



**(19) 대한민국특허청(KR)**  
**(12) 등록특허공보(B1)**

(45) 공고일자 2017년11월07일  
 (11) 등록번호 10-1795125  
 (24) 등록일자 2017년11월01일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)  
 C08G 2/10 (2006.01) C08G 2/06 (2006.01)  
 C08G 2/24 (2006.01) C08G 2/28 (2006.01)  
 C08G 2/30 (2006.01) C08L 59/04 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2014-7032925

(22) 출원일자(국제) 2013년05월10일  
 심사청구일자 2017년08월29일

(85) 번역문제출일자 2014년11월24일

(65) 공개번호 10-2015-0011363

(43) 공개일자 2015년01월30일

(86) 국제출원번호 PCT/JP2013/063183

(87) 국제공개번호 WO 2013/172270  
 국제공개일자 2013년11월21일

(30) 우선권주장  
 JP-P-2012-110761 2012년05월14일 일본(JP)

(56) 선행기술조사문헌  
 JP2005232404 A  
 US20030125512 A1  
 JP01047702 A  
 US04579935 A

(73) 특허권자  
**미츠비시 가스 가가쿠 가부시카가이샤**  
 일본 도쿄도 지요다쿠 마루노우치 2초메 5반 2고

(72) 발명자  
**나카야 다이코**  
 일본 도쿄도 가츠시카쿠 니이주쿠 6초메 1반 1고  
**미츠비시 가스 가가쿠 가부시카가이샤** 도쿄 연구소 내

**미요시 츠토무**  
 일본 도쿄도 가츠시카쿠 니이주쿠 6초메 1반 1고  
**미츠비시 가스 가가쿠 가부시카가이샤** 도쿄 연구소 내  
 (뒷면에 계속)

(74) 대리인  
**제일특허법인**

전체 청구항 수 : 총 9 항

심사관 : 유은결

(54) 발명의 명칭 **옥시메틸렌 공중합체의 제조 방법**

**(57) 요약**

본 발명은 트라이옥세인과 1,3-다이옥솔레인을 삼불화붕소 또는 그의 배위 화합물을 촉매로 해서 공중합하여 옥시메틸렌 공중합체를 제조하는 방법에 있어서, 트라이옥세인에 대하여 0.006~2.0중량%의 입체 장해성 페놀류의 존재 하에, 트라이옥세인 1몰당 0.01~0.07밀리몰의 삼불화붕소 또는 그의 배위 화합물을 촉매로 해서 공중합을 행하고, 또한 중합 수율이 92% 이상인 시점에서, 생성된 옥시메틸렌 공중합체와 중합 정지제를 접촉시켜 중합을 정지시키는, 옥시메틸렌 공중합체를 제조하는 방법에 관한 것이다.

(72) 발명자

**이토 아키라**

일본 미에켄 옷카이치시 히나가히가시 2쵸메 4반  
16고 미즈비시 가스 가가쿠 가부시키가이샤 옷카이  
치 공장 내

**모치다 사토시**

일본 도쿄도 가츠시카쿠 니이주쿠 6쵸메 1반 1고  
미즈비시 가스 가가쿠 가부시키가이샤 도쿄 연구소  
내

---

## 명세서

### 청구범위

#### 청구항 1

트라이옥세인과 1,3-다이옥솔레인을 삼불화붕소 또는 그의 배위 화합물을 촉매로 해서 공중합하여 옥시메틸렌 공중합체를 제조하는 방법에 있어서, 트라이옥세인이, 트라이옥세인 1mol당 0.00001~0.003mmol의 아민류를 함유하고, 트라이옥세인에 대하여 0.006~2.0중량%의 입체 장해성 페놀류의 존재 하에, 트라이옥세인 1몰당 0.01~0.07밀리몰의 삼불화붕소 또는 그의 배위 화합물을 촉매로 해서 공중합을 행하고, 또한 중합 수율이 92% 이상인 시점에서, 생성된 옥시메틸렌 공중합체와 중합 정지제를 접촉시켜 중합을 정지시키는 옥시메틸렌 공중합체의 제조 방법.

#### 청구항 2

제 1 항에 있어서,

상기 입체 장해성 페놀류의 일부 또는 전부를, 중합기 입구에서 첨가하는 것을 특징으로 하는 옥시메틸렌 공중합체의 제조 방법.

#### 청구항 3

제 1 항에 있어서,

상기 아민류가 트라이에탄올아민인 옥시메틸렌 공중합체의 제조 방법.

#### 청구항 4

제 1 항에 있어서,

상기 중합 정지제가 트라이페닐포스핀, 힌더드 아민 및 알킬화 멜라민으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 1종 또는 2종 이상인 옥시메틸렌 공중합체의 제조 방법.

#### 청구항 5

제 1 항에 있어서,

중합 수율이 97% 이상인 시점에서, 생성된 옥시메틸렌 공중합체와 중합 정지제를 접촉시키는 옥시메틸렌 공중합체의 제조 방법.

#### 청구항 6

제 1 항에 있어서,

연속 중합기와 정지제 혼합기를 직렬로 접속한 연속 중합 장치를 이용하여, 상기 옥시메틸렌 공중합체를 연속적으로 제조하는 옥시메틸렌 공중합체의 제조 방법.

#### 청구항 7

제 1 항에 기재된 옥시메틸렌 공중합체의 제조 방법으로 얻어진 옥시메틸렌 공중합체를, 추가로, 그의 용융 온도로부터 용융 온도보다 100℃ 높은 범위까지의 온도에서, 760~0.1mmHg의 압력 하에 용융 혼련하여 안정화 처리하는 것을 특징으로 하는 옥시메틸렌 공중합체의 제조 방법.

#### 청구항 8

제 7 항에 있어서,

상기 안정화 처리가, 단축 또는 2축 이상의 벤트 부착 압출기와 표면 갱신형의 혼합기를 조합한 장치에서 행해지는 옥시메틸렌 공중합체의 제조 방법.

#### 청구항 9

제 7 항에 있어서,

상기 옥시메틸렌 공중합체가, 중합 정지 후에 세정되지 않고 안정화 처리되는 것을 특징으로 하는 옥시메틸렌 공중합체의 제조 방법.

**발명의 설명**

**기술 분야**

[0001] 본 발명은 불안정 부분이 적은 옥시메틸렌 공중합체를 제조하는 방법에 관한 것이다.

**배경 기술**

[0002] 옥시메틸렌 중합체는, 기계적 및 열적 성능이 우수하고, 특히 옥시메틸렌 공중합체는 옥시메틸렌 단독중합체보다도 우수한 열 안정성 및 성형성을 갖고 있기 때문에, 엔지니어링 플라스틱으로서 중용되어 왔다. 옥시메틸렌 공중합체의 제조 방법에 관해서는, 연속 중합기와 이것에 접속되는 정지제 혼합기를 직렬로 접속한 연속 중합 장치를 이용하여, 트라이옥세인과 1,3-다이옥솔레인을 삼불화붕소 또는 그의 배위 화합물을 촉매로 해서 공중합하고, 중합 수율이 적어도 90%인 시점에서, 바람직하게는 세정 공정 없이 생성된 옥시메틸렌 공중합체와 중합 정지제를 해당 정지제 혼합기 내에서 접촉시켜 중합을 정지시키는, 옥시메틸렌 공중합체를 연속 중합하는 방법이 공지되어 있다(예컨대 특허문헌 1 참조).

[0003] 특허문헌 1에서는, 공업적으로 저렴하게 제조 가능하고 취급이 용이한 1,3-다이옥솔레인과 삼불화붕소를 원재료로 하여, 불안정 부분의 생성을 억제한 옥시메틸렌 공중합체의 제조 기술이 개시되어 있다. 또한, 중합 수율이 높고, 중합 정지 시에 세정을 행하지 않는 것은 모노머의 회수 비용을 저감할 수 있다는 점에서 우수하다.

[0004] 특허문헌 1에는, 1,3-다이옥솔레인은 에틸렌옥사이드 등의 다른 코모노머와 비교하여, 취급이 용이할 뿐만 아니라, 옥시메틸렌 공중합체의 제조 시에 1,3-다이옥솔레인을 코모노머로서 사용한 경우, 에틸렌옥사이드를 사용하는 것보다도 염기 불안정도가 약 절반으로 저감되지만, 동시에 결정화 속도도 약 절반으로 저하된다고 하는, 1,3-다이옥솔레인과 에틸렌옥사이드가 옥시메틸렌 공중합체의 코모노머로서 크게 다른 거동을 나타낸다는 것이 기재되어 있다.

[0005] 그러나, 이 제조 방법에서는 중합 수율의 증가와 함께 폼산 에스터 구조를 가지는, 열이나 가수분해에 대하여 불안정한 부분의 생성이 진행된다. 그 때문에, 보다 높은 중합 수율에 있어서는 불안정 부분의 생성량이 증가하며, 이것이 최종 제품에 있어서의 발생 폼알데하이드 양을 증가시키는 등, 폴리머의 품질에도 악영향을 미치기 때문에, 충분히 만족하는 제조 방법이라고는 할 수 없었다.

[0006] 또한, 양이온 활성 촉매의 존재 하에서 트라이옥세인과 공중합할 수 있는 코모노머의 공중합을 행함에 있어서, 중합에 앞서서 모노머 중에 분자량 350 이상의 입체 장해 페놀류를 전체 모노머에 대하여 0.001~2.0중량% 첨가하여 공중합을 행하는 기술이 공지되어 있다(예컨대 특허문헌 2 참조). 특허문헌 2에는, 트라이옥세인과 1,3-다이옥솔레인을 삼불화붕소의 에터 배위 화합물을 촉매로 해서 공중합할 때에 입체 장해성 페놀의 존재 하에서 공중합을 행하는 것에 의해 알칼리 분해율이나 가열 중량 감소율을 개량한 기술이 개시되어 있다.

[0007] 또한, 트라이옥세인과 1,3-다이옥솔레인을 삼불화붕소의 에터 배위 화합물을 촉매로 해서 공중합할 때에, 분자량 350 이상의 입체 장해성 페놀을 미리 첨가한 1,3-다이옥솔레인을 사용하여 공중합을 행하는 기술이 공지되어 있다(예컨대 특허문헌 3 및 4 참조). 그러나, 이들 기술에서는 모두, 중합 수율은 85% 이하이고, 또한 중합 정지와 동시에 세정을 행하고 있어, 미반응 모노머의 회수를 위해 다량의 에너지가 필요하여 경제적으로 불리했다. 이 때문에, 트라이옥세인과 1,3-다이옥솔레인을 삼불화붕소의 에터 배위 화합물을 촉매로 해서 공중합할 때에, 폼산 에스터 구조를 가지는, 열이나 가수분해에 대하여 불안정한 부분의 생성을 억제하는 것에 의한 발생 폼알데하이드 양의 저감 등의 폴리머 품질을 개량하고, 또한 중합 수율을 증가시키는 제조 방법의 개발이 요망되고 있었다.

**선행기술문헌**

**특허문헌**

[0008] (특허문헌 0001) 일본 특허 제3309641호 공보

(특허문헌 0002) 일본 특허공고 평3-63965호 공보

(특허문헌 0003) 일본 특허 제2908693호 공보

(특허문헌 0004) 일본 특허공개 평11-269165호 공보

**발명의 내용**

**해결하려는 과제**

[0009] 본 발명은 이러한 현상을 감안하여, 폼산 에스터 구조를 가지는 것에 의한, 열이나 가수분해에 대하여 불안정한 구조의 생성이 억제되어, 발생 폼알데하이드 양을 저감하는 등의 폴리머 품질이 개량된 옥시메틸렌 공중합체를 높은 중합 수율로 연속적으로 제조하는 것을 목적으로 한다.

**과제의 해결 수단**

[0010] 본 발명자들은 상기의 과제를 해결하기 위해 예의 검토한 결과, 트라이옥세인과 1,3-다이옥솔레인을 삼불화붕소 또는 그의 배위 화합물을 촉매로 해서 공중합하여 옥시메틸렌 공중합체를 제조하는 방법에 있어서, 특정량의 입체 장해성 페놀류의 존재 하에서 공중합을 행하고, 또한 특정한 중합 수율 이상의 시점에서 중합 정지제를 옥시메틸렌 공중합체에 접촉시켜 중합을 정지시키는 것에 의해, 상기 목적을 달성하는 것을 발견하여, 본 발명을 완성하기에 이르렀다.

[0011] 즉, 본 발명은 트라이옥세인과 1,3-다이옥솔레인을 삼불화붕소 또는 그의 배위 화합물을 촉매로 해서 공중합하여 옥시메틸렌 공중합체를 제조하는 방법에 있어서, 트라이옥세인에 대하여 0.006~2.0중량%의 입체 장해성 페놀류의 존재 하에, 트라이옥세인 1몰당 0.01~0.07밀리몰의 삼불화붕소 또는 그의 배위 화합물을 촉매로 해서 공중합을 행하고, 또한 중합 수율이 92% 이상인 시점에서, 생성된 옥시메틸렌 공중합체와 중합 정지제를 접촉시켜 중합을 정지시키는, 옥시메틸렌 공중합체를 제조하는 방법에 관한 것이다.

**발명의 효과**

[0012] 본 발명의 옥시메틸렌 공중합체의 제조 방법에 의하면, 트라이옥세인과 1,3-다이옥솔레인을 삼불화붕소의 에터 배위 화합물을 촉매로 해서 공중합할 때에, 폼산 에스터 구조를 가지는, 열이나 가수분해에 대하여 불안정한 부분의 생성을 억제하는 것이 가능해지고, 이것에 의해 발생 폼알데하이드 양을 저감하는 등의 폴리머 품질이 개량된다. 또한, 본 발명의 제조 방법에 의하면, 중합 수율을 증가시킬 수 있기 때문에, 모노머의 회수 비용을 저감하는 것이 가능해져, 공업적 의의는 크다.

**발명을 실시하기 위한 구체적인 내용**

[0013] 본 발명은 트라이옥세인과 1,3-다이옥솔레인을 삼불화붕소 또는 그의 배위 화합물을 촉매로 해서 공중합시킬 때, 특정량의 입체 장해성 페놀을 존재시키고, 또한 중합 수율 92% 이상의 시점에서 중합 정지시키는 것을 특징으로 한다. 이하, 본원을 상세히 설명한다.

[0014] 본 발명에 있어서 모노머로서 사용하는 트라이옥세인은, 제조 방법은 특별히 한정되지 않지만, 폼알데하이드의 환상 3량체이다. 안정제로서 아민류를 트라이옥세인에 대하여, 통상 트라이옥세인 1mol당 0.00001~0.003mmol, 바람직하게는 0.00001~0.0005mmol, 보다 바람직하게는 0.00001~0.0003mmol 함유하는 것이 바람직하다. 아민류의 함유량이 0.003mmol을 초과하는 경우에는, 촉매의 실활 등의 악영향을 야기하고, 0.00001mmol 미만인 경우에는, 트라이옥세인의 보존 중에 파라폼알데하이드의 발생 등의 악영향을 야기한다.

[0015] 본 발명에 있어서 트라이옥세인에 함유시키는 아민류로서는, 1급 아민, 2급 아민, 3급 아민, 알킬화 멜라민, 힌더드 아민 화합물이 단독 또는 혼합물로서 사용된다. 1급 아민으로서 n-프로필아민, 아이소프로필아민, n-부틸아민 등이, 2급 아민으로서는 다이에틸아민, 다이-n-프로필아민, 다이아이소프로필아민, 다이-n-부틸아민, 피페리딘, 모폴린 등이, 3급 아민으로서는 트리아에틸아민, 트라이-n-프로필아민, 트리아이소프로필아민, 트라이-n-부틸아민, 트리아에탄올아민 등이, 알킬화 멜라민으로서는 멜라민의 메톡시메틸 치환체인 모노, 다이, 트라이, 테트라, 펜타 또는 헥사메톡시메틸멜라민 또는 그의 혼합물 등이 적합하게 사용된다. 힌더드 아민 화합물로서는, 비스(2,2,6,6-테트라메틸-4-피페리딘일)세바케이트, 비스(1,2,2,6,6-펜타메틸-4-피페리딘일)세바케이트, 1,2,3,4-뷰테인테트라카복실산테트라키스(2,2,6,6-테트라메틸-4-피페리딘일)에스터, 폴리 [ [6-(1,1,3,3-테

트라메틸뷰틸)아미노-1,3,5-트리아진-2,4-다이일] [(2,2,6,6-테트라메틸-4-피페리딘일)이미노] 헥사메틸렌 [(2,2,6,6-테트라메틸-4-피페리딘일)이미노] ], 1,2,2,6,6-펜타메틸피페리딘, 석신산다이메틸·1-(2-하이드록시에틸)-4-하이드록시-2,2,6,6-테트라메틸피페리딘 중축합물, 및 N,N'-비스(3-아미노프로필)에틸렌다이아민·2,4-비스 [N-뷰틸-N-(1,2,2,6,6-펜타메틸-4-피페리딘)아미노]-1,3,5-트리아진 축합물 등이 적합하게 사용된다. 그 중에서도 트리아에탄올아민이 가장 적합하게 사용된다.

- [0016] 본 발명에 있어서, 1,3-다이옥솔레인을 코모노머로서 트라이옥세인에 대하여 0.4~45중량%, 바람직하게는 1.2~12중량%, 가장 바람직하게는 2.5~6중량% 사용한다. 1,3-다이옥솔레인의 사용량이 45중량%를 초과하는 경우에는, 중합 수율 및 결정화 속도가 저하되고, 0.4중량% 미만인 경우에는, 불안정 부분이 증가한다.
- [0017] 본 발명에 있어서 사용되는 촉매는, 삼불화붕소 또는 그의 배위 화합물이다. 삼불화붕소의 배위 화합물로서는, 산소 원자 또는 황 원자를 갖는 유기 화합물과의 배위 화합물을 들 수 있다. 상기 유기 화합물로서, 알코올, 페놀, 산, 에터, 산 무수물, 에스터, 케톤, 알데하이드, 다이알킬설파이드를 들 수 있다. 그 중에서도 삼불화붕소의 배위 화합물로서는, 에터레이트가 바람직하고, 바람직한 구체예로서 삼불화붕소의 에틸에터레이트 및 뷰틸에터레이트를 들 수 있다. 그의 첨가량은, 주 모노머인 트라이옥세인 1mol에 대하여 일반적으로는 0.01~0.07mmol이고, 바람직하게는 0.02~0.06mmol이고, 가장 바람직하게는 0.03~0.055mmol의 범위로 사용된다. 촉매의 첨가량이 0.07mmol을 초과하는 경우에는, 폼산 에스터 구조의 증가 등의 악영향을 야기하고, 0.01mmol 미만인 경우에는, 중합 전화율의 저하 등의 악영향을 야기한다. 촉매는 단독 또는 용액의 형태로 사용된다. 용액으로 사용되는 경우, 용매로서는, 헥세인, 헵테인, 사이클로헥세인 등의 지방족 탄화수소; 벤젠, 톨루엔, 자일렌 등의 방향족 탄화수소; 메틸렌 다이클로라이드, 에틸렌 다이클로라이드 등의 할로젠화 탄화수소를 들 수 있다.
- [0018] 본 발명에 있어서, 공중합체의 극한 점도는 0.5~5dl/g으로 조절되지만, 바람직하게는 0.7~3dl/g으로, 보다 바람직하게는 0.8~2dl/g으로 조절된다.
- [0019] 공중합체의 분자량을 조절하여 극한 점도를 조절하기 위해, 분자량 조절제(연쇄 이동제)를 트라이옥세인에 대하여 0.01~0.3몰% 사용할 수 있다. 연쇄 이동제로서는, 카복실산, 카복실산 무수물, 에스터, 아마이드, 이מיד, 페놀류, 아세탈 화합물 등을 들 수 있다. 특히, 페놀, 2,6-다이메틸페놀, 메틸알, 폴리옥시메틸렌다이메톡사이드는 적합하게 이용된다. 가장 바람직한 것은 메틸알이다. 연쇄 이동제는 단독 또는 용액의 형태로 사용된다. 용액으로 사용하는 경우, 용매로서는, 헥세인, 헵테인, 사이클로헥세인 등의 지방족 탄화수소; 벤젠, 톨루엔, 자일렌 등의 방향족 탄화수소; 메틸렌 다이클로라이드, 에틸렌 다이클로라이드 등의 할로젠화 탄화수소를 들 수 있다.
- [0020] 본 발명에 있어서 중합 시간은, 통상 0.25~120분이지만, 바람직하게는 1~60분이고, 보다 바람직하게는 1~30분이고, 가장 바람직하게는 2~15분이다. 중합 시간이 이보다 길면 불안정 부분이 증가하고, 짧으면 중합 수율이 저하된다.
- [0021] 트라이옥세인 중에 포함되는 물, 폼산, 메탄올, 폼알데하이드 등의 불순물은, 트라이옥세인을 공업적으로 제조할 때에 불가피적으로 발생하는 것이지만, 총량으로 트라이옥세인 중 100ppm 이하인 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 70ppm 이하, 가장 바람직하게는 50ppm 이하이다. 특히, 물은 50ppm 이하인 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 20ppm 이하이고, 가장 바람직하게는 10ppm 이하이다. 또한, 1,3-다이옥솔레인에 관해서도, 트라이옥세인과 마찬가지로, 1,3-다이옥솔레인 중에 존재하는 물, 폼산, 폼알데하이드 등의 불순물이 총량으로 1000ppm 이하인 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 200ppm 이하이고, 특히 바람직하게는 100ppm 이하이고, 가장 바람직하게는 50ppm 이하이다. 또, 물은 촉매의 활성을 저하시키기 때문에, 중합 장치 내로 외부로부터 물이 진입하는 것을 방지하는 방법을 채용하는 것이 바람직하다. 그 방법으로서, 중합 반응 중, 중합 장치를 질소 가스 등의 불활성 가스에 의해 상시 치환하는 방법을 들 수 있다.
- [0022] 본 발명에 있어서, 중합 반응은, 불활성 용매의 존재 하에 행하는 용액 중합도 가능하지만, 용매의 회수 비용이 불필요하고 입체 장해성 페놀의 효과가 큰 실질적으로 무용매 하에서의 괴상 중합이 바람직하다. 용매를 사용하는 경우, 헥세인, 헵테인, 사이클로헥세인 등의 지방족 탄화수소; 벤젠, 톨루엔, 자일렌 등의 방향족 탄화수소; 메틸렌 다이클로라이드, 에틸렌 다이클로라이드 등의 할로젠화 탄화수소를 들 수 있다.
- [0023] 본 발명에 있어서, 중합 반응은 연속식 방법이 바람직하다. 그 때, 2대 이상의 연속 중합기를 직렬로 접속하여 실시하는 방법은 적합한 것이다. 연속 중합기로서는, 적어도 2개의 수평 회전축을 갖고, 그들 회전축에는 스크류 또는 패들이 편입된 날개를 갖는 혼련기를 적합한 것으로서 들 수 있다.

- [0024] 본 발명에 있어서, 입체 장해성 페놀류의 존재 하에서 공중합을 행하지만, 입체 장해성 페놀류의 첨가량은 트라이옥세인에 대하여, 통상 0.006~2.0중량%, 바람직하게는 0.01~0.5중량%, 보다 바람직하게는 0.02~0.1중량%이다. 입체 장해 페놀의 사용량이 2.0중량%를 초과하는 경우에는, 생성되는 옥시메틸렌 공중합체의 분자량의 저하, 중합 수율의 저하 등의 악영향을 야기하고, 0.006중량% 미만인 경우에는, 생성되는 옥시메틸렌 공중합체 중의 폼산 에스터 구조 등의 불안정 부분이 증가하여, 열 또는 가수분해 안정성의 저하 등의 악영향을 야기한다.
- [0025] 입체 장해성 페놀류는 단독 또는 용액의 형태로 중합기에 첨가된다. 용액으로 사용되는 경우, 용매로서는, 헥세인, 헵테인, 사이클로헥세인 등의 지방족 탄화수소; 벤젠, 톨루엔, 자일렌 등의 방향족 탄화수소; 메틸렌 다이클로라이드, 에틸렌 다이클로라이드 등의 할로젠화 탄화수소 또는 모노머인 트라이옥세인, 코모노머인 1,3-다이옥솔레인을 들 수 있다. 중합 반응 중의 입체 장해성 페놀류의 활성을 유지하기 위해서, 중합기 입구에서 입체 장해성 페놀류 단독 또는 그의 용액을 첨가하는 것이 바람직하다.
- [0026] 본 발명에 있어서 중합 시에 사용되는 입체 장해성 페놀류는, 예컨대 다이뷰틸하이드록시톨루엔, 트라이에틸렌글리콜-비스-3-(3-t-뷰틸-4-하이드록시-5-메틸페닐)프로피오네이트, 펜타에리트리톨-테트라키스-3-(3,5-다이-t-뷰틸-4-하이드록시페닐)프로피오네이트, 헥사메틸렌비스[3-(3,5-다이-t-뷰틸-4-하이드록시페닐)프로피오네이트], 2,2'-메틸렌비스(6-t-뷰틸-4-메틸페놀), 3,9-비스{2-[3-(3-t-뷰틸-4-하이드록시-5-메틸페닐)프로피오닐옥시]-1,1-다이메틸에틸}-2,4,8,10-테트라옥사스파이로[5.5]운데케인, N,N'-헥세인-1,6-다이일비스 [3-(3,5-다이-t-뷰틸-4-하이드록시페닐)프로피오나미드], 3,5-비스(1,1-다이메틸에틸)-4-하이드록시벤젠프로피온산 1,6-헥세인다이일 에스터, 2-[1-(2-하이드록시-3,5-다이-t-펜틸페닐)에틸]-4,6-다이-t-펜틸페닐아크릴레이트 등의 입체 장해성 페놀류의 1종 또는 2종 이상을 들 수 있다. 그 중에서도 트라이에틸렌글리콜-비스-3-(3-t-뷰틸-4-하이드록시-5-메틸페닐)프로피오네이트, 펜타에리트리톨-테트라키스-3-(3,5-다이-t-뷰틸-4-하이드록시페닐)프로피오네이트, 3,9-비스{2-[3-(3-t-뷰틸-4-하이드록시-5-메틸페닐)프로피오닐옥시]-1,1-다이메틸에틸}-2,4,8,10-테트라옥사스파이로[5.5]운데케인이 적합하게 사용되고, 트라이에틸렌글리콜-비스-3-(3-t-뷰틸-4-하이드록시-5-메틸페닐)프로피오네이트가 가장 적합하게 사용된다.
- [0027] 본 발명에서는, 통상 중합 수율이 92% 이상, 바람직하게는 95% 이상, 보다 바람직하게는 97% 이상에 달한 시점에서 촉매를 실패시켜 중합을 정지한다. 중합 수율을 92% 이상으로 하는 것에 의해, 미반응 모노머의 회수를 위한 다량의 에너지 소비를 삭감하는 것이 가능해져, 공업적인 의의는 크다.
- [0028] 트라이옥세인과 1,3-다이옥솔레인을 삼불화붕소 또는 그의 배위 화합물을 촉매로 해서 공중합하고, 생성된 옥시메틸렌 공중합체와 중합 정지제를 접촉시켜 중합을 정지시키는 옥시메틸렌 공중합체를 제조하는 방법에 있어서, 중합 수율 92% 미만에서 중합 정지한 경우에는, 옥시메틸렌 공중합체에 있어서의 폼산 에스터 구조를 가지는, 열이나 가수분해에 대하여 불안정한 부분의 생성량은 적고, 입체 장해성 페놀류를 첨가하는 것에 의한 효과가 거의 없는 데다가, 막대한 미반응 모노머의 회수 비용을 필요로 한다. 중합 수율 92% 이상에서 중합 정지한 경우에는, 종래 기술에서는 옥시메틸렌 공중합체에 있어서의 폼산 에스터 구조를 가지는, 열이나 가수분해에 대하여 불안정한 부분이 급격히 생성된다. 그러나, 놀랍게도, 공중합 시에 특정량의 입체 장해 페놀을 존재시키고, 특정량의 촉매를 사용하여, 중합 수율 92% 이상에서 중합 정지시키는 것에 의해, 옥시메틸렌 공중합체에 있어서의 폼산 에스터 구조를 가지는 불안정한 부분의 생성량을 대폭 저감하는 것이 가능하다는 것이 분명해졌다. 또, 중합 수율이 높기 때문에, 미반응 모노머의 회수 비용도 삭감할 수 있다.
- [0029] 최종적인 제품에 있어서의 발생 폼알린 양이나 체류 열 안정성 등의 폴리머 품질의 점에서는 중합 정지 후의 폴리머 중의 폼산 에스터기 함유량은 폴리머 1g 중에 10 $\mu$ mol 이하인 것이 바람직하고, 9 $\mu$ mol 이하인 것이 보다 바람직하고, 8 $\mu$ mol 이하인 것이 가장 바람직하다.
- [0030] 중합 반응의 정지는, 정지제를 옥시메틸렌 공중합체와 접촉시키는 것에 의해 행한다. 정지제는 그대로, 또는 용액, 현탁액의 형태로 사용하지만, 접촉 방법은 연속적으로 소량의 정지제, 정지제의 용액, 현탁액을 옥시메틸렌 공중합체에 첨가하고, 분쇄하여 접촉시키는 것이 바람직하다. 중합 반응 정지 시에 옥시메틸렌 공중합체를 다량의 정지제의 용액, 현탁액 중에 도입하는 것과 같은 세정 공정을 아울러 실시하면, 후단에서의 용제 회수 공정 또는 용제 제거 공정이 필요해져, 공정이 복잡해지고 유틸리티의 증가로 이어지기 때문에, 공업적으로 불리하다. 중합 정지 시에 소량의 정지제를 옥시메틸렌 공중합체에 첨가하는 방법이 공업적으로는 보다 바람직하다. 옥시메틸렌 공중합체에 정지제를 첨가하는 경우에는, 첨가 후, 혼합기로 혼합하는 것이 바람직하다. 혼합기로서는, 1축 또는 2축의 스크류 또는 패들형 혼합기 등의 연속 혼합기가 사용될 수 있다.
- [0031] 정지제로서는, 1급 아민, 2급 아민, 3급 아민, 알킬화 멜라민, 힌더드 아민 화합물, 3가의 유기 인 화합물, 알칼리 금속 및 알칼리 토류 금속의 수산화물이 단독 또는 혼합물로서 사용된다. 1급 아민으로서

n-프로필아민, 아이소프로필아민, n-부틸아민 등이, 2급 아민으로서는 다이에틸아민, 다이-n-프로필아민, 다이 아이소프로필아민, 다이-n-부틸아민, 피페리딘, 모폴린 등이, 3급 아민으로서는 트라이에틸아민, 트라이-n-프로필아민, 트라이아이소프로필아민, 트라이-n-부틸아민 등이, 알킬화 멜라민으로서는 멜라민의 메톡시메틸 치환체인 모노, 다이, 트라이, 테트라, 펜타 또는 헥사메톡시메틸멜라민 또는 그의 혼합물 등이 적합하게 사용된다. 힌더드 아민 화합물로서는, 비스(2,2,6,6-테트라메틸-4-피페리딘일)세바케이트, 비스(1,2,2,6,6-펜타메틸-4-피페리딘일)세바케이트, 1,2,3,4-뷰테인테트라카복실산테트라키스(2,2,6,6-테트라메틸-4-피페리딘일)에스터, 폴리 [ [6-(1,1,3,3-테트라메틸뷰틸)아미노-1,3,5-트리아진-2,4-다이일] [(2,2,6,6-테트라메틸-4-피페리딘일)이미노] 헥사메틸렌 [(2,2,6,6-테트라메틸-4-피페리딘일)이미노] ], 1,2,2,6,6-펜타메틸피페리딘, 석신산다이메틸·1-(2-하이드록시에틸)-4-하이드록시-2,2,6,6-테트라메틸피페리딘 중축합물, 및 N,N'-비스(3-아미노프로필)에틸렌다이아민·2,4-비스 [N-부틸-N-(1,2,2,6,6-펜타메틸-4-피페리딘)아미노] -1,3,5-트리아진 축합물 등이 적합하게 사용된다.

[0032] 그 중에서도 색상의 점에서 힌더드 아민 화합물, 3가의 유기 인 화합물, 알킬화 멜라민이 바람직하다. 힌더드 아민 화합물로서는 비스(2,2,6,6-테트라메틸-4-피페리딘일)세바케이트, 비스(1,2,2,6,6-펜타메틸-4-피페리딘일)세바케이트, 석신산다이메틸·1-(2-하이드록시에틸)-4-하이드록시-2,2,6,6-테트라메틸피페리딘 중축합물, N,N'-비스(3-아미노프로필)에틸렌다이아민·2,4-비스 [N-부틸-N-(1,2,2,6,6-펜타메틸-4-피페리딘)아미노] -1,3,5-트리아진 축합물이, 3가의 유기 인 화합물로서는 트라이페닐포스핀이, 알킬화 멜라민으로서는 헥사메톡시메틸멜라민이 가장 적합하게 사용된다. 정지제를 용액, 현탁액의 형태로 사용하는 경우, 사용되는 용매는 특별히 한정되는 것은 아니지만, 물, 알코올류 이외에는, 아세톤, 메틸 에틸 케톤, 헥세인, 사이클로헥세인, 헵테인, 벤젠, 톨루엔, 자일렌, 메틸렌 다이클로라이드, 에틸렌 다이클로라이드 등의 각종의 지방족 및 방향족의 유기 용매가 사용 가능하다. 이들 중에서 바람직한 것은, 물, 알코올류, 및 아세톤, 메틸 에틸 케톤, 헥세인, 사이클로헥세인, 헵테인, 벤젠, 톨루엔, 자일렌 등의 지방족, 방향족의 유기 용매이다.

[0033] 본 발명에 의하면, 최종 제품인 옥시메틸렌 공중합체 펠렛은, 후술하는 가열 중량 감소율(M값) 등의 방법으로 측정되는 불안정 부분을 1.5% 이하, 통상 1.4~0.1% 가저, 그 비율은 적다.

[0034] 또, 중합 정지 후의 옥시메틸렌 공중합체는, 고수율로 얻어지기 때문에 그대로 후단의 안정화 공정으로 보낼 수 있다. 안정화 공정에서는, 하기 (1) 및 (2)에 기재되는 안정화 방법을 채용할 수 있다.

[0035] (1) 상기에서 얻어진 옥시메틸렌 공중합체를 가열 용융하여, 불안정 부분을 제거하는 방법.

[0036] (2) 상기에서 얻어진 옥시메틸렌 공중합체를 수성 매체 중에서 가수분해하여, 불안정 부분을 제거하는 방법.

[0037] 이들 방법에 의해 안정화시킨 후, 펠렛화하여, 안정화된 성형 가능한 옥시메틸렌 공중합체를 얻을 수 있다.

[0038] 상기의 방법 중, (1)의 방법이 (2)의 방법에 비하여, 공정이 단순하여, 공업적 방법으로서 바람직하다. 즉, (1)의 방법을 채용하는 경우에는, 옥시메틸렌 공중합체를 그의 용융 온도로부터 100℃ 높은 온도까지의 온도 범위에서, 760~0.1mmHg의 압력 하에 용융 혼련하는 것이 바람직하다. 안정화의 처리 온도가 옥시메틸렌 공중합체의 용융 온도보다 낮은 경우에는, 불안정 부분의 분해 반응이 불충분해져, 안정화의 효과가 얻어지지 않는다. 또한, 그의 용융 온도로부터 100℃ 높은 온도보다 높은 경우에는, 황변을 일으키거나, 열에 의한 폴리머의 주쇄 분해를 일으키거나, 동시에 불안정 부분이 생성되어 열 안정성을 손상시키는 결과가 되어 바람직하지 않다. 보다 바람직한 범위는 170~250℃, 가장 바람직한 범위는 180~235℃이다. 또한, 안정화의 처리 시의 압력으로서, 760mmHg보다 높은 경우에는, 불안정 부분의 분해에 의해 생긴 분해 가스를 계 밖으로 제거하는 효과가 낮아, 충분한 안정화 효과가 얻어지지 않는다. 또한, 0.1mmHg보다 낮은 경우에는, 이와 같은 고감압도(高減壓度)를 얻기 위한 장치가 고가로 되어, 공업적 불이익이 생길 뿐만 아니라, 흡인 벤트구로부터 용융 수지가 유출되기 쉬워져, 운전상의 문제를 일으키기 쉬워 바람직하지 않다. 보다 바람직한 범위는 740~10mmHg, 가장 바람직하게는 400~50mmHg이다. 또, 처리 시간으로서는, 5분~1시간의 범위에서 적절히 선택된다.

[0039] 또한, 본 발명에 있어서, 상기 안정화 처리에 이용하는 장치로서는, 단축 또는 2축 이상의 벤트 부차 압출기를 사용할 수 있다. 필요한 체류 시간을 얻기 위해서, 2대 이상의 압출기를 직렬로 배치하는 방법은 유리한 방법이다. 압출기로서, 베르너사의 ZSK 압출기, ZDS 압출기 등의 탈가스 효과가 높은 것을 조합하는 방법은 더 유리한 방법이다. 또한, 후술하는 실시예에 나타내는 바와 같은, 표면 갱신형의 혼합기를 전술한 압출기와 조합하는 방법은, 가장 유효한 방법이다.

[0040] 상기 (1)의 안정화 방법에 있어서, 옥시메틸렌 공중합체의 용융 혼련 시에, 산화 방지제, 열 안정제 등의 안정제를 첨가하여 안정화 처리를 행할 수 있다.

- [0041] 상기 안정화 처리에 있어서, 사용할 수 있는 산화 방지제로서는, 트라이에틸렌글리콜-비스-3-(3-t-부틸-4-하이드록시-5-메틸페닐)프로피오네이트, 펜타에리트리톨-테트라키스-3-(3,5-다이-t-부틸-4-하이드록시페닐)프로피오네이트, 2,2'-메틸렌비스(6-t-부틸-4-메틸페놀), 3,9-비스(2-[3-(3-t-부틸-4-하이드록시-5-메틸페닐)프로피오닐옥시]-1,1-다이메틸에틸)-2,4,8,10-테트라옥사스파이로[5.5]운데케인, N,N'-헥세인-1,6-다이일비스[3-(3,5-다이-t-부틸-4-하이드록시페닐)프로피오나미드], 3,5-비스(1,1-다이메틸에틸)-4-하이드록시벤젠프로피온산 1,6-헥세인다이일 에스터 등의 입체 장해성 페놀류의 1종 또는 2종 이상을 들 수 있다. 열 안정제로서는, 멜라민, 메틸올멜라민, 벤조구아나민, 사이아노구아니딘, N,N-다이아릴멜라민 등의 아민 치환 트리아진류, 폴리아마이드류, 요소 유도체, 우레탄류 등 및 나트륨, 칼륨, 칼슘, 마그네슘, 바륨의 무기산염, 수산화물, 유기산염 등을 들 수 있다.
- [0042] 이상, 전술한 본 발명의 방법에 의해 얻어진 옥시메틸렌 공중합체는, 종래의 방법으로 얻어진 옥시메틸렌 공중합체와 동일하게 우수한 성질을 가져, 동일한 용도에 이용할 수 있다.
- [0043] 또한, 본 발명의 방법에 의해 제조된 옥시메틸렌 공중합체에는, 착색제, 핵제, 가소제, 이형제, 형광 증백제 또는 폴리에틸렌글리콜, 글리세린과 같은 대전 방지제, 벤조페논계 화합물, 힌더드 아민계 화합물과 같은 광 안정제 등의 첨가제를, 희망에 따라 첨가할 수 있다.
- [0044] **실시예**
- [0045] 이하에 본 발명의 실시예 및 비교예를 나타내지만, 본 발명은 이들에 한정되는 것은 아니다. 또한, 실시예, 비교예 중에서 기재한 용어 및 측정 방법을 이하에 설명한다.
- [0046] (1) 폼산 에스터기 함유량: 안정화 처리 전의 옥시메틸렌 공중합체인 조(粗)중합체 분말 약 12mg을 칭량하여, 헥사플루오로아이스프로판올-d<sub>2</sub> 용매 1g에 용해시킨 것을 <sup>1</sup>H-NMR 핵자기 공명 장치(JNM LA500; 니혼전자(주)제)에 의해 측정하고, NMR 차트의 8.0ppm 부근에 출현하는 폼산 에스터기의 <sup>1</sup>H의 피크와 4.9ppm 부근에 출현하는 옥시메틸렌 공중합체의 메틸렌 주쇄의 <sup>1</sup>H의 피크의 면적비로부터 폼산 에스터기 함유량을 구했다. 폴리머 1g 중의 폼산 에스터기의 함유량을 μmol로 표시했다.
- [0047] (2) 중합 수율: 정지 처리를 실시한 옥시메틸렌 공중합체 20그램을 20ml의 아세톤에 침지한 후, 여과하고, 아세톤으로 3회 세정한 후, 60℃에서 항량(恒量)이 될 때까지 진공 건조를 실시했다. 그런 후, 정칭(精秤)하여, 이하의 식에 의해 중합 수율을 결정했다.
- [0048] 중합 수율 = M1/M0×100
- [0049] M0: 아세톤 세정 전의 중량
- [0050] M1: 아세톤 세정, 건조 후의 중량
- [0051] (3) 극한 점도: 2%의 α-피넨을 첨가한 p-클로로페놀 용매 중에, 옥시메틸렌 공중합체를 0.1중량% 용해시켜 오스트왈드 점도계에 의해 60℃에서 측정했다.
- [0052] (4) 용융 지수(MI 값): ASTM-D1238(190℃, 2.16kg 가중 하)에 따라서 측정했다.
- [0053] (5) 발생 폼알데하이드 양: 얻어진 펠렛을 닛세이수지공업사제 PS-40E5ASE 성형기를 이용하여, 실린더 온도 200℃에서 성형한 100mm×40mm×두께 2mm의 평판을 시험편으로 하여, 성형 다음날에 독일자동차공업조합규격 VDA275(자동차 실내 부품 - 개정 플라스틱법에 의한 폼알데하이드 방출량의 정량)에 기재된 방법에 준거하여 측정했다.
- [0054] (i) 폴리에틸렌 용기 중에 증류수 50ml를 넣고, 시험편을 매단 상태로 뚜껑을 닫고 밀폐 상태로 60℃, 3시간 유지한다.
- [0055] (ii) 그 후, 실온에서 60분간 방치 후, 시험편을 취출한다.
- [0056] (iii) 폴리에틸렌 용기 내의 증류수 중에 흡수된 폼알데하이드 농도를, UV 스펙트로미터를 이용하여 아세틸아세톤 비색법으로 측정한다.
- [0057] (6) 체류 열 안정성: 안정화된 옥시메틸렌 공중합체를 압출 혼련하여 얻은 펠렛을, 80℃에서 4시간 건조시킨 후, 실린더 온도 240℃의 사출 성형기(도시바기계제 IS75E) 내에 6샷(shot)분의 수지를 체류시키고, 7분마다 성형하여, 수지의 발포에 기인하는 실버(은조(銀條))가 발생하기까지의 시간(분)에 의해 평가했다. 또한, 성형품

의 색상을 육안으로 관찰했다.

[0058] (7) 가열 중량 감소율(M값): 안정화된 옥시메틸렌 공중합체를 압출 혼련하여 얻은 펠렛을 시험관에 넣고, 질소 치환 후 10Torr 감압 하에서 240℃, 2시간 가열한 경우의 중량 감소율(%)을 나타낸다. 열 안정성이 높을수록 이 가열 중량 감소율(M값)은 작아진다.

[0059] 실시예 1~9 및 비교예 1~8

[0060] 중합 장치로서 자켓과 2장의 Z형 날개를 갖는 내용적 1L의 탁상형 2축 혼련기를 이용하여, 배치식의 중합에 의해 옥시메틸렌 공중합체의 제조를 실시했다. 자켓에 85℃ 온수를 순환시키고, 추가로 내부를 고온 공기로 가열 건조시킨 후, 뚜껑을 부착하여 계내를 질소 치환했다. 원료 투입구로부터 트라이옥세인 320g(안정제로서 트라이옥세인 1mol당 0.00025mmol의 트라이에탄올아민을 함유함), 소정량의 코모노머 및 소정량의 입체 장해성 페놀을 투입하고, Z형 날개에 의해서 교반하면서, 소정량의 삼불화붕소 다이에틸에테레이트를 벤젠 용액(용액 농도: 0.6mmol/g)으로서 첨가하여 중합을 개시했다. 소정 시간 중합시킨 후, 사용한 촉매량의 10배 물에 상당하는 트라이페닐포스핀을 벤젠 용액(용액 농도: 5mmol/ml)으로서 시린지를 이용하여 중합 장치 내에 첨가하고, 15분간 혼합해서 중합을 정지하여, 옥시메틸렌 공중합체를 수득했다. 이 옥시메틸렌 공중합체에 대하여 중합 수율, 폼산 에스터기 함유량을 측정하여, 그 결과를 반응 조건과 더불어 표 1~3에 나타내었다.

[0061] 실시예 10~15 및 비교예 9

[0062] 연속 중합 장치로서, 2개의 원이 일부 겹쳐진 내단면(內斷面)을 갖고, 내단면의 장치경이 100mm이며, 주위에 자켓을 갖는 긴 케이스 내에 한 쌍의 샤프트를 구비하고, 각각의 샤프트에는 서로 맞물리는 볼록 렌즈형 패들 날개가 다수 끼워 넣어지고, 볼록 렌즈형 패들 날개의 선단에서 케이스 내면 및 상대 볼록 렌즈형 패들 날개의 표면을 클리닝할 수 있는 중합기를 2대 직렬로 연결했다. 그것에 계속해서, 정지제 혼합기로서, 상기 제 2 단계의 중합기와 유사한 구조를 갖고, 공급구 부분으로부터 정지제를 포함하는 용액을 주입하고, 연속적으로 중합체와 혼합시키는 연속 혼합기를, 상기 연속 중합기 2대에 직렬로 접속하여, 옥시메틸렌 공중합체의 제조를 실시했다. 제 1 단계의 중합기의 입구에, 200kg/hr의 트라이옥세인(안정제로서 트라이옥세인 1mol당 0.00025mmol의 트라이에탄올아민을 함유함) 및 표 4에 나타난 종류, 양의 입체 장해 페놀이 공급되도록 입체 장해 페놀을 11wt%의 1,3-다이옥솔레인 용액으로서 공급했다. 추가로, 1,3-다이옥솔레인을 별도의 라인으로부터 연속적으로 공급하여, 1,3-다이옥솔레인의 공급량 합계가 8kg/hr로 되도록 조정했다. 동시에 촉매로서 트라이옥세인 1mol당 0.043mmol의 삼불화붕소 다이에틸에테레이트를 연속적으로 공급했다. 또한, 분자량 조절제로서 메틸알을, 극한 점도를 1.1~1.5dl/g으로 조절하는 데 필요한 양을 연속적으로 공급했다. 삼불화붕소 다이에틸에테레이트 및 메틸알은 각각 벤젠 용액으로서 첨가했다. 벤젠의 합계 사용량은 트라이옥세인에 대하여 1중량% 이하였다. 또한, 정지제 혼합기의 입구로부터, 사용한 촉매량의 2배 물의 표 4에 나타난 정지제를 벤젠 용액으로 연속적으로 공급해서 중합 반응을 정지하여, 출구로부터 옥시메틸렌 공중합체를 수득했다. 한편, 연속 중합 장치는, 제 1 단계 샤프트 회전수를 약 35rpm, 제 2 단계 샤프트 회전수를 약 60rpm으로 하고, 또한 제 1 단계 자켓 온도를 85℃, 제 2 단계 자켓 온도를 85℃, 정지제 혼합기 자켓 온도를 15℃로 설정하여 중합 운전을 행했다. 중합 시간은 약 10분이었다. 얻어진 옥시메틸렌 공중합체의 중합 수율, 극한 점도, 폼산 에스터기 함유량을 측정하여, 그 결과를 표 4에 나타내었다.

[0063] 실시예 16

[0064] 실시예 12에서 얻어진 옥시메틸렌 공중합체 100중량부에, 멜라민 0.1중량부, 트라이에틸렌글리콜-비스-3-(3-t-뷰틸-4-하이드록시-5-메틸페닐)프로피오네이트 0.3중량부, 수산화마그네슘 0.05중량부, 스테아르산칼슘 0.005중량부를 첨가하고, 혼합한 후, 벤트 부착 2축 압출기(50mmφ, L/D = 49)에 공급하여, 160mmHg의 감압 하에, 200℃에서 용융 혼련되고, 계속해서 내부에 2개의 회전축을 갖고, 해당 축에 복수개의 스크레이핑 날개가 부착되어 있고, 상기 축이 다른 방향으로 회전했을 때에 날개끼리가 접촉되지 않도록 비껴 부착되고, 날개의 선단이 케이스 내면 및 상호의 축과 근소한 간극을 유지하여 회전하도록 배치되어, 축의 회전에 의해 중합체를 혼련하고, 또한 용융된 중합체의 표면을 항상 갱신하여, 휘발 성분을 휘산시키기 쉽게 하는 기능을 갖는 표면 갱신형 혼합기에 공급되어, 다시 160mmHg의 감압 하에 220℃에서 안정화되었다. 2축 압출기의 입구로부터 표면 갱신형의 혼합기의 출구까지의 평균 체류 시간은 25분이었다. 안정화된 옥시메틸렌 공중합체는 다이스로부터 압출되어 펠렛화되었다. 얻어진 펠렛의 발생 폼알데하이드 양을 측정한 결과, 3.1μg/g-폴리머였다. 얻어진 펠렛의 MI값은 9.5이고, M값은 0.9%이고, 체류 열 안정성은 42분이었다.

[0065] 비교예 10

[0066] 비교예 9에서 얻어진 옥시메틸렌 공중합체를 사용하는 것 이외는, 실시예 16과 마찬가지로의 조작을 반복했다. 얻어진 펠렛의 발생 폼알데하이드 양을 측정 한 결과, 5.2 μg/g-폴리머였다. 얻어진 펠렛의 MI값은 9.7이고, M 값은 1.6%이고, 체류 열 안정성은 28분이었다.

표 1

	코모노머		입체 장애성 페놀		삼불화붕소 다이에틸에테레이트 TOX에 대한 첨가량 (mmol/mol-TOX)	중합 시간 sec.	중합 수율 wt%	폼산 에스터기 함유량 μ mol/g-polymer
	종류	첨가량 (wt%)	종류	TOX에 대한 첨가량(wt%)				
실시예 1	DOL	4.0	HP-1	0.0150	0.05	250	92.4	3.7
실시예 2	DOL	4.0	HP-1	0.0150	0.05	380	97.3	5.6
실시예 3	DOL	4.0	HP-1	0.0150	0.05	900	99.2	7.0
비교예 1	DOL	4.0	첨가하지 않음		0.05	250	92.3	4.6
비교예 2	DOL	4.0	첨가하지 않음		0.05	380	97.1	8.9
비교예 3	DOL	4.0	첨가하지 않음		0.05	900	99.6	11.1

[0067]

표 2

	코모노머		입체 장애성 페놀		삼불화붕소 다이에틸에테레이트 TOX에 대한 첨가량 (mmol/mol-TOX)	중합 시간 sec.	중합 수율 wt%	폼산 에스터기 함유량 μ mol/g-polymer
	종류	첨가량 (wt%)	종류	TOX에 대한 첨가량(wt%)				
실시예 4	DOL	4.0	HP-1	0.0150	0.02	900	92.3	3.5
비교예 4	DOL	4.0	HP-1	0.0150	0.087	900	99.7	12.9

[0068]

표 3

	코모노머		입체 장애성 페놀		삼불화붕소 다이에틸에테레이트 TOX에 대한 첨가량 (mmol/mol-TOX)	중합 시간 sec.	중합 수율 wt%	폼산 에스터기 함유량 μ mol/g-polymer
	종류	첨가량 (wt%)	종류	TOX에 대한 첨가량(wt%)				
실시예 5	DOL	4.0	HP-2	0.0213	0.05	900	99.6	7.1
실시예 6	DOL	4.0	HP-3	0.0154	0.05	900	99.4	8.6
실시예 7	DOL	4.0	HP-4	0.0928	0.05	900	98.4	8.8
실시예 8	DOL	4.0	HP-5	0.0145	0.05	900	99.5	7.0
실시예 9	DOL	4.0	HP-6	0.0111	0.05	900	99.7	8.3
비교예 5	EO	2.4	HP-1	0.0150	0.087	900	91.0	19.4
비교예 6	EO	2.4	HP-1	0.0150	0.05	900	74.0	14.5
비교예 7	DOL	4.0	HP-1	0.0150	0.05	85	80.0	2.1
비교예 8	DOL	4.0	첨가하지 않음		0.05	85	80.1	2.1

[0069]

[0070] 표 중의 약호의 의미는 이하와 같다:

[0071] TOX: 1,3,5-트라이옥세인

[0072] DOL: 1,3-다이옥솔레인

[0073] EO: 에틸렌옥사이드

[0074] HP-1: 트리아에틸렌글리콜-비스-3-(3-t-부틸-4-하이드록시-5-메틸페닐)프로피오네이트(상품명: BASF사제 Irganox 245)

[0075] HP-2: 펜타에리트리톨-테트라키스-3-(3,5-다이-t-부틸-4-하이드록시페닐)프로피오네이트(상품명: BASF사제 Irganox 1010)

[0076] HP-3: 헥사메틸렌비스[3-(3,5-다이-t-부틸-4-하이드록시페닐)프로피오네이트](상품명: BASF사제 Irganox 259)

[0077] HP-4: 다이부틸하이드록시톨루엔

[0078] HP-5: 3,9-비스{2-[3-(3-t-부틸-4-하이드록시-5-메틸페닐)프로피오닐옥시]-1,1-다이메틸에틸}-2,4,8,10-테트라옥사스파이로[5.5]운데케인, N,N'-헥세인-1,6-다이일비스 [3-(3,5-다이-t-부틸-4-하이드록시페닐)프로피오닐아마이드] (상품명: 아데카사제 아데카스타브 A0-80)

[0079] HP-6: 2-[1-(2-하이드록시-3,5-다이-t-펜틸페닐)에틸]-4,6-다이-t-펜틸페닐아크릴레이트(상품명: 스미토모화학 사제 Sumilizer GS(F))

표 4

	입체 장해성 페놀		정지제	중합 수율	극한 점도	폼산 에스터기 함유량
	종류	TOX에 대한 첨가량 (wt%)				
실시예 10	HP-1	0.010	STP-1	98.0	1.44	9.3
실시예 11	HP-1	0.020	STP-1	97.7	1.44	8.0
실시예 12	HP-1	0.035	STP-1	97.1	1.45	7.3
실시예 13	HP-1	0.050	STP-1	95.6	1.49	7.4
실시예 14	HP-1	0.035	STP-2	97.2	1.47	7.5
실시예 15	HP-1	0.035	STP-3	97.4	1.48	7.5
비교예 9	첨가하지 않음		STP-1	98.1	1.45	11.2

[0080]

[0081] 표 중의 약호의 의미는 이하와 같다:

[0082] STP-1: 트라이페닐포스핀

[0083] STP-2: 헥사메톡시메틸멜라민

[0084] STP-3: 비스(1,2,2,6,6-펜타메틸-4-피페리딘일)세바케이트

[0085] 입체 장해성 페놀의 존재 하에서 중합하고, 또한 중합 수율 92% 이상에서 중합 정지한 실시예 1~9에서는, 모두 폼산 에스터기 함유량이 적다는 것을 알 수 있다. 구체적으로는, 실시예 1~3과 비교예 1~3을 대비하면, 동일한 중합 수율에서도, 입체 장해성 페놀의 존재에 의해 폼산 에스터기 함유량이 감소되어 있다는 것을 알 수 있다(표 1 참조). 삼불화붕소 다이에틸에테레이트가 트라이옥세인 1몰당 0.02밀리몰인 실시예 4에서는, 실시예 1 과 마찬가지로의 중합 수율에서, 마찬가지로의 우수한 폼산 에스터기 함유량의 저감 효과를 나타내었다. 한편, 삼 불화붕소 다이에틸에테레이트가 트라이옥세인 1몰당 0.07밀리몰 이상인 비교예 4에서는, 실시예 3과 마찬가지로의 중합 수율에서도, 폼산 에스터기 함유량이 많아졌다(표 2 참조). 코모노머로서 에틸렌옥사이드를 이용한 비교 예 6에서는, 중합 촉매를 1,3-다이옥솔레인과 동일한 첨가량으로 하면 중합 수율이 현저히 저하되어 모노머 회 수 비용이 상승하고, 비교예 5와 같이 중합 수율을 높이기 위해 촉매 첨가량을 증대시키면 폼산 에스터기 함유 량도 현저히 증대되어 버렸다(표 3 참조). 한편, 중합 수율이 80% 정도로 낮은 경우, 입체 장해성 페놀의 유무 에 따른 차이는 확인되지 않는다(비교예 7, 8). 실시예 10-15에서는 비교예 9와 대비하여, 실제의 제조 설비를 상정한 조건에서 비교한 입체 장해성 페놀 첨가에 의한 폼산 에스터기 저감 효과를 나타내고 있다. 실시예 16 에서는 비교예 10과 대비하여, 최종적인 제품에 있어서의 발생 폼알린 양이나 체류 열 안정성 등의 폴리머 품질 의 점에서 입체 장해성 페놀을 첨가한 쪽이 우수한 결과가 되었다(표 4 참조).