



# (12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 113677726 B

(45) 授权公告日 2023. 11. 10

(21) 申请号 202080028095.1

(22) 申请日 2020.04.10

(65) 同一申请的已公布的文献号  
申请公布号 CN 113677726 A

(43) 申请公布日 2021.11.19

(30) 优先权数据  
2019-120495 2019.06.27 JP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日  
2021.10.11

(86) PCT国际申请的申请数据  
PCT/JP2020/016077 2020.04.10

(87) PCT国际申请的公布数据  
W02020/261712 JA 2020.12.30

(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 2/24 (2006.01)  
C08L 59/04 (2006.01)

(56) 对比文件  
JP S58174412 A, 1983.10.13  
WO 0047646 A1, 2000.08.17  
CN 101121810 A, 2008.02.13  
CN 1030430 A, 1989.01.18  
CN 102604017 A, 2012.07.25  
JP 2009007522 A, 2009.01.15  
JP H01146958 A, 1989.06.08  
JP S60170652 A, 1985.09.04

审查员 李燕芳

权利要求书1页 说明书8页

## (54) 发明名称

聚缩醛树脂组合物和聚缩醛树脂组合物的  
制造方法

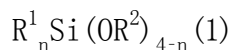
## (57) 摘要

本发明的目的在于,提供:改善了机械物性的水平的聚缩醛树脂组合物。一种聚缩醛树脂组合物,其通过相对于聚缩醛树脂(A) 100质量份混合聚缩醛共聚物(B) 0.1~100质量份而得到的,所述聚缩醛共聚物(B) 是至少使三氧杂环己烷(a)、在环内具有碳数2以上的氧亚烷基的环状缩醛化合物(b) 和有机聚硅氧烷(c) 进行聚合反应而得到的,该有机聚硅氧烷(c) 为选自下述式(1) 所示的化合物中的1种以上的硅烷化合物的缩合物、且为具有烷氧基的化合物。 $R_n^1 Si(OR^2)_{4-n}$  (1) (式(1) 中 $R^1$ 表示1价烃基, $R^2$ 表示碳数4以下的烷基。 $n$ 为0~3的整数)。

1. 一种聚缩醛树脂组合物,其通过相对于聚缩醛树脂(A)100质量份混合聚缩醛共聚物(B)0.1~100质量份而得到的,

所述聚缩醛共聚物(B)是至少使三氧杂环己烷(a)、在环内具有碳数2以上的氧亚烷基的环状缩醛化合物(b)和有机聚硅氧烷(c)进行聚合反应而得到的,

该有机聚硅氧烷(c)为选自下述式(1)所示的化合物中的1种以上的硅烷化合物的缩合物、且为具有烷氧基的化合物,



式(1)中 $\text{R}^1$ 表示1价烃基, $\text{R}^2$ 表示碳数4以下的烷基, $n$ 为0~3的整数。

2. 根据权利要求1所述的聚缩醛树脂组合物,其中,所述式(1)中的 $\text{R}^2$ 为选自甲基和乙基中的至少1种。

3. 根据权利要求1或2所述的聚缩醛树脂组合物,其中,所述式(1)中的 $\text{R}^1$ 为选自甲基或苯基中的至少1种。

4. 根据权利要求1或2所述的聚缩醛树脂组合物,其中,所述聚缩醛树脂(A)为缩醛共聚物。

5. 一种聚缩醛树脂组合物的制造方法,其是通过相对于聚缩醛树脂(A)100质量份混合聚缩醛共聚物(B)0.1~100质量份而得到的聚缩醛树脂组合物的制造方法,

所述聚缩醛共聚物(B)是至少使三氧杂环己烷(a)、在环内具有碳数2以上的氧亚烷基的环状缩醛化合物(b)和有机聚硅氧烷(c)在阳离子聚合催化剂的存在下进行聚合反应而得到的,

该有机聚硅氧烷(c)为选自下述式(1)所示的化合物中的1种以上的硅烷化合物的缩合物、且为具有烷氧基的化合物,



式(1)中 $\text{R}^1$ 表示1价烃基, $\text{R}^2$ 表示碳数4以下的烷基, $n$ 为0~3的整数。

## 聚缩醛树脂组合物和聚缩醛树脂组合物的制造方法

### 技术领域

[0001] 本发明涉及机械物性优异的聚缩醛树脂组合物和其聚缩醛树脂组合物的制造方法。

### 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、外观等的同时对刚性改良、抑制甲醛产生进一步改善。

[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] 还尝试了配混导入了分支结构的聚缩醛共聚物的刚性改善(专利文献1)，但导入了分支结构的聚缩醛共聚物聚合时，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2)。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:日本特公昭55-019942号公报

[0010] 专利文献2:日本特开2001-163944号公报

### 发明内容

[0011] 发明要解决的问题

[0012] 本发明的目的在于，提供:改善了机械物性的水平的聚缩醛树脂组合物和其聚缩醛树脂组合物的制造方法。

[0013] 用于解决问题的方案

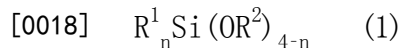
[0014] 本发明人为了实现前述目的而进行了深入研究，结果发现:将聚缩醛树脂作为基

体,在其中配混聚缩醛共聚物,所述聚缩醛共聚物是使三氧杂环己烷、在环内具有碳数2以上的氧亚烷基的环状缩醛化合物、和特定的1种以上的硅烷化合物的缩合物、且具有烷氧基的有机聚硅氧烷进行聚合反应而得到的,从而能实现以往预料不到的机械物性的改善,完成了以下的本发明。

[0015] 1. 一种聚缩醛树脂组合物,其通过相对于聚缩醛树脂(A) 100质量份混合聚缩醛共聚物(B) 0.1~100质量份而得到的,

[0016] 所述聚缩醛共聚物(B) 是至少使三氧杂环己烷(a)、在环内具有碳数2以上的氧亚烷基的环状缩醛化合物(b) 和有机聚硅氧烷(c) 进行聚合反应而得到的,

[0017] 该有机聚硅氧烷(c) 为选自下述式(1) 所示的化合物中的1种以上的硅烷化合物的缩合物、且为具有烷氧基的化合物。



[0019] (式(1) 中 $R^1$ 表示1价烃基, $R^2$ 表示碳数4以下的烷基。 $n$ 为0~3的整数。)

[0020] 2. 根据前述1所述的聚缩醛树脂组合物,其中,前述式(1) 中的 $R^2$ 为选自甲基和乙基中的至少1种。

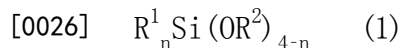
[0021] 3. 根据前述1或2所述的聚缩醛树脂组合物,其中,前述式(1) 中的 $R^1$ 为选自甲基或苯基中的至少1种。

[0022] 4. 根据前述1~3中任一项所述的聚缩醛树脂组合物,其中,前述聚缩醛树脂(A) 为缩醛共聚物。

[0023] 5. 一种聚缩醛树脂组合物的制造方法,其是通过相对于聚缩醛树脂(A) 100质量份混合聚缩醛共聚物(B) 0.1~100质量份而得到的聚缩醛树脂组合物的制造方法,

[0024] 所述聚缩醛共聚物(B) 是至少使三氧杂环己烷(a)、在环内具有碳数2以上的氧亚烷基的环状缩醛化合物(b) 和有机聚硅氧烷(c) 在阳离子聚合催化剂的存在下进行聚合反应而得到的,

[0025] 该有机聚硅氧烷(c) 为选自下述式(1) 所示的化合物中的1种以上的硅烷化合物的缩合物、且为具有烷氧基的化合物。



[0027] (式(1) 中 $R^1$ 表示1价烃基, $R^2$ 表示碳数4以下的烷基。 $n$ 为0~3的整数。)

[0028] 发明的效果

[0029] 根据本发明,可以提供:改善了机械物性的水平的聚缩醛树脂组合物和其聚缩醛树脂组合物的制造方法。

## 具体实施方式

[0030] 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。

[0031] <聚缩醛树脂组合物>

[0032] 本发明的聚缩醛树脂组合物的特征在于,含有聚缩醛树脂(A) 和聚缩醛共聚物(B),所述聚缩醛共聚物(B) 是至少使三氧杂环己烷(a)、在环内具有碳数2以上的氧亚烷基的环状缩醛化合物(b)、和特定的1种以上的硅烷化合物的缩合物、且具有烷氧基的有机聚硅氧烷(c) 进行聚合反应而得到的,本发明的树脂组合物中,上述聚缩醛共聚物(B) 的配混

量相对于聚缩醛树脂(A)100质量份为0.1~100质量份、优选0.5~100质量份。

[0033] <聚缩醛树脂(A)>

[0034] 以下,对本发明的聚缩醛树脂组合物的构成详细地进行说明。

[0035] 作为本发明的树脂组合物的基体的聚缩醛树脂(A)是指以氧亚甲基单元(-CH<sub>2</sub>O-)为主要结构单元的高分子化合物,包括:缩醛均聚物(例如DuPont,USA公司制、商品名“Delrin”等)、除氧亚甲基以外还含有其它共聚单体单元的缩醛共聚物(例如Polyplastics Co.,Ltd.制、商品名“Duracon”等)。

[0036] 缩醛共聚物中,共聚单体单元中包括:碳数2~6左右(优选碳数2~4左右)的氧亚烷基单元(例如氧亚乙基(-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O-)、氧亚丙基、氧四亚甲基等)。

[0037] 另外,对于共聚单体单元的含量,以不大幅有损树脂的结晶性和化学稳定性的程度的量、例如在聚缩醛聚合物的结构单元中所占的比率计、可以选自通常0.01~20摩尔%、优选0.03~10摩尔%、进一步优选0.1~7摩尔%左右的范围。

[0038] 缩醛共聚物可以为由两种成分构成的共聚物、由三种成分构成的三元共聚物等。缩醛共聚物除无规共聚物之外还可以为嵌段共聚物、接枝共聚物等。

[0039] 另外,这种聚缩醛树脂(A)的聚合度、分支度、交联度也没有特别限制,只要可以进行熔融成型即可。作为本发明中配混的聚缩醛树脂(A),在其热稳定性等方面,特别优选缩醛共聚物。

[0040] <聚缩醛共聚物(B)>

[0041] 本发明的聚缩醛共聚物(B)的特征在于,其是至少使三氧杂环己烷(a)、在环内具有碳数2以上的氧亚烷基的环状缩醛化合物(b)和有机聚硅氧烷(c)进行聚合反应而得到的聚缩醛共聚物,其中,该有机聚硅氧烷(c)为选自下述式(1)所示的化合物中的1种以上的硅烷化合物的缩合物、且为具有烷氧基的化合物。

[0042]  $R^1_n Si(OR^2)_{4-n}$  (1)

[0043] (式(1)中R<sup>1</sup>表示1价烃基,R<sup>2</sup>表示碳数4以下的烷基。n为0~3的整数。)

[0044] 《三氧杂环己烷(a)》

[0045] 本发明中使用的三氧杂环己烷(a)是指甲醛的环状三聚体,通常,在酸性催化剂的存在下使甲醛水溶液反应从而得到,将其用蒸馏等方法进行纯化而使用。

[0046] 《在环内具有碳数2以上的氧亚烷基的环状缩醛化合物(b)》

[0047] 本发明中,可以使用在环内具有碳数2以上的氧亚烷基的环状缩醛化合物(b)作为共聚单体。

[0048] 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。

[0049] 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。

[0050] 《使选自式(1)所示的硅烷化合物中的1种以上的硅烷化合物缩合而得到的、具有烷氧基的有机聚硅氧烷(c)》

[0051]  $R^1_n Si(OR^2)_{4-n}$  (1)

[0052] (式(1)中R<sup>1</sup>表示1价烃基,R<sup>2</sup>表示碳数4以下的烷基。n为0~3的整数。)

[0053] 作为式(1)所示的硅烷化合物,例如可以举出苯基三甲氧基硅烷、甲基三甲氧基硅烷、甲基三乙氧基硅烷、甲基三丙氧基硅烷、甲基三丁氧基硅烷、乙基三甲氧基硅烷、乙基三乙氧基硅烷、四甲氧基硅烷、四乙氧基硅烷、四丙氧基硅烷、四丁氧基硅烷、甲基苯基二甲氧基硅烷、三甲基甲氧基硅烷、三甲基乙氧基硅烷、二甲基二甲氧基硅烷、二甲基二乙氧基硅烷、二苯基二甲氧基硅烷、二苯基二乙氧基硅烷等。

[0054] 本发明的有机聚硅氧烷(c)可以通过用公知的缩合反应催化剂、具体而言酸催化剂、碱催化剂、有机金属化合物催化剂等使选自式(1)所示的硅烷化合物中的1种以上的硅烷化合物进行缩合而得到。

[0055] 具体而言,例如以日本专利2904317号公报、日本专利3389338号公报等中记载的方法,将(烷氧基)硅烷化合物部分水解缩合,含有产生本发明的效果的程度的烷氧基。

[0056] 本发明的有机聚硅氧烷(c)具有烷氧基可以通过定量有机聚硅氧烷中的烷氧基而得知。例如可以以<sup>29</sup>Si-NMR测定、加入KOH进行热分解时产生的醇量定量。

[0057] 本发明的有机聚硅氧烷(c)为含有烷氧基和根据情况含有烃基且具有硅氧烷骨架的化合物。作为烷氧基的具体例,例如可以举出甲氧基、乙氧基、丙氧基、丁氧基。

[0058] 作为上述烃基的具体例,可以举出甲基、乙基、丙基等饱和烃基、苯基、萘基等芳香族烃基。

[0059] 从得到的聚缩醛树脂组合物的机械物性的观点出发,本发明的有机聚硅氧烷(c)所涉及的前述式(1)中的R<sup>2</sup>优选为选自甲基和乙基中的至少1种。

[0060] 另外,从得到的聚缩醛树脂组合物的机械物性的观点出发,前述有机聚硅氧烷(c)所涉及的前述式(1)中的R<sup>1</sup>优选为选自甲基或苯基中的至少一种。

[0061] 作为本发明的有机聚硅氧烷(c)的市售品,例如可以举出“SR2402Resin”、“AY42-163”、“DC-3074intermediate”和“DC-3037intermediate”(以上,Dow Toray Co.,Ltd.制)、“KC-89S”、“KR-500”、“X-40-9225”、“X-40-9246”、“X-40-9250”、“KR-9218”、“KR-213”、“KR-510”、“X-40-9227”、“X-40-9247”、“KR-401N”(以上,信越化学工业株式会社制)等。

[0062] 本发明中,认为(c)成分作为聚合反应中链转移剂发挥功能。其结果,认为,进行三氧杂环己烷(a)、在环内具有碳数2以上的氧亚烷基的环状缩醛化合物(b)和前述有机硅氧烷(c)的聚合反应时,聚合的控制变得容易,生产率改善。可认为:得到的聚缩醛共聚物(B)提高树脂组合物的结晶性,因此改善树脂组合物的机械物性。

[0063] 本发明中,(c)成分优选以相对于三氧杂环己烷(a)100质量份成为0.01~5质量份的范围的方式使用,进一步优选为0.03~1质量份的范围。

[0064] <聚缩醛共聚物(B)的聚合方法>

[0065] 本发明的聚缩醛共聚物(B)的聚合方法的特征在于,至少使三氧杂环己烷(a)、在环内具有碳数2以上的氧亚烷基的环状缩醛化合物(b)和有机聚硅氧烷(c)在阳离子聚合催化剂的存在下进行聚合反应。

[0066] 而且,该有机聚硅氧烷(c)的特征在于,其为选自下述式(1)所示的化合物中的1种以上的硅烷化合物的缩合物。

[0067] 
$$R^1_n Si(OR^2)_{4-n} \quad (1)$$

[0068] (式(1)中R<sup>1</sup>表示1价烃基,R<sup>2</sup>表示碳数4以下的烷基。n为0~3的整数。)

[0069] <阳离子聚合催化剂>

[0070] 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。代表性地可以举出路易斯酸、质子酸。特别优选为以下所示的质子酸。

[0071] 《质子酸》

[0072] 作为质子酸,可列举出全氟链烷磺酸、杂多酸、同多酸。

[0073] 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。

[0074] 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。

[0075] 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。

[0076] 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。

[0077] 《路易斯酸》

[0078] 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,可列举出三氯化硼、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。

[0079] 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。特别优选为0.1ppm以上10ppm以下。(以下,单位的ppm全部为质量标准。)

[0080] 本发明的聚缩醛共聚物的聚合方法没有特别限定。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。

[0081] 阳离子聚合催化剂优选不对聚合造成影响的非活性溶剂进行稀释来使用。

[0082] 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。

[0083] 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。

[0084] 对于如上述得到的聚缩醛共聚物(B),其重均分子量(由尺寸排阻色谱法测定的聚甲基丙烯酸甲酯换算值)优选为10000~500000、特别优选20000~150000。另外,对于末端基,由<sup>1</sup>H-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。

[0085] 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。

[0086] <其它成分>

[0087] 如上述,本发明的树脂组合物中,优选配混根据需要选择的各种稳定剂。作为此处

使用的稳定剂,可以举出受阻酚系化合物、含氮化合物、碱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。

[0088] 进一步,只要不妨碍本发明就可以根据需要添加1种或2种以上的对热塑性树脂的一般的添加剂、例如耐气候(光)稳定剂、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。

[0089] <聚缩醛树脂组合物的制造方法>

[0090] 制造本发明的聚缩醛树脂组合物时,使用熔融混炼处理装置。对于熔融混炼处理装置没有特别限定,具有使聚缩醛树脂和聚缩醛共聚物熔融并混炼的功能,优选具有排气功能,例如可以举出具有至少1个排气孔的单螺杆或多螺杆的连续挤出混炼机、捏合机等。熔融混炼处理优选聚缩醛树脂和聚缩醛共聚物的熔点以上至260℃的温度范围。如果高于260℃,则产生聚合物的分解劣化而不优选。

[0091] 实施例

[0092] 以下,通过实施例对本发明具体地进行说明,但本发明不限于这些。

[0093] 实施例和比较例中使用的聚缩醛树脂(A)和聚缩醛共聚物(B)如以下所述。

[0094] <聚缩醛树脂(A)>

[0095] 聚缩醛树脂如下制备。

[0096] 在双螺杆桨叶型的连续式聚合机中,连续地供给三氧杂环己烷(TOX)96.7质量%与1,3-二氧戊环(DO)3.3质量%与800ppm的甲缩醛的混合物,添加作为催化剂的三氟化硼20ppm,进行聚合。

[0097] 自聚合机排出口排出的聚合物立即加入含三乙胺1000ppm的水溶液并进行粉碎、搅拌处理,从而进行催化剂的失活。接着,通过离心分离将聚合物回收并进行干燥,从而得到聚缩醛树脂。

[0098] <聚缩醛共聚物(B)>

[0099] 聚缩醛共聚物(B)如下制备。

[0100] 在能流通热介质的具有夹套和搅拌叶片的密闭高压釜中,放入300g的三氧杂环己烷(a),进一步添加作为(b)成分和(c)成分的表1中记载的化合物使其分别成为表1所述的质量份。将这些内容物搅拌,在夹套中通入80℃的热水,保持内部温度为约80℃后,作为催化剂,添加以甲酸甲酯溶液的形式相对于(a)与(b)的质量之和为4.5ppm的磷钨酸(PWA)或以环己烷溶液的形式相对于(a)与(b)的质量之和为1.0ppm的三氟甲磺酸(TfOH),进行聚合反应。实施例10使用TfOH,除此之外使用PWA。

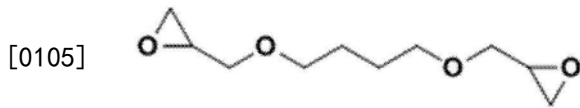
[0101] 实施例10中使用的(b)成分为(b-1)1,3-二氧戊环(DO)、(b-2)1,4-丁二醇缩甲醚(BDF),(c)成分为(c-1)KR-500(R<sup>1</sup>:甲基、R<sup>2</sup>:甲基)、(c-2)KR-401N(R<sup>1</sup>:甲基/苯基、R<sup>2</sup>:甲基)(均为信越化学工业株式会社制)。

[0102] 5分钟后,向该高压釜中,加入包含三乙胺1000ppm的水300g,停止反应,取出内容物,粉碎至200目以下。接着,用丙酮清洗后进行干燥,从而得到聚缩醛共聚物(B)。实施例、比较例的各成分示于表1。

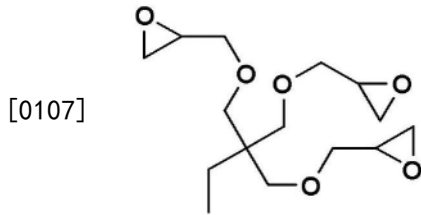
[0103] 作为比较,使用下述二缩水甘油基化合物(X-1和X-2)代替本发明的(c)成分,用于聚合,得到了比较的聚缩醛共聚物。

[0104] X-1:丁二醇二缩水甘油醚





[0106] X-2: 三羟甲基丙烷三缩水甘油醚



[0108] <实施例和比较例>

[0109] 相对于聚缩醛树脂 (A) 100质量份, 将表1所示的各种成分以表1所示的添加量混合, 在带排气口的双螺杆的挤出机中进行熔融混炼, 制备粒料状的组合物。

[0110] 需要说明的是, 全部试样中, 在熔融混炼时相对于 (A) 成分与 (B) 成分的总计量100质量份添加亚乙基双(氧亚乙基)双[3-(5-叔丁基-4-羟基-间甲苯基)丙酸酯] (IRGANOX245 BASF CORPORATION制) 0.35质量份和三聚氰胺0.08质量份。

[0111] 需要说明的是, 比较例2和3中, 关于聚缩醛共聚物 (B), 在表1记载的条件下即使其它聚合条件与实施例相同也观测不到聚合反应。

[0112] [表1]

[0113]

		聚缩醛共聚物(B)					
		添加量	聚合反应成分				
			三氧杂环己烷(a)	环状缩醛(b)		硅氧烷(c)	
质量份	质量份	种类	质量份	种类	质量份		
实施例	1	0.1	100	b-1	3.3	c-1	0.2
实施例	2	0.5	100	b-1	3.3	c-1	0.2
实施例	3	1	100	b-1	3.3	c-1	0.2
实施例	4	2	100	b-1	3.3	c-1	0.2
实施例	5	5	100	b-1	3.3	c-1	0.2
实施例	6	10	100	b-1	3.3	c-1	0.2
实施例	7	50	100	b-1	3.3	c-1	0.2
实施例	8	100	100	b-1	3.3	c-1	0.2
实施例	9	50	100	b-1	3.3	c-1	0.1
实施例	10	50	100	b-1	3.3	c-1	0.2
实施例	11	50	100	b-2	2.6	c-1	0.2
实施例	12	50	100	b-1	3.3	c-2	0.2
比较例	1	—	—	—	—	—	—
比较例	2	5	100	b-1	3.3	X-1	0.2
比较例	3	5	100	b-1	3.3	X-2	0.2

[0114] <评价>

[0115] 实施例中的特性评价项目和评价方法如以下所述。将结果示于表2。

[0116] [拉伸试验]

[0117] 依据ISO527-1、2, 进行ISOType1A试验片的拉伸强度(TS)的测定。测定室保持23℃ 50%RH的气氛。

[0118] [弯曲试验]

[0119] 作为机械物性, 测定依据ISO178的弯曲模量(FM)。测定室的条件设为23℃55%RH。

[0120] [表2]

[0121]

		机械物性	
		TS	FM
		MPa	MPa
实施例	1	64	2550
实施例	2	66	2610
实施例	3	66	2620
实施例	4	67	2625
实施例	5	67	2640
实施例	6	68	2660
实施例	7	68	2670
实施例	8	70	2700
实施例	9	65	2580
实施例	10	68	2660
实施例	11	68	2660
实施例	12	67	2640
比较例	1	60	2280
比较例	2	—	—
比较例	3	—	—

[0122] 由表2的机械物性评价可知,本发明的树脂组合物中,机械物性(拉伸强度、弯曲模量)优异。