホモポリマー(A)を得ることが可能となった。

【0022】

本発明において、ポリオキシメチレンホモポリマー(A)からなるポリオキシメチレン樹脂改質剤100重量部を、数平均分子量20000~1000000の範囲であるポリオキシメチレン樹脂(B)80~2000重量部に混合して得られるポリオキシメチレン樹脂組成物は、クリープ特性、熱安定性を低下せず、剛性を大幅に改良すると共に、寸法精度が著しく優れ、熔融物の流動性及び熱安定性が優れるために外観にも優れた成形品を容易に成形できる。ポリオキシメチレン樹脂(B)が80重量部より低いと引っ張り伸び度が低下し、2000重量部より多いと曲げ弾性率、後述の二次収縮率の改善効果が得られない。また、各々の数平均分子量が1000~10000の範囲にあり、分子量分布(Mw/Mn)が3.5以下、融点が150~175の範囲にあれば、異なる数平均分子量及

び分子量分布 (M_w / M_n) を有する 2 種以上のポリオキシメチレンホモポリマー (A) からなるポリオキシメチレン樹脂改質剤を、同時にポリオキシメチレン樹脂 (B) に混合して用いることもできる。ここで、既に特願平 11 - 187380 号公報にはコポリマーを低分子量成分としてポリオキシメチレン樹脂と溶融混合する技術が記載されているが、本願ではホモポリマーを低分子量成分とすることで更に剛性を向上することが可能となった。

【0023】

本発明の実施において、ポリオキシメチレンホモポリマー (A) からなるポリオキシメチレン樹脂改質剤と、ポリオキシメチレン樹脂 (B) の混合の時期は特に限定されない。即ち、重合後、末端安定化処理後、ペレット造粒後、成形装置内での混合、その他のいずれの段階においても可能である。また、ポリオキシメチレンホモポリマー (A) からなるポリオキシメチレン樹脂改質剤と、ポリオキシメチレン樹脂 (B) を予め混合してなるマスターバッチを、さらにポリオキシメチレンホモポリマー (A) からなるポリオキシメチレン樹脂改質剤または、ポリオキシメチレン樹脂 (B) と混合することで、所定の混合の割合に調整する方法も用いることができる。

ポリオキシメチレン樹脂 (B) の分子構造は特に限定するものではなく、ポリオキシメチレンホモポリマー (B - 1)、ポリオキシメチレンコポリマー (B - 2)、オキシメチレンブロックコポリマー (B - 3) 又は、これらの混合物からなる群から選ばれる。

【0024】

本発明におけるポリオキシメチレン樹脂 (B) の数平均分子量は 20000 ~ 100000 の範囲である。好ましい数平均分子量は 20000 ~ 500000 の範囲であり、より好ましくは 25000 ~ 200000 の範囲である。数平均分子量が 20000 より小さいと、成形品の機械物性、特に伸度が低下するため好ましくない。また、数平均分子量が 100000 より大きいと、ポリオキシメチレンポリマー (A) との溶融粘性の差が大きく、両者を均一に混合することが困難になる。

【0025】

ポリオキシメチレンホモポリマー (B - 1) は、オキシメチレン基を主鎖に有し、ポリマー連鎖の両末端がエステル基又は、エーテル基により封鎖されたポリマーを表し、ポリオキシメチレン樹脂改質剤を構成するポリオキシメチレンホモポリマー (A) と同様に公知のオニウム塩系重合触媒を用いて炭化水素等を溶媒として公知のスラリー法、例えば特公昭 47 - 6420 号公報や特公昭 47 - 10059 号公報に記載の重合方法によって、モノマー 1 kg に対して、0.001 ~ 0.05 mol の範囲の分子量調節剤を導入して得られる。

【0026】

ポリオキシメチレンホモポリマー (B - 1) の粗重合物の末端基も低分子量ポリオキシメチレンホモポリマー (A) と同様に、その多くが水酸基である。従って、該ポリオキシメチレンホモポリマー (B - 1) の末端水酸基も化学処理して安定化し、熱安定性に優れた高分子量のポリオキシメチレンホモポリマーを得る必要がある。末端水酸基の化学処理の方法は化学処理温度が 150 ~ 160 で行うこと以外はポリオキシメチレン樹脂改質剤を構成する低分子量ポリオキシメチレンホモポリマー (A) と同様に、公知の方法である

【0027】

ポリオキシメチレンコポリマー (B - 2) は、例えば米国特許第 2998409 号明細書等の従来公知の方法に基づいて製造されるものであり、ホルムアルデヒド又は、その 3 量体であるトリオキサンもしくは、4 量体であるテトラオキサン等の環状オリゴマーを主体とし、これと共重合しうる分子中に炭素数 2 以上のオキシアルキレンユニットを有する環状エーテル化合物、例えば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 プロパンジオールホルマール、1,4 ブタンジオールホルマール、1,5 ペンタンジオールホルマール、1,6 ヘキサンジオールホルマール、ジエチレングリコール

10

20

30

40

50

ホルマール、1, 3, 5 - トリオキセパン、1, 3, 6 - トリオキオカン及び、分子に分岐又は架橋構造を形成しうるモノ - あるいはジ - グリシジル化合物及び、これらの群から選ばれる2種以上の混合物が該ポリマー樹脂中、0.1 ~ 30 mol % の範囲で導入されたものである。

【0028】

該ポリオキシメチレンコポリマー (B - 2) の製造においては、バッチ式の攪拌機付き反応槽及び、連続式のコニーダー、二軸スクリュー式連続押し出し混練機、二軸パドル型連続混合機等のセルフクリーニング型押し出し混合機その他、これまでに提案されているトリオキサン等の重合装置を使用して製造することができる。

本発明のポリオキシメチレンコポリマー (B - 2) を製造する方法としては、周知の方法を用いることができるが、カチオン開始剤を重合触媒とし、モノマーとコモノマーの混合物及び、該混合物の1 kg 当たり0.001 ~ 0.05 mol の範囲の分子量調節剤を原料として製造する方法がもっとも好ましい。

【0029】

カチオン開始剤としては、ルイス酸、殊にホウ酸、スズ、チタン、リン、ヒ素及びアンチモン等のハロゲン化物、例えば三弗化ホウ素、四塩化スズ、四塩化チタン、五塩化リン、五弗化リン、五弗化ヒ素及び五弗化アンチモン、及びその錯化合物等又は塩の如き化合物、プロトン酸、例えばトリフルオロメタンスルホン酸、パークロル酸、プロトン酸のエステル、殊にパークロル酸と低級脂肪族アルコールとのエステル、プロトン酸の無水物、殊にパークロル酸と低級脂肪族カルボン酸との混合無水物、或いはイソポリ酸、ヘテロポリ酸、トリエチルオキソニウムヘキサフルオロホスファート、トリフェニルメチルヘキサフルオロアルゼナート、アセチルヘキサフルオロボラート等があげられる。中でも三フッ化ホウ素ジエチルエーテル又は、三フッ化ホウ素ジ - n - ブチルエーテルを、重合原料1 kg に対し0.0001 ~ 0.001 mol の範囲で用いることを好適例として挙げる事ができる。カチオン開始剤として三フッ化ホウ素ジエチルエーテル又は、三フッ化ホウ素ジ - n - ブチルエーテルを用いる場合、好ましくは0.0001 ~ 0.0008 mol の範囲であり、更に好ましくは0.0001 ~ 0.0005 mol の範囲である。

【0030】

分子量調節剤としては、カチオン重合の連鎖移動剤として作用する低分子量の化合物が用いられる。例えばホルムアルデヒドのメチル、エチル、プロピル、イソプロピル、ブチル等の低級脂肪族の群から選ばれるジアルキルアセタールとそのオリゴマー並びに、分子量3000以下のポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール等の、ポリアルキレングリコール並びに、メチルアルコール、エチルアルコール、プロピルアルコール、イソプロピルアルコール、ブチルアルコール等の低級脂肪族アルコールが好ましく用いられる。分子量調節剤は、モノマーとコモノマーの混合物の1 kg 当たり0.001 ~ 0.05 mol の範囲で使用される。

【0031】

カチオン開始剤を用いた連続塊状重合反応によって得られた粗ポリオキシメチレンコポリマーに含まれる重合触媒の失活は、アンモニア、トリエチルアミン、トリ - n - ブチルアミン等のアミン類、或いは、アルカリ金属またはアルカリ土類金属の水酸化物、無機酸塩、有機酸塩等の触媒中和失活剤を含む水溶液及び/または有機溶剤中に投入した後濾過乾燥することにより行われる。この場合、触媒中和失活剤として第4級アンモニウム化合物を単独で用いる、あるいは上記触媒失活剤と併用することも可能で、触媒の中和がより効果的に行われるため好ましい方法である。また、アンモニア、トリエチルアミン等の蒸気と粗オキシメチレンポリマーを接触させて触媒を失活させる方法や、ヒンダードアミン類、トリフェニルホスフィン、水酸化カルシウム、あるいは第4級アンモニウム化合物等の少なくとも1種と粗オキシメチレンポリマーを混合機で接触させて触媒を失活させる方法も実施可能である。

【0032】

重合触媒失活後の粗ポリオキシメチレンコポリマーの末端安定化処理方法として、例えば

10

20

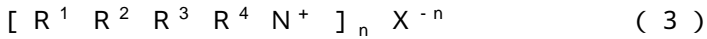
30

40

50

(1) 溶融状態のポリマーに塩基性物質を導入し、ついで混練する工程、及び(2) 導入された上記塩基性物質の蒸気及び遊離のホルムアルデヒドを開放する工程、という少なくとも2段階の工程からなる末端安定化のための操作を連続的に実施できる2軸スクリュウ押し出し機等によって、溶融したオキシメチレンポリマーから揮発成分を除去するといった方法を挙げることができる。上記の塩基性物質としてはアンモニア、トリエチルアミン、トリブチルアミン、下記(3) 式で示される第4級アンモニウム等の窒素化合物が挙げられる。また、塩基性物質と共に水が存在していても良い。

【 0 0 3 3 】



(式中、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 は、各々独立して、炭素数1～30の非置換アルキル基または置換アルキル基；炭素数6～20のアリール基；炭素数1～30の非置換アルキル基または置換アルキル基が少なくとも1個の炭素数6～20のアリール基で置換されたアラルキル基；又は炭素数6～20のアリール基が少なくとも1個の炭素数1～30の非置換アルキル基または置換アルキル基で置換されたアルキルアリール基を表わし、非置換アルキル基または置換アルキル基は直鎖状、分岐状、または環状である。上記置換アルキル基の置換基はハロゲン、水酸基、アルデヒド基、カルボキシル基、アミノ基、又はアミド基である。また、上記非置換アルキル基、アリール基、アラルキル基、アルキルアリール基は水素原子がハロゲンで置換されていてもよい。 n は1～3の整数を表わす。 X は水酸基、又は炭素数1～20のカルボン酸、ハロゲン化水素以外の水素酸、オキソ酸、無機チオ酸もしくは炭素数1～20の有機チオ酸の酸残基を表わす。)

【 0 0 3 4 】

第4級アンモニウム化合物は、上記一般式(3) で表わされるものであれば特に制限はないが、一般式(3) における R^1 、 R^2 、 R^3 、及び R^4 が、各々独立して、炭素数1～5のアルキル基又は炭素数2～4のヒドロキシアルキル基であることが好ましく、この内、更に、 R^1 、 R^2 、 R^3 、及び R^4 の少なくとも1つが、ヒドロキシエチル基であるものが特に好ましい。具体的には、テトラメチルアンモニウム、テトラエチルアンモニウム、テトラプロピルアンモニウム、テトラ- n -ブチルアンモニウム、セチルトリメチルアンモニウム、テトラデシルトリメチルアンモニウム、1，6-ヘキサメチレンビス(トリメチルアンモニウム)、デカメチレン-ビス-(トリメチルアンモニウム)、トリメチル-3-クロロ-2-ヒドロキシプロピルアンモニウム、トリメチル(2-ヒドロキシエチル)アンモニウム、トリエチル(2-ヒドロキシエチル)アンモニウム、トリプロピル(2-ヒドロキシエチル)アンモニウム、トリ- n -ブチル(2-ヒドロキシエチル)アンモニウム、トリメチルベンジルアンモニウム、トリエチルベンジルアンモニウム、トリプロピルベンジルアンモニウム、トリ- n -ブチルベンジルアンモニウム、トリメチルフェニルアンモニウム、トリエチルフェニルアンモニウム、トリメチル-2-オキシエチルアンモニウム、モノメチルトリヒドロキシエチルアンモニウム、モノエチルトリヒドロキシエチルアンモニウム、オクタデシルトリ(2-ヒドロキシエチル)アンモニウム、テトラキス(ヒドロキシエチル)アンモニウム等の水酸化物；塩酸、臭酸、フッ酸などの水素酸塩；硫酸、硝酸、燐酸、炭酸、ホウ酸、塩素酸、よう素酸、珪酸、過塩素酸、亜塩素酸、次亜塩素酸、クロロ硫酸、アミド硫酸、二硫酸、トリポリ燐酸などのオキソ酸塩；チオ硫酸などのチオ酸塩；蟻酸、酢酸、プロピオン酸、ブタン酸、イソ酪酸、ペンタン酸、カプロン酸、カプリル酸、カプリン酸、安息香酸、シュウ酸などのカルボン酸塩等が挙げられる。中でも、水酸化物(OH^-)、硫酸(HSO_4^- 、 SO_4^{2-})、炭酸(HCO_3^- 、 CO_3^{2-})、ホウ酸($B(OH)_4^-$)、カルボン酸の塩が好ましい。カルボン酸の内、蟻酸、酢酸、プロピオン酸が特に好ましい。これら第4級アンモニウム化合物は、単独で用いてもよいし、また2種以上を組み合わせ用いてもよい。また、上記第4級アンモニウム化合物に加えて、公知の不安定末端部の分解促進剤であるアンモニアやトリエチルアミン等のアミン類等を併用しても何ら差し支えない。

【 0 0 3 5 】

ポリオキシメチレンブロックコポリマー(B - 3) とは、特開平3 - 7 9 6 1 8号公報に

記載されたオキシメチレン単位の繰り返しよりなる線状ポリマーの片末端がアルキレンオキシド化合物で封鎖されたポリオキシメチレンポリマー及び、特開平4-306215号公報に記載されたポリオキシメチレンセグメント(a)とポリメチレンセグメント(b)から構成されるa-b、またはa-b-aポリアセタールブロックコポリマー及び、これらの混合物を表す。ポリオキシメチレンブロックコポリマー(B-3)は、それ単独で用いても公知の潤滑剤を添加しても用いることができる。添加しうる潤滑剤としては例えばアルコール、エーテル、アルコールのアルキレンオキシド付加物、カルボン酸のアルキレンオキシド付加物、ポリアルキレンオキシドの末端エーテル体、ポリアルキレンオキシドとカルボン酸のジエステル等のポリアルキレングリコール油、1,4ブタンジオールラウレート、ジイソデシルアジペート等のジエステル油、液状の低分子量ポリオレフィン、ヒドロキシポリオレフィン等のポリオレフィン油、シリコン油、フッ素油等が挙げられる。

10

本発明のポリオキシメチレン樹脂組成物100重量部に対して、更に0.001~5重量部の範囲のホルムアルデヒド反応性窒素化合物を配合することによって、更に熱安定性を向上することができる。

【0036】

ホルムアルデヒド反応性窒素化合物の例としては、ナイロン4-6、ナイロン6、ナイロン6-6、ナイロン6-10、ナイロン6-12、ナイロン12等のポリアミド樹脂、及びこれらの重合体、例えば、ナイロン6/6-6/6-10、ナイロン6/6-12等を挙げることができる。また、アクリルアミド及びその誘導体、アクリルアミド及びその誘導体と他のビニルモノマーとの共重合体としては、アクリルアミド及びその誘導体と他のビニルモノマーとを金属アルコラートの存在下で重合して得られたポリ-アラニン共重合体を挙げることができる。これらのホルムアルデヒド反応性化合物は、1種類でも良いし、2種類以上を組み合わせても良い。アミノ置換基を有する化合物もホルムアルデヒド反応性化合物として挙げることができる。その具体例としては、2,4-ジアミノ-sym-トリアジン、2,4,6-トリアミノ-sym-トリアジン、N-ブチルメラミン、N-フェニルメラミン、N,N-ジフェニルメラミン、N,N-ジアリルメラミン、N,N',N''-トリフェニルメラミン、メレム、メロン、メラム、ベンゾグアナミン(2,4-ジアミノ-6-フェニル-sym-トリアジン)、アセトグアナミン(2,4-ジアミノ-6-メチル-sym-トリアジン)、2,4-ジアミノ-6-ブチル-sym-トリアジン、2,4-ジアミノ-6-ベンジルオキシ-sym-トリアジン、2,4-ジアミノ-6-ブトキシ-sym-トリアジン、2,4-ジアミノ-6-シクロヘキシル-sym-トリアジン、2,4-ジアミノ-6-クロロ-sym-トリアジン、2,4-ジアミノ-6-メルカプト-sym-トリアジン、2,4-ジオキシ-6-アミノ-sym-トリアジン、2-オキシ-4,6-ジアミノ-sym-トリアジン、N,N,N',N''-テトラシアノエチルベンゾグアナミン、サクシノグアナミン、エチレンジメラミン、トリグアナミン、メラミンシアヌレート、エチレンジメラミンシアヌレート、トリグアナミンシアヌレート、アンメルン、アセトグアナミン等である。これらのトリアジン誘導体は1種類で用いても良いし、2種類以上を組み合わせ用いても良い。

20

30

【0037】

本発明のポリオキシメチレンホモポリマー(A)とポリオキシメチレン樹脂(B)を混合してなるポリオキシメチレン樹脂組成物100重量部に、0.0001~1重量部の範囲の結晶核剤を添加することによって、成形品の機械的強度及び、寸法精度はさらに大幅に改良される。好ましい結晶核剤の添加量は0.001~0.5重量部、更に好ましくは0.005~0.1重量部の範囲である。結晶核剤の添加量が0.0001重量部より少ないと、結晶核剤による改善効果は確認されず、1重量部よりも多いとポリオキシメチレン樹脂組成物の熱安定性が損なわれるため好ましくない。核剤の種類は特に限定されるものではなく、アルミナ、タルク、マイカ、窒化硼素等の窒化物、ホウ酸化合物等の無機物等、従来公知の核剤を用いることができる。

40

【0038】

50

本発明のポリアセタール樹脂組成物には前記必須成分の他に所望に応じて通常用いられる公知の添加剤である酸化防止剤、ギ酸補足剤、耐候（光）安定剤、離型（潤滑）剤、補強剤、導電剤、熱可塑性樹脂、熱可塑性エラストマー、顔料、可塑剤、過酸化分解剤、塩基性補助剤、帯電防止剤、難燃剤、染料、充填剤等を配合することも可能である。更に本発明の組成物には、その物性を損なわない範囲で他の重合体を配合することも可能である。これらの配合剤の配合割合は適宜の範囲である。酸化防止剤としてはヒンダートフェノール系酸化防止剤が好ましい。具体的には、例えば n -オクタデシル-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、 n -オクタデシル-3-(3'-メチル-5'- t -ブチル-4'-ヒドロキシフェニル)-プロピオネート、 n -テトラデシル-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、1,6-ヘキサンジオール-ビス-[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]、1,4-ブタンジオール-ビス-[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]、トリエチレングリコール-ビス-[3-(3- t -ブチル-5-メチル-4-ヒドロキシフェニル)-プロピオネート]、テトラキス[メチレン-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]メタン、3,9-ビス[2-{3-(3- t -ブチル-4-ヒドロキシ-5-メチルフェニル)プロピオニルオキシ}-1,1-ジメチルエチル]2,4,8,10-テトラオキサスピロ(5,5)ウンデカン、 N,N' -ビス-3-(3',5'-ジ- t -ブチル-4'-ヒドロキシフェニル)プロピオニルヘキサメチレンジアミン、 N,N' -テトラメチレン-ビス-3-(3'-メチル-5'- t -ブチル-4'-ヒドロキシフェノール)プロピオニルジアミン、 N,N' -ビス-[3-(3,5-ジ- t -ブチル-4-ヒドロキシフェノール)プロピオニル]ヒドラジン、 N -サリチロイル- N' -サリチリデンヒドラジン、3-(N -サリチロイル)アミノ-1,2,4-トリアゾール、 N,N' -ビス[2-{3-(3,5-ジ- t -ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオニルオキシ}エチル]オキシアミド等がある。好ましくは、トリエチレングリコール-ビス-[3-(3- t -ブチル-5-メチル-4-ヒドロキシフェニル)-プロピオネート]及びテトラキス[メチレン-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]メタンである。これらの酸化防止剤は1種類で用いても良いし、2種類以上を組み合わせ用いても良い。

【0039】

ギ酸補足剤としては、上記のアミノ置換トリアジンやアミノ置換トリアジンとホルムアルデヒドとの重縮合物、例えばメラミン-ホルムアルデヒド重縮合物等を挙げることができる。他のギ酸補足剤としては、アルカリ金属またはアルカリ土類金属の水酸化物、無機酸塩、カルボン酸塩又はアルコキシドが挙げられる。例えば、ナトリウム、カリウム、マグネシウム、カルシウムもしくはバリウムなどの水酸化物、上記金属の炭酸塩、リン酸塩、珪酸塩、ホウ酸塩、カルボン酸塩である。

【0040】

カルボン酸としては、10~36個の炭素原子を有する飽和又は不飽和脂肪族カルボン酸が好ましく、これらのカルボン酸は水酸基で置換されていてもよい。脂肪族カルボン酸としては、カプリン酸、ウンデシル酸、ラウリン酸、トリデシル酸、ミリスチン酸、ペンタデシル酸、パルミチン酸、ヘプタデシル酸、ステアリン酸、ノナデカン酸、アラキン酸、ベヘン酸、リグリセリン酸、セロチン酸、ヘプタコサン酸、モンタン酸、メリシン酸、ラクセル酸、ウンデシレン酸、オレイン酸、エライジン酸、セトレイン酸、エルカ酸、ブラシジン酸、ソルビン酸、リノール酸、リノレン酸、アラキドン酸、プロピオ-ル酸、ステアロ-ル酸、12-ヒドロキシドデカン酸、3-ヒドロキシデカン酸、16-ヒドロキシヘキサデカン酸、10-ヒドロキシヘキサデカン酸、12-ヒドロキシオクタデカン酸、10-ヒドロキシ-8-オクタデカン酸、 $d1$ -エリスロ-9・10-ジヒドロキシオクタデカン酸等が挙げられる。

【0041】

具体的な例としては、ジミリスチン酸カルシウム、ジパルミチン酸カルシウム、ジステア

リン酸カルシウム、(ミリスチン酸 - パルミチン酸)カルシウム、(ミリスチン酸 - ステアリン酸)カルシウム、(パルミチン酸 - ステアリン酸)カルシウムが挙げられ、中でも好ましくは、ジパルミチン酸カルシウム、ジステアリン酸カルシウムである。本発明においては、2種以上のギ酸補足剤を同時に添加してもよく、何等制限するものではない。

耐候(光)安定剤は、ベンゾトリアゾール系及び蔞酸アニリド系紫外線吸収剤及びヒンダードアミン系光安定剤の中から選ばれる1種若しくは2種以上が好ましい。

【0042】

ベンゾトリアゾール系紫外線吸収剤の例としては、2-(2'-ヒドロキシ-5'-メチル-フェニル)ベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-3',5'-ジ-*t*-ブチル-フェニル)ベンゾトリアゾール、2-[2'-ヒドロキシ-3',5'-ビス(, -ジメチルベンジル)フェニル]ベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-3',5'-ジ-*t*-アミルフェニル)ベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-3',5'-ジ-イソアミル-フェニル)ベンゾトリアゾール、2-[2'-ヒドロキシ-3',5'-ビス-(, -ジメチルベンジル)フェニル]-2H-ベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-4'-オクトキシフェニル)ベンゾトリアゾール等が挙げられる。

【0043】

蔞酸アニリド系紫外線吸収剤の例としては、2-エトキシ-2'-エチルオキザリックアシッドビスアニリド、2-エトキシ-5-*t*-ブチル-2'-エチルオキザリックアシッドビスアニリド、2-エトキシ-3'-ドデシルオキザリックアシッドビスアニリド等が挙げられる。これらの紫外線吸収剤はそれぞれ単独で用いても良いし、2種類以上を組み合わせ用いても良い。

【0044】

ヒンダードアミン系光安定剤の例としては、4-アセトキシ-2,2,6,6-テトラメチルピペリジン、4-ステアロイルオキシ-2,2,6,6-テトラメチルピペリジン、4-アクリロイルオキシ-2,2,6,6-テトラメチルピペリジン、4-(フェニルアセトキシ)-2,2,6,6-テトラメチルピペリジン、4-ベンゾイルオキシ-2,2,6,6-テトラメチルピペリジン、4-メトキシ-2,2,6,6-テトラメチルピペリジン、4-ステアリルオキシ-2,2,6,6-テトラメチルピペリジン、4-シクロヘキシルオキシ-2,2,6,6-テトラメチルピペリジン、4-ベンジルオキシ-2,2,6,6-テトラメチルピペリジン、4-フェノキシ-2,2,6,6-テトラメチルピペリジン、4-(エチルカルバモイルオキシ)-2,2,6,6-テトラメチルピペリジン、4-(シクロヘキシルカルバモイルオキシ)-2,2,6,6-テトラメチルピペリジン、4-(フェニルカルバモイルオキシ)-2,2,6,6-テトラメチルピペリジン、ビス(2,2,6,6-テトラメチル-4-ピペリジル)-カーボネイト、ビス(2,2,6,6-テトラメチル-4-ピペリジル)-オキサレート、ビス(2,2,6,6-テトラメチル-4-ピペリジル)-マロネート、ビス(2,2,6,6-テトラメチル-4-ピペリジル)-セバケート、ビス(2,2,6,6-テトラメチル-4-ピペリジル)-アジペート、ビス(2,2,6,6-テトラメチル-4-ピペリジル)-テレフタレート、1,2-ビス(2,2,6,6-テトラメチル-4-ピペリジルオキシ)-エタン、 , -ビス(2,2,6,6-テトラメチル-4-ピペリジルオキシ)-*p*-キシレン、ビス(2,2,6,6-テトラメチル-4-ピペリジルトリレン-2,4-ジカルバメート、ビス(2,2,6,6-テトラメチル-4-ピペリジル)-ヘキサメチレン-1,6-ジカルバメート、トリス(2,2,6,6-テトラメチル-4-ピペリジル)-ベンゼン-1,3,5-トリカルボキシレート、トリス(2,2,6,6-テトラメチル-4-ピペリジル)-ベンゼン-1,3,4-トリカルボキシレート、1-[2-{3-(3,5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオニルオキシ}ブチル]-4-[3-(3,5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオニルオキシ]2,2,6,6-テトラメチルピペリジン、1,2,3,4-ブタンテトラカルボン酸と1,2,2,6,6-ペンタメチル-4-ピペリジノールと , , , , -テ

10

20

30

40

50

トラメチル - 3 , 9 - [2 , 4 , 8 , 10 - テトラオキサスピロ (5 , 5) ウンデカン] ジエタノールとの縮合物等が挙げられる。上記ヒンダードアミン系光安定剤はそれぞれ単独で用いても良いし、2 種以上を組み合わせ用いても良い。

【 0 0 4 5 】

中でも好ましい耐候剤は、2 - [2 ' - ヒドロキシ - 3 ' , 5 ' - ビス (, - ジメチルベンジル) フェニル] ベンゾトリアゾール、2 - (2 ' - ヒドロキシ - 3 ' , 5 ' - ジ - t - ブチルフェニル) ベンゾトリアゾール、2 - (2 ' - ヒドロキシ - 3 ' , 5 ' - ジ - t - アミルフェニル) ベンゾトリアゾール、ビス (1 , 2 , 2 , 6 , 6 - ペンタメチル - 4 - ピペリジニル) セバケート、ビス - (N - メチル - 2 , 2 , 6 , 6 - テトラメチル - 4 - ピペリジニル) セバケート、ビス (2 , 2 , 6 , 6 - テトラメチル - 4 - ピペリジニル) セバケート、1 , 2 , 3 , 4 - ブタンテトラカルボン酸と 1 , 2 , 2 , 6 , 6 - ペンタメチル - 4 - ピペリジノールと , , ' , ' , - テトラメチル - 3 , 9 - [2 , 4 , 8 , 10 - テトラオキサスピロ (5 , 5) ウンデカン] ジエタノールとの縮合物である。

10

【 0 0 4 6 】

離型剤としては、アルコール、脂肪酸及びそれらの脂肪酸エステル、ポリオキシアルキレングリコール、平均重合度が 10 ~ 500 であるオレフィン化合物、シリコンが好ましく使用される。

補強剤としては、無機フィラー、ガラス繊維、ガラスビーズ、カーボン繊維が挙げられる。また、導電材としては、導電性カーボンブラック、金属粉末又は繊維が挙げられる。熱可塑性樹脂としては、ポリオレフィン樹脂、アクリル樹脂、スチレン樹脂、ポリカーネート樹脂、未硬化のエポキシ樹脂が上げられる。また、これらの変性物も含まれる。

20

【 0 0 4 7 】

熱可塑性エラストマーの代表例としては、ポリウレタン系エラストマー、ポリエステル系エラストマー、ポリスチレン系エラストマー、ポリアミド系エラストマーが挙げられる。本発明で用いられる顔料は 0 ~ 5 重量部の範囲で使用される。5 重量部を超えると熱安定性が低下し好ましくない。顔料としては、無機顔料及び有機顔料が挙げられる。無機顔料とは樹脂の着色用として一般的に使用されているものを言い、例えば、硫化亜鉛、酸化チタン、硫酸バリウム、チタンイエロー、コバルトブルー等を言う。有機顔料とは縮合ウソ系、イノン系、フロタシアニン系、モノアゾ系等の顔料である。

30

【 0 0 4 8 】

本発明のポリオキシメチレン樹脂用改質剤を用いた樹脂組成物は、強化剤を使用することなく機械的強度、寸法精度を大幅に改良し、溶融物の流動性及び熱安定性が優れるために、外観も優れた成形品を容易に成形できる。かかる成形品は、オフィスオートメーション機器、電気機器、電子機器、又は自動車用の部品として好適に利用できる。特にプリンター及び複写機、VTR (Video Tape Recorder) およびビデオムービーに代表されるビデオ機器、カセットプレイヤー、LD (Laser Disk)、MD (Mini Disk)、CD (Compact Disk) [CD - ROM (Read Only Memory)、CD - R (Recordable)、CD - RW (Rewritable) を含む]、DVD (Digital Video Disk) [DVD - ROM、DVD - R、DVD - R、DVD - RAM (Random Access Memory)、DVD - Audio を含む]、ナビゲーションシステム及びモバイルパーソナルコンピュータに代表される音楽、映像または情報機器、携帯電話およびファクシミリに代表される通信機器、自動車内外装部品、および使い捨てカメラ、玩具、ファスナー、チェーン、コンベア、バックル、スポーツ用品、自動販売機、家具、および住宅設備機器に代表される工業部品などに使用されるギア、カム、スライダー、レバー、アーム、クラッチ、関節、軸、軸受け、キーステム、キートップ、などの機構部品、アウトサートシャーシの樹脂部品、シャーシ、トレイおよび側板を提供する。

40

【 0 0 4 9 】

【 発明の実施の形態 】

以下に本発明の実施例を示すが、本発明はこれらによって何ら限定されるものではない。

50

尚、実施例及び比較例中の用語及び測定法は以下の通りである。

<数平均分子量及び分子量分布 (Mw / Mn) >

(株)東ソー社製、GPC (ゲルパーミエーションクロマトグラフィー) (HLC-8120) (溶媒:ヘキサフルオロイソプロパノール)装置を用い、数平均分子量 (Mn) と重量平均分子量 (Mw) を低角度レーザー光散乱検出器で検出し、ポリオキシメチレン単分子ポリマーの標準サンプルから得られた検量線を用いて求めた。

【0050】

<末端水酸基濃度>

あらかじめ精秤したサンプルを220 の恒温槽中、2 mmHgの真空化で50分間加熱した後、冷却してサンプルを取り出し、サンプルの分解量と数平均分子量から末端水酸基濃度を求めた。

10

<融点 () >

(株)パーキンエルマー社製、示差熱量計 (DSC-2C) を用い、一旦200 まで昇温し融解させた試料を100 まで冷却し、再度2.5 /分の速度にて昇温する過程で発生する発熱ピークのピークトップ温度を融点とした。

【0051】

<曲げ弾性率>

東芝(株)製、IS-80A射出成形機を用い、シリンダー温度200 、射出圧力60 kgf/cm²、射出時間15秒、冷却時間25秒、金型温度70 にて試験片を作成し、ASTMD790に従って測定した。

20

<引っ張り伸度>

東芝(株)製、IS-80A射出成形機を用い、シリンダー温度200 、射出圧力60 kgf/cm²、射出時間15秒、冷却時間25秒、金型温度70 にて試験片を作成し、(株)島津製作所製のオートグラフAG-10000Bを用いて、引っ張り速度5 mm/minで測定した。値はチャック間伸度で表した。

【0052】

<熱安定性>

試料をシリンダー温度240 に設定した3オンス成形機で試験片を成形する際、試験片表面にシルバーストリークの発生するまでの限界滞留時間を示した。

30

<二次収縮率 (%) >

曲げ弾性率測定用試験片作成と全く同じ射出成形機、射出条件で試験片を作成した。成形完了後、23 、湿度50%の環境下に48時間放置した後の流動方向の寸法をD₁ (mm)とし、成形完了後、23 、湿度50%の環境下に72時間放置した後、80 で5時間加熱し、その後23 で48時間放置した後の流動方向の寸法をD₂ (mm)として、次式に従い二次収縮率を (%) を求めた。

【0053】

二次収縮率 (%) = (D₁ - D₂) / 金型寸法 × 100

ただし、金型寸法は130 mm、厚み3 mm

値が小さい程二次収縮性に優れる。

40

<クリープ破断時間>

東芝(株)製、IS-80A射出成形機を用い、シリンダー温度200 、射出圧力60 kgf/cm²、射出時間15秒、冷却時間25秒、金型温度70 にて試験片を作成し、試験環境温度80 、引張応力200 kg/cm² において破断時間を測定した。

< %、ppm>

特に断らない限り、全て重量基準である。

【0054】

【実施例】

(実施例1)

5 Lのタンクに脱水したホルムアルデヒドガス20 mol/hr、触媒としてジメチルジステアリルアンモニウムアセテートを0.0011 mol/hr、分子量調節剤として

50

無水酢酸を 0.4000 mol/hr 連続的にフィードしながら、 58°C で重合した。得られた粗ポリオキシメチレンホモポリマーをヘキサンと無水酢酸の1対1混合溶媒に入れ、 140°C 、 2.0 時間末端基を化学処理した。得られたポリマーを 80°C 、 3 hr 、 1 mmHg で真空乾燥した。得られたポリマーの分子量、融点、分子量分布、末端水酸基濃度を測定した。結果を表1に示した。

【0055】

(実施例2～3、参考例1～3)

実施例1と同様の方法で、分子量調節剤をそれぞれ 0.2000 、 0.0600 、 0.0300 、 0.0060 、 0.0006 mol/hr の供給量で重合を行った。また、末端基化学処理温度は実施例2、3ではそれぞれ、 143°C 、 152°C 、参考例1～3では 155°C で行った。同様に各測定を行った。結果を表1に示した。

10

(比較例1～2)

実施例1と同様の方法で、分子量調節剤を 0.8333 、 0.0400 mol/hr の供給量で重合を行った。また、末端基化学処理温度はそれぞれ、 138°C 、 155°C で行った。同様に各測定を行った。結果を表1に示した。

【0056】

(比較例3)

実施例2と同様の方法で重合した後、末端基化学処理を 140°C 、 20 分を行った。同様に各測定を行った。結果を表1に示した。末端水酸基濃度は実施例1よりも大きくなった。

20

(比較例4)

実施例2と同様の方法で、重合温度を 53°C にして重合し、末端基化学処理を行った。同様に各測定を行った。結果を表1に示した。分子量分布(M_w/M_n)は 3.5 以上となった。

【0057】

(実施例7)

実施例2のポリオキシメチレンホモポリマー 100 重量部に分子量が 55000 である市販のポリオキシメチレンホモポリマー(商品名テナック2010) 230 重量部を混合して、 210°C に設定された $L/D=25$ のベント付き二軸押出機を用い、スクリュウ回転数 100 rpm 、吐出量 5 kg/hr の条件下で溶融混練して樹脂組成物をペレット化した。このペレットを 80°C で 3 時間乾燥した後、樹脂温度 200°C 、金型温度 70°C でASTM-D-638に準拠するダンベルを射出し、曲げ弾性率、二次収縮率を測定した。また、熱安定性も測定した。結果を表2に示した。比較例12と比較して曲げ弾性率、二次収縮率を著しく改善した。また、成型品表面の不良部は確認されず、外観に優れた成型品であった。

30

【0058】

(実施例8、10、16と比較例5、6)

それぞれ実施例1、2、3、比較例1、2のポリオキシメチレンホモポリマー 100 重量部にホルムアルデヒド反応性窒素化合物としてアクリルアミドを 3 重量部と分子量 55000 の市販のポリオキシメチレンホモポリマー(商品名テナック2010) 230 重量部を混合して、実施例7と同様にペレット化し、ASTM-D-638に準拠するダンベルを射出した。成型品の曲げ弾性率、二次収縮率を測定した。また、ペレットの熱安定性も測定した。結果を表2に示した。実施例8は実施例7と比較して、更に熱安定性を向上した。実施例8、10、16は比較例12と比較して曲げ弾性率、二次収縮率を著しく改善し、比較例5は引っ張り伸度、熱安定性が劣り、比較例6は曲げ弾性率、二次収縮率の向上効果が低かった。また、成型品表面の不良部は確認されず、外観に優れた成型品であった。

40

【0059】

(実施例9、11、12と比較例7)

実施例2のポリマーとそれぞれ参考例1～3のポリマーおよび実施例2のポリマーと比較例2のポリマーをそれぞれ実施例7と同様にダンベルを成形し、各物性を測定した。結

50

果を表2に示した。実施例9、11、12では曲げ弾性率、二次収縮率を著しく改善し、比較例7では曲げ弾性率は改善するものの、引っ張り伸度は低下した。

(実施例13～15と比較例8、9)

実施例2のポリオキシメチレンホモポリマー100重量部とテナック2010をそれぞれ80、1000、2000、40、3000重量部を実施例7と同様にダンベルを成形し、各物性を測定した。結果を表2に示した。実施例13～15は曲げ弾性率、二次収縮率を著しく改善し、比較例8では引っ張り伸度が著しく低下し、比較例9では曲げ弾性率、二次収縮率改善効果が少なかった。

【0060】

(実施例17、18)

実施例2のポリオキシメチレンホモポリマー100重量部とそれぞれ分子量75000の市販のポリオキシメチレンホモポリマー(商品名テナックC3510)、分子量34000のポリオキシメチレンブロックコポリマー(商品名テナックLA541)230重量部にホルムアルデヒド反応性窒素化合物としてアクリルアミドを3重量部を混合して、実施例7と同様にダンベルを成形して各物性を測定した。結果を表2に示した。実施例17、18は曲げ弾性率、二次収縮率を著しく改善した。

【0061】

(実施例19)

実施例10と同様にポリマーを混合し、混合ポリマー100重量部に対して、更に結晶核剤として窒化硼素0.05重量部を混合して実施例7と同様にダンベルを成形して各物性を測定した。結果を表2に示した。実施例19は曲げ弾性率、二次収縮率を著しく改善した。

(比較例10、11)

それぞれ比較例3、4のポリマーとテナック2010を実施例7と同様にダンベルを成形し、各物性を測定した。結果を表2に示した。比較例10は熱安定性に劣っていた。比較例11は曲げ弾性率の向上効果が少なかった。

【0062】

(比較例12～18)

テナック2010、LA541、テナックC3510、比較例2、および参考例1～3によって得たポリオキシメチレン樹脂のペレットを80で3時間乾燥した後、樹脂温度200、金型温度70でASTM-D-638に準拠するダンベルを射出し、曲げ弾性率、二次収縮率を測定した。また、熱安定性も測定した。結果を表3に示した。

(比較例19)

テナック2010を100重量部に結晶核剤として窒化硼素0.05重量部のみを混合して実施例7と同様にダンベルを成形して各物性を測定した。結果を表3に示した。

(比較例20)

テナック2010を100重量部にガラス繊維25重量部を混合して実施例7と同様にダンベルを成形して各物性を測定した。結果を表3に示した。

【0063】

【表1】

10

20

30

40

表 1

	ホルムアルデ ヒド供給量 mol/hr	分子量調節剤 供給量 mol/hr	末端基化学 処理温度 ℃	数平均分子量 (Mn)	分子量分布 (Mw/Mn)	全末端基中の末 端水酸基濃度 mol %	融点 ℃
実施例 1	20	0.4000	140	1500	2.5	0.5	152
実施例 2	20	0.2000	143	3000	2.5	0.5	155
実施例 3	20	0.0600	152	10000	2.5	0.5	164
参考例 1	20	0.0300	155	20000	2.5	0.5	173
参考例 2	20	0.0060	155	100000	2.5	0.5	174
参考例 3	20	0.0006	155	1000000	2.5	0.5	174
比較例 1	20	0.8330	138	900	2.5	0.5	150
比較例 2	20	0.0400	155	15000	2.5	0.5	166
比較例 3	20	0.2000	140	3000	2.5	1.5	155
比較例 4	20	0.2000	143	3000	4.0	0.5	155

【 0 0 6 4 】

【 例 2 】

10

20

30

表2

	低分子量ポリオキシメチレン (A) の種類	ポリオキシメチレン樹脂 (B) の種類	(A) 100重量部に対する (B) の重量部	曲げ弾性率 GPa	引っ張り伸度 %	二次収縮率 %	熱安定性 分	クリープ破断時間
実施例 7	実施例 2	2010	230	4.50	60	0.12	50	2000
実施例 8	実施例 1	2010	230	4.57	50	0.11	50	2000
実施例 9	実施例 2	参考例 1	230	4.78	45	0.11	50	1600
実施例 10	実施例 2	2010	230	4.50	60	0.12	53	2100
実施例 11	実施例 2	参考例 2	230	4.43	65	0.14	63	4300
実施例 12	実施例 2	参考例 3	230	4.37	80	0.14	70	5200
実施例 13	実施例 2	2010	80	4.90	40	0.10	50	2400
実施例 14	実施例 2	2010	1000	4.10	65	0.14	56	3300
実施例 15	実施例 2	2010	2000	4.00	70	0.16	55	3700
実施例 16	実施例 3	2010	230	4.41	64	0.16	54	3400
実施例 17	実施例 2	3510	230	4.34	52	0.03	145	1200
実施例 18	実施例 2	LA541	230	4.45	20	0.12	58	2400
実施例 19	実施例 2	2010	230	4.63	52	0.10	52	2100
比較例 5	比較例 1	2010	230	4.62	22	0.10	35	1800
比較例 6	比較例 2	2010	230	3.94	70	0.21	54	3600
比較例 7	実施例 2	比較例 2	230	4.88	30	0.09	48	500
比較例 8	実施例 2	2010	40	5.02	33	0.12	46	800
比較例 9	実施例 2	2010	3000	3.65	89	0.24	56	3700
比較例 10	比較例 3	2010	230	4.49	60	0.13	30	2100
比較例 11	比較例 4	2010	230	3.05	65	0.16	44	2100

【 0 0 6 5 】

【 表 3 】

10

20

30

表3

	ポリオキシシメチレン樹脂 (B) の種類	その他添加剤		曲げ弾性率 GPa	引っ張り伸度 %	二次収縮率 %	熱安定性分	クリープ破断時間
		種類	(B) 100重量部に対する重量部					
比較例12	2010	—	—	2.74	85	0.25	55	3700
比較例13	LA541	—	—	2.65	30	0.25	67	3300
比較例14	3510	—	—	2.60	75	0.15	145	1800
比較例15	比較例2	—	—	3.28	15	0.20	50	3000
比較例16	参考例1	—	—	3.20	22	0.22	52	3200
比較例17	参考例2	—	—	2.69	95	0.28	60	4000
比較例18	参考例3	—	—	2.62	107	0.35	69	4500
比較例19	2010	窒化硼素	0.05	2.90	75	0.25	50	3500
比較例20	2010	ガラス繊維	25.00	4.40	6	0.18	30	500

【0066】

【発明の効果】

以上説明の如く、本発明では、強化剤を使用することなく、クリープ特性、熱安定性を低下せず、剛性を大幅に改良し、寸法精度が著しく優れると共に、溶融物の流動性及び熱安定性に優れるために外観にも優れた成形品を容易に成形できるポリオキシシメチレン樹脂改質剤及びその組成物を提供することができる。

10

20

30

フロントページの続き

(72)発明者 横山 宏
岡山県倉敷市潮通3丁目13番1 旭化成工業株式会社内

審査官 阪野 誠司

(56)参考文献 特公昭45-035188(JP, B1)
特公昭55-039182(JP, B1)
特開平02-055712(JP, A)
特開平05-279551(JP, A)
特開平08-127702(JP, A)
特開2001-172345(JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
C08G 2/00
C08L 59/00