

(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B2)

(11)特許番号
特許第7648519号
(P7648519)

(45)発行日 令和7年3月18日(2025.3.18)

(24)登録日 令和7年3月10日(2025.3.10)

(51)国際特許分類		F I	
C 0 8 L	59/02 (2006.01)	C 0 8 L	59/02
C 0 8 K	3/013(2018.01)	C 0 8 K	3/013
C 0 8 G	2/28 (2006.01)	C 0 8 G	2/28
C 0 8 J	3/20 (2006.01)	C 0 8 J	3/20 C C E Z
C 0 8 J	99/00 (2006.01)	C 0 8 J	99/00
請求項の数 13 (全25頁) 最終頁に続く			
(21)出願番号	特願2021-513002(P2021-513002)	(73)特許権者	508020155
(86)(22)出願日	令和1年5月8日(2019.5.8)		ビーエーエスエフ ソシエタス・ヨーロ
(65)公表番号	特表2021-526183(P2021-526183		ピア
	A)		B A S F S E
(43)公表日	令和3年9月30日(2021.9.30)		ドイツ連邦共和国 6 7 0 5 6 ルードウ
(86)国際出願番号	PCT/EP2019/061880		ィヒスハーフェン・アム・ライン カ
(87)国際公開番号	WO2019/215266		ール・ボッシュ・ストラッセ 3 8
(87)国際公開日	令和1年11月14日(2019.11.14)		C a r l - B o s c h - S t r a s s e
審査請求日	令和4年4月21日(2022.4.21)		3 8 , 6 7 0 5 6 L u d w i g s h a
(31)優先権主張番号	18171636.6		f e n a m R h e i n , G e r m a
(32)優先日	平成30年5月9日(2018.5.9)		n y
(33)優先権主張国・地域又は機関	欧州特許庁(EP)	(73)特許権者	520437401
			コーロン プラスチックス インコーポレ
			ーテッド
			K o l o n P l a s t i c s I n c .
			最終頁に続く

(54)【発明の名称】 着色されたポリオキシメチレンコポリマーの製造方法

(57)【特許請求の範囲】

【請求項 1】

a) 成分(A 1)及び成分(A 2)を提供する工程であって、成分(A 1)が粒子形態の未処理のポリオキシメチレンコポリマーを含み、その未処理のポリオキシメチレンコポリマーがポリオキシメチレンコポリマーと2～30質量%(未処理のポリオキシメチレンコポリマーの合計質量に基づく)の未反応の残留モノマーとを含み、そして、成分(A 2)が粒子形態の着色剤を含む、工程と、

b) 成分(A 1)及び(A 2)を脱ガス装置に同時に供給する工程であって、その脱ガス装置において前記未処理のポリオキシメチレンコポリマーが溶融され、及び成分(A 2)と混合され、それによって前記未反応の残留モノマーが前記未処理のポリオキシメチレンコポリマーから少なくとも部分的に除去され、着色されたポリオキシメチレン共重合体を得る、工程と、

c) 前記脱ガス装置から前記着色されたポリオキシメチレンコポリマーを取り出す工程であって、前記脱ガス装置が、溶融ゾーンからなる溶融器と、第1脱ガスゾーン、第2脱ガスゾーン、及び第3脱ガスゾーンからなる脱ガス器とからなり、前記脱ガス器が、155～270の温度、及び、0.1mbar～10barの圧力で作動する、工程とを含む、着色されたポリオキシメチレンコポリマーの製造方法。

【請求項 2】

前記の成分(A 1)及び(A 2)が、前記の脱ガス装置の溶融器に同時に供給される、請求項 1に記載の方法。

【請求項 3】

流れの方向において、前記溶融器が前記脱ガス装置の最前部である、請求項 1 又は 2 に記載の方法。

【請求項 4】

少なくとも前記脱ガス器がツインスクリュウ押出機として実施される、請求項 1 ~ 3 のいずれかに記載の方法。

【請求項 5】

前記溶融器がツインスクリュウ押出機としても実施される、請求項 1 ~ 4 のいずれかに記載の方法。

【請求項 6】

前記の脱ガス器の第 1 脱ガスゾーンが 80 ~ 20 体積%の範囲のガス相の体積を有し、前記の脱ガス器の第 2 脱ガスゾーンが 70 ~ 30 体積%の範囲のガス相の体積を有し、そして、前記の脱ガス器の第 3 脱ガスゾーンが 30 ~ 0 体積%の範囲のガス相の体積を有する、請求項 1 ~ 5 のいずれかに記載の方法。

【請求項 7】

前記溶融器が、真空をかけないで、130 ~ 220 °C の温度で作動する、請求項 1 ~ 6 のいずれかに記載の方法。

【請求項 8】

前記脱ガス器が、160 ~ 240 °C の温度、及び、10 mbar ~ 2 bar の圧力で作動する、請求項 1 ~ 7 のいずれかに記載の方法。

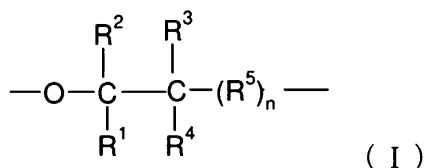
【請求項 9】

前記着色剤が、カーボンブラック、活性炭、カーボンナノチューブ、グラフェンブラック、黒色の有機顔料、及び黒色の有機染料からなる群から選択される少なくとも 1 種類の黒色の着色剤である、請求項 1 ~ 8 のいずれかに記載の方法。

【請求項 10】

前記ポリオキシメチレンコポリマーが、少なくとも 50 mol% の -CH₂O- 繰り返し単位、及び、最大 50 mol% の式 (I) :

【化 1】



(式中、R¹ ~ R⁴ は、それぞれ相互に独立して、水素原子、C₁ ~ C₄ アルキル基、又は、1 ~ 4 個の炭素原子を有するアルコキシ置換アルキル基、R⁵ は、-CH₂ -, -CH₂O -, C₁ ~ C₄ アルキル若しくは C₁ ~ C₄ アルコキシで置換されたメチレン基又は対応するオキシメチレン基、そして、n は 0 ~ 3 である)

で表される繰り返し単位を含む、請求項 1 ~ 9 のいずれかに記載の方法。

【請求項 11】

前記未反応の残留モノマーが、トリオキサン、ホルムアルデヒド、及び/又は、C - C 鎖で置換されることがある α - ω - ヒドロキシグリコールのホルマーである、請求項 1 ~ 10 のいずれかに記載の方法。

【請求項 12】

請求項 1 ~ 11 のいずれかに記載の方法により得られる着色されたポリオキシメチレンコポリマー。

【請求項 13】

成形部品を製造するための、請求項 12 に記載の着色されたポリオキシメチレンコポリマーの使用。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、2～30質量%の未反応残留モノマーを含む粒子形態である未処理のポリオキシメチレンコポリマーと粒子形態である着色剤とを混合することによって、脱ガス装置において、着色されたポリオキシメチレンコポリマーを製造する方法に関する。

【0002】

更に、本発明は、その方法によって得ることのできる着色されたポリオキシメチレンコポリマー、及び成形部品を製造するための着色されたポリオキシメチレンコポリマーの使用方法に関する。

【背景技術】

【0003】

ポリオキシメチレンコポリマーは長い間知られているものである。ポリマーは、多くの優れた特性を有しているために、多種多様な産業用途に適している。ポリオキシメチレンコポリマーは、触媒及び任意の活性剤の存在下における、ホルムアルデヒドの環状オリゴマーとモノマーとのカチオン重合によって得ることができる。

【0004】

重合反応は、通常、熔融混練で行われる。重合反応後、大量の未反応の残留モノマーを含んでいる未処理のポリオキシメチレンコポリマーが得られる。更に、未処理のポリオキシメチレンコポリマーは、一般に、ポリオキシメチレンコポリマーの鎖末端に不安定な末端基を含む。

【0005】

したがって、最先端技術に記載されている製造方法では、未反応の残留モノマーを除去してさらに不安定な末端基を脱重合するために、未処理のポリオキシメチレンコポリマーが熱処理される。続いて、熱処理されたポリオキシメチレンコポリマーは、乾燥され、脱臭され、完成したポリオキシメチレンコポリマーは、ペレット化された形態でサイロに貯蔵される。

【0006】

完成したポリオキシメチレンコポリマー（以下、「ポリオキシメチレンコポリマー」又は「POM」とも呼ばれる）は、例えば自動車及び衛生陶器産業における成形品の製造に使用される。最先端技術に記載されている製造方法によって得られたポリオキシメチレンコポリマーは着色されておらず、このコポリマーは、着色されていない成形品の製造に適している。

【0007】

最先端技術の着色された成形品を製造するために、粒子形態である完成したポリオキシメチレンコポリマーと着色剤とを従来設計の加工機（例えば、押出機）において混合する。最先端技術では、着色されたポリオキシメチレンコポリマーは、粒子形態で得ることができ、その後、着色された成形品の製造に使用することができる。着色されたポリオキシメチレンコポリマー成形品を製造するための最先端技術で説明されている別の方法は、着色剤を計量する設備が追加された従来設計の加工機の使用である。処理済みのポリオキシメチレン共重合体を加工機において着色剤と混合して、射出成形金型に供給して着色された成形品を得る。

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0008】

従来技術の着色されたポリオキシメチレンコポリマーの特性ならびに従来技術の着色されたポリオキシメチレンコポリマーから得られた成形品は、すべての場合において要求の厳しい用途を満足するものではない。成形品は、多くの場合、得られた成形品において満足された均一な分布を示さない。さらに、場合によっては、着色された成形品はホルムアルデヒド放出が不適当であることを示す。したがって、本発明の目的は、従来技術の欠点を有していないか又はその欠点がほんの少しである着色されたポリオキシメチレンコポリ

10

20

30

40

50

マーを製造するための方法を提供することである。着色されたポリオキシメチレンコポリマーから得られた成形品は、着色剤の均一な分布及び鮮やかな色を示すはずである。さらに、成形品は、ホルムアルデヒド放出が低いことを示すはずである。さらに、着色されたポリオキシメチレンコポリマーの製造方法は、費用効率が高く、簡易であるはずである。

【課題を解決するための手段】

【0009】

この目的は、以下の工程を含む着色されたポリオキシメチレンコポリマーの製造方法によって達成される：

a) 成分(A1)と成分(A2)を提供し、成分(A1)が粒子形態の未処理のポリオキシメチレンコポリマーを含み、その未処理のポリオキシメチレンコポリマーがポリオキシメチレンコポリマーと2～30質量%(未処理のポリオキシメチレンコポリマーの合計質量に基づく)の未反応の残留モノマーとを含み、そして成分(A2)が粒子形態の着色剤を含む、工程；

b) 成分(A1)及び(A2)を脱ガス装置に同時に供給し、その脱ガス装置において未処理のポリオキシメチレンコポリマーが溶解され、成分(A2)と混合され、それによって未反応の残留モノマーが未処理のポリオキシメチレンコポリマーから少なくとも部分的に除去され、着色されたポリオキシメチレン共重合体を得る工程；

c) 脱ガス装置から着色されたポリオキシメチレンコポリマーを取り出す工程。

【発明の効果】

【0010】

驚くべきことに、着色されたポリオキシメチレンコポリマー(cPOM)は、脱ガス装置において、未反応の残留モノマーを含む粒子形態の未処理のポリオキシメチレンコポリマー(rPOM)と着色剤とを混合することによって製造できることが見出された。着色されたポリオキシメチレンコポリマーの製造方法により、着色されたポリオキシメチレンコポリマーを簡単かつ費用効果の高い方法で得ることができる。さらに、本発明の方法によって得られた着色されたポリオキシメチレンコポリマーから作られた成形品は、着色剤の均一な分布を示し、それにより鮮やかな色を示す。さらに、得られた成形品は、驚くべきことに、ホルムアルデヒド放出が低いことを示している。

【図面の簡単な説明】

【0011】

【図1】脱ガス装置の好ましい配置を示す図である。

【発明を実施するための形態】

【0012】

以下、本発明について詳細に説明する。

【0013】

未処理のポリオキシメチレン共重合体(rPOM)；成分(A1)

工程a)において、未処理のポリオキシメチレンコポリマー(rPOM)を含む成分(A1)が提供される。

【0014】

未処理のポリオキシメチレンコポリマー(rPOM)自体は知られている。コポリマーは、好ましくは、(モノマーとして)トリオキサンと1以上のコモノマーとの重合によって調製される。

【0015】

非常に一般的には、成分(A1)における、未処理のポリオキシメチレンコポリマー(rPOM)に含まれるポリオキシメチレンコポリマー(POM)は、主ポリマー鎖に少なくとも50mol%の-CH₂O-繰り返し単位を有し、そして、最大50mol%、好ましくは0.01～20モル%、特に0.1～10mol%、及び非常に特に好ましくは0.5～6モル%の下記式(I)で表される繰り返し単位を有する：

10

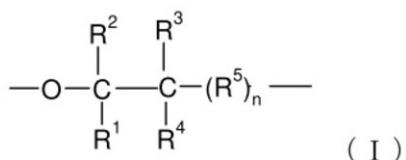
20

30

40

50

【化 1】



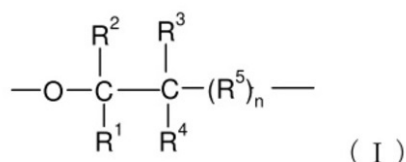
(式中、 $\text{R}^1 \sim \text{R}^4$ は、それぞれ、相互に独立して、水素原子、 $\text{C}_1 \sim \text{C}_4$ アルキル基、又はアルコキシで置換された1～4個の炭素原子を有するアルキル基であり、 R^5 は、 $-\text{CH}_2-$ 、 $-\text{OCH}_2-$ 、 $\text{C}_1 \sim \text{C}_4$ アルキル、又は $\text{C}_1 \sim \text{C}_4$ のアルコキシで置換されたメチレン基、又は対応するオキシメチレン基であり、 n は、0～3である)。

10

【0016】

さらなる実施形態では、成分(A1)における未処理のポリオキシメチレンコポリマー(rPOM)に含まれるポリオキシメチレンコポリマー(POM)は、主ポリマー鎖に少なくとも50mol%の $-\text{CH}_2\text{O}-$ 繰り返し単位を有し、そして、最大50mol%、好ましくは0.01～20mol%、特に0.1～10mol%、及び非常に特に好ましくは0.5～6mol%の式(I)：

【化 2】



20

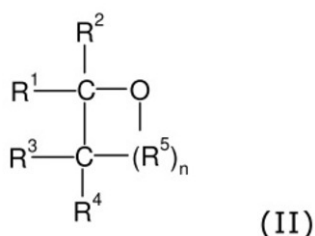
(式中、 $\text{R}^1 \sim \text{R}^4$ は、それぞれ、相互に独立して、水素原子、 $\text{C}_1 \sim \text{C}_4$ アルキル基、又はアルコキシで置換された1～4個の炭素原子を有するアルキル基であり、 R^5 は、化学結合、 $-\text{CH}_2-$ 、 $-\text{OCH}_2-$ 、 $\text{C}_1 \sim \text{C}_4$ アルキル、又は $\text{C}_1 \sim \text{C}_4$ のアルコキシで置換されたメチレン基、又は対応するオキシメチレン基であり、 n は、0～3である)で表される繰り返し単位を有する。

30

【0017】

有利には、これらの基は、モノマーとしての環状エーテルの開環によってコポリマーに導入することができる。好ましい環状エーテル(モノマー)は、下記式(II)で表されるものである：

【化 3】



40

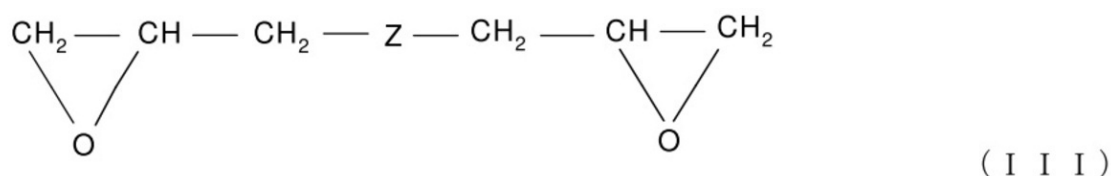
(式中、 $\text{R}^1 \sim \text{R}^5$ 及び n は、上記で定義されたとおりである)。単なる例として、環状エーテルとしてのエチレンオキシド、1,2-プロピレンオキシド、1,2-ブチレンオキシド、1,3-ブチレンオキシド、1,3-ジオキサン、1,3-ジオキソラン、1,3-ジオキセパン(=ブタンジオールホルマル、BUFO)；及び、モノマーとしての直鎖オリゴホルマル又はポリホルマル(例えば、ポリジオキソラン又はポリジオキセパン)を挙げることができる。

【0018】

50

例えば、トリオキサン、式 (I I) の上記環状エーテルのうちの 1 つ、及び第 3 モノマー、好ましくは式 (I I I) 及び/又は式 (I V) :

【化 4】



及び/又は



(式中、Zは、化学結合、-O-、-ORO- (Rは、C₁~C₈アルキレン又はC₃~C₈シクロアルキレンである)である)の二官能性化合物の反応によって調製されるオキシメチレンターポリマーが同様に適切である。

【0019】

このタイプの好ましいモノマーは、ほんの数例を挙げると、エチレンジグリシド、ジグリシジルエーテル、及びグリシジルとホルムアルデヒド、ジオキサン、又はトリオキサンとから2:1のモル比で誘導されるジエーテル、又は、2molのグリシジル化合物と1molの2~8個の炭素原子を有する脂肪族ジオールとから誘導されたジエーテル(例えば、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、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。

【0020】

成分(A1)における未処理のポリオキシメチレンコポリマー(rPOM)に含まれるポリオキシメチレンコポリマー(POM)の融点は、少なくとも、好ましくは150~200の範囲であってもよく、より好ましくは、融点は160~180の範囲である。これらの融点は、DIN EN ISO 11357-3(2013年4月)に従って20K/Minの加熱及び冷却速度、及び約8.5mgのサンプル質量で決定される。

【0021】

未処理のポリオキシメチレンコポリマー(rPOM)に含まれるポリオキシメチレンコポリマー(POM)の分子量(重量平均Mw;以下に記載されるように決定される)は、広い範囲で調整することができる。分子量Mwは、好ましくは、1000~24000g/mol±10%の範囲であり、更に、数平均分子量Mn(以下に記載されるように決定される)は、好ましくは、8000~85000の範囲であってもよい。好ましくは、未処理のポリオキシメチレンコポリマー(rPOM)に含まれるポリオキシメチレンコポリマー(POM)は、80000~220,000g/mol±10%の範囲の分子量(Mw)を有し、更に、その分子量(Mn)は、9000~38000g/molの範囲である。未処理のポリオキシメチレンコポリマー(rPOM)に含まれるポリオキシメチレンコポリマー(POM)のMw/Mn比(多分散性指数)は、好ましくは1.4~14の範囲であり、そのMw/Mnは、より好ましくは2.1~14の範囲である。

【0022】

ポリマーの分子量は、SEC(size exclusion chromatography: サイズ排除クロマトグラフィー)装置でのサイズ排除クロマトグラフィーを介して決定された。このSEC装置は、次の組み合わせの分離カラム(長さ5cm及び直径7.5mmの予備カラム、長さ30cm及び直径7.5mmの第二リニアカラム)を含んでいた。両方のカラムの分離材料は、Polymer Laboratoriesから得られたPL-HFIPゲルであった。使用した検出器は、Agilent G1362Aの示差屈折率検出器を含んでいた。ヘキサフルオロイソプロパノールと0.05%のトリフ

10

20

30

40

50

ルオロ酢酸カリウムとの混合物を溶離液として使用した。流速は0.5 ml/分であり、カラム温度は40 °であった。溶離液1リットルあたり1.5 g 試料の濃度である溶液を60マイクロリットル注入した。この試料溶液は、Millipor Millex GF (孔幅0.2マイクロメートル)を通して事前に濾過されていた。較正には、PSS (Mainz、DE)からの分子量Mが505 ~ 2.740.000 g/molである狭い分布のPMMA標準を使用しました。多分散度指数は、重量平均分子量を数平均分子量で割ったものとして定義される。

【0023】

さらなる実施形態において、ポリマーの分子量は、以下のSEC (サイズ排除クロマトグラフィー) 装置におけるサイズ排除クロマトグラフィーを介して決定された: このSEC装置は、次の組み合わせの分離カラム (長さ5 cm及び直径8 mmの予備カラム、長さ30 cm及び直径7.5 mmの第2リニアカラム、長さ30 cm及び直径7.5 mmの第3カラム) を含んでいた。カラム1の分離材料はHFIP-LGuardであり、カラム2及び3はPL-HFIPゲルであった。使用した検出器は、Agilent 1100の示差屈折計を含んでいた。ヘキサフルオロイソプロパノール及び0.05%のトリフルオロ酢酸カリウムを含む混合物を溶離液として使用した。流速は1 ml/分であり、カラム温度は35 °であった。溶離液1リットルあたり1.5 gの試料の濃度で50マイクロリットルの溶液を注入した。この試料溶液は、Millipor Millex GF (孔幅0.2マイクロメートル)を通して事前に濾過されていた。較正には、分子量Mが800 ~ 2.200.000 g/molのPSS (Mainz、DE)からの狭い分布のPMMA標準を使用した。多分散度指数は、重量平均分子量を数平均分子量で割ったものとして定義される。

【0024】

未処理のポリオキシメチレンコポリマー (rPOM) に含まれるポリオキシメチレンコポリマー (POM) の分子量分布は、単峰性又は実質的に単峰性であってもよい。また、それは、多峰性の分子量分布を有していてもよい。rPOMが二峰性の分子量分布を有する可能性があってもよい。

【0025】

未処理のポリオキシメチレン (rPOM) の製造のために、重合は、一般に、少なくとも1つのルイス酸の存在下で実施される。ルイス酸は、一般に、重合の開始剤又は触媒として作用する。本明細書における用語「少なくとも1つのルイス酸」は、正確に1つのルイス酸、及び2つ以上のルイス酸の混合物も意味すると理解される。

【0026】

それによって、好ましくは、それは、2つ (より好ましくは、1つ) のルイス酸の存在下で実施されてもよい。

【0027】

少なくとも1つのルイス酸は、少なくとも1つ (例えば、2つ (より好ましくは1つ)) のホウ素、スズ、チタン、リン、アンチモン又はヒ素のハロゲン化物であることが好ましくもよい。それにより、好ましくは、ハロゲン化物が塩化物又はフッ化物であるか、又はハロゲン化物が両方を含んでもよい。それらの例は、三フッ化ホウ素、四塩化スズ、四塩化チタン、五フッ化リン、五塩化リン、五フッ化アンチモン及び五フッ化ヒ素、及び特にそれらの錯体化合物でもある。

【0028】

少なくとも1つのルイス酸は、好ましくは、ホウ素の少なくとも1つのハロゲン化物、特に三フッ化ホウ素 (例えば、三フッ化ホウ素水和物)、又は少なくとも1つ (より好ましくは、1つ) のハロゲン化ホウ素の配位化合物、及び酸素又は硫黄原子あるいはその両方を含む少なくとも1つ (より好ましくは、1つ) の有機化合物であってもよい。それにより、それは、好ましくは、有機化合物が少なくとも1つ (特に、1つ) の酸素原子のみを含んでもよい。ハロゲン化ホウ素の配位化合物を形成するための前記有機化合物は、例えば、アルコール、エーテル、又は硫化物であってもよい。ハロゲン化ホウ素の少なくと

も 1 つの配位化合物の中で、エーテルとの配位化合物、特にアルキルエーテル（例えば、 $C_1 \sim C_4$ アルキルエーテル）が最も好ましくてもよい。三フッ化ホウ素とエーテル、特にジアルキルエーテル（例えば、 $C_1 \sim C_4$ ジアルキルエーテル）との配位化合物、特に、三フッ化ホウ素ジブチルエーテル、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メチルエーテル、又はそれらの混合物が最も好ましくてもよい。三フッ化ホウ素ジエチルエーテラートを最も好ましく使用してもよい。

【0029】

少なくとも 1 つのルイス酸を本明細書に開示される方法において使用することができる量は、特に限定されない。通常、少なくとも 1 つのルイス酸の量は、 $10 \sim 150 \text{ ppm}$ 、例えば、 $20 \sim 140 \text{ ppm}$ （いずれの場合も、モノマー及びコモノマーの合計質量に基づく）であってもよい。好ましくは、 $30 \sim 130 \text{ ppm}$ の量（少なくとも 1 つのモノマーの質量に基づく）の少なくとも 1 つのルイス酸を使用してもよい。特に、 $40 \sim 100 \text{ ppm}$ の量（モノマー及びコモノマーの合計質量に基づく）の少なくとも 1 つのルイス酸を使用することが有利であってもよい。量が少ないと反応開始が遅くなる可能性があり、量が多いと反応が速くなることはなく、最終的にルイス酸をポリマーから分離するのに多大な労力がかかる可能性がある。

10

【0030】

一般に、重合は様々な方法を使用して実施することができる。このような方法は、当業者に知られているか、又は当業者の一般的な知識を用いることによって当業者が利用できるかのいずれかである。好ましくは、 $rPOM$ がカチオン重合を介して生成されてもよい。カチオン重合中において、 $rPOM$ は、バルクで（つまり、溶媒を使用しないか又は実質的に使用しないで）形成することができます。

20

【0031】

重合は、当業者に一般に知られているか又は当業者の一般的な知識を用いることによって当業者が利用可能な温度、圧力、及び装置で実施することができる。例えば、それは、（例えば、自浄式の）押出機又は連続する 2 以上の押出機（例えば、二軸スクリュータイプ）で実施してもよい。本明細書に開示される方法を、（例えば、自浄式の）混練機又は連続する 2 以上の混練機で実施することも可能であり得る。一般に、エネルギーの浪費を回避するのに可能な限り低い温度で、そして重合を維持し良好な混合を確実にするのに十分な高い温度で、特に少なくとも 1 つのモノマー及び存在する場合には少なくとも 1 つのコモノマーを液体状態で維持することによって、重合を実施することが有利であり得る。したがって、好ましくは、 $50 \sim 150$ の温度で重合を実施してもよく、これによって、より好ましいのは、 $60 \sim 120$ の温度であってもよい。それにより、温度は、バルク内の温度を意味する。

30

【0032】

一般に、有利には、重合反応が終了したときにルイス酸を不活性化してもよい。

【0033】

それにより、好ましくは、少なくとも 1 つの不活性化剤を加えてもよい。より好ましくは 2 つの不活性化剤を加えるか、又は最も好ましくは 1 つの不活性化剤を加えてもよい。少なくとも 1 つの不活性化剤は、例えば、アンモニア、脂肪族アミン（例えば、トリエチルアミン、トリ- n -ブチルアミン、トリエタノールアミン）、第四級アンモニウム塩（例えば、テトラブチルアンモニウムヒドロキシド）、水酸化物、無機弱酸性塩、又はアルカリ金属又はアルカリ土類金属の有機酸性塩であってもよい。

40

【0034】

少なくとも 1 つの不活性化剤は、そのままの状態で添加するか、又は有機溶媒中の溶液として添加することができる。後者は、重合反応を停止するという点でより効果的であり得るものであり、したがって好ましいものである。この場合に使用される有機溶媒は、脂肪族炭化水素（例えば、 n -ヘキサン、シクロヘキサン、又は n -ヘプタン）、アルコール（例えば、メタノール又はエタノール）、ケトン（例えば、アセトン又はメチルエチルケトン）、又はエステルであってもよい。

50

【 0 0 3 5 】

少なくとも1つの不活性化剤の量は、一般に、不活性化剤の活性部位の当量及び不活性化すべき少なくとも1つのルイス酸の当量（したがって、たとえば、窒素原子とホウ素原子の等価物）に依存する。少なくとも1つの不活性化剤は、有利には、少なくとも1つのルイス酸に対してモル過剰（例えば、50：1～少なくとも2：1）で使用してもよい。

【 0 0 3 6 】

未処理のポリオキシメチレンコポリマー（rPOM）は、場合により、抗酸化剤、ホルムアルデヒド捕捉剤、UV吸収剤、離型剤、酸捕捉剤、及び核剤からなる群から選択される少なくとも1つの添加剤を含むことができる。

【 0 0 3 7 】

上記の添加剤は、重合前、重合中、又は重合後に添加してもよい。好ましくは、添加剤は、重合後に及び不活性化剤の添加後に、未処理のポリオキシメチレンコポリマー（rPOM）に添加される。添加剤は、任意の既知の装置に追加できる。添加剤は、好ましくは、混合装置に添加される。

【 0 0 3 8 】

適切な抗酸化剤は、例えば、立体障害フェノール（例えば、トリエチレングリコールビス（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（例えば、BASFS EのIrganox 245））である。酸化防止剤を使用する場合には、着色されたポリオキシメチレンコポリマー（cPOM）が0.001～10質量%、好ましくは0.002～5質量%、より好ましくは0.005～3質量%（着色されたポリオキシメチレン共重合体（cPOM）の合計質量に基づく）の抗酸化剤を含むような量で、それは添加される。

【 0 0 3 9 】

適切なホルムアルデヒド捕捉剤は、例えば、メラミンとホルムアルデヒドとポリアミドとの凝縮物である。ホルムアルデヒド捕捉剤を使用する場合には、着色されたポリオキシメチレンコポリマー（cPOM）が0.001～10質量%、好ましくは0.002～5質量%、より好ましくは0.005～3質量%（着色されたポリオキシメチレン共重合体（cPOM）の合計質量に基づく）のホルムアルデヒド捕捉剤を含むような量で、それは添加される。

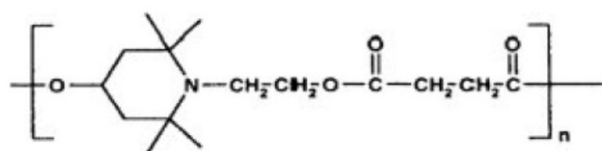
【 0 0 4 0 】

適切なポリアミドは、例えば、カプロラクタム、ヘキサメチレンジアミン、p, p'-ジアミノジシクロヘキシルメタン及びアジピン酸に基づくコポリアミドであり、これは、モル質量を調節するための成分として、単官能性重合化合物（例えば、プロピオン酸又はトリアセトンジアミン）をさらに含むことができる。例としては、BASFS EのUltramid（登録商標）1C及びUltramid（登録商標）C31がある。ポリアミドを使用する場合には、着色されたポリオキシメチレンコポリマー（cPOM）が0.001～2質量%、好ましくは0.005～1.99質量%、より好ましくは0.01～0.08質量%（着色されたポリオキシメチレン共重合体（cPOM）の合計質量に基づく）のポリアミドを含むような量で、それは添加される。

【 0 0 4 1 】

適切なUV吸収剤は、例えば、ヒンダードアミン光安定剤（例えば、下記のポリマー構造）：

【化5】



（式中、nは、5～50の範囲の整数である）

で表されるヒンダードアミン)である。

【0042】

ヒンダードアミンを使用する場合には、着色されたポリオキシメチレンコポリマー(cPOM)が0.001~10質量%、好ましくは0.002~5質量%、より好ましくは0.005~2質量%(着色されたポリオキシメチレン共重合体(cPOM)の合計質量に基づく)のヒンダードアミンを含むような量で、それは添加される。

【0043】

適切な離型剤は、例えば、10~40個の炭素原子、好ましくは16~22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と、2~40個の炭素原子、好ましくは2~6個の炭素原子を有するポリオール又は脂肪族飽和アルコール又はアミンとのエステル又はアミドである。エステル又はアミドを使用する場合には、着色されたポリオキシメチレンコポリマー(cPOM)が0.01~5質量%、好ましくは0.09~2質量%、特に0.1~0.7質量%(着色されたポリオキシメチレンコポリマー(cPOM)の合計質量に基づく)の離型剤を含むような量で、それは添加される。従って、好ましいエステル又はアミドは、ジステアリン酸グリセリル、トリステアリン酸グリセリル、エチレンジアミンジステアレート、グリセリルモノパルミテート、グリセリルトリラウレート、グリセリルモノベヘネート、及びペンタエリスリチルトラスステアレートである。

【0044】

適切な酸捕捉剤は、例えば、アルカリ又はアルカリ土類の炭酸塩、水酸化物、又はケイ酸塩である。酸捕捉剤を使用する場合には、着色されたポリオキシメチレンコポリマー(cPOM)が、0.001~2質量%、好ましくは0.002~1質量%、特に0.003~0.7質量%(着色されたポリオキシメチレンコポリマー(cPOM)の合計質量に基づく)を含む量で、それは添加される。

【0045】

適切な核剤は、例えば、メラミンシアヌレート、シリカ酸、分岐ポリオキシメチレン及びタルカムである。核剤を使用する場合には、着色されたポリオキシメチレンコポリマー(cPOM)が、0.005~5質量%、好ましくは0.01~2質量%、特に0.02~0.7質量%(着色されたポリオキシメチレンコポリマー(cPOM)の合計質量に基づく)を含む量で、それは添加される。

【0046】

存在する場合には、添加剤は、通常の方法で(例えば、個別に又は一緒に、溶液又は懸濁液として、マスターバッチとして)添加される。

【0047】

工程a)において、成分(A1)は粒子形態で提供される。したがって、重合後及び場合により添加剤の添加後に、未処理のポリオキシメチレンコポリマー(rPOM)を、例えば、粒子形態の未処理のポリオキシメチレンコポリマー(rPOM)を得るために圧砕することができる。未処理のポリオキシメチレンコポリマー(rPOM)を圧砕すると、未処理のポリオキシメチレンコポリマー(rPOM)が粉末の形態で得られる。粒子は、その結果、不規則な形態を有し、したがって、成分(A1)の粒子サイズは、例えば、10µm~2mmの範囲である。平均粒子サイズは、フラウンホーファー回折を使用して、Mastersizer3000を使用して決定される。

【0048】

成分(A1)を粒子形態で提供するために、すべての既知のミルが適切であってもよい。特に適切なミルとしては、例えば、ローラーミル又はバーミルが挙げられる。

【0049】

着色剤;成分(A2)

さらに、工程a)において、着色剤を含む成分(A2)が提供される。

【0050】

着色剤は、任意の色の着色剤であってもよい。しかしながら、本発明の文脈内では、成分(A2)は、好ましくは、少なくとも1つの黒色着色剤を含む。この場合の少なくとも

10

20

30

40

50

1つの黒色着色剤は、1つだけの黒色着色剤、及び2以上の黒色着色剤の混合物を意味すると理解される。少なくとも1つの黒色着色剤は、好ましくは、カーボンブラック、活性炭、カーボンナノチューブ、グラフェンブラック、ニグロシン、及びペリレン染料からなる群から選択される。好ましい黒色着色剤は、カーボンブラック及び活性炭からなる群から選択され、カーボンブラックが特に好ましい。着色剤は、純粋な形態（一般には、粉末形態又は圧縮剤の形態）で提供してもよい。この実施形態では、成分（A2）は着色剤からなる。

【0051】

好ましい実施形態では、成分（A2）はマスターバッチの形態で提供され、着色剤はポリマー中に分散され、ポリマーは連続相を形成し、着色剤は分散相を形成する。

10

【0052】

マスターバッチ用のポリマーとしてのより好ましい実施形態では、ポリオキシメチレンコポリマー（POM）が使用される。マスターバッチ用のポリマーとしてのさらに好ましい実施形態では、本発明の方法によって製造される着色されたポリオキシメチレンコポリマー（cPOM）の基礎を形成するポリオキシメチレンコポリマー（POM）が使用される。

【0053】

好ましくは、成分（A2）は、着色剤とポリオキシメチレンコポリマー（マスターバッチ）とを含む。より好ましくは、成分（A2）は、5～30質量%の前述の少なくとも1つの黒色着色剤と95～70質量%のポリオキシメチレンコポリマーとを含む。

20

【0054】

マスターバッチは、例えば、着色剤がポリマーと混合される押出機において製造することができる。好ましくは、黒色着色剤はカーボンブラックであり、ポリマーはポリオキシメチレンコポリマーである。

【0055】

好ましい実施形態では、成分（A2）は顆粒の形態で提供される。顆粒の粒子サイズは、好ましくは2～3mmの範囲である。粒子サイズは、成分（A1）の粒子サイズ決定については上述したように決定される。

【0056】

脱ガス装置

30

脱ガス装置は、好ましくは、流れの方向に溶融器及び脱ガス器を含む。

【0057】

溶融器

溶融器は、少なくとも1つの溶融ゾーンを含む。本発明の文脈内の少なくとも1つの溶融ゾーンは、1つだけの溶融ゾーンならびに2以上の溶融ゾーンを意味する。好ましくは、溶融器は、1つだけの溶融ゾーンを含む。この好ましい実施形態では、溶融器は溶融ゾーンに等しい。

【0058】

溶融器は、130～220、好ましくは150～210、最も好ましくは150～200の温度で操作される。溶融器として、成分（A1）及び（A2）を溶融及び混合することができるすべての既知の装置を使用することができる。溶融器では、溶融可能な成分のみが溶融されることは明らかである。着色剤が例えばカーボンブラックである場合には、当業者は、カーボンブラックが分散するだけで溶融しないことを理解している。成分（A1）にフィラーや補強剤などの溶融できない添加剤が含まれている場合も、同じことが言える。

40

【0059】

130～220の温度での溶融器を作動させるためのエネルギーは、摩擦から生じる。したがって、好ましい実施形態では、溶融器を外部から加熱する必要はない。

【0060】

溶融器において、真空はかけられていない。溶融器の好ましい1つの溶融ゾーンは、好

50

ましい実施形態では、流れ方向に、運搬要素、混練要素、場合により、混合要素及び流れを制限する要素を含む。好ましくは、熔融器は押出機として実施される。この場合、熔融器は、流れ方向に、運搬要素、混練要素、場合により、混合要素及び流れを制限する要素を含む。適切な運搬要素、混練要素、混合要素、及び流れを制限する要素は、当業者に知られている。

【 0 0 6 1 】

運搬要素は、押出機内に含まれる成分を前方に運ぶのに役立つ。運搬要素を介して押出機内の成分に作用する剪断速度は、通常、混練要素又は混合要素を介して押出機内の成分に作用する剪断速度よりも小さい。適切な運搬要素は、当業者に知られており、例として、スクリュウ運搬要素、好ましくはツインスクリュウ運搬要素である。

10

【 0 0 6 2 】

混練要素は、押出機に含まれる個々の成分の混合に役立つ。同時に、それは、例として、着色剤、カーボンブラック、又は（例えば、充填剤又は強化剤のような）添加剤を粉砕することができる。

【 0 0 6 3 】

混練要素を介して押出機内の成分に作用する剪断速度は、通常、混合要素及び運搬要素を介して成分に作用する剪断速度よりも高い。適切な混練要素は、当業者に知られており、例として、混練スクリュウである。より好ましいのはツインスクリュウ混練機である。

【 0 0 6 4 】

混合要素は、押出機に含まれる個々の成分の混合に役立つ。混合要素を介して押出機内の成分に作用する剪断速度は、通常、混練要素を介して成分に作用する剪断速度よりも小さい。適切な混合要素は、当業者に知られており、例として、2つの混合要素又はスクリュウ混合要素である。好ましい混合要素は、ツインスクリュウ混合要素である。

20

【 0 0 6 5 】

流れを制限する要素は逆運搬効果を有するという点で運搬要素とは異なるので、その要素は押出機に含まれる成分の流れを制限する。通常使用される流れを制限する要素は、その運搬方向が流れの方向と反対になるように取り付けられた運搬要素である。

【 0 0 6 6 】

押出機は、次のパラメータで定義される：

d は、押出機のスクリュウの直径である；

N は、押出機スクリュウの回転速度である；

Δ は、スクリュウ（スクリュウ先端）の外壁と押出機の内壁との間の幅の差である。

30

【 0 0 6 7 】

熔融器のスクリュウの直径（d）は、通常、70～360 mmの範囲、好ましくは120～250 mmの範囲、特に150～230 mmの範囲である。

【 0 0 6 8 】

熔融器内のスクリュウの回転速度（N）は、例として、80～200 rpmの範囲、好ましくは110～180 rpmの範囲、特に好ましくは130～160 rpmの範囲である。

【 0 0 6 9 】

熔融器における幅の差（ Δ ）は、通常、3～12 mmの範囲であり、好ましくは4～8 mmの範囲である。

40

【 0 0 7 0 】

熔融器において、熔融器の壁、好ましくは押出機の壁（ケーシング）、好ましくはツインスクリュウ押出機は、閉じられている。この結果、熔融器では真空はかけられていない。

【 0 0 7 1 】

ガス状成分を引き抜くことができる機器がないので、熔融器は、好ましくは70～360 mmの範囲のスクリュウ直径を有する。

【 0 0 7 2 】

熔融器（熔融器が熔融ゾーンと等しい場合には、好ましくは熔融ゾーン）の長さ（L）

50

と溶融器（溶融器が溶融ゾーンと等しい場合には、好ましくは溶融ゾーン）の押出機ねじの直径（ d ）との比（ L/d ）は、一般に、 $3 \sim 10$ である。

【0073】

溶融器では、成分（ $A1$ ）及び（ $A2$ ）が上述の温度で溶融される。上述の温度は、押出機のケーシングで測定される。

【0074】

工程 b ）において、成分（ $A1$ ）及び（ $A2$ ）は、好ましくは、脱ガス装置の溶融ゾーンに同時に供給される。好ましくは、それらの成分は、粒子形態で、脱ガス装置の溶融ゾーンに同時に供給される。成分（ $A2$ ）は、好ましくは、着色されたポリオキシメチレンコポリマー（ $cPOM$ ）が、 $0.01 \sim 2$ 質量%、好ましくは $0.01 \sim 1.5$ 質量%の範囲、より好ましくは $0.05 \sim 1.0$ 質量%の範囲、最も好ましくは $0.1 \sim 0.3$ 質量%（着色されたポリオキシメチレンコポリマー（ $cPOM$ ）の合計質量に基づく）の範囲の量の着色剤を含む量で、脱ガス装置の溶融ゾーンに供給される。

10

【0075】

好ましくは、成分（ $A1$ ）及び（ $A2$ ）は、脱ガス装置の溶融器に同時に供給される。

【0076】

好ましい実施形態では、流れの方向において、溶融器は、脱ガス装置の最前部である。好ましくは、脱ガス装置の溶融器は、1つの溶融ゾーンからなる。一般に、成分（ $A1$ ）及び（ $A2$ ）は、脱ガス装置の一部ではない供給部を介して溶融ゾーンに供給される。

【0077】

20

脱ガス器

脱ガス器は、一般に、流れの方向から見て、第1脱ガスゾーン、第2脱ガスゾーン、及び場合により第3脱ガスゾーンを含む。好ましい実施形態では、脱ガス装置は、流れの方向から見て、第1脱ガスゾーン、第2脱ガスゾーン、及び第3脱ガスゾーンを含む。

【0078】

好ましくは、脱ガス装置の脱ガス器は、第1脱ガスゾーン、第2脱ガスゾーン、及び第3脱ガスゾーンからなる。したがって、本発明の別の目的は、着色されたポリオキシメチレンコポリマーの製造方法であり、ここで、脱ガス装置は、溶融ゾーンからなる溶融器と、第1脱ガスゾーン、第2脱ガスゾーン、及び第3脱ガスゾーンからなる脱ガス装置とからなる。

30

【0079】

第1脱ガスゾーンは、一般に、流れの方向に、運搬要素、場合により、混練ゾーン、混合要素、及び流れを制限する要素を含む。第1脱ガスゾーンにおける搬送要素、混練要素、混合要素、及び流れを制限する要素については、溶融器（溶融ゾーン）についての上記の説明がそれに応じて適用される。同じことが好ましい実施形態にも当てはまる。

【0080】

したがって、第1脱ガスゾーンにおける運搬要素、混合要素、及び流れを制限する要素は、好ましくはツインスクリュウ押出機として実施される。

【0081】

第1脱ガスゾーンは、好ましくはツインスクリュウ押出機として実施される。第1脱ガスゾーンのツインスクリュウ押出機は、次のパラメータで定義することができる。

40

【0082】

第1脱ガス装置の上述したパラメータ d 、 N 、及び Δ は、以下の通りである。

【0083】

第1脱ガスゾーンのスクリュウの直径（ d ）は、通常、 $70 \sim 360$ mmの範囲、好ましくは $120 \sim 250$ mmの範囲、特に $150 \sim 230$ mmの範囲である。

【0084】

第1脱ガスゾーンにおけるスクリュウの回転速度（ N ）は、例として、 $80 \sim 200$ rpmの範囲、好ましくは $110 \sim 180$ rpmの範囲、特に好ましくは $130 \sim 160$ rpmの範囲である。

50

【 0 0 8 5 】

第 1 脱ガスゾーンの幅の差 (Δ) は、通常、 3 ~ 1 2 m m の範囲であり、好ましくは 4 ~ 8 m m の範囲である。

【 0 0 8 6 】

第 1 脱ガスゾーンの長さ (L) と第 1 脱ガスゾーンの押出機スクリュウの直径 (d) との比 (L / d) は、一般に、 3 ~ 1 5 である。

【 0 0 8 7 】

第 1 脱ガスゾーンは、 1 5 5 ~ 2 7 0 、好ましくは 1 6 0 ~ 2 4 0 、特に 1 7 0 ~ 2 3 0 の温度で操作される。第 1 脱ガスゾーンは、好ましくは、 0 . 1 m b a r ~ 1 0 b a r 、好ましくは 1 0 m b a r ~ 2 b a r 、特に 1 0 m b a r ~ 1 b a r 、最も特に

10

【 0 0 8 8 】

本発明の文脈において、「 b a r 」は絶対圧 (絶対 b a r) を意味する。絶対圧 b a r は、絶対スケールを使用して、完全な真空に対して 0 基準となる。通常、 b a r は、ゲージ圧 + 大気圧と等しくなる。

【 0 0 8 9 】

脱ガス器の第 1 脱ガスゾーンは、 8 0 ~ 2 0 体積 % 、好ましくは 7 0 ~ 3 0 体積 % 、より好ましくは 5 0 ~ 4 0 体積 % の範囲の気相の体積を有する。気相の体積は、次のように定義される：

気相の体積 = 第 1 脱ガスゾーンで利用可能な体積 - 第 1 脱ガスゾーンでの利用可能な溶融物の体積。

20

【 0 0 9 0 】

上記の式では、利用可能な体積は次のように定義される：

利用可能な体積 = 第 1 脱ガスゾーンのケーシング内の体積 - 第 1 脱ガスゾーンに含まれる要素の体積 (運搬要素、場合により、混練要素、混合要素、及び流れを制限する要素)

【 0 0 9 1 】

好ましくは、第 1 脱ガスゾーンは、上記のようにツインスクリュウ押出機として実施される。ツインスクリュウ押出機のケーシングは、好ましくは、第 1 脱ガスゾーンに真空をかけるために、 1 以上の脱ガス開口部を含む。第 1 脱ガスゾーンでは、未処理のポリエチレン共重合体 (r P O M) の不安定な末端基が脱重合される。脱重合された末端基の反応生成物は、ガス状であり、第 1 脱ガスゾーンの 1 以上の脱ガス開口部を通して取り出される。

30

【 0 0 9 2 】

したがって、第 1 脱ガスゾーンに真空がかけられる。第 1 脱ガスゾーンにおいて、少なくとも 5 0 モル % 、より好ましくは 6 0 モル % 、特に少なくとも 7 0 モル % (未処理のポリメチレンコポリマー (r P O M) に含まれる不安定な末端基についての合計モル量に基づく) の不安定な末端基が脱重合され取り出される。脱重合生成物 (ホルムアルデヒド) は、第 1 脱ガスゾーンの 1 以上の脱ガス開口部から取り出される。さらに、第 1 脱ガスゾーンでは、未反応の残留モノマーが取り出される。未反応の残留モノマーは、トリオキサンとホルムアルデヒドとが含まれている。

40

【 0 0 9 3 】

少なくとも部分的に脱重合された溶融物は、第 1 脱ガスゾーンから第 2 脱ガスゾーンに運ばれる。

【 0 0 9 4 】

第 2 脱ガスゾーンの設定は、基本的に、第 1 脱ガスゾーンの設定と同じである。しかしながら、要素のスクリュウデザイン、温度、圧力、真空は異なる場合がある。第 2 脱ガスゾーンのパラメータ d 、 N 、 Δ 及び L / d は、第 1 脱ガスゾーンについて上記で定義された範囲内である。第 2 脱ガスゾーンのこれらのパラメータは、第 1 脱ガスゾーンの場合と同じにすることが可能であるか、又は、これらのパラメータが、上記で定義された範囲内にある限り変更することができる。

50

【 0 0 9 5 】

第2脱ガスゾーンにおける気相の体積は、好ましくは70～30体積%の範囲、より好ましくは50～30体積%の範囲であり、ここで、気相の体積は、それぞれ、第2脱ガスゾーンについて上記で定義したものである。

【 0 0 9 6 】

第2脱ガスゾーンでは、残りの不安定な末端基が、脱重合され、1以上の脱ガス開口部から取り出される。

【 0 0 9 7 】

さらに、第2脱ガスゾーンでは、未反応の残留モノマーが1以上の脱ガス開口部から取り出される。残留モノマーは、通常のトリオキサン及びホルムアルデヒドであり、これは、さらに、cc鎖で置換され得る α - ω -ヒドログリコールの形態を含むことができる。

10

【 0 0 9 8 】

第2脱ガスゾーンにおいて、少なくとも50%、好ましくは少なくとも75%、より好ましくは少なくとも85%、特に少なくとも95%（未処理のポリオキシメチレンコポリマー（rPOM）に含まれる未反応の残留モノマーの合計量に基づく）の未反応の残留モノマーが除去される。

【 0 0 9 9 】

第3脱ガスゾーンの設定は、基本的に、第1脱ガスゾーンの設定と同じである。ただし、要素のスクリュウ設計、温度、圧力、真空は異なる場合がある。第3脱ガスゾーンのパラメータd、N、 Δ 及びL/dは、第1脱ガスゾーンについて上記で定義された範囲内である。第3脱ガスゾーンのこれらのパラメータは、第1脱ガスゾーンの場合と同じにすることが可能であるか、又はこれらのパラメータが上記で定義された範囲内にある限り、変更することができる。

20

【 0 1 0 0 】

第3脱ガスゾーンの気相の体積は、好ましくは30～0体積%の範囲、好ましくは10～0体積%の範囲である。第3脱ガスゾーンの終わりでは、気相の体積は好ましくは0である。第3脱ガスゾーンにおける気相の体積は、第1脱ガスゾーンについて上述したように定義される。

【 0 1 0 1 】

別の好ましい実施形態では、脱ガス装置の第1脱ガスゾーンは、80～20体積%の範囲の気相の体積を有し、脱ガス装置の第2脱ガスゾーンは、70～30体積%の範囲の気相の体積を有し、そして、脱ガス装置の第3脱ガスゾーンは、30～0体積%の範囲の気相の体積を有する。

30

【 0 1 0 2 】

脱重合され、少なくとも部分的に脱ガスされた溶融物は、好ましくは、第2脱ガスゾーンから第3脱ガスゾーンに運ばれる。

【 0 1 0 3 】

第3脱ガスゾーンでは、残りの残留未反応モノマーは、1以上の脱ガス開口部を通して除去される。

【 0 1 0 4 】

脱ガス装置の好ましい配置を図1に示す。

40

【 0 1 0 5 】

工程c)に従って、脱ガス器（好ましくは、脱ガス装置）の最後部を好ましくは形成する第3脱ガスゾーンの後部において、着色されたポリオキシメチレンコポリマー（cPOM）が脱ガス装置から除去される。

【 0 1 0 6 】

好ましい実施形態において、着色されたポリオキシメチレンコポリマー（cPOM）は、続いて造粒される。したがって、着色されたポリオキシメチレンコポリマー（cPOM）は、好ましくは、第3脱ガスゾーンから造粒機に供給される。より好ましくは、着色されたポリオキシメチレンコポリマー（cPOM）は、第3脱ガスゾーンから溶融ポンプ（

50

好ましくは、ギアポンプ)に供給され、その後、溶融フィルターを通過して、続いて造粒機に供給される。

【0107】

工程(c)によれば、着色されたポリオキシメチレンコポリマー(cPOM)は、脱ガス装置から、好ましくは脱ガス器の第3脱ガスゾーンから除去される。一般に、第3脱ガスゾーンの後、着色されたポリオキシメチレンコポリマー(cPOM)が造粒される。

【0108】

造粒された着色されたポリオキシメチレンコポリマー(cPOM)は、場合により、乾燥及び脱臭することができる。続いて、着色されたポリオキシメチレン共重合体(cPOM)がサイロに保管される。

10

【0109】

本発明の別の目的は、本発明の方法によって得られる着色されたポリオキシメチレンコポリマー(cPOM)である。

【0110】

着色されたポリオキシメチレン共重合体(cPOM)には、通常、60~99.9質量%の少なくとも1種のポリオキシメチレンコポリマー、0.01質量%~2質量%の少なくとも1種の着色剤、及び、場合により、酸化防止剤、ホルムアルデヒド捕捉剤、UV吸収剤、離型剤、酸捕捉剤、及び核剤からなる群から少なくとも1つ選択される0~39.99質量%の添加剤が含まれる。

【0111】

20

本発明の別の目的は、成形部品の製造のための、本発明の方法によって得られた着色されたポリオキシメチレンコポリマー(cPOM)の使用である。本発明の使用は、着色剤の均一な分布、すなわち、非常に鮮やかな色を示す成形部品をもたらす。さらに、本発明の使用は、ホルムアルデヒド放出が低い成形品につながる。

【実施例】

【0112】

本発明は、実施例を参照することによって以下に示されるが、実施例に限定されない。

【0113】

分析方法

重量損失N₂(窒素雰囲気下での重量損失の測定)

30

熱安定性を試験するために、N₂下の222での重量損失が決定される。これは、窒素下での222で2時間加熱した場合における、約1.2gのペレットの計量サンプルの重量減少率である。冷却後に、サンプルの重量を再度測定して、重量損失を計算する。

【0114】

MVR(DIN EN ISO 1133-1:2012-03)

メルトフローレート(MVR:melt volume-flow rate)は、温度(190)と負荷(2.16kg又は10kg)の事前設定条件下で、プラストメーターのシリンダーから、特定の長さで直径のダイを通して、溶融材料を押し出すことによって決定される。

【0115】

40

残留ホルムアルデヒド含有量(GCヘッドスペースクロマトグラフィー)

着色されたポリオキシメチレンコポリマーペレット中の残留ホルムアルデヒド含有量は、ヘッドスペースガスクロマトグラフィーによって決定された。オートサンプラー(PALCOMBI-ext、CTC Analytics)、熱伝導度検出器、及びキャリアガスとしてヘリウムを使用した融解シリカキャピラリー(ポリジメチルシロキサン、DB-1、Agilent)を備えたキャピラリガスクロマトグラフ(GC 7890 B、Agilent)を使用した。3,00gの試験アイテムを、前にアルゴンで満たされた20mlのヘッドスペースバイアルに量り入れた。次に、バイアルをセプタムキャップでしっかりと密封した。バイアルは140で30分間保持した。その後、15:1のスプリット比を使用して、500µlのガス量を注入した。

50

【0116】

オープン温度：40 等温度で5分間；
40 → 200 、8 K / 分；
200 の等温度で2分間。

【0117】

ホルムアルデヒドの量は、ホルムアルデヒドの検出器信号（mV 単位のピーク面積）と検量線に基づいて計算された。校正曲線は、エタノール中のホルムアルデヒドの5つのストック溶液の総蒸発量によって実行された。ホルムアルデヒド含有量は、ペレットの乾燥重量（ $\mu\text{g} / \text{g} = \text{ppm}$ ）に対して示される。

【0118】

ホルムアルデヒド放出（VDA 275、1994年版、1994年7月1日）

試験片（試験サンプル）の製造は以下のように行った。射出成形機（Arburg Allrounder 320M）において、着色されたポリオキシメチレン共重合体ペレットが射出成形プレート（ $40 \times 100 \times 2.5 \text{ mm}^3$ 、コールドランナー、1キャピティ）に成形される。射出成形機は、次のパラメータで作動する：質量温度：200 ；ツール壁温度：90 ；スクリー径：30 mm；スクリー速度：170（1/min）；射出速度：50 mm / 秒。試験サンプルは、検査前にPEバッグに1日間保管される。

【0119】

測定のために、密閉された（閉鎖された）1 L ポリエチレンボトル中の蒸留水に試験片を入れ、一定温度（60 ）で3時間固定する。その後、1 L のポリエチレンボトルを冷却し、蒸留水中のホルムアルデヒド含有量を次のように測定する。いわゆるアセチルアセトン法を用いた測光分析を利用する。したがって、ホルムアルデヒドは、アセチルアセトン及び酢酸アンモニウムを使用して、ジアセチルジヒドロルチジンに変換される。ジアセチルジヒドロルチジンの濃度は測光法で測定される（ジアセチルジヒドロルチジンの最大吸収値は412 nmである）。

【0120】

ホルムアルデヒド含有量は、ppmで表され、mg 単位のホルムアルデヒドをkg 単位の試験片の乾燥重量で割って計算される。

【0121】

サイズ排除クロマトグラフィーによる分子量測定

ポリマーの分子量は、SEC（size exclusion chromatography：サイズ排除クロマトグラフィー）装置でのサイズ排除クロマトグラフィーを介して決定された。このSEC装置は、次の分離カラムの組み合わせで構成されていた：長さ5 cm及び直径8 mmの予備カラム；長さ30 cm及び直径7.5 mmの第2線形カラム；長さ30 cm及び直径7.5 mmの第3カラム。カラム1の分離材料はHFIP-LG Guardで、カラム2及び3はPL-HFIPゲルであった。使用した検出器は、Agilent 1100の示差屈折計で構成されていた。ヘキサフルオロイソプロパノールと0.05%のトリフルオロ酢酸カリウムとの混合物を溶離液として使用した。流速は1 ml / 分で、カラム温度は35 であった。50マイクロリットルの溶液（離液1リットル当たり1.5 gの試料の濃度）を注入した。この試料溶液は、Millipore Millex GF（0.2マイクロメートルの孔幅）で事前にもろ過されていた。校正には、PSS（Mainz、DE）からの狭く分布したPMMA標準（分子量Mが800 ~ 220000 g / molである）を使用した。多分散度指数は、重量平均分子量を数平均分子量で割ったものとして定義される。

【0122】

平均粒子サイズ

体積ベースの平均粒子サイズ（Dv50）（nm）は、Mastersizer 3000を使用して決定した。

【0123】

残留モノマーの含有量（質量%；未処理のポリオキシメチレンコポリマー（rPOM）の

10

20

30

40

50

合計質量に基づく)

未処理のポリオキシメチレンコポリマー (rPOM) の残留モノマー含有量は、クロロホルム中のソックスレー抽出器で6時間サンプル50gを抽出することによって決定された。クロロホルム抽出物は、FID (flame ionization detection: 水素炎イオン化検出器) を使用したガスクロマトグラフィーによって分析された。ホルムアルデヒド、1, 3, 5 - トリオキサン、及び1, 3 - ジオキソランの含有量は、対応する標準サンプルを使用して検量線を利用することによって決定された。表1に示されている質量%での残留モノマー含有量は、未処理のポリオキシメチレンコポリマー (rPOM) の合計質量に対する、ホルムアルデヒド、1, 3, 5 - トリオキサン、及び1, 3 - ジオキソランの合計である。

10

【0124】カーボンブラックの含有量 (%)

カーボンブラックの含有量は、DIN EN ISO 3451-1:2008に従って、3.0gのサンプルを625℃で9分間焼却することによって決定された。%単位のカーボンブラック含有量は、サンプル量×100に対する焼却後の測定残留物に基づいて計算される。

【0125】光沢及び色を測定するための黒色試験片の成形

試験片 (試験サンプル) の製造は次のように行った。射出成形機 (Arburg Allrounder 320M) において、着色されたポリオキシメチレン共重合体ペレットを射出成形プレート (60×60×2mm³、コールドランナー、2 - キャビティ) に形成される。射出成形機は、次のパラメータで作動する: 質量温度: 200℃; ツールの壁温度: 90℃; ネジ径: 30mm; スクリュー速度: 100 (1/min); 射出速度: 90mm/秒。

20

【0126】成形ブラックの光沢

黒色成形ブラックの光沢は、「Byk - Gardner Haze - Gloss」装置を使用して、ISO 2813:2014 (= DIN EN ISO 2813:2015) に従って測定された。反射測定モードを使用することにより、サンプル表面での決定された光沢値は、視覚的な光沢印象と相関する。サンプルの光沢は、固定屈折率 (587.6nm波長において1.567) × 100を有する研磨された黒色ガラス板に対するサンプルの光沢の比率によって決定される。測定角度は、60°であり、射出成形ブラックのような半光沢のある表面に適している。

30

【0127】成形ブラックの色

成形されたブラックの色は、DIN 53236:2018に従って決定された。DIN 53236:2018は、プラスチックの色の違いを判断するための測定と評価の条件について説明している。試験片の色座標X、Y、Zが測定され、CIE 1976 L*a*b*色空間に転送される。CIE 1976 L*a*b*色空間は、ISO 11664-4:2008で規定される。DIN 53236の方法Bを使用して、Byk - Gardner分光光度計Color - View及び裏打ちされた白い標準の試験片によって、昼光D65 - 10で測定ジオメトリR45/0で色座標を測定した。

40

【0128】使用される添加剤及び化学薬品

- Irganox 245 FF / エチレンビス (オキシエチレン) ビス - (3 - (5 - tert - ブチル - 4 - ヒドロキシ - m - トリル) - プロピオネート) (CAS番号36443-68-2)、BASF SE;
- 合成ケイ酸マグネシウム (CAS番号1343-88-0)、PQ Corporation;
- タルク (CAS番号14807-96-6): 含水ケイ酸マグネシウム、Mondo

50

Minerals B.V. ;

- EBS / N、N' - エチレンジステアラミド (CAS 番号 110 - 30 - 5)、Lonza Ltd. ;

- BF₃OEt₂、三フッ化ホウ素 - ジエチルエーテル、BASF SE ;

- トリイソプロパノールアミン (CAS 番号 122 - 20 - 3)、GC によるアッセイ > 99%、BASF SE ;

- メチラル、GC によるアッセイ > 99%、Lambiotte Cie s.a. ;

- 水酸化カルシウム (アッセイ > 90%) 及び酢酸エチル (GC によるアッセイ > 99%)、化学販売業者から購入)。

【0129】

未処理のポリオキシメチレンコポリマー (rPOM) [成分 (A1)] の調製

未処理のポリオキシメチレン共重合体の調製には、96.5 質量%の1, 3, 5 - トリオキサン及び3.5 質量%の1, 3 - ジオキソラン (使用したモノマーの合計量に基づく) を使用した。溶媒として、1, 3, 5 - トリオキサンに対して1 質量%の酢酸エチルを使用した。1, 3, 5 - トリオキサンに基づく85 ppmのBF₃OEt₂を使用して重合を開始し、ジメトキシメタンを分子量調節剤として使用した。重合は、ニーダー反応器内で、60 ~ 80 の重合温度プロファイルで実施された。1, 3, 5 - トリオキサンに対して400 ppmのトリ - イソ - プロパノールアミンを、反応器の出口において、酢酸エチル中の10 質量%溶液として添加して、重合を停止する。未処理のPOMは粉碎され、窒素とともに貯蔵容器に運ばれる。rPOMは、下記の特性を有していた。

【0130】

【表1】

rPOM [成分 (A1)] の特性

rPOM	A1a	A1b
平均粒子サイズ (D _{v50}) (mm)	0.45	0.51
残留モノマー (質量%)	4.5	4.0
M _w (kg/mol)	151	136

【0131】

表1の未処理のポリオキシメチレンコポリマー (rPOM) に、以下の添加剤 (105 部のrPOMに対する) を加えて、均一に混合した: 0.01 部Ca(OH)₂; 0.35 部Irganox 245 FF; 0.15 部N、N' - エチレンジステアラミド; 0.05 部のタルク; 及び0.05 部合成ケイ酸マグネシウム。

【0132】

着色剤 [成分 (A2)]

成分 (A2) は、カーボンブラックマスターバッチとして使用され、ペレットの形状は限られていた (サイズ: 2 ~ 3 mm)。カーボンブラックマスターバッチは、79.92 質量%のポリオキシメチレンコポリマー (MVR = 25 cm³ / 10 分, ISO 1133 (190 / 2.16 kg) に従う) と20.0 質量%のカーボンブラックビーズ及び0.08 質量%の炭酸カリウムとを、ツインスクリュウ押出機 (ZS 60 MAXX; 条件: バレル温度165 ~ 220、スクリュウ速度400 rpm、合計スループット400 kg / 時) において熔融混練によって製造した。ツインスクリュウ押出機を離れるポリマー溶融物は、水リングペレタイザー装置を使用してペレット化された。最終工程では、ペレットを脱臭手段として熱風によって120 で4時間加熱して、低レベルの残留揮発性成分 (特に、ホルムアルデヒド) を有する最終製品を得た。カーボンブラック、PRINT EX (登録商標) F80 ビーズ (A2b)、及びPRINT EX (登録商標) 90 ビーズ (A2a) は、Orionから購入した。

【0133】

10

20

30

40

50

【表 2】

着色剤〔成分（A2）〕の特性；

着色剤	A 2 a	A 2 b
カーボンブラックの種類	PRINTEX（登録商標）90 beads	PRINTEX（登録商標）F80 beads
ISO 1133（190℃／10kg）に従うMVR（cm ³ ／10分）	33	49
N ₂ （222℃／2hr）下での重量損失（%）	2，5	1，4
残留ホルムアルデヒド含有量（ppm）	310	330
DIN EN ISO 3451に従うカーボンブラック含有量（%）	19，7	19，6

10

【0134】

着色されたポリオキシメチレン共重合体（cPOM）の調製

20

本発明の実施例1～4

添加剤を含む未処理のポリオキシメチレンコポリマー（rPOM；成分（A1））を2000kg／時の供給速度で添加した。そして、着色剤（A2）を、20kg／時の供給速度で、JSWからのツインスクリュウ押出機のパレルC1（合計L／D＝56、スクリュウ直径d＝96mm）で添加した。ツインスクリュウ押出機は、表3に示すように、次の定義されたゾーンで構成されていた。第1、第2、第3の脱ガスゾーンでは、真空（p＝40mbar）をかける。

【0135】

【表 3】

使用したツインスクリュウ押出機の説明

30

押出機のパレルナンバー	C 4～C 5	C 6～C 8	C 9～C 12	C 13～C 15
L／D：	7	14	14	10.5
機能：	溶融ゾーン	第1の脱ガスゾーン	第2の脱ガスゾーン	第3の脱ガスゾーン

【0136】

ツインスクリュウ押出機を離れるポリマー溶融物は、水リングペレタイザー装置を使用してペレット化された。最終工程では、脱臭手段としてペレットを熱風によって140

40

で6時間加熱し、低レベルの残留揮発性成分（特に、ホルムアルデヒド）を有する最終製品を得る。

【0137】

50

【表 4】

着色されたポリオキシメチレン共重合体（cPOM）を製造するためのパラメータ、及びペレットの特性（実施例 1～4）

	実施例 1	実施例2	実施例3	実施例4
rPOM (A1)	A1a	A1a	A1b	A1b
着色剤(A2)	A2a	A2b	A2a	A2b
スクリー速度 (rpm)	165	165	180	180
バレル温度 (°C)	205-220	205-220	205-220	205-220
熔融ゾーン				
第1脱ガスゾーン	240-190	240-190	240-230	240-230
第2脱ガスゾーン	185-140	185-140	190-150	190-150
第3脱ガスゾーン	140-140	140-140	150-150	150-150
MVR (cm ³ /10分) [ISO 1133に従う] (190°C/2.16kg)	7.6	7.7	11.3	11.5
N ₂ (222°C/2hr) 下 での重量損失 (%)	0.18	0.20	0.19	0.18
残留ホルムアルデ ヒド含有量 (ppm)	10	13	11	14

【0138】

比較例 1 a , 2 a , 3 a , 4 a

比較例 1 a , 2 a , 3 a , 4 a は、ツインスクリー押出機において、着色剤（A 2）と共に、完成した未着色のポリオキシメチレンコポリマーの 2 次配合によって製造された。

【0139】

完成した無着色のポリオキシメチレン共重合体の調製：

最初の工程では、A 1 a / 実施例 1（POM UN（1））及び A 1 b / 実施例 3（POM UN（3））と同じ条件下（但し、着色剤（A 2）を投与しない）で、未着色のポリオキシメチレンコポリマーを完成させた。得られた特性を表 5 に示す。

【0140】

【表 5】

完成した無着色のポリオキシメチレン共重合体のペレット特性

	POM UN (1)	POM UN (3)
同じ製造条件（但し、着色剤（A2）を投与しない）	A1a/実施例 1	A1b/実施例3
MVR (cm ³ /10分) ISO 1133 (190°C/2.16kg)に従う	7.3	10.9
N ₂ (222°C/2hr)下での重量損失 (%)	0.14	0.16
残留ホルムアルデヒド含有量 (ppm)	8	9

【0141】

第 2 工程では、99 質量 % の POM UN は、1.0 質量 % の着色剤（A 2）と共に、ツインスクリー押出機（タイプ ZSK 90）において、条件下（140～210 のバレル温度、ねじ速度 150 rpm、合計スループット 350 kg / hr）で熔融混練した。ツインスクリー押出機を出る熔融ポリマーは、水リングベレタイザー装置を使用してペレット化された。最終工程では、ペレットを脱臭手段として熱風によって 120 で 4 時間加熱し、低レベルの残留揮発性成分（特に、ホルムアルデヒド）を有する最終製品を

得る。得られた材料は、表 6 に示すように特性を有していた。

【 0 1 4 2 】

【表 6】

黒色ペレットの特性

	比較例 1a	比較例2a	比較例3a	比較例4a
POM UN	(1)	(1)	(3)	(3)
着色剤(A2)	A2a	A2b	A2a	A2b
MVR (cm ³ /10min) ISO 1133 (190℃/ 2.16kg) に従う	7.8	7.9	11.5	11.8
N ₂ (222℃/2hr)下で の重量損失 (%)	0.27	0.25	0.24	0.22
残留ホルムアルデヒ ド含有量 (ppm)	10	13	11	14

10

【 0 1 4 3 】

比較例 1 b、2 b、3 b、4 b

比較例 1 b、2 b、3 b、4 b は、射出成形機において、表 5 からの完成した無着色のポリオキシメチレンコポリマーを着色剤 (A 2) で自己着色することによって製造された。したがって、表 7 に要約されるように、99 質量 % の POM UN と 1.0 質量 % の成分 (A 2) との均質なドライブレンドペレット混合物が調製された。

20

【 0 1 4 4 】

【表 7】

POM UN の着色剤でのドライブレンドペレット混合物 (A 2)

	比較例1b	比較例2b	比較例3b	比較例4b
POM UN	(1)	(1)	(3)	(3)
着色剤(A2)	A2a	A2b	A2a	A2b

30

【 0 1 4 5 】

表 8 は、本発明の実施例 1 ~ 4、比較例 1 a ~ 4 a、及び比較例 1 b ~ 4 b の成形部品の最終特性を示している。

【 0 1 4 6 】

【表 8】

射出成形された黒色試験片についての測定された特性

	本発明の実施例 (1 段階配合)				比較例 1a to 4a (2 段階配合)				比較例 1b to 4b (自己着色射出成形)			
	1	2	3	4	1a	2a	3a	4a	1a	2a	3a	4a
色 L	5,7	6,7	5,9	6,8	6,9	7,7	6,7	7,9	7,1	8,0	7,1	8,1
色 a	-0,5	-0,6	-0,6	-0,7	-0,7	-0,7	-0,6	-0,7	-0,7	-0,7	-0,6	-0,7
色 b	-1,6	-1,3	-1,7	-1,4	-1,4	-1,0	-1,3	-0,9	-1,3	-0,9	-1,3	-0,8
光沢	83,9	84,0	84,9	85,2	82,1	82,2	83,0	83,2	81,8	81,7	82,4	82,3
ホルムアル デヒド 放出 (pp m) [VD A275に従 う]	19	21	16	17	25	26	22	21	20	20	17	16

40

50

【 0 1 4 7 】

着色された r P O M に基づく実施例は、比較例 1 a ~ 4 a 及び 1 b ~ 4 b と比較して、より低い L 値及びより高い光沢値を示す。したがって、着色された r P O M に基づく実施例は、比較例 1 a ~ 4 a 及び 1 b ~ 4 b と比較して、より濃く、より鮮やかな黒色を示す。さらに、着色された r P O M に基づく本発明の実施例は、ホルムアルデヒド放出が低レベルであることを示している。

【 0 1 4 8 】

結果として、本発明の方法は、着色されたポリオキシメチレンコポリマーを製造するための簡易で費用効果の高い方法を提供する。さらに、着色されたポリオキシメチレン共重合体から得られた成形品は、ホルムアルデヒドの放出が少なく、優れた深みのある鮮やかな黒色を示す。

10

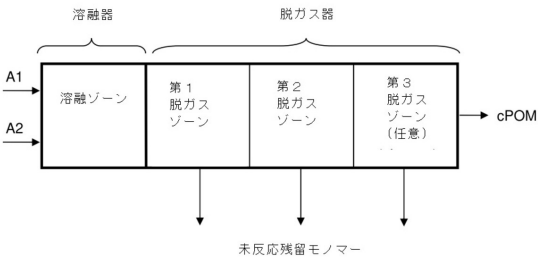
20

30

40

50

【図面】
【図 1】



10

20

30

40

50

フロントページの続き

(51)国際特許分類

F I

B 2 9 B	7/46 (2006.01)	B 2 9 B	7/46
B 2 9 B	7/58 (2006.01)	B 2 9 B	7/58
B 2 9 B	7/84 (2006.01)	B 2 9 B	7/84

韓国、キョンギ - ド、クァチョン - シ 1 - 2 2、コーロン タワー アネックス、1 0 ス フロアー
1 0 t h f l o o r , K o l o n T o w e r A n n e x , 1 - 2 2 G w a c h e o n - S
i , G y e o n g g i - D o , K o r e a

(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 100098501

弁理士 森田 拓

(74)代理人 100116403

弁理士 前川 純一

(74)代理人 100134315

弁理士 永島 秀郎

(74)代理人 100162880

弁理士 上島 類

(74)代理人 100100354

弁理士 江藤 聡明

(74)代理人 100167106

弁理士 倉脇 明子

(74)代理人 100194135

弁理士 山口 修

(74)代理人 100206069

弁理士 稲垣 謙司

(72)発明者 ハイツ, トマス

ドイツ、6 7 0 5 6 ルートヴィッヒスハーフェン、カール - ボッシュ - シュトラーク 3 8

(72)発明者 デメター, ユルゲン

ドイツ、6 7 0 5 6 ルートヴィッヒスハーフェン、カール - ボッシュ - シュトラーク 3 8

(72)発明者 チョイ, ジン - サン

韓国、7 4 0 - 1 8 0 キムチョン シティ、コンダン - ロ 6 4

審査官 常見 優

(56)参考文献 特開 2 0 1 1 - 0 7 4 3 9 6 (J P , A)

特表 2 0 0 9 - 5 0 6 1 5 5 (J P , A)

特開平 0 6 - 1 2 8 3 4 3 (J P , A)

特開 2 0 0 4 - 1 3 1 6 4 1 (J P , A)

(58)調査した分野 (Int.Cl., D B 名)

C 0 8 L 1 / 0 0 - 1 0 1 / 1 6

C 0 8 K 3 / 0 0 - 1 3 / 0 8

C 0 8 G 2 / 0 0 - 2 / 3 8

C 0 8 G 6 1 / 0 0 - 6 1 / 1 2

C 0 8 J 3 / 0 0 - 3 / 2 8

C 0 8 J 9 9 / 0 0

C 0 8 C 1 9 / 0 0 - 1 9 / 4 4

B 2 9 B 7 / 0 0 - 7 / 9 4