

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2010-6903

(P2010-6903A)

(43) 公開日 平成22年1月14日(2010.1.14)

(51) Int.Cl.		F I	テーマコード (参考)
C O 8 L 59/00 (2006.01)		C O 8 L 59/00	4 J 0 0 2
C O 8 K 5/25 (2006.01)		C O 8 K 5/25	
C O 8 K 5/13 (2006.01)		C O 8 K 5/13	

審査請求 未請求 請求項の数 6 O L (全 17 頁)

(21) 出願番号	特願2008-166122 (P2008-166122)	(71) 出願人	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
(22) 出願日	平成20年6月25日 (2008.6.25)	(72) 発明者	佐々木 幸義 千葉県袖ヶ浦市中袖5番地1 旭化成ケミカルズ株式会社内
		(72) 発明者	堀尾 光宏 千葉県袖ヶ浦市中袖5番地1 旭化成ケミカルズ株式会社内
		Fターム(参考)	4J002 CB001 CH022 EJ027 EJ037 EJ047 EQ026 FD010 FD036 FD040 FD077 FD090 FD110 FD170 FD200 GN00 GQ00

(54) 【発明の名称】 ポリアセタール樹脂組成物

(57) 【要約】

【課題】 2次収縮性、エージング後の繰返し衝撃性に優れたポリアセタール樹脂組成物の提供。

【解決手段】 ポリアセタール樹脂(A) 100質量部に対して、カルボン酸ジヒドラジド(B) 0.01~0.3質量部、数平均分子量300~10000のポリエチレングリコール(C)をカルボン酸ジヒドラジド(B)に対して2~20倍質量部、ヒンダードフェノール系酸化防止剤(D) 0.01~2質量部を含有するポリアセタール樹脂組成物。

【選択図】 なし

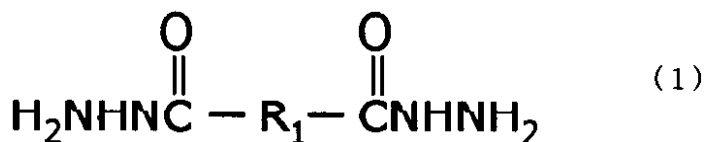
【特許請求の範囲】

【請求項 1】

ポリアセタール樹脂（A）100質量部に対して、下記一般式（1）で表されるカルボン酸ジヒドラジド（B）0.01～0.3質量部、数平均分子量300～10000のポリアルキレングリコール（C）をカルボン酸ジヒドラジド（B）に対して2～20倍質量部、ヒンダードフェノール系酸化防止剤（D）0.01～2質量部を含有するポリアセタール樹脂組成物。

【化 1】

10



（式中 R_1 は炭素数 2 ～ 12 の炭化水素を表す。）

【請求項 2】

ポリアセタール樹脂（A）がポリアセタールコポリマーである請求項 1 記載のポリアセタール樹脂組成物

20

【請求項 3】

カルボン酸ジヒドラジド（B）がアジピン酸ジヒドラジドおよび / またはセバチン酸ジヒドラジドである請求項 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】

ポリアルキレングリコール（C）がポリエチレングリコールである請求項 1 ～ 3 いずれか一項記載のポリアセタール樹脂組成物。

【請求項 5】

請求項 1 ～ 4 いずれか一項記載のポリアセタール樹脂組成物からなるポリアセタール樹脂成形品。

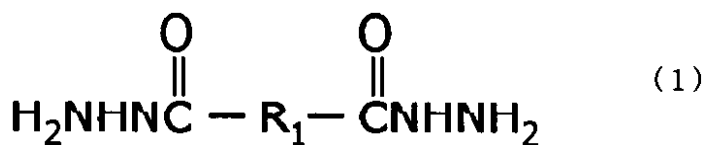
【請求項 6】

30

ポリアセタール樹脂（A）100質量部に対して、下記一般式（1）で表されるカルボン酸ジヒドラジド（B）0.01～0.3質量部、数平均分子量300～10000のポリエチレングリコール（C）をカルボン酸ジヒドラジド（B）に対して2～20倍質量部、ヒンダードフェノール系酸化防止剤（D）0.01～2質量部となる配合量で混合する工程と、1軸又は多軸混練押出機を用いて熔融混練する工程を含むポリアセタール樹脂組成物の製造方法。

【化 2】

40



（式中 R_1 は炭素数 2 ～ 12 の炭化水素を表す。）

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

2次収縮性、及びエージング後の繰返し衝撃特性に優れたポリアセタール樹脂組成物お

50

よびポリアセタール樹脂成形品に関する。

【背景技術】

【0002】

ポリアセタール樹脂は機械的強度、耐薬品性及び摺動性のバランスに優れ、且つその加工性が容易であることから、代表的エンジニアリングプラスチックとして、電気機器や電気機器の機構部品、自動車部品及びその他の機構部品を中心に広範囲に亘って用いられている。しかしながらポリアセタール樹脂は利用分野の拡大によって益々要求性能が高くなっているのが現状である。これらの要求特性として、2次収縮性等の成形性、及び衝撃特性が要求される場合がある。

これらの要求に対し、無機フィラーを添加する方法（例えば特許文献1、2）が挙げられる。又結晶化核剤として窒化硼素を添加する方法（例えば、特許文献3）が挙げられる。又、その他の方法としポリオキシメチレンホモポリマーとポリオキシメチレンランダムコポリマーを所定の割合でブレンドする方法（例えば特許文献4）が挙げられる。

【特許文献1】特開昭62-187751号公報

【特許文献2】特開2001-2887号公報

【特許文献3】特開昭47-11136号公報

【特許文献4】特開平4-108848号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0003】

しかし、成形後の2次収縮性、及びエージング後の繰返し衝撃特性に優れたポリアセタール樹脂組成物は未だ知られていないのが実情である。特許文献1、2に記載の技術では、成形品の2次収縮性は改良されるものの、エージング後の繰返し衝撃特性が低下する問題がある。特許文献3に記載の技術では、添加量や窒化硼素の分散状況によっては靱性の低下を引き起こしてしまい、エージング後の繰返し衝撃特性を改良するに至っていない。特許文献4に記載の技術では、成形品の2次収縮性は改良されるが、エージング後の繰返し衝撃特性を改良するに至っていない。

このように従来技術では、ポリアセタール樹脂の特徴である機械的強度、耐薬品性及び摺動性のバランスを保持しつつ、2次収縮性、エージング後の衝撃特性をバランスよく有することが困難であり、このようなポリアセタール樹脂成形品およびポリアセタール樹脂組成物が要望されている。

すなわち本発明は、2次収縮性、及びエージング後の繰返し衝撃特性に優れたポリアセタール樹脂組成物および成形品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】

【0004】

本発明者らは、前記課題を達成するため鋭意検討した結果、ポリアセタール樹脂（A）100質量部に対して、カルボン酸ジヒドラジド（B）0.01～0.3質量部、数平均分子量300～10000のポリエチレングリコール（C）をカルボン酸ジヒドラジド（B）に対して2～20倍質量部、ヒンダードフェノール系酸化防止剤（D）0.01～2質量部配合してなるポリアセタール樹脂組成物が上記課題を解決できることを見出し、本発明を完成させるに至った。

すなわち本発明は下記の通りである。

[1] ポリアセタール樹脂（A）100質量部に対して、下記一般式（1）で表されるカルボン酸ジヒドラジド（B）0.01～0.3質量部、数平均分子量300～10000のポリアルキレングリコール（C）をカルボン酸ジヒドラジド（B）に対して2～20倍質量部、ヒンダードフェノール系酸化防止剤（D）0.01～2質量部を含有するポリアセタール樹脂組成物。

【0005】

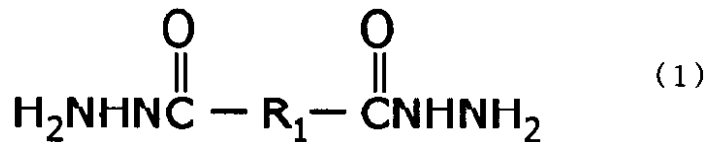
10

20

30

40

【化 1】



【0006】

10

(式中 R₁ は炭素数 2 ~ 12 の炭化水素を表す。)

【0007】

[2] ポリアセタール樹脂 (A) がポリアセタールコポリマーである請求項 1 記載のポリアセタール樹脂組成物

[3] カルボン酸ジヒドラジド (B) がアジピン酸ジヒドラジド及び / 又はセバチン酸ジヒドラジドである前項 [1] または [2] に記載のポリアセタール樹脂組成物。

[4] ポリアルキレングリコール (C) がポリエチレングリコールである前項 [1] ~ [3] いずれか一項記載のポリアセタール樹脂組成物。

[5] 前項 [1] ~ [4] いずれか一項記載のポリアセタール樹脂組成物からなるポリアセタール樹脂成形品。

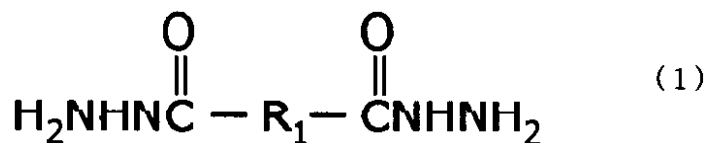
20

[6] ポリアセタール樹脂 (A) 100 質量部に対して、下記一般式 (1) で表されるカルボン酸ジヒドラジド (B) 0.01 ~ 0.3 質量部、数平均分子量 300 ~ 10000 のポリエチレングリコール (C) をカルボン酸ジヒドラジド (B) に対して 2 ~ 20 倍質量部、ヒンダードフェノール系酸化防止剤 (D) 0.01 ~ 2 質量部となる配合量で混合する工程と、1 軸又は多軸混練押出機を用いて溶融混練する工程を含むポリアセタール樹脂組成物の製造方法。

【0008】

【化 2】

30



【0009】

(式中 R₁ は炭素数 2 ~ 12 の炭化水素を表す。)

【発明の効果】

40

【0010】

本発明によれば、2 次収縮性及びエージング後の繰返し衝撃特性に優れたポリアセタール樹脂組成物およびポリアセタール樹脂成形品を提供することができる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0011】

以下、本発明を実施する為の最良の形態 (以下、本実施の形態) について詳細に説明する。尚、本発明は、以下の実施の形態に限定されるものではなく、その要旨の範囲内で種々変形して実施することができる。

[ポリアセタール樹脂組成物]

本実施の形態のポリアセタール樹脂組成物はポリアセタール樹脂 (A) 100 質量部に対して、前記一般式 (1) で表されるカルボン酸ジヒドラジド (B) 0.01 ~ 0.3 質

50

量部、数平均分子量 300 ~ 10000 のポリエチレングリコール (C) をカルボン酸ジヒドラジド (B) に対して 2 ~ 20 倍質量部、ヒンダードフェノール系酸化防止剤 (D) 0.01 ~ 2 質量部を含有する。

また特に制限されないが、該ポリアセタール樹脂組成物は目的や用途に応じてホルムアルデヒド反応性窒素を含む重合体又は化合物、ギ酸捕捉剤、耐候 (光) 安定剤、潤滑剤などの適当な添加物を含むことができる。更に該ポリアセタール樹脂組成物は目的を損なわない範囲で無機充填材、結晶核剤、導電材、熱可塑性樹脂、および熱可塑性エラストマー、顔料などの添加剤を含むことができる。

【0012】

[ポリアセタール樹脂 (A)]

ポリアセタール樹脂 (A) としては、ホルムアルデヒド単量体又はその 3 量体 (トリオキサン) や 4 量体 (テトラオキサン) 等のホルムアルデヒドの環状オリゴマーを単独重合して得られる実質上オキシメチレン単位のみから成るポリアセタールホモポリマーや、ホルムアルデヒド単量体又はその 3 量体 (トリオキサン) や 4 量体 (テトラオキサン) 等のホルムアルデヒドの環状オリゴマーと、エチレンオキサイド、プロピレンオキサイド、エピクロルヒドリン、1,3-ジオキソランや 1,4-ブタンジオールホルマルなどのグリコールやジグリコールの環状ホルマル等の環状エーテル、環状ホルマルとを共重合させて得られたポリアセタールコポリマーを代表例としてあげることができるがこの限りではない。また、単官能グリシジルエーテルを共重合させて得られる分岐を有するポリアセタールコポリマーや、多官能グリシジルエーテルを共重合させて得られる架橋構造を有するポリアセタールコポリマーも用いることができる。さらに、両末端または片末端に水酸基などの官能基を有する化合物、例えばポリアルキレングリコールの存在下、ホルムアルデヒド単量体又はホルムアルデヒドの環状オリゴマーを重合して得られるブロック成分を有するポリアセタールホモポリマーや、同じく両末端または片末端に水酸基などの官能基を有する化合物、例えば水素添加ポリブタジエングリコールの存在下、ホルムアルデヒド単量体又はその 3 量体 (トリオキサン) や 4 量体 (テトラオキサン) 等のホルムアルデヒドの環状オリゴマーと環状エーテルや環状ホルマルとを共重合させて得られるブロック成分を有するポリアセタールコポリマーも用いることができる。以上のように、ポリアセタール樹脂 (A) として、ポリアセタールホモポリマー、コポリマーいずれも用いることが可能である。熱安定性と機械物性とのバランスの観点から好ましいのはポリアセタールコポリマーである。

【0013】

1,3-ジオキソラン等のコモノマーは、一般的にはトリオキサン 1 mol に対して好ましくは 0.1 ~ 60 mol %、より好ましくは 0.1 ~ 20 mol %、更に好ましくは 0.15 ~ 10 mol % 用いられる。0.1 ~ 60 mol % の範囲であれば熱安定性が良好であるが好ましい。

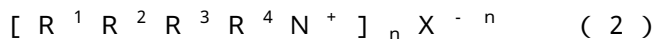
ポリアセタールコポリマーの重合における重合触媒としては特に制限されないが、ルイス酸、プロトン酸及びそのエステル又は無水物等のカチオン活性触媒が好ましい。ルイス酸としては、例えば、ホウ酸、スズ、チタン、リン、ヒ素及びアンチモンのハロゲン化合物が挙げられ、具体的には三フッ化ホウ素、四塩化スズ、四塩化チタン、五フッ化リン、五塩化リン、五フッ化アンチモン及びその錯化合物又は塩が挙げられるがこの限りではない。また、プロトン酸、そのエステルまたは無水物の具体例としては、パークロル酸、トリフルオロメタンスルホン酸、パークロル酸 - 3 級ブチルエステル、アセチルパークロラート、トリメチルオキソニウムヘキサフルオロホスフェート等が挙げられるがこの限りではない。中でも、三フッ化ホウ素；三フッ化ホウ素水和物；及び酸素原子又は硫黄原子を含む有機化合物と三フッ化ホウ素との配位錯化合物が好ましく、具体的には、三フッ化ホウ素ジエチルエーテル、三フッ化ホウ素ジ - n - ブチルエーテル、三フッ化ホウ素ジ - n - ブチルエーテラートが重合収率向上の観点から好適例として挙げることができる。また、メチラル等の重合連鎖剤を適宜添加することもできる。

【0014】

ポリアセタールコポリマーの重合方法としては特に制限されないが、従来の公知の方法、例えば、US - A - 3 0 2 7 3 5 2、US - A - 3 8 0 3 0 9 4、DE - C - 1 1 6 1 4 2 1、DE - C - 1 4 9 5 2 2 8、DE - C - 1 7 2 0 3 5 8、DE - C - 3 0 1 8 8 9 8、及び特開昭 5 8 - 9 8 3 2 2 号、特開平 7 - 7 0 2 6 7 号に記載の方法を挙げることができる。

以上の重合で得られたポリアセタールコポリマーには、熱的に不安定な末端部〔 - (O C H ₂)_n - O H 基〕が存在するため、そのままでは実用に供することはできない。そこで、次に示す特定の不安定末端部の分解除去処理を行なう方法を挙げることができる。特定の不安定末端部の分解除去処理とは、例えば下記一般式 (2) で表わされる少なくとも 1 種の第 4 級アンモニウム化合物の存在下に、ポリアセタールコポリマーの融点以上 2 6 0 以下の温度で、ポリアセタールコポリマーを溶融させた状態で熱処理する方法である。

【 0 0 1 5 】



(式中、R¹、R²、R³、R⁴ は、各々独立して、炭素数 1 ~ 3 0 の非置換アルキル基または置換アルキル基；炭素数 6 ~ 2 0 のアリール基；炭素数 1 ~ 3 0 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 ~ 2 0 のアリール基で置換されたアラルキル基；又は炭素数 6 ~ 2 0 のアリール基が少なくとも 1 個の炭素数 1 ~ 3 0 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 ~ 2 0 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 ~ 2 0 の有機チオ酸の酸残基を表わす。)

【 0 0 1 6 】

本発明に用いる第 4 級アンモニウム化合物は、上記一般式 (2) で表わされるものであれば特に制限はないが、一般式 (2) における R¹、R²、R³、及び R⁴ 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、R¹、R²、R³、及び R⁴ 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、トリポリ燐酸等のオキソ酸塩；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 (O H ⁻)、硫酸 (H S O ₄ ⁻、S O ₄ ²⁻)、炭酸 (H C O ₃ ⁻、C O ₃ ²⁻)、ホウ酸 (B (O H) 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。具体的な化合物とし

ては例えば水酸化コリン蟻酸塩（トリメチル - 2 - ヒドロキシエチルアンモニウムフォルメート、トリエチル - 2 - ヒドロキシエチルアンモニウムフォルメート等）が挙げられる。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。

【0017】

上記方法に用いる第4級アンモニウム化合物の量は、ポリアセタールコポリマーと第4級アンモニウム化合物の合計質量に対する下記式（3）で表わされる第4級アンモニウム化合物由来の窒素の量に換算して0.05～50質量ppm、好ましくは1～30質量ppmである。

$$P \times 14 / Q \quad (3)$$

（式中、Pは第4級アンモニウム化合物のポリアセタールコポリマーに対する濃度（質量ppm）を表わし、14は窒素の原子量であり、Qは第4級アンモニウム化合物の分子量を表わす。）

第4級アンモニウム化合物の添加量が0.05質量ppm未満であると不安定末端部の分解除去速度が低下し、50質量ppmを超えると不安定末端部分解除後のポリアセタールコポリマーの色調が悪化する。

【0018】

ポリアセタール樹脂（A）の不安定末端部の分解除去処理は、融点以上260℃以下の温度でポリアセタールコポリマーを溶融させた状態で熱処理することにより達成される。用いる装置には特に制限はないが、押出機、ニーダー等を用いて熱処理することが好適である。また、分解で発生したホルムアルデヒドは減圧下で除去される。第4級アンモニウム化合物の添加方法には特に制約はなく、重合触媒を失活する工程にて水溶液として加える方法、重合で生成したポリアセタールコポリマーパウダーに吹きかける方法などがある。いずれの添加方法を用いても、ポリアセタールコポリマーを熱処理する工程で添加されていれば良く、押出機の中に注入したり、押出機等を用いてフィラーやピグメントの配合を行なう品種であれば、樹脂ペレットに該化合物を添着し、その後の配合工程で不安定末端除去操作を実施してもよい。

不安定末端除去操作は、重合で得られたポリアセタールコポリマー中の重合触媒の失活させた後に行なうことも可能であるし、また重合触媒を失活させずに行なうことも可能である。重合触媒の失活操作としては特に制限されないが、アミン類等の塩基性の水溶液中で重合触媒を中和失活する方法を代表例として挙げることができる。また、重合触媒の失活を行わずに、融点以下の温度で不活性ガス雰囲気下にて加熱し、重合触媒を揮発低減した後、該不安定末端除去操作を行なうことも有効な方法である。

【0019】

[カルボン酸ジヒドラジド（B）]

カルボン酸ジヒドラジド（B）は、前記一般式（1）で表されるカルボン酸ジヒドラジドである。具体的な化合物として、コハク酸ジヒドラジド、グルタル酸ジヒドラジド、アジピン酸ジヒドラジド、ピメリン酸ジヒドラジド、スペリン酸ジヒドラジド、アゼライン酸ジヒドラジド、セバチン酸ジヒドラジド、ドデカン二酸ジヒドラジド、イソフタル酸ジヒドラジド、フタル酸ジヒドラジド、2,6-ナフタレンジカルボジヒドラジド等が挙げられるがこの限りではない。これらのカルボン酸ジヒドラジドのなかで好ましいのはセバチン酸ジヒドラジド、ドデカン二酸ジヒドラジド、イソフタル酸ジヒドラジド、2,6-ナフタレンジカルボジヒドラジドであり、更に好ましいのはアジピン酸ジヒドラジド、セバチン酸ジヒドラジドである。カルボン酸ジヒドラジド（B）の添加量としてはポリアセタール樹脂（A）100質量部に対して0.01～0.5質量部であり、エージング後の繰返し衝撃性改良の点から0.01質量部以上、2次収縮性改良の点から0.3質量部以下である必要がある。好ましくは0.01～0.2質量部、更に好ましくは0.04～0.2質量部である。これらのカルボン酸ジヒドラジドは1種類で用いても良いし、2種類

10

20

30

40

50

以上を組み合わせても良い。

【 0 0 2 0 】

[ポリアルキレングリコール (C)]

ポリアルキレングリコール (C) としては、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコールが好ましく、更に好ましいのはポリエチレングリコールである。ポリアルキレングリコールの数平均分子量とは 3 0 0 ~ 1 0 0 0 0 であり、好ましくは 3 0 0 ~ 9 0 0 0 である。ポリアルキレングリコールの添加量としては、カルボン酸ジヒドラジド (B) に対して 2 ~ 2 0 倍質量部であり、好ましくは 2 ~ 1 8 倍質量部、更に好ましくは 3 ~ 1 0 倍質量部である。2 次収縮性改良の点から 2 倍質量部以上が好ましく、エージング後の繰返し衝撃性改良の点から 2 0 倍質量部以下が好ましい。これらのポリアルキレングリコールは 1 種類で用いても良いし、2 種類以上を組み合わせても良い。

10

【 0 0 2 1 】

[ヒンダードフェノール系酸化防止剤 (D)]

ヒンダードフェノール系酸化防止剤 (D) としては、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]、ペンタエリスリトールテトラキス [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] 等が挙げられるがこの限りではない。中でも 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]、ペンタエリスリトールテトラキス [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] であり、更に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]、ペンタエリスリトールテトラキス [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] がエージング後の繰返し衝撃性改良の観点から好ましい。ヒンダードフェノール系酸化防止剤の添加量としてはポリアセタール樹脂 (A) 1 0 0 質量部に対して 0 . 0 1 ~ 2 質量部であり、好ましくは 0 . 0 1 ~ 1 質量部、更に好ましくは 0 . 0 5 ~ 0 . 7 質量部である。エージング後の繰返し衝撃特性改良の観点から 0 . 0 1 質量部以上であり、2 次収縮性改良の観点から 2 質量部以下である。これらのヒンダードフェノール系酸化防止剤は 1 種類で用いても良いし、2 種類以上を組み合わせても良い。

20

30

40

【 0 0 2 2 】

[添加剤]

本実施の形態のポリアセタール樹脂組成物は、用途に応じて適当な添加剤を含有することができる。具体的には、ホルムアルデヒド反応性窒素を含む重合体又は化合物、ギ酸捕捉剤、耐候 (光) 安定剤、潤滑剤の少なくとも 1 種を挙げることができる。また、目的を損なわない範囲で、無機充填材、結晶核剤、導電材、熱可塑性樹脂、および熱可塑性エラストマー、顔料などを公知の添加剤を必要に応じて加えることができる。

[ホルムアルデヒド反応性窒素を含む重合体又は化合物]

50

ホルムアルデヒド反応性窒素を含む重合体又は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。また他に、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が挙げられ、例えば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 - β - アラニン共重合体を挙げることができる。その他にアミド化合物、アミノ置換トリアジン化合物、アミノ置換トリアジン化合物とホルムアルデヒドの付加物、アミノ置換トリアジン化合物とホルムアルデヒドの縮合物、尿素、尿素誘導体、イミダゾール化合物、イミド化合物を挙げることができる。

10

【0023】

アミド化合物の具体例としては、イソフタル酸ジアミドなどの多価カルボン酸アミド、アントラニルアミドが挙げられる。アミノ置換トリアジン化合物の具体例としては、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、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 - トリアジン等である。アミノ置換トリアジン類化合物とホルムアルデヒドとの付加物の具体例としては、N - メチロールメラミン、N, N' - ジメチロールメラミン、N, N', N'' - トリメチロールメラミンを挙げることができる。アミノ置換トリアジン類化合物とホルムアルデヒドとの縮合物の具体例としては、メラミン・ホルムアルデヒド縮合物を挙げることができる。尿素誘導体の例としては、N - 置換尿素、尿素縮合体、エチレン尿素、ヒダントイン化合物、ウレイド化合物を挙げることができる。N - 置換尿素的の具体例としては、アルキル基等の置換基が置換したメチル尿素、アルキレンビス尿素、アーリル置換尿素を挙げることができる。尿素縮合体の具体例としては、尿素とホルムアルデヒドの縮合体等が挙げられる。ヒダントイン化合物の具体例としては、ヒダントイン、5, 5 - ジメチルヒダントイン、5, 5 - ジフェニルヒダントイン等が挙げられる。ウレイド化合物の具体例としては、アラントイン等が挙げられる。イミド化合物の具体例としてはスクシンイミド、グルタルイミド、フタルイミドを挙げることができる。

20

30

これらのホルムアルデヒド反応性窒素原子を含む重合体又化合物は、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。

【0024】

[ギ酸捕捉剤]

ギ酸捕捉剤としては、上記のアミノ置換トリアジン化合物やアミノ置換トリアジン類化合物とホルムアルデヒドとの縮合物、例えばメラミン・ホルムアルデヒド縮合物等を挙げることができる。他のギ酸捕捉剤としては、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、さらには層状複水酸化物を挙げることができる。

40

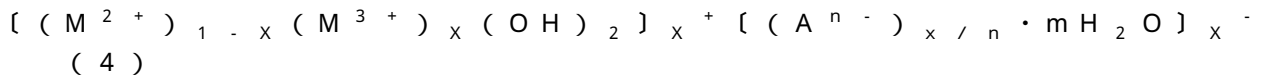
上記カルボン酸塩のカルボン酸としては、10 ~ 36 個の炭素原子を有する飽和又は不飽和脂肪族カルボン酸が好ましく、これらのカルボン酸は水酸基で置換されていてもよい。飽和又は不飽和脂肪族カルボン酸塩の具体的な例としては、ジミリスチン酸カルシウム、ジパルミチン酸カルシウム、ジステアリン酸カルシウム、(ミリスチン酸 - パルミチン酸)カルシウム、(ミリスチン酸 - ステアリン酸)カルシウム、(パルミチン酸 - ステアリン酸)カルシウムが挙げられ、中でも好ましくは、ジパルミチン酸カルシウム、ジステアリン酸カルシウムである。

【0025】

層状複水酸化物としては例えば下記一般式 (4) で表されるハイドロタルサイト類をあ

50

げることができる。



〔式中、 M^{2+} は 2 価金属、 M^{3+} は 3 価金属、 A^{n-} は n 価 (n は 1 以上の整数) のアニオン表わし、 X は、 $0 < X \leq 0.33$ の範囲にあり、 m は正の数である。〕

一般式 (4) において、 M^{2+} の例としては Mg^{2+} 、 Mn^{2+} 、 Fe^{2+} 、 Co^{2+} 、 Ni^{2+} 、 Cu^{2+} 、 Zn^{2+} 等、 M^{3+} の例としては、 Al^{3+} 、 Fe^{3+} 、 Cr^{3+} 、 Co^{3+} 、 In^{3+} 等、 A^{n-} の例としては、 OH^- 、 F^- 、 Cl^- 、 Br^- 、 NO_3^- 、 CO_3^{2-} 、 SO_4^{2-} 、 $Fe(CN)_6^{3-}$ 、 CH_3COO^- 、シュウ酸イオン、サリチル酸イオン等をあげることができる。特に好ましい例としては CO_3^{2-} 、 OH^- をあげることができる。具体例としては、 $Mg_{0.75}Al_{0.25}(OH)_2(CO_3)_{0.125} \cdot 0.5H_2O$ で示される天然ハイドロタルサイト、 $Mg_{4.5}Al_2(OH)_{13}CO_3 \cdot 3.5H_2O$ 、 $Mg_{4.3}Al_2(OH)_{12.6}CO_3$ 等で示される合成ハイドロタルサイトを挙げることができる。

これらのギ酸捕捉剤は、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。

【0026】

〔耐候 (光) 安定剤〕

耐候 (光) 安定剤としては、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。

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 (α, α - 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 - 3'、5' - ビス - (α, α - 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。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。好ましくは 2 - [2' - ヒドロキシ - 3'、5' - ビス - (α, α - 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 - 3'、5' - ジ - t - ブチル - フェニル) ベンゾトリアゾールである。これらのベンゾトリアゾール系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。

【0027】

ヒンダードアミン系光安定剤の例としては、N, N', N'', N''' - テトラキス - (4, 6 - ビス - (ブチル - (N - メチル 2, 2, 6, 6 - テトラメチルピペリジン - 4 - イル) アミノ) - トリアジン - 2 - イル) - 4, 7 - ジアザデカン - 1, 10 - ジアミン、ジブチルアミン・1, 3, 5 - トリアジン・N, N' - ビス (2, 2, 6, 6, テトラメチル - 4 - ピペリジル) - 1, 6 - ヘキサメチレンジアミンと N - (2, 2, 6, 6, テトラメチル - 4 - ピペリジル) ブチルアミンの重縮合物、ポリ [{ 6 - (1, 1, 3, 3 - テトラメチルブチル) アミノ - 1, 3, 5 - トリアジン - 2, 4 - ジイル } { (2, 2, 6, 6, テトラメチル - 4 - ピペリジル) イミノ } ヘキサメチレン { (2, 2, 6, 6 - テトラメチル - 4 - ピペリジル) イミノ }]、コハク酸ジメチルと 4 - ヒドロキシ - 2, 2, 6, 6, テトラメチル - 1 - ピペリジンエタノールの縮合物、デカン 2 酸ビス (2, 2, 6, 6 - テトラメチル - 1 (オクチルオキシ) - 4 - ピペリジニル) エステルと 1, 1 - ジメチルエチルヒドロペルオキシドとオクタンの反応生成物、ビス (1, 2, 2, 6, 6 - ペンタメチル - 4 - ピペリジル) [[3, 5 - ビス (1, 1 - ジメチルエチル) - 4 - ヒドロキシフェニル] メチル] ブチルマロネート、メチル 1, 2, 2, 6, 6 - ペンタメチル - 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) - 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 β , β , β' , β' , - 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などが挙げられる。好ましくはビス(2, 2, 6, 6 - テトラメチル - 4 - ピペリジル) - セバケート、ビス - (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、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 β , β , β' , β' , - 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。これら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。

10

【0028】

[潤滑剤]

潤滑剤としては、アルコール、脂肪酸及びそれらの脂肪酸エステル、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。

[無機充填剤]

無機充填剤は繊維状、粉粒子状、板状及び中空状の充填剤が用いられる。繊維状充填剤としては、ガラス繊維、炭素繊維、シリコン繊維、シリカ・アルミナ繊維、ジルコニア繊維、窒化硼素繊維、窒化硅素繊維、硼素繊維、チタン酸カリウム繊維、さらにステンレス、アルミニウム、チタン、銅、真鍮等の金属繊維等の無機質繊維があげられる。また、繊維長の短いチタン酸カリウムウイスキー、酸化亜鉛ウイスキー等のウイスキー類も含まれる。なお、芳香族ポリアミド樹脂、フッ素樹脂、アクリル樹脂等の高融点有機繊維状物質も使用する事ができる。粉粒子状充填剤としては、カーボンブラック、シリカ、石英粉末、ガラスビーズ、ガラス粉、珪酸カルシウム、珪酸アルミニウム、カオリン、クレー、珪藻土、ウォラストナイトの如き珪酸塩、酸化鉄、酸化チタン、アルミナの如き金属酸化物、硫酸カルシウム、硫酸バリウムの如き金属硫酸塩、炭酸マグネシウム、ドロマイト等の炭酸塩、その他炭化珪素、窒化硅素、窒化硼素、各種金属粉末等があげられる。板状充填剤としてはマイカ、ガラスフレーク、各種金属箔があげられる。中空状充填剤としては、ガラスバルーン、シリカバルーン、シラスバルーン、金属バルーン等があげられる。これらの充填剤は1種又は2種以上を併用して使用することが可能である。これらの充填剤は表面処理されたもの、未表面処理のもの、何れも使用可能であるが、成形表面の平滑性、機械的特性の面から表面処理の施されたものの使用のほうが好ましい場合がある。表面処理剤としては従来公知のものが使用可能である。例えば、シラン系、チタネート系、アルミニウム系、ジルコニウム系等の各種カップリング処理剤が使用できる。具体的にはN - (2 - アミノエチル) - 3 - アミノプロピルトリエトキシシラン、3 - グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、イソプロピルトリスステアロイルチタネート、ジイソプロポキシアノモニウムエチルアセテート、n - ブチルジルコネート等が挙げられる。

20

30

【0029】

[結晶核剤]

結晶核剤としては、窒化硼素、タルクが挙げられる。

[導電剤]

導電剤としては、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。

40

[熱可塑性樹脂及び熱可塑性エラストマー]

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挙げられる。また、これらの変性物も含まれる。熱可塑性エラストマーとしては、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。

【0030】

[顔料]

顔料としては、無機系顔料及び有機系顔料、メタリック系顔料、蛍光顔料等が挙げられる。無機系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

50

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、燃成顔料、炭酸塩、りん酸塩、酢酸塩やカーボンブラック、アセチレンブラック、ランプブラック等と言う。有機系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、ジアゾ系、ポリアゾ系、アンスラキノ系、複素環系、ペンノン系、キナクリドン系、チオインジゴ系、ベリレン系、ジオキサジン系、フタロシアニン系等の顔料である等の顔料である。

【 0 0 3 1 】

[ポリアセタール樹脂組成物の製造方法]

本実施の形態のポリアセタール樹脂組成物を製造する方法は特に制限するものではない。一般的には押出機を用い、ポリアセタール樹脂（Ａ）とカルボン酸ジヒドラジド（Ｂ）、ポリアルキレングリコール（Ｃ）、ヒンダードフェノール系酸化防止剤（Ｄ）成分とをヘンシェルミキサー、タンブラー、Ｖ字型ブレンダーなどで混合した後、１軸又は多軸混練押出機等を用いて溶融混練することにより、本発明のポリアセタール樹脂組成物を製造することができる。中でも、減圧装置を備えた２軸押出機が好ましい。また、予め混合することなく、定量フィーダーなどで各成分を単独あるいは数種類づつまとめて押出機に連続フィードすることにより本発明のポリアセタール樹脂組成物を製造することも可能である。また、予め（Ａ）、（Ｂ）、（Ｃ）、（Ｄ）成分からなる高濃度マスターバッチを作成しておき、押出溶融混練時または射出成形時にポリアセタール樹脂で希釈することにより本発明のポリアセタール樹脂組成物を得ることもできる。

10

【 0 0 3 2 】

[ポリアセタール樹脂成形品の成形方法]

本実施の形態のポリアセタール樹脂成形品を成形する方法については本実施の形態のポリアセタール樹脂組成物を成形して得られるものであれば特に制限するものではなく、公知の成形方法、例えば、押出成形、射出成形、真空成形、ブロー成形、射出圧縮成形、加飾成形、他材質成形、ガスアシスト射出成形、発砲射出成形、低圧成形、超薄肉射出成形（超高速射出成形）、金型内複合成形（インサート成形、アウトサート成形）等の成形方法の何れかによって成形することができる。

20

【 0 0 3 3 】

[ポリアセタール樹脂成形品の用途]

本実施の形態のポリアセタール樹脂組成物および該ポリアセタール樹脂組成物からなる成形品は、２次収縮性、エージング後の繰返し衝撃性に優れるため、様々な用途の成形品に使用することが可能である。例えば、ギア、カム、スライダー、レバー、アーム、クラッチ、フェルトクラッチ、アイドラギア、プーリー、ローラー、コロ、キーステム、キートップ、シャッター、リール、シャフト、関節、軸、軸受け及び、ガイド等に代表される機構部品、アウトサート成形の樹脂部品、インサート成形の樹脂部品、シャーシ、トレイ、側板、プリンター及び複写機に代表されるオフィスオートメーション機器用部品、ＶＴＲ（Video Tape Recorder）、ビデオムービー、デジタルビデオカメラ、カメラ及び、デジタルカメラに代表されるカメラ、またはビデオ機器用部品、カセットプレイヤー、ＤＡＴ、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－ＲＷ、ＤＶＤ＋ＲＷ、ＤＶＤ－Ｒ ＤＬ、ＤＶＤ＋Ｒ ＤＬ、ＤＶＤ－ＲＡＭ（Random Access Memory）、ＤＶＤ－Audioを含む〕、Blu-ray Disc、ＨＤ－ＤＶＤ、その他光ディスクドライブ、ＭＦＤ、ＭＯ、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用部品、電気機器用部品、電子機器用部品、自動車用の部品として、ガソリンタンク、フュエルポンプモジュール、バルブ類、ガソリンタンクフランジ等に代表される燃料廻り部品、ドアロック、ドアハンドル、ウインドウレギュレータ、スピーカーグリル等に代表されるドア廻り部品、シートベルト用スリップリング、プレスボタン等に代表されるシートベルト周辺部品、

30

40

50

コンビスイッチ部品、スイッチ類及び、クリップ類の部品、さらにシャープペンシルのペン先及び、シャープペンシルの芯を出し入れする機構部品、洗面台及び、排水口及び、排水栓開閉機構部品、自動販売機の開閉部ロック機構及び、商品排出機構部品、衣料用のコードストッパー、アジャスター、及びボタン、散水用のノズル、及び散水ホース接続ジョイント、階段手すり部及び、床材の支持具である建築用品、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、楽器及び、住宅設備機器に代表される工業部品として好適に使用できるがこの限りではない。

【実施例】

【0034】

以下、実施例及び比較例によって本発明をより具体的に説明するが、本発明はこれらによって何ら限定されるものではない。尚、実施例及び比較例中の用語及び測定法は以下のとおりである。

〔測定方法〕

2次収縮性

後述のポリアセタール樹脂組成物を住友重機工業株式会社製射出成形機「SH-75」（商標）を用いて、シリンダー温度200、金型温度を80に設定し、射出圧力70MPa、射出時間60秒、冷却15秒の射出条件でポリアセタール樹脂成形品として評価用ISOダンベルを得た。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、120で48時間加熱し、その後23で湿度50%の環境下に48時間放置した後の流動方向の寸法をD2(mm)として、次式(5)に従い2次収縮率を求めた。

$$2 \text{ 次収縮率}(\%) = (D1 - D2) / \text{金型寸法} \times 100 \quad (5)$$

【0035】

エージング後の繰り返し衝撃特性の測定方法

後述のポリアセタール樹脂組成物を住友重機工業株式会社製射出成形機「SH-75」（商標）を用いて、シリンダー温度200、金型温度を80に設定し、射出圧力70MPa、射出時間60秒、冷却15秒の射出条件でポリアセタール樹脂成形品として評価用ISOダンベルを得た。この試験片を150に設定されたギアオープンに吊りし、240時間加熱した。その後、ギアオープンから試験片を取り出し、23で50%の湿度に保たれた恒温槽で24時間放置した。ダンベルを長さ80mm、幅10mm、厚み4mmに切削し、長さ方向の中心部にノッチ（先端R=0.25、ノッチ幅=8mm、ノッチ）をいれ、図1に示すようにセットし、160gの重りを20mmの高さから落下させることにより繰り返し衝撃を与え、破壊されるまでの衝撃回数を測定した。破壊までの衝撃回数が多いほど繰り返し衝撃性に優れる。

実施例、比較例には下記成分を用いた。

【0036】

〔ポリアセタール樹脂および組成物〕

ポリアセタール樹脂A

熱媒を通すことができるジャケット付きの2軸セルフクリーニングタイプの重合機（L/D=8）を80に調整し、トリオキサンを4kg/hr、コモノマーとして1,3-ジオキソランを42.8g/h（トリオキサン1molに対して、3.9mol%）、連鎖移動剤としてメチラルをトリオキサン1molに対して1.50×10⁻³molを連続的に添加した。さらに重合触媒として三フッ化ホウ素ジ-n-ブチルエーテラートをトリオキサン1molに対して1.5×10⁻⁵molで連続的に添加し重合を行なった。重合機より排出されたポリアセタールコポリマーをトリエチルアミン0.1%水溶液中に投入し重合触媒の失活を行なった。失活されたポリアセタールコポリマーを遠心分離機で過した後、ポリアセタールコポリマー100質量部に対して、第4級アンモニウム化合物として水酸化コリン蟻酸塩（トリエチル-2-ヒドロキシエチルアンモニウムフォルメート）を含有した水溶液1質量部を添加して、均一に混合した後120で乾燥した

。水酸化コリン蟻酸塩の添加量は、添加する水酸化コリン蟻酸塩を含有した水溶液中の水酸化コリン蟻酸塩の濃度を調整することにより行い、窒素量に換算して20質量ppmとした。乾燥後のポリアセタールコポリマーをベント付き2軸スクリー式押出機に供給し、押出機中の溶融しているポリアセタールコポリマー100質量部に対して水を0.5質量部添加し、押出機設定温度200、押出機における滞留時間7分で不安定末端部分の分解除去を行なった。不安定末端部分の分解されたポリアセタールコポリマーは、ベント真空度20 Torrの条件下に脱揮され、押出機ダイス部よりストランドとして押出され、ペレタイズし、ポリアセタール樹脂a-1を得た。

【0037】

カルボン酸ジヒドラジド (B)

10

b-1: アジピン酸ジヒドラジド

b-2: セバチン酸ジヒドラジド

ポリアルキレングリコール (C)

c-1: ポリエチレングリコール (数平均分子量400)

c-2: ポリエチレングリコール (数平均分子量8500)

ヒンダードフェノール系酸化防止剤 (D)

d-1: 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]

【0038】

[実施例1~14]

20

ポリアセタール樹脂(a-1)100質量部に、ギ酸捕捉剤としてジステアリン酸カルシウム0.15質量部、表1に示した組成物及び組成割合でカルボン酸ジヒドラジド(B)、ポリアルキレングリコール(C)、及びヒンダードフェノール系酸化防止剤(D)とをタンブラーで混合し、ベント付2軸押出機で溶融混練することによりポリアセタール樹脂組成物ペレットを製造した。得られたポリアセタール樹脂組成物ペレットからなる成形品について前述の方法で2次収縮性、エージング後の繰返し衝撃性の評価を行なった。

【0039】

[実施例15]

ポリアセタール樹脂(a-1)100質量部に、表1に示した組成物及び組成割合でカルボン酸ジヒドラジド(B)、ポリアルキレングリコール(C)、及びヒンダードフェノール系酸化防止剤(D)とをタンブラーで混合し、ベント付2軸押出機で溶融混練することによりポリアセタール樹脂組成物ペレットを製造した。得られたポリアセタール樹脂組成物ペレットからなる成形品について前述の方法で2次収縮性、エージング後の繰返し衝撃性の評価を行なった。

30

【0040】

[比較例1]

ポリアセタール樹脂(a-1)100質量部に、ギ酸捕捉剤としてジステアリン酸カルシウム0.15質量部、表1に示した組成物及び組成割合でヒンダードフェノール系酸化防止剤(D)とをタンブラーで混合し、ベント付2軸押出機で溶融混練することによりポリアセタール樹脂組成物ペレットを製造した。得られたポリアセタール樹脂組成物ペレットからなる成形品について前述の方法で2次収縮性、エージング後の繰返し衝撃性の評価を行なった。

40

【0041】

[比較例2、3]

ポリアセタール樹脂(a-1)100質量部に、ギ酸捕捉剤としてジステアリン酸カルシウム0.15質量部、表1に示した組成物及び組成割合でカルボン酸ジヒドラジド(B)、及びヒンダードフェノール系酸化防止剤(D)とをタンブラーで混合し、ベント付2軸押出機で溶融混練することによりポリアセタール樹脂組成物ペレットを製造した。得られたポリアセタール樹脂組成物ペレットからなる成形品について前述の方法で2次収縮性、エージング後の繰返し衝撃性の評価を行なった。

50

【 0 0 4 2 】

[比較例 4 ~ 7]

ポリアセタール樹脂 (a - 1) 1 0 0 質量部に、ギ酸捕捉剤としてジステアリン酸カルシウム 0 . 1 5 質量部、表 1 に示した組成物及び組成割合でカルボン酸ジヒドラジド (B)、ポリアルキレングリコール (C)、及びヒンダードフェノール系酸化防止剤 (D)とをタンブラーで混合し、ベント付 2 軸押出機で溶融混練することによりポリアセタール樹脂組成物ペレットを製造した。得られたポリアセタール樹脂組成物ペレットからなる成形品について前述の方法で 2 次収縮性、エージング後の繰返し衝撃性の評価を行なった。

【 0 0 4 3 】

[比較例 8]

ポリアセタール樹脂 (a - 1) 1 0 0 質量部に、表 1 に示した組成物及び組成割合でカルボン酸ジヒドラジド (B)、及びポリアルキレングリコール (C)とをタンブラーで混合し、ベント付 2 軸押出機で溶融混練することによりポリアセタール樹脂組成物ペレットを製造した。得られたポリアセタール樹脂組成物ペレットからなる成形品得について 2 次収縮性、エージング後の繰返し衝撃性の評価を行なった。

上記実施例 1 ~ 1 5 および比較例 1 ~ 8 の組成および 2 次収縮性、エージング後の繰返し衝撃性の評価の結果を表 1 にまとめた。

表 1 より、ポリアセタール樹脂 (A) 1 0 0 質量部に対して、カルボン酸ジヒドラジド (B) 0 . 0 1 ~ 0 . 3 質量部、数平均分子量 3 0 0 ~ 1 0 0 0 0 のポリエチレングリコール (C) をカルボン酸ジヒドラジド (B) に対して 2 ~ 2 0 倍質量部、ヒンダードフェノール系酸化防止剤 (D) 0 . 0 1 ~ 2 質量部を含有するポリアセタール樹脂組成物からなる成形品は、いずれも極めて優れた 2 次収縮性、エージング後の繰返し衝撃性を両立することが分かる。

【 0 0 4 4 】

10

20

【表 1】

	(A)ポリアセタール樹脂		(B)カルボン酸ジヒドログリコール		(C)ポリアルキレングリコール		倍	(D)ヒンダードフェノール系酸化防止剤		2次収縮性 (%)	エージング後の繰返し衝撃性
	種類	質量部	種類	質量部	種類	質量部		種類	質量部		
実施例1	a-1	100	b-1	0.1	c-1	0.3	3	d-1	0.3	0.04	6543
実施例2	a-1	100	b-1	0.1	c-1	0.5	5	d-1	0.3	0.03	6674
実施例3	a-1	100	b-1	0.1	c-2	0.3	3	d-1	0.3	0.05	6734
実施例4	a-1	100	b-1	0.1	c-2	0.5	5	d-1	0.3	0.04	6889
実施例5	a-1	100	b-1	0.1	c-2	1.0	10	d-1	0.3	0.03	6831
実施例6	a-1	100	b-2	0.1	c-1	0.3	3	d-1	0.3	0.04	6435
実施例7	a-1	100	b-2	0.1	c-1	0.5	5	d-1	0.3	0.05	6553
実施例8	a-1	100	b-2	0.1	c-2	0.3	3	d-1	0.3	0.05	6712
実施例9	a-1	100	b-2	0.1	c-2	0.5	5	d-1	0.3	0.04	6845
実施例10	a-1	100	b-2	0.1	c-2	1.0	10	d-1	0.3	0.04	6806
実施例11	a-1	100	b-1	0.01	c-2	0.03	3	d-1	0.3	0.06	6433
実施例12	a-1	100	b-1	0.3	c-2	3.0	10	d-1	0.3	0.05	6378
実施例13	a-1	100	b-1	0.1	c-2	0.2	2	d-1	0.3	0.05	6695
実施例14	a-1	100	b-1	0.1	c-2	2.0	20	d-1	0.3	0.04	6417
実施例15	a-1	100	b-1	0.1	c-2	0.3	3	d-1	0.3	0.05	6363
比較例1	a-1	100	—	—	—	—	—	d-1	0.3	0.12	3032
比較例2	a-1	100	b-1	0.1	—	—	—	d-1	0.3	0.09	4876
比較例3	a-1	100	b-2	0.1	—	—	—	d-1	0.3	0.10	4785
比較例4	a-1	100	b-1	0.01	c-2	0.01	1	d-1	0.3	0.10	3543
比較例5	a-1	100	b-1	0.3	c-2	7.0	23.3	d-1	0.3	0.09	4598
比較例6	a-1	100	b-1	0.1	c-2	0.1	1	d-1	0.3	0.09	4831
比較例7	a-1	100	b-1	0.1	c-2	3.0	30	d-1	0.3	0.08	4944
比較例8	a-1	100	b-1	0.1	c-2	0.3	3	—	—	0.08	3826

【産業上の利用可能性】

【0045】

本発明は上述のとおり、ポリアセタール樹脂が持つ機械物性バランスを有し、2次収縮性、エージング後の繰返し衝撃性に優れるために、自動車、電機電子、その他工業などの

分野で好適に利用できる。

【図面の簡単な説明】

【 0 0 4 6 】

【図 1】エージング後の繰り返し衝撃特性の測定方法の概要図である。

【 図 1 】

