

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第5225529号
(P5225529)

(45) 発行日 平成25年7月3日(2013.7.3)

(24) 登録日 平成25年3月22日(2013.3.22)

(51) Int.Cl. F 1
C O 8 G 2/18 (2006.01) C O 8 G 2/18

請求項の数 5 (全 10 頁)

(21) 出願番号	特願2001-212917 (P2001-212917)	(73) 特許権者	390006323 ポリプラスチックス株式会社
(22) 出願日	平成13年7月12日(2001.7.12)		東京都港区港南二丁目18番1号
(65) 公開番号	特開2003-26745 (P2003-26745A)	(74) 代理人	100087642 弁理士 古谷 聡
(43) 公開日	平成15年1月29日(2003.1.29)		
審査請求日	平成20年3月31日(2008.3.31)	(74) 代理人	100076680 弁理士 溝部 孝彦
審判番号	不服2011-16590 (P2011-16590/J1)		
審判請求日	平成23年8月2日(2011.8.2)	(74) 代理人	100098408 弁理士 義経 和昌
		(72) 発明者	山本 薫 静岡県富士市官島973番地 ポリプラス チックス株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ポリアセタール共重合体の製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

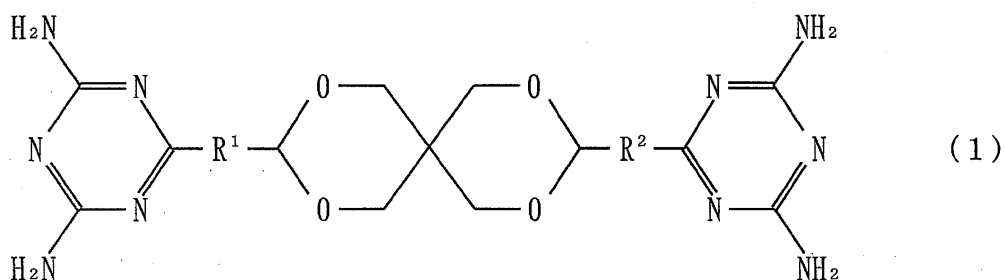
【請求項1】

トリオキサンを主モノマー(a)とし、少なくとも一つの炭素-炭素結合を有する環状エーテル及び/又は環状ホルマールをコモノマー(b)として、カチオン活性触媒(c)を用いてポリアセタール共重合体を製造するにあたり、

反応生成物にアミノ置換トリアジン環含有スピロ化合物(d)を添加し、熔融混練処理して、触媒(c)を失活させることを特徴とするポリアセタール共重合体の製造方法であって、

前記アミノ置換トリアジン環含有スピロ化合物が下記式(1)で表される化合物であるポリアセタール共重合体の製造方法。

【化1】



10

20

(式中、 R^1 及び R^2 は、同一又は異なっているもよく、炭素数1～10のアルキレン基、炭素数6～10のアリーレン基、又はこれらのアルキレン基とアリーレン基が結合したラルキレン基を示す。)

【請求項2】

モノマー (b) が、1, 3 - ジオキソラン、ジエチレングリコールホルマール、1, 4 - ブタンジオールホルマール、1, 3 - ジオキサン、及びエチレンオキサイドから選ばれた少なくとも一種である請求項1記載のポリアセタール共重合体の製造方法。

【請求項3】

式(1)において、 R^1 及び R^2 が炭素数1～6の直鎖状又は分岐鎖状のアルキレン基である請求項1記載のポリアセタール共重合体の製造方法。

10

【請求項4】

アミノ置換トリアジン環含有スピロ化合物が、CTUGアナミン、CMTUGアナミン、及び3, 9 - ビス[1 - (3, 5 - ジアミノ - 2, 4, 6 - トリアザフェニル) - 1, 1 - ジメチルエチル] - 2, 4, 8, 10 - テトラオキサスピロ[5, 5]ウンデカンから選ばれた少なくとも一種である請求項1記載のポリアセタール共重合体の製造方法。

【請求項5】

溶融混練処理による触媒 (c) の失活を酸化防止剤の存在下で行なう請求項1～4の何れか1項記載のポリアセタール共重合体の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

20

【0001】

本発明は、トリオキサンとモノマーとを重合触媒の存在下に共重合した後、共重合反応生成物に、アミノ置換トリアジン環含有化合物を添加して触媒を失活させるポリアセタール共重合体の製造方法に関する。本発明によれば、製造工程が簡略化され、且つ、熱安定性、低ホルムアルデヒド放出量等の品質に優れたポリアセタール共重合体を得られる。

【背景技術】

【0002】

従来、ポリアセタール共重合体の製造法としては、トリオキサンを主モノマーとし、少なくとも一つの炭素 - 炭素結合を有する環状エーテル又は環状ホルマールをモノマーとするカチオン共重合が知られている。

30

これら共重合に用いるカチオン活性触媒としては、三フッ化ホウ素、或いは三フッ化ホウ素と有機化合物、例えばエーテル類との配位化合物は、トリオキサンを主モノマーとする共重合触媒として最も一般的であり、工業的にも広く用いられている。

【0003】

しかし、三フッ化ホウ素等の一般に使用される重合触媒では比較的少量(例えば全モノマーに対し40ppm又はそれ以上)を必要とし、重合後、触媒の失活処理が充分行い難いことや、失活処理を行っても触媒に由来する物質の残留により、分解が促進され、重合収率や重合度等に限界があり、また、かなりの量の不安定末端部が存在して煩雑な安定化工程を必要とする等の問題点があった。

【0004】

40

特開平1 - 170610号公報には、ヘテロポリ酸を触媒に使用した製造方法が開示され、重合を終了した反応系は、好ましくはアンモニア、あるいはトリエチルアミン、トリ - n - ブチルアミン、ヒンダードアミン等のアミン類、あるいはアルカリ金属、アルカリ土類金属の水酸化物、有機酸塩(例えば脂肪酸塩)その他公知の触媒失活剤を添加混合するか、これらの失活剤を含む溶液を添加、処理することによって重合触媒を中和失活させることが開示されている。しかし、この方法では、トリブチルアミン0.1%を含む水のような失活剤の溶液を添加して反応を停止し、同時に200メッシュ以下に粉碎し、アセトン洗浄及び乾燥を行っている。

【0005】

即ち、上記のような触媒による共重合法では重合後の触媒の失活が重要であり、失活

50

が不十分であると、生成共重合体の分解を促進し、その後の生成共重合体の安定性を阻害する大きな原因となる。そこで、触媒の失活処理を充分に行うためには、重合後の生成物に多量の失活剤溶液を加え、十分洗浄して残留モノマーや触媒に由来する残留物を除去し、その後、共重合体を処理液と分離し、乾燥し、或は洗浄液からモノマーを回収するなど、極めて煩雑な工程を必要とし、経済的にも好ましくない。

【0006】

かかる触媒の失活処理に伴う煩雑さを省くため、生成共重合体に三価のリン化合物を添加する方法（特公昭55-42085号公報など）やヒンダードアミン化合物を添加する方法（特開昭62-257922号公報など）の提案もなされているが、本発明者の検討によれば十分な失活を行うことが出来ず、熱安定性の良好な共重合体を得ることは至難である。

10

特に重合時の重合収率を高くすると、生成ポリマーは一層不安定なものとなり、後工程で煩雑な安定化処理が必要となり、結局工程の簡略化にはならず、又、その安定性にも限界があって品質上望ましくない。

【発明が解決しようとする課題】

【0007】

本発明の目的は、触媒の失活を簡単に行うことが出来、また洗浄工程も不要なシンプルなプロセスで、重合収率も高く、不安定末端部が極めて少なく、熱的にも極めて安定で、ホルムアルデヒド放出量の極めて少ないポリアセタール共重合体を製造する方法を提供することである。

20

【課題を解決するための手段】

【0008】

本発明者は、上記課題を達成すべく失活法に関し鋭意検討の結果、反応生成物（粗共重合体ともいう。）にアミノ置換トリアジン環含有化合物を、溶液状態でなく、そのまま添加して溶融混練処理するだけで、極めて簡単に、しかも確実に触媒の失活を行うことが出来、上記目的を達成し得ることを見出し、本発明を完成するに至った。

【0009】

即ち、本発明の第1は、トリオキサンを主モノマー（a）とし、少なくとも一つの炭素-炭素結合を有する環状エーテル及び/又は環状ホルマールをコモノマー（b）として、カチオン活性触媒（c）を用いてポリアセタール共重合体を製造するにあたり、反応生成物にアミノ置換トリアジン環含有化合物（d）を添加し、溶融混練処理して、触媒（c）を失活させることを特徴とするポリアセタール共重合体の製造方法を提供する。

30

本発明の第2は、コモノマー（b）が、1,3-ジオキラン、ジエチレングリコールホルマール、1,4-ブタンジオールホルマール、1,3-ジオキサン、及びエチレンオキッドから選ばれた少なくとも一種である本発明の第1記載のポリアセタール共重合体の製造方法を提供する。

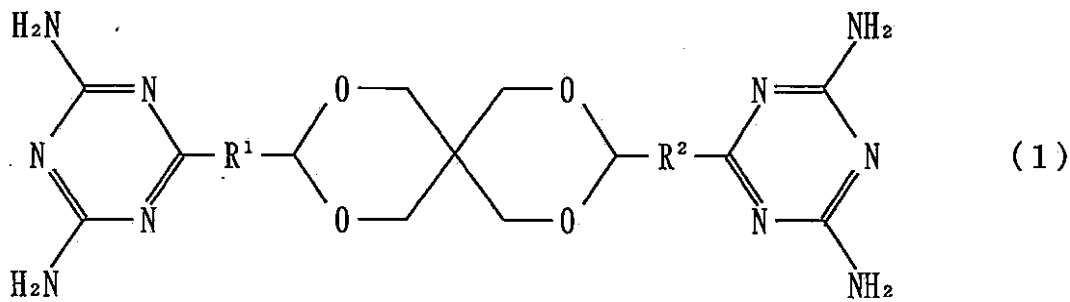
本発明の第3は、アミノ置換トリアジン環含有化合物（d）が、メラミン、メラミン樹脂、及び/又はアミノ置換トリアジン環含有スピロ化合物である本発明の第1又は2記載のポリアセタール共重合体の製造方法を提供する。

本発明の第4は、アミノ置換トリアジン環含有スピロ化合物が下記式（1）で表される化合物である本発明の第3記載のポリアセタール共重合体の製造方法を提供する。

40

【0010】

【化2】



10

【0011】

(式中、 R^1 及び R^2 は、同一又は異なってもよく、炭素数1~10のアルキレン基、炭素数6~10のアリーレン基、又はこれらのアルキレン基とアリーレン基が結合したラルキレン基を示す。)

本発明の第5は、式(1)において、 R^1 及び R^2 が炭素数1~6の直鎖状又は分岐鎖状のアルキレン基である本発明の第4記載のポリアセタール共重合体の製造方法を提供する。

本発明の第6は、アミノ置換トリアジン環含有スピロ化合物が、CTUグアナミン、CMTUグアナミン、及び3,9-ビス[1-(3,5-ジアミノ-2,4,6-トリアザフェニル)-1,1-ジメチルエチル]-2,4,8,10-テトラオキサスピロ[5,5]ウンデカンから選ばれた少なくとも一種である本発明の第4記載のポリアセタール共重合体の製造方法を提供する。

20

本発明の第7は、熔融混練処理による触媒(c)の失活を酸化防止剤の存在下で行なう本発明の第1~6の何れか1項記載のポリアセタール共重合体の製造方法を提供する。

【発明を実施するための形態】

【0012】

以下本発明につき詳しく説明する。本発明では主モノマー(a)として、ホルムアルデヒドの環状三量体であるトリオキサンを使用する。

【0013】

又、本発明ではコモノマー(b)として、少なくとも一つの炭素-炭素結合を有する環状エーテル及び/又は環状ホルマールが使用され、従来のトリオキサンの共重合に用いられる公知のコモノマーが何れも使用可能である。かかる環状エーテルおよび環状ホルマールの代表的な例としては、例えば、1,3-ジオキラン、ジエチレングリコールポルマール、1,4-ブタンジオールホルマール、1,3-ジオキサン、エチレンオキシド、プロピレンオキシド、エピクロルヒドリン等が挙げられる。中でも、1,3-ジオキラン、ジエチレングリコールホルマール、1,4-ブタンジオールホルマール、1,3-ジオキサン、エチレンオキシド等が好ましい。

30

更に、環状エステル、例えば - プロピオラクトン、及びビニル化合物、例えばスチロール等も使用される。また、共重合体が分岐状、又は架橋分子構造を形成するためのコモノマーとしてアルキレン-ジグリシジルエーテル又はジホルマールの如き2個以上の重合性環状エーテル基又は環状ホルマール基を有する化合物を用いることも出来る。例えば、ブタンジオールジメチリデングリセリルエーテル、ブタンジオールジグリシジルエーテル等が挙げられる。

40

【0014】

本発明に用いるコモノマー(b)の量はトリオキサンに対して、0.1~20モル%であり、好ましくは0.2~10モル%である。0.1モル%未満では不安定末端部が増加して安定性が悪くなり、また過大になると生成共重合体が軟質となり融点の低下を生じて好ましくない。

【0015】

50

尚、本発明の重合法においては、更に目的に応じ重合度を調節するため公知の連鎖移動剤、例えばメチラルの如き低分子量の線状アセタール等を添加することも可能である。又、重合反応系は活性水素を有する不純物、例えば水、メタノール、ギ酸等が実質的に存在しない状態、例えばこれらが夫々10ppm以下であることが望ましい。

【0016】

カチオン活性触媒(c)としては、公知の触媒が用いられる。即ち、ルイス酸、殊にホウ素、スズ、チタン、リン、ヒ素及びアンチモンのハロゲン化物、例えば三フッ化ホウ素、四塩化スズ、四塩化チタン、五塩化リン、五フッ化リン、五フッ化ヒ素及び五フッ化アンチモン、及びその錯化合物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やパークロル酸；イソポリ酸；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、例えばパークロル酸-3級ブチルエステル；プロトン酸の無水物、特にトリフルオロメタンスルホン酸無水物やパークロル酸と低級脂肪族カルボン酸との混合無水物、例えばアセチルパークロラート；或いは又イオンペア触媒、例えばトリエチルオキシニウムヘキサフルオルホスファート、トリエチルオキシニウムヘキサフルオルボレート、トリフェニルメチルヘキサフルオルホスファート等が例示される。

10

【0017】

上記触媒(c)の使用量は、その種類によっても異なり、又、適当に変えて重合反応を調節することができるが、一般には重合されるべきモノマーの総量に対し0.1~500ppm(以下重量/重量ppmを示す。)の範囲であり、好ましくは0.5~30ppmである。

20

【0018】

本発明の重合法は、従来公知のトリオキサンの共重合と同様の設備と方法で行なうことができる。即ち、バッチ式、連続式、半連続式の何れも可能であり、液体モノマーを用い、重合の進行とともに固体粉塊状のポリマーを得る方法が一般的である。

本発明に用いられる重合装置としては、バッチ式では一般に用いられる攪拌機付きの反応槽が使用でき、又、連続式としては、コニーダー、2軸スクリュウ式連続押出混合機、2軸パドルタイプの連続混合機、その他、これまでに提案されているトリオキサン等の連続重合装置が使用可能であり、また2種以上のタイプの重合機を組み合わせ使用することもできる。

30

【0019】

重合方法は特に限定されるものではないが、トリオキサン、コモノマーおよび重合触媒を、あらかじめ液相状態を保ちつつ十分に混合し、得られた反応原料混合液を重合装置に供給して共重合反応を行えば、ホルムアルデヒド放出量のより少ないポリアセタール共重合体を得るのに有利であり、より好適な重合方法である。

またモノマーや分子量調節剤等の一部又は全部に、触媒の所定量を予め溶解した溶液として重合系に添加するのも好ましい方法である。

重合温度は、60~120の温度範囲で行なわれる。

【0020】

本発明においては、重合後、触媒の失活処理を行うにあたり、未反応モノマーが少ない程好ましく、未反応モノマー(主モノマー(a)とコモノマー(b)との合計を示す)は粗共重合体中に10重量%以下、更に5重量%以下、特に好ましくは3重量%以下である。これは本発明が粗共重合体の洗浄を行わないことを主目的とするものであるため、残留モノマーの多いことは好ましくない。未反応モノマーを低減するには、一般には重合率を一定以上に上げればよく、これは本発明の場合、使用する触媒の量と重合時間(連続式においては滞留時間)を適宜調節することにより容易に達成される。又、共重合反応後、一部の残存モノマーを蒸発、気化させて除去し、所定の残存モノマー量になるようにしてもよい。

40

【0021】

次に、共重合反応を終えて得られた粗共重合体は、洗浄等を行うことなくそのまま失活

50

剤としてのアミノ置換トリアジン環含有化合物(d)を添加され、通常、溶融混練処理されて、重合触媒の失活が完了する。

アミノ置換トリアジン環含有化合物(d)としては、メラミン、メラミン樹脂、及び/又はアミノ置換トリアジン環含有スピロ化合物が例示され、トリアジン環の個数は特に制限されないが、好ましくは1~4個、さらに好ましくは1~2個、特に2個含有するものが好ましい。特に、2個のトリアジン環をスピロ化合物で連結させた構造を有する化合物(すなわち、スピロ化合物の両末端にトリアジン環を有する化合物)が好ましい。

前記トリアジン環には、1, 2, 3-トリアジン、1, 2, 4-トリアジン及び1, 3, 5-トリアジンが含まれる。中でも、1, 3, 5-トリアジンが好ましい。また、トリアジン環は、炭素数1~4のアルキル基、炭素数6~10のアリール基、アミノ基又は置換アミノ基などの置換基を有していてもよい。トリアジン環としては、アミノ基又は置換アミノ基を置換基として有する1, 3, 5-トリアジン、特にグアナミン環が好ましい。

スピロ環部は、炭素のみで構成されたスピロ環であってもよいが、ヘテロ原子(特に酸素原子)を環の構成原子として有するスピロ環であるものが好ましい。このようなスピロ化合物としては、例えば、前記式(1)で表わされる両末端にグアナミン環を有するスピロ化合物などが挙げられる。

【0022】

前記式(1)において、R¹及びR²で表されるアルキレン基としては、メチレン、エチレン、プロピレン、イソプロピレン、ブチレン、イソブチレン基などの直鎖又は分岐鎖状のものが挙げられ、アリーレン基としては、フェニレン、ナフチレン基などが挙げられ、アラルキレン基としては、前記アルキレン基とアリーレン基とが連結した基などが挙げられる。

好ましいR¹及びR²は、アルキレン基は炭素数1~6、更に好ましくは炭素数1~3のアルキレン基、特に好ましくはエチレン基である。また、前記R¹及びR²は、さらにメチル基などの炭素数1~4のアルキル基、フェニル基、アミノ基、N-置換アミノ基などの置換基を有していてもよい。

このようなスピロ化合物(d)としては、例えば、3, 9-ビス[2-(3, 5-ジアミノ-2, 4, 6-トリアザフェニル)エチル]-2, 4, 8, 10-テトラオキサスピロ[5, 5]ウンデカン(CTUGUANAMIN)、3, 9-ビス[1-(3, 5-ジアミノ-2, 4, 6-トリアザフェニル)メチル]-2, 4, 8, 10-テトラオキサスピロ[5, 5]ウンデカン(CMTUGUANAMIN)、3, 9-ビス[1-(3, 5-ジアミノ-2, 4, 6-トリアザフェニル)-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、3, 9-ビス[3-(3, 5-ジアミノ-2, 4, 6-トリアザフェニル)-1, 1-ジメチルプロピル]-2, 4, 8, 10-テトラオキサスピロ[5, 5]ウンデカンなどの3, 9-ビス[(3, 5-ジアミノ-2, 4, 6-トリアザフェニル)C₁~6のアルキル]-2, 4, 8, 10-テトラオキサスピロ[5, 5]ウンデカンなどが挙げられる。これらのスピロ化合物は、含結晶水化合物であってもよく、無水化合物であってもよい。

このようなスピロ化合物(d)は、例えば、テトラオキソスピロ環を有するジニトリルとジシアンジアミドとを、アルコール系有機溶媒中、塩基性触媒の存在下、高圧で反応させる方法(特開平5-32664号公報)、エーテル系有機溶媒中、塩基性触媒の存在下で反応させる方法(特公昭44-8676号公報)などにより製造できる。

【0023】

次に、共重合反応を終えて得られた粗共重合体は、洗浄等を行うことなくそのまま失活剤としてのアミノ置換トリアジン環含有化合物(d)を添加され、通常、溶融混練処理されて、重合触媒(c)の失活が完了する。

本発明におけるアミノ置換トリアジン環含有化合物(d)量は、触媒を中和失活させるに十分な量であればよく特に制限はないが、通常親兵重合体に対して10~10,000ppmで使用される。

【0024】

10

20

30

40

50

又、アミノ置換トリアジン環含有化合物(d)を添加する場合に、粗重合体が細かな粉体であることが好ましく、このためには反応機が塊状重合物を十分粉碎する機能を有するものが好ましいが、重合後の反応物を別に粉碎機を用いて粉碎した後にアミノ置換トリアジン環含有化合物(d)と接触させてもよい。

失活処理における粗共重合体の粒度は、少なくとも90重量%以上が10mm以下、好ましくは4mm以下、更に好ましくは2mm以下の粒度である。

【0025】

本発明においてアミノ置換トリアジン環含有化合物(d)を加えられた粗共重合体は、次に洗浄等を行うことなくそのまま熔融混練処理を行い、触媒の失活を完了する。熔融混練処理は、共重合体の融点以上260℃までの温度範囲が好ましい。260℃より高いと重合体の分解劣化が生じ好ましくない。

10

【0026】

加熱処理装置については特に限定されないが、熔融した重合体を混練する機能を有し、好ましくはベント機能を有するものが必要であり、例えば、少なくとも1つのベント孔を有する単軸又は多軸の連続押し混練機、コニーダー等が挙げられる。本発明はこの熔融混練処理において、重合触媒の完全な失活が行なわれる。

【0027】

熔融混練処理は酸化防止剤の存在下で行うことが好ましい。酸化防止剤としては、従来のポリアセタール樹脂の安定剤として公知の物質、例えば各種のヒンダードフェノール系酸化防止剤等が用いられる。例えば、2,6-ジ-tert-ブチル-4-メチルフェノール、トリエチレングリコール-ビス〔3-(3-tert-ブチル-5-メチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート〕、1,6-ヘキサジオール-ビス-〔3-(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート〕、テトラキス〔3-(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート〕メタン、N,N'-ヘキサメチレンビス(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシヒドロシナマミド)、2-tert-ブチル-6-(3'-tert-ブチル-5'-メチル-2'-ヒドロキシベンジル)-4-メチルフェニルアクリレート、3,9-ビス〔2-〔(3-tert-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〕-ウンデカン等が例示される。

20

尚、これらのヒンダードフェノール系酸化防止剤は、その一部又は全部を重合前の主モノマー(a)またはコモノマー(b)中に予め添加して重合させてもよく、これらのヒンダードフェノール系酸化防止剤は添加量が特に過大でない限り前記重合触媒の活性に悪影響はなく、好ましい実施態様の一つである。

30

【0028】

更に、この段階で必要に応じ、各種のポリアセタール樹脂の安定剤として公知の物質を添加しても何ら差し支えない。また、更に、例えばガラス繊維の如き充填剤、結晶化促進剤(核剤)、離型剤等を添加してもよい。

【0029】

上記のように、粗共重合体にアミノ置換トリアジン環含有化合物(d)を添加し、熔融混練処理した後、通常、ペレット等に成形されて樹脂加工用の製品となる。ペレットは必要に応じて乾燥される。乾燥する場合、例えば、140℃、3時間程度乾燥させる。

40

【実施例】

【0030】

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

尚、実施例及び比較例中の用語及び測定法は次の通りである。

%又はppm:すべて重量で表す。

メルトインデックス(MI):190℃で測定したメルトインデックス(g/10min)を示す。これは、分子量に対応する特性値として評価した。即ちMIが低い程分子量が高い。

50

アルカリ分解率（不安定部分の存在量）：共重合体ペレットを粉碎し、その1gを0.5%の水酸化アンモニウムを含む50%メタノール水溶液100mlに入れ、密閉容器中で180℃、45分間加熱した後、液中に分解溶出したホルムアルデヒドの量を定量分析して、重合物に対する%で示す。

加熱重量減少率：共重合体ペレット5gを、空气中で230℃、45分間加熱した場合の重量減少率を示す。（表1では重量減少率と略す。）

ホルムアルデヒド放出量：試料を200℃に保ったシリンダーに充填して、5分間で溶融後、溶融物をシリンダーから密閉容器内に押出した。この密閉容器に窒素ガスを流し、出てきた窒素ガスに含まれるホルムアルデヒドを水に溶かして捕集し、水中のホルムアルデヒド濃度を測定することにより、溶融物から放出されたホルムアルデヒドの重量を求めた。このホルムアルデヒド重量を溶融物の重量で除してホルムアルデヒド放出量（単位ppm）とした。

【0031】

[実施例1～11および比較例1～2]

重合反応装置として、二つの円が一部重なった断面を有し、外側に熱（冷）媒を通すジャケット付きのバレルとその内部に攪拌、推進用の多数のバドルを付した、2本の回転軸を長手方向に設けた連続式混合反応機を用いた。反応機のジャケットに80℃の温水を通し、2本の回転軸を一定の速度で回転させ、その一端に、表1に示すモノマーを3.5%及び連鎖移動剤としてのメチラールを700ppm含有するトリオキサンの混合液を連続的に供給し、同時に同じところへ、表1に示す三フッ化ホウ素ジブチルエーテラート（ $\text{BF}_3 \cdot \text{Bu}_2\text{O}$ ）の0.5%シクロヘキサン溶液、トリフルオロメタンスルホン酸（ $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$ ）の0.2%ジグリム（即ち、ジエチレングリコールジメチルエーテル）溶液、アセチルパークロラート（ $\text{CH}_3\text{COCIO}_4$ ）の0.2%ジグリム溶液、またはトリエチルオキシニウムヘキサフルオロホスファート（ Et_3OPF_6 ）の0.5%塩化メチレン溶液を、全モノマーに対して表1に示した量で連続添加して共重合を行なった。但し、表1で、重合触媒の添加量は全モノマーの合計に対する重量比率（ppm）であり、三フッ化ホウ素ジブチルエーテラートの場合には三フッ化ホウ素（ BF_3 ）としての値である。

次いで、吐出口より排出された反応生成物に、触媒失活剤として表1に示したトリアジン環含有スピロ化合物、メラミン、またはメラミン樹脂を添加し、酸化防止剤としてとして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〕0.3%を添加して、ベント付き2軸押出機を用い、温度220℃、ベント部の真空度5mmHgで溶融混練して押し出し、ペレットを作成した。但し、表1で、失活剤の添加量は粗共重合体に対する重量比率（ppm）である。

このペレットを140℃、3時間、乾燥した後、MI測定、加熱分解率測定、加熱重量減少率測定、およびホルムアルデヒド放出量測定を行なった。結果を表1に示す。

又、比較のため、触媒として三フッ化ホウ素ジブチルエーテラート0.5%のシクロヘキサン溶液を使用し、失活剤として、公知のトリエチルオキシニウムヘキサフルオロホスファートおよびヒンダードアミンとしてのビス（2,2,6,6-テトラメチル-4-ピペリジニル）セバケートを使用した場合についても同様に行なった。

【0032】

[比較例3]

触媒として三フッ化ホウ素ジブチルエーテラートのシクロヘキサン溶液を用い、実施例1と同様に重合を行い、吐出口より排出された反応生成物を、トリエチルアミン0.1%水溶液中に20重量%スラリーになるように調製し、80℃、1時間、失活処理し、処理フレックをろ過後、100℃で1時間乾燥した。次いで酸化防止剤としてとして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〕0.3%を添加し、実施例1と同様の押出および評価を行った。

【0033】

10

20

30

40

【表 1】

表 1

	重合触媒		モノマー 種類	失活剤		押出ペレットの性状			
	種類	量 (ppm)		種類	量 (ppm)	MI (g/10 分)	圧力 分解率 (%)	重量 減量率 (%)	HCHO 放出量 (ppm)
実施例 1	BF ₃ ·Bu ₂ O	40	DOXO	A	2000	10.7	0.62	0.53	47
実施例 2	BF ₃ ·Bu ₂ O	40	DOXO	B	2000	10.3	0.65	0.54	45
実施例 3	BF ₃ ·Bu ₂ O	40	BDFM	C	2000	10.5	0.67	0.55	43
実施例 4	BF ₃ ·Bu ₂ O	40	DEGFM	A	2000	10.3	0.66	0.52	42
実施例 5	BF ₃ ·Bu ₂ O	40	EO	B	2000	10.8	0.69	0.54	43
実施例 6	CF ₃ SO ₃ H	1.0	DOXO	C	1000	9.9	0.58	0.49	38
実施例 7	CF ₃ SO ₃ H	1.0	DXN	A	1000	9.7	0.55	0.48	37
実施例 8	CH ₃ COClO ₄	1.0	DOXO	A	1000	9.8	0.61	0.49	42
実施例 9	Et ₃ OPF ₆	150	DOXO	B	3000	11.1	0.72	0.52	57
実施例 10	BF ₃ ·Bu ₂ O	40	DOXO	D	2000	10.5	0.61	0.51	45
実施例 11	BF ₃ ·Bu ₂ O	40	DOXO	E	2000	11.0	0.69	0.53	47
比較例 1	BF ₃ ·Bu ₂ O	40	DOXO	F	500	14.5	1.49	0.66	109
比較例 2	BF ₃ ·Bu ₂ O	40	DOXO	G	2000	15.5	1.55	0.69	118
比較例 3	BF ₃ ·Bu ₂ O	40	DOXO	H		14.7	1.42	0.64	103

10

20

【 0 0 3 4 】

表 1 におけるモノマーの略号は次のものを示す。

DOXO : 1, 3 - ジオキソラン

BDFM : 1, 4 - ブタンジオールホルマール

DEGFM : ジエチレングリコールホルマール

DXN : 1, 3 - ジオキサン

EO : エチレンオキサイド

【 0 0 3 5 】

失活剤として次の化合物もしくは方法を用いた。

A : CTUグアナミン

B : CMTUグアナミン

C : 3, 9 - ビス [1 - (3, 5 - ジアミノ - 2, 4, 6 - トリアザフェニル) - 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

D : メラミン

E : メラミン樹脂、

F : トリフェニルフォスフィン

G : ビス (2, 2, 6, 6 - テトラメチル - 4 - ピペリジニル) セバケート

H : トリエチルアミン 0.1 % 水溶液中に粗共重合体フレークが 20 % スラリーとなる
ウェットクエンチ

30

40

【 発明の効果 】

【 0 0 3 6 】

本発明によれば、従来のウェット式方法と比較して、ドライ式方法により失活工程の簡略化と洗浄工程が省略された極めて合理化された工程で、重合触媒の完全な失活を行なうことが出来る。その結果、触媒に由来する分解、変質等の支障がなく、しかも不安定部分の少なく、熱的に安定でホルムアデヒド放出量の極めて少ない優れた品質のポリアセタール共重合体を経済的に製造することが出来る。

フロントページの続き

合議体

審判長 田口 昌浩

審判官 小野寺 務

審判官 塩見 篤史

(56)参考文献 特開平 2 - 2 8 3 7 0 9 (J P , A)

(58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)

C08G2/00-2/38