



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 112752778 B

(45) 授权公告日 2023.12.29

(21) 申请号 201980062380.2

(22) 申请日 2019.12.05

(65) 同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 112752778 A

(43) 申请公布日 2021.05.04

(30) 优先权数据
2018-242398 2018.12.26 JP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日
2021.03.23

(86) PCT国际申请的申请数据
PCT/JP2019/047574 2019.12.05

(87) PCT国际申请的公布数据
W02020/137413 JA 2020.07.02

(73) 专利权人 宝理塑料株式会社
地址 日本东京都

(72) 发明人 喜来直裕 增田荣次

(74) 专利代理机构 北京林达刘知识产权代理事
务所(普通合伙) 11277
专利代理师 刘新宇 李茂家

(51) Int.Cl.
C08G 2/22 (2006.01)

(56) 对比文件
JP 2011084702 A, 2011.04.28
CN 1030430 A, 1989.01.18
CN 103483372 A, 2014.01.01
JP 2002234923 A, 2002.08.23
JP 2009275094 A, 2009.11.26
WO 2016170850 A1, 2016.10.27

审查员 刘宇雄

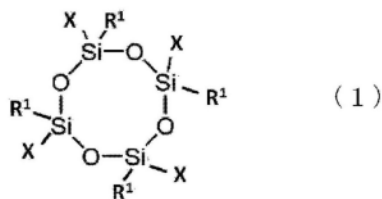
权利要求书2页 说明书7页

(54) 发明名称

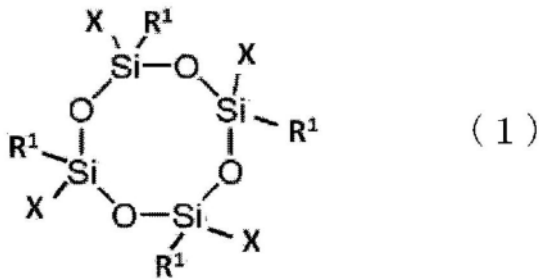
聚缩醛共聚物和其制造方法

(57) 摘要

本发明的目的在于,通过导入具有新型结构的基团从而提供生产率、机械特性优异的新型聚缩醛共聚物和其制造方法。本发明的目的通过如下聚缩醛共聚物而实现:其是至少使三氧杂环己烷和(A)式(1)所示的硅氧烷化合物共聚而得到的。(式(1)中,分别地R¹表示碳数1~6的一价脂肪族烃基或碳数6~10的芳香族烃基,X表示R¹或具有环氧基的有机基团。其中存在多个的X中的2个以上为具有环氧基的有机基团,存在多个的R¹,X任选分别相同或不同。)



1. 一种聚缩醛共聚物,其是至少使三氧杂环己烷和(A)式(1)所示的硅氧烷化合物共聚而得到的,



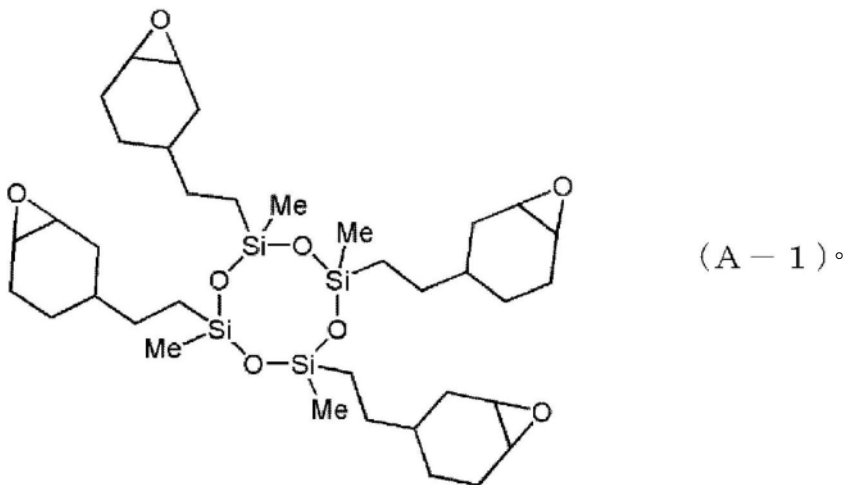
式(1)中,分别地R¹表示碳数1~6的一价脂肪族烃基或碳数6~10的芳香族烃基,X表示R¹或具有环氧基的有机基团,其中存在多个的X中的2个以上为具有环氧基的有机基团,存在多个的R¹、X任选分别相同或不同,

相对于所述三氧杂环己烷100质量份,所述(A)为0.01~5质量份。

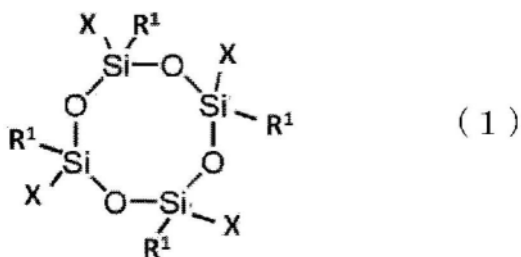
2. 根据权利要求1所述的聚缩醛共聚物,其是进一步使(B)在环内具有碳数2以上的氧亚烷基的环状缩醛化合物共聚而得到的,相对于所述三氧杂环己烷100质量份,所述(B)为0.01~20质量份。

3. 根据权利要求1或2所述的聚缩醛共聚物,其中,所述具有环氧基的有机基团为2-(3,4-环氧环己基)乙基。

4. 根据权利要求1或2所述的聚缩醛共聚物,其中,所述(A)式(1)所示的硅氧烷化合物为下述化合物(A-1),式(A-1)中,Me表示甲基,



5. 一种聚缩醛共聚物的制造方法,其中,所述制造方法至少使三氧杂环己烷和式(1)所示的硅氧烷化合物共聚,



式(1)中,分别地R¹表示碳数1~6的一价脂肪族烃基或碳数6~10的芳香族烃基,X表示

R¹或具有环氧基的有机基团,其中存在多个的X中的2个以上为具有环氧基的有机基团,存在多个的R¹、X任选分别相同或不同,

相对于所述三氧杂环己烷100质量份,所述式(1)所示的硅氧烷化合物为0.01~5质量份。

聚缩醛共聚物和其制造方法

技术领域

[0001] 本发明涉及生产率、机械特性优异的新型的聚缩醛共聚物和其制造方法。

背景技术

[0002] 聚缩醛树脂在机械特性、热特性、电特性、滑动性、成型性等方面具有优异的特性，主要作为结构材料、机构部件等而广泛用于电气设备、汽车部件、精密机械部件等。但是，随着聚缩醛树脂的应用领域的扩大，所需特性存在日益高度化、复合化、特殊化的倾向。作为这种所需特性，要求在维持聚缩醛树脂原本所具有的优异的滑动性、外观等的同时对机械强度进一步改善。

[0003] 对此，若仅出于提高刚性的目的，则通常为向聚缩醛树脂中填充纤维状填料等的方法，但该方法存在由纤维状填料等的填充导致的成型品的外观不良、滑动特性降低等问题，进而存在韧性降低的问题。

[0004] 另外，对于聚缩醛共聚物而言，已知通过减少共聚单体量而在实质上不损害滑动性、外观的前提下使刚性提高，但在减少共聚单体的方法中，发生不仅韧性降低且聚合物的热稳定性也降低等问题，并不一定能够符合要求。

[0005] 还尝试了通过导入分枝结构来提高刚性，但根据共聚单体的种类，在将阳离子聚合催化剂、尤其将质子酸作为聚合催化剂的情况下，有时会延迟聚合的引发，突然爆发性地发生聚合，从生产稳定性的方面出发也存在课题。

[0006] 例如，关于聚缩醛共聚物，提出了一种使三氧杂环己烷与在1分子中具有2个以上缩水甘油醚基的化合物共聚得到的共聚物(专利文献1)。但是，在聚合中使用作为官能团而具有多个以缩水甘油醚基为代表的环氧基和醚氧的化合物的情况下，在聚合稳定性方面残留有课题。尤其是将质子酸用于聚合催化剂时，在低催化剂量下不发生聚合，若提高催化剂量，则发生在不规律的诱导期之后突然发生剧烈的聚合反应的现象，难以控制聚合。

[0007] 现有技术文献

[0008] 专利文献

[0009] 专利文献1：日本特开2001-163944号公报

发明内容

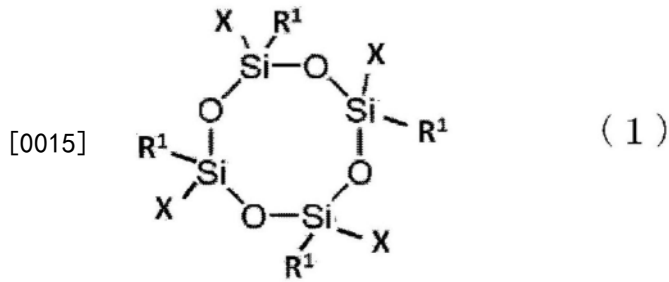
[0010] 发明要解决的问题

[0011] 本发明的目的在于，通过导入具有新型结构的基团从而提供生产率、机械特性优异的新型聚缩醛共聚物和其制造方法。

[0012] 用于解决问题的方案

[0013] 本发明的目的通过下述来实现。

[0014] 1.一种聚缩醛共聚物，其是至少使三氧杂环己烷和(A)式(1)所示的硅氧烷化合物共聚而得到的。

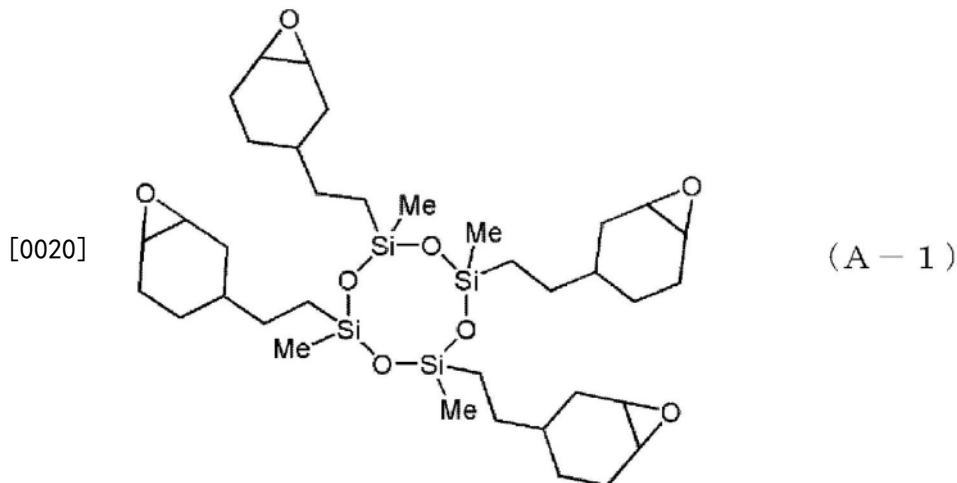


[0016] (式(1)中,分别地R¹表示碳数1~6的一价脂肪族烃基或碳数6~10的芳香族烃基,X表示R¹或具有环氧基的有机基团。其中存在多个的X中的2个以上为具有环氧基的有机基团,存在多个的R¹、X任选分别相同或不同。)

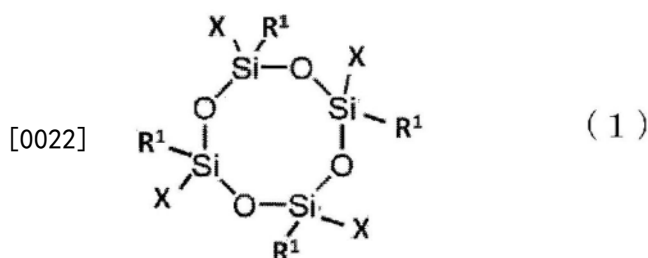
[0017] 2.根据前述1所述的聚缩醛共聚物,其是进一步使(B)在环内具有碳数2以上的氧亚烷基的环状缩醛化合物共聚而得到的。

[0018] 3.根据前述1或2所述的聚缩醛共聚物,其中,前述具有环氧基的有机基团为2-(3,4-环己基)乙基。

[0019] 4.根据前述1~3中任一项所述的聚缩醛共聚物,其中,前述(A)式(1)所示的硅氧烷化合物为下述化合物(A-1)。式(A-1)中,Me表示甲基。



[0021] 5.一种聚缩醛共聚物的制造方法,其中,所述制造方法至少使三氧杂环己烷和式(1)所示的硅氧烷化合物共聚。



[0023] (式(1)中,分别地R¹表示碳数1~6的一价脂肪族烃基或碳数6~10的芳香族烃基,X表示R¹或具有环氧基的有机基团。其中存在多个的X中的2个以上为具有环氧基的有机基团,存在多个的R¹、X任选分别相同或不同。)

[0024] 发明的效果

[0025] 根据本发明,可以提供:生产率、机械特性优异的新型聚缩醛共聚物和制造方法。

具体实施方式

[0026] 以下,针对本发明的具体实施方式进行详细说明,但本发明完全不限于以下的实施方式,可以在本发明的目的范围内适当施加变更来实施。

[0027] <聚缩醛共聚物>

[0028] 本发明的聚缩醛共聚物的特征在于,其是至少使三氧杂环己烷、和(A)式(1)所示的硅氧烷化合物共聚而得到的聚缩醛共聚物。

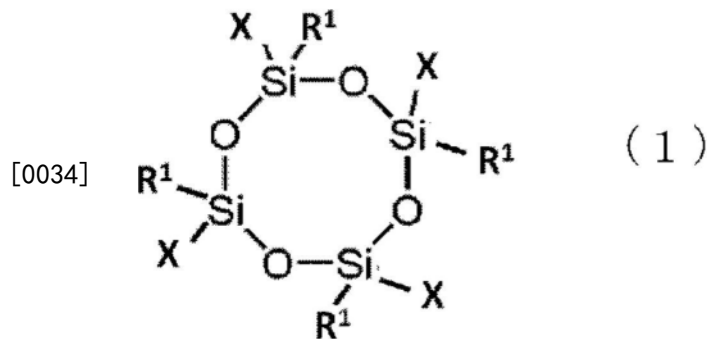
[0029] 本发明的聚缩醛共聚物包含具有多个反应后的环氧基的硅氧烷结构,由此,机械特性变得优异。

[0030] 《三氧杂环己烷》

[0031] 本发明中使用的三氧杂环己烷是指甲醛的环状三聚物,一般通过在酸性催化剂的存在下使甲醛水溶液发生反应来获得,将其利用蒸馏等方法进行纯化来使用。

[0032] 《(A)式(1)所示的硅氧烷化合物》

[0033] 本发明中使用的(A)成分的特征在于,为式(1)所示的硅氧烷化合物。



[0035] (式(1)中,分别地 R^1 表示碳数1~6的一价脂肪族烃基或碳数6~10的芳香族烃基, X 表示 R^1 或具有环氧基的有机基团。其中存在多个的 X 中的2个以上为具有环氧基的有机基团,存在多个的 R^1 、 X 任选分别相同或不同。)

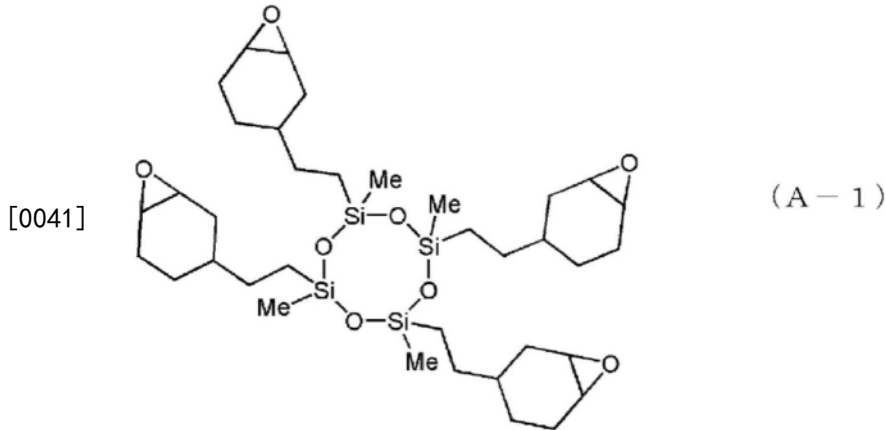
[0036] R^1 为碳数1~6的一价脂肪族烃基或碳数6~10的芳香族烃基,作为具体例,可以举出甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、叔丁基、庚基等烷基等饱和一价脂肪族烃基、乙烯基、烯丙基、异丙烯基、丁烯基等烯基等不饱和一价脂肪族烃基、苯基、萘基等,优选甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、叔丁基,进而优选甲基。

[0037] X 中有机基团是指由C、H、N、O原子形成的化合物,作为含环氧基的有机基团的具体例,可以举出2-(3,4-环己基)乙基、3-环氧丙氧基丙基,从聚合反应的稳定性的观点出发,优选2-(3,4-环己基)乙基。此处,有机基团中的碳数优选1~20、更优选3~15。另外,从聚合的稳定性、机械强度的观点出发,优选借助碳数1~5的亚烷基的2-(3,4-环己基)乙基。

[0038] 式(1)的硅氧烷化合物可以通过公知的文献、例如日本特开2010-229324号公报、日本特开2016-204288号公报等中记载的方法而制造。应用这些制造方法的情况下,有时生成作为副产物的硅氧烷单元的3个、5个或6个单元键合而成的6元环、10元环或12元环的环状硅氧烷,但它们的存在对本发明的聚缩醛共聚物的制造的影响少,只要含有80质量%以上的本发明的8元环的环状硅氧烷即可。

[0039] 对于本发明中使式(1)的硅氧烷化合物共聚的情况下聚合的控制变容易的理由,推测是由于,通过式(1)所具有的硅氧烷环结构而作为共聚反应位点的环氧基被固定配置于分子的较外侧,因此反应概率提高。

[0040] 特别优选的硅氧烷化合物为下述化合物(A-1)。式(A-1)中,Me表示甲基。



[0042] 本发明中,(A)成分优选以相对于三氧杂环己烷100质量份成为0.01~5质量份的范围的方式使用,进一步优选0.03~1质量份的范围。

[0043] 《(B)在环内具有碳数2以上的氧亚烷基的环状缩醛化合物》

[0044] 本发明中,也能将(B)在环内具有碳数2以上的氧亚烷基的环状缩醛化合物用作共聚单体。

[0045] 本发明的在环内具有碳数2以上的氧亚烷基的环状缩醛化合物是指:在聚缩醛共聚物的制造中作为共聚单体通常使用的化合物,具体可以举出1,3-二氧戊环、1,3,6-三氧杂环辛烷、1,4-丁二醇缩甲醛等。

[0046] 本发明中,(B)成分优选以相对于三氧杂环己烷100质量份成为0.01~20质量份的范围的方式使用,进一步优选0.05~5质量份的范围。

[0047] <聚缩醛共聚物的制造方法>

[0048] 本发明的聚缩醛共聚物的制造方法的特征在于,使三氧杂环己烷、(A)前述式(1)所示的在分子内具有2个以上的环氧基的特定的环状硅氧烷化合物在阳离子聚合催化剂的存在下共聚。

[0049] <阳离子聚合催化剂>

[0050] 作为阳离子聚合催化剂,可以使用以三氧杂环己烷为主单体的阳离子共聚中公知的聚合催化剂。代表性地可以举出质子酸、路易斯酸。

[0051] 《质子酸》

[0052] 作为质子酸,可列举出全氟链烷磺酸、杂多酸、同多酸等。

[0053] 作为全氟链烷磺酸的具体例,可列举出三氟甲磺酸、五氟乙磺酸、七氟丙磺酸、九氟丁磺酸、十一氟戊磺酸、十三氟己磺酸、十五氟庚磺酸、十七氟辛磺酸。

[0054] 杂多酸是指不同种类的含氧酸进行脱水缩合而生成的多酸,其中心存在特定的异种元素,且具有共享氧原子、使缩合酸基团能够缩合的单核或多核的络离子。同多酸也被称为异多酸、同核缩合酸、同种多酸,是指由具有V价或VI价的单一种类的金属的无机含氧酸的缩合体形成的高分子量的无机含氧酸。

[0055] 作为杂多酸的具体例,可列举出磷钼酸、磷钨酸、磷钼钨酸、磷钼钒酸、磷钼钨钒酸、磷钨钒酸、硅钨酸、硅钼酸、硅钼钨酸、硅钼钨钒酸等。尤其从聚合活性的观点出发,杂多酸优选选自硅钼酸、硅钨酸、磷钼酸、磷钨酸。

[0056] 作为同多酸的具体例,可列举出仲钨酸、偏钨酸等所例示的钨同多酸;仲钼酸、偏钼酸等所例示的钼同多酸;偏聚钒酸、钒同多酸等。其中,从聚合活性的观点出发,优选为钨同多酸。

[0057] 《路易斯酸》

[0058] 作为路易斯酸,可列举出例如硼、锡、钛、磷、砷和锑的卤化物,具体而言,可列举出三氟化硼(和其醚络合物)、四氯化锡、四氯化钛、五氟化磷、五氯化磷、五氟化锑及其络合物或盐。

[0059] 聚合催化剂的量没有特别限定,相对于全部单体的总计,优选为0.1ppm以上且50ppm以下、更优选为0.1ppm以上且30ppm以下。

[0060] 在本发明的聚缩醛共聚物的制造中,除了上述成分之外,还可以组合使用调整分子量的成分,调整末端基团量。作为调整分子量的成分,可例示出不形成不稳定末端的链转移剂、即甲缩醛、单甲氧基甲缩醛、二甲氧基甲缩醛等具有烷氧基的化合物。

[0061] 本发明的聚缩醛共聚物的制造方法没有特别限定。在制造时,聚合装置也没有特别限定,可使用公知的装置,间歇式、连续式等任意方法均可。此外,聚合温度优选保持至65℃以上且135℃以下。

[0062] 阳离子聚合催化剂优选不对聚合造成不良影响的非活性溶剂进行稀释来使用。

[0063] 聚合后的聚合催化剂的失活可利用现有公知的方法来进行。例如,也可以在聚合反应后,向从聚合机排出的生成反应物、聚合机中的反应产物中添加碱性化合物或其水溶液等来进行。

[0064] 用于中和聚合催化剂而使其失活的碱性化合物没有特别限定。在聚合和失活之后,根据需要进一步通过现有公知的方法来进行清洗、未反应单体的分离回收、干燥等。

[0065] 对于如上述得到的聚缩醛共聚物,由尺寸排阻色谱法确定的相当于甲基丙烯酸甲酯的重均分子量优选为10000~500000、特别优选20000~150000。另外,对于末端基,由¹H-NMR检测的半缩甲醛末端基量(例如基于日本特开2001-11143公报记载的方法)优选0~4mmol/kg、特别优选0~2mmol/kg。

[0066] 为了将半缩甲醛末端基量控制至上述范围,优选将供于聚合的单体、共聚单体总量中的杂质、尤其水分设为20ppm以下,特别优选为10ppm以下。

[0067] 本发明的聚缩醛共聚物中,优选配混根据需要选择的公知的各种稳定剂。作为此处使用的稳定剂,可以举出受阻酚化合物、含氮化合物、碱金属或碱土金属的氢氧化物、无机盐、羧酸盐等中的任1种或2种以上。

[0068] 进而,可根据需要向本发明的聚缩醛共聚物中添加对于热塑性树脂而言常用的添加剂,例如染料、颜料等着色剂、润滑剂、成核剂、脱模剂、抗静电剂、表面活性剂、或者有机高分子材料、无机或有机的纤维状、粉体状、板状的填充剂等中的1种或2种以上。

[0069] 实施例

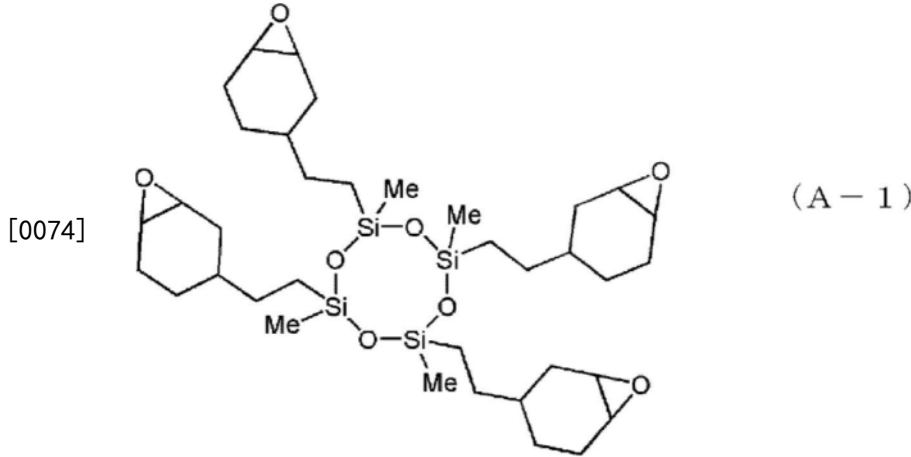
[0070] 以下,通过实施例具体地说明本发明,但本发明不限于这些实施例。

[0071] <聚合反应>

[0072] 向具有能够流通热介质的夹套和搅拌叶片的密闭高压釜中投入300g的三氧杂环己烷,进一步添加作为(A)成分的表1中记载的化合物、根据情况的作为(B)成分的1,3-二氧戊环(D0)使其分别成为表示1所示的质量份的比例。将这些内容物搅拌,在夹套中流通80℃

的热水,保持内部温度为约80℃后,加入催化剂溶液(磷钨酸(PWA)为甲酸甲酯的溶液,三氟化硼二丁醚络合物(BF_3OEt_2)为二丁醚溶液)使其成为表1所示的催化剂浓度(相对于全部单体),引发聚合。需要说明的是,使用三氟化硼二丁醚络合物时,该催化剂浓度表示作为三氟化硼的浓度。

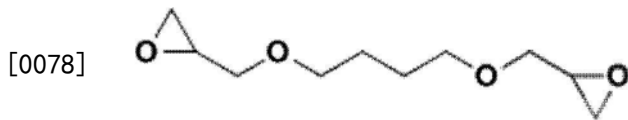
[0073] 实施例中所使用的(A)成分为下述(A-1)。



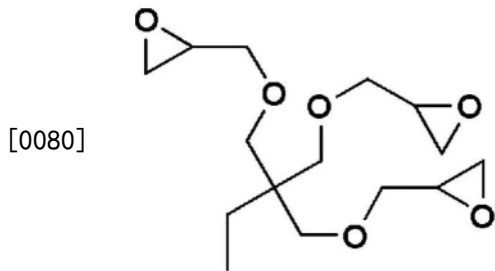
[0075] 5分钟后向该高压釜中加入包含三乙胺0.1%的水300g,停止反应,取出内容物,粉碎至200目以下,进行丙酮清洗和干燥后,计算出聚缩醛共聚物收率(相对于添加全部单体得到的共聚物的比例(%))。将其结果示于表1。

[0076] 作为比较,将下述二缩水甘油基化合物(X-1和X-2)代替本发明的(A-1)成分用于聚合,得到比较的聚缩醛共聚物。

[0077] X-1:丁二醇二缩水甘油醚



[0079] X-2:三羟甲基丙烷三缩水甘油醚



[0081] 在由上述方法得到的聚缩醛共聚物100质量份中,添加作为稳定剂的季戊四醇-四(3-(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基)丙酸酯)0.35质量份、和三聚氰胺0.15质量份,在小型双螺杆挤出机中以210℃进行熔融混炼,得到粒料状的聚缩醛树脂组合物。

[0082] 使用该粒料进行下述评价。将结果示于表2。

[0083] <拉伸强度>

[0084] 依据ISO527-1、2,进行了ISOType1A试验片的拉伸强度的测定。测定室保持23℃ 50%RH的气氛。

[0085] <弯曲强度和弯曲模量>

[0086] 依据ISO178,进行了弯曲强度和弯曲模量的测定。测定室保持23℃50%RH的气氛。

[0087] [表1]

		聚缩醛共聚物					催化剂	
		三氧杂环己烷	(A)		(B)		种类	相对于全部单体的浓度(ppm)
		质量份	种类	质量份	种类	质量份		
实施例	1	100	A-1	0.2	-	-	PWA	4.5
实施例	2	100	A-1	0.05	DO	4	PWA	4.5
实施例	3	100	A-1	0.1	DO	4	PWA	4.5
实施例	4	100	A-1	0.15	DO	4	PWA	4.5
实施例	5	100	A-1	0.2	DO	4	PWA	4.5
实施例	6	100	A-1	0.2	DO	6	PWA	4.5
实施例	7	100	A-1	0.2	DO	2	PWA	4.5
实施例	8	100	A-1	0.15	DO	4	BF ₃ OBU ₂	20
比较例	1	100	-	-	DO	4	BF ₃ OBU ₂	20
比较例	2	100	X-1	0.2	-	-	BF ₃ OBU ₂	20
比较例	3	100	X-1	0.2	DO	4	BF ₃ OBU ₂	20
比较例	4	100	X-2	0.2	DO	4	BF ₃ OBU ₂	20
比较例	5	100	X-1	0.2	DO	4	PWA	4.5
比较例	6	100	X-2	0.2	DO	4	PWA	4.5

[0088]

[0089] [表2]

		机械物性			添加催化剂后经过5分钟时的聚缩醛共聚物的收率(%)
		拉伸强度(MPa)	弯曲强度(MPa)	弯曲模量(MPa)	
实施例	1	72	110	2850	82
实施例	2	67	92	2600	81
实施例	3	68	94	2650	80
实施例	4	69	99	2750	80
实施例	5	70	104	2810	79
实施例	6	69	102	2780	78
实施例	7	71	105	2820	80
实施例	8	69	99	2750	81
比较例	1	63	82	2250	78
比较例	2	66	87	2450	79
比较例	3	65	86	2400	78
比较例	4	67	88	2550	76
比较例	5	-	-	-	-
比较例	6	-	-	-	-

[0090]

[0091] 实施例1~8中可知,以低催化剂量、高收率得到了聚缩醛共聚物,为机械特性优异的聚缩醛共聚物。比较例5和6中,相同的催化剂量下,未观测到聚合反应。比较例5和6中,使催化剂量为20ppm的情况下,引起了突然急剧的反应,但最终的收率低至50%左右。

[0092] 由表1、2的结果表明,根据本发明,可以提供生产稳定性、机械特性优异的新型聚缩醛共聚物和制造方法。