(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2023년03월08일
(11) 등록번호 10-2507932
(24) 등록일자 2023년03월06일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C08K 3/26 (2006.01) *C08K 3/22* (2006.01)
C08K 5/13 (2006.01) *C08K 5/17* (2006.01)
C08K 5/3492 (2006.01) *C08K 5/55* (2006.01)
C08L 59/04 (2006.01) *C08L 77/00* (2006.01)
(52) CPC특허분류
C08K 3/26 (2013.01)
C08K 3/22 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2022-7033328
(22) 출원일자(국제) 2021년05월31일
심사청구일자 2022년09월26일
(85) 번역문제출일자 2022년09월26일
(65) 공개번호 10-2022-0138411
(43) 공개일자 2022년10월12일
(86) 국제출원번호 PCT/JP2021/020580
(87) 국제공개번호 WO 2021/251189
국제공개일자 2021년12월16일
(30) 우선권주장
JP-P-2020-101224 2020년06월10일 일본(JP)
(56) 선행기술조사문헌
JP2017165835 A
(뒷면에 계속)
전체 청구항 수 : 총 14 항

(73) 특허권자
미쯔비시 가스 케미칼 컴파니, 인코포레이티드
일본 도쿄 100-8324 찌요다구 마루노우찌 2-쪼메 5-2
(72) 발명자
오카다 다쿠야
일본 미에켄 욧카이치시 히나가히가시 2초메 4반 16고 미쯔비시 가스 가가쿠 가부시키가이샤 욧카이치 공장 내
스나가 다이스케
일본 도쿄도 지요다쿠 마루노우치 2초메 5반 2고 미쯔비시 가스 가가쿠 가부시키가이샤 내
(74) 대리인
제일특허법인(유)

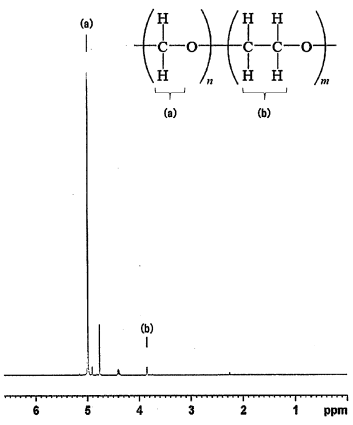
심사관 : 강윤욱

(54) 발명의 명칭 **옥시메틸렌 공중합체 수지 조성물 및 그의 제조 방법**

(57) 요 약

고중합도의 옥시메틸렌 공중합체를 포함하는 수지 조성물을 고수율로 제조할 수 있고, 더욱이 성형체 취기의 발생이 억제된 옥시메틸렌 공중합체 수지 조성물의 제조 방법이 기다려져 왔다. 또한, 성형체 취기 발생이 억제된 옥시메틸렌 공중합체 수지 조성물이 기다려져 왔다. 본 발명에 의하면, (i) 옥시메틸렌 공중합체, (ii) 불화 아릴 붕소 화합물의 유도체 및 (iii) 층상 복수산화물을 포함하는 것을 특징으로 하는, 옥시메틸렌 공중합체 수지 조성물 및 그의 제조 방법이 제공된다.

대 표 도 - 도1



(52) CPC특허분류
C08K 5/13 (2013.01)
C08K 5/17 (2013.01)
C08K 5/3492 (2013.01)
C08K 5/55 (2013.01)
C08L 59/04 (2013.01)
C08L 77/00 (2013.01)

(56) 선행기술조사문헌
JP2019065221 A
JP소화61174270 A
JP2003510374 A
WO2001005888 A1

명 세 서

청구범위

청구항 1

(i) 옥시메틸렌 단위와 탄소수가 2 이상인 옥시알킬렌 단위를 포함하는 옥시메틸렌 공중합체, (ii) 불소 원자를 포함하는 아릴기를 1~3개 갖는 붕소 화합물의 불소 부가물 및 (iii) 층상 복수산화물(複水酸化物)을 포함하는 것을 특징으로 하는, 옥시메틸렌 공중합체 수지 조성물로서,

상기 (ii) 붕소 화합물의 불소 부가물이, (ii') 상기 붕소 화합물과, (ii'') $BF_3 \cdot (\alpha)_m$(식 중, m은 0 또는 1을 나타내며, α는, 탄소수 2~20의 알킬 에터, 테트라하이드로퓨란, 또는 페놀을 나타낸다.)으로 표시되는 삼불화 붕소 화합물에서 유래하는 것이고,

상기 층상 복수산화물이, 하이드로탈사이트이고,

상기 붕소 화합물이, 트리스(펜타플루오로페닐)보레인, 비스(펜타플루오로페닐)플루오로보레인, 펜타플루오로페닐다이플루오로보레인, 트리스(2,3,4,5-테트라플루오로페닐)붕소, 트리스(2,3,4,6-테트라플루오로페닐)붕소, 트리스(2,3,5,6-테트라플루오로페닐)붕소, 트리스(2,3,5-트라이플루오로페닐)붕소, 트리스(2,4,6-트라이플루오로페닐)붕소, 트리스(1,3-다이플루오로페닐)붕소, 트리스(2,3,5,6-테트라플루오로-4-메틸페닐)붕소, 트리스(2,3,4,6-테트라플루오로-5-메틸페닐)붕소, 트리스(2,4,5-트라이플루오로-6-메틸페닐)붕소, 트리스(2,3,6-트라이플루오로-4-메틸페닐)붕소, 트리스(2,4,6-트라이플루오로-3-메틸페닐)붕소, 트리스(2,6-다이플루오로-3-메틸페닐)붕소, 트리스(2,4-다이플루오로-5-메틸페닐)붕소, 트리스(3,5-다이플루오로-2-메틸페닐)붕소, 트리스(4-메톡시-2,3,5,6-테트라플루오로페닐)붕소, 트리스(3-메톡시-2,4,5,6-테트라플루오로페닐)붕소, 트리스(2-메톡시-3,5,6-트라이플루오로페닐)붕소, 트리스(3-메톡시-2,5,6-트라이플루오로페닐)붕소, 트리스(3-메톡시-2,4,6-트라이플루오로페닐)붕소, 트리스(2-메톡시-3,5-다이플루오로페닐)붕소, 트리스(3-메톡시-2,6-다이플루오로페닐)붕소, 트리스(3-메톡시-4,6-다이플루오로페닐)붕소, 트리스(2-메톡시-4,6-다이플루오로페닐)붕소 및 트리스(4-메톡시-2,6-다이플루오로페닐)붕소, 및 그들의 수화물로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종이며,

상기 (iii) 층상 복수산화물의 함유량이, 상기 (i) 옥시메틸렌 공중합체 100질량부당 0.003~1질량부인, 옥시메틸렌 공중합체 수지 조성물.

청구항 2

제 1 항에 있어서,

추가로, 상기 (i) 옥시메틸렌 공중합체 100질량부당, (iv) 힌더드 페놀계 산화 방지제를 0.01~1질량부 함유하는, 옥시메틸렌 공중합체 수지 조성물.

청구항 3

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서,

상기 붕소 화합물이, 트리스(펜타플루오로페닐)보레인, 비스(펜타플루오로페닐)플루오로보레인 및 펜타플루오로페닐다이플루오로보레인, 및 그들의 수화물로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종인, 옥시메틸렌 공중합체 수지 조성물.

청구항 4

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서,

(ii'') 상기 삼불화 붕소 화합물에서 유래하는 붕소의 양(B2)에 대한 (ii') 상기 붕소 화합물에서 유래하는 붕소의 양(B1)의 몰비 B1/B2가 0.0001~0.1인, 옥시메틸렌 공중합체 수지 조성물.

청구항 5

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서,

추가로, 상기 (i) 옥시메틸렌 공중합체 100질량부당 (v) 아미노 치환 트라이아진 화합물, 폴리아마이드 수지, 힌더드 아민 화합물, 및 다이카복실산 하이드라자이드로 이루어지는 군으로부터 선택되는 질소 함유 화합물을 0.01~0.3질량부 함유하는, 옥시메틸렌 공중합체 수지 조성물.

청구항 6

제 5 항에 있어서,

상기 (v) 질소 함유 화합물이, 아미노 치환 트라이아진 화합물, 폴리아마이드 수지, 및 힌더드 아민 화합물로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종류인, 옥시메틸렌 공중합체 수지 조성물.

청구항 7

(i') 주모노머인 트라이옥세인, (i'') 코모노머인 적어도 하나의 탄소-탄소 결합을 갖는 환상 에터 및/또는 환상 폼알, 및, 반응 개시제로서 (ii') 불소 원자를 포함하는 아릴기를 1~3개 갖는 붕소 화합물 및 (ii'') $BF_3 \cdot (\alpha)_m$(식 중, m은 0 또는 1을 나타내며, α는, 탄소수 2~20의 알킬 에터, 테트라하이드로퓨란, 또는 페놀을 나타낸다.)으로 표시되는 삼불화 붕소 화합물을 사용하여 공중합 반응을 행하여, (i) 옥시메틸렌 공중합체를 포함하는 반응 생성물을 얻는 공정과,

얻어진 반응 생성물에, (iii) 층상 복수산화물을 첨가하는 공정을 포함하고,

해당 (iii) 층상 복수산화물의 첨가량이, 상기 (i) 옥시메틸렌 공중합체 100질량부당 0.003~1질량부인 것을 특징으로 하는, 옥시메틸렌 공중합체 수지 조성물의 제조 방법으로서,

상기 층상 복수산화물이, 하이드로탈사이트이고,

상기 붕소 화합물이, 트리스(펜타플루오로페닐)보레인, 비스(펜타플루오로페닐)플루오로보레인, 펜타플루오로페닐다이플루오로보레인, 트리스(2,3,4,5-테트라플루오로페닐)붕소, 트리스(2,3,4,6-테트라플루오로페닐)붕소, 트리스(2,3,5,6-테트라플루오로페닐)붕소, 트리스(2,3,5-트라이플루오로페닐)붕소, 트리스(2,4,6-트라이플루오로페닐)붕소, 트리스(1,3-다이플루오로페닐)붕소, 트리스(2,3,5,6-테트라플루오로-4-메틸페닐)붕소, 트리스(2,3,4,6-테트라플루오로-5-메틸페닐)붕소, 트리스(2,4,5-트라이플루오로-6-메틸페닐)붕소, 트리스(2,3,6-트라이플루오로-4-메틸페닐)붕소, 트리스(2,4,6-트라이플루오로-3-메틸페닐)붕소, 트리스(2,6-다이플루오로-3-메틸페닐)붕소, 트리스(2,4-다이플루오로-5-메틸페닐)붕소, 트리스(3,5-다이플루오로-2-메틸페닐)붕소, 트리스(4-메톡시-2,3,5,6-테트라플루오로페닐)붕소, 트리스(3-메톡시-2,4,5,6-테트라플루오로페닐)붕소, 트리스(2-메톡시-3,5,6-트라이플루오로페닐)붕소, 트리스(3-메톡시-2,5,6-트라이플루오로페닐)붕소, 트리스(3-메톡시-2,4,6-트라이플루오로페닐)붕소, 트리스(2-메톡시-3,5-다이플루오로페닐)붕소, 트리스(3-메톡시-2,6-다이플루오로페닐)붕소, 트리스(3-메톡시-4,6-다이플루오로페닐)붕소, 트리스(2-메톡시-4,6-다이플루오로페닐)붕소 및 트리스(4-메톡시-2,6-다이플루오로페닐)붕소, 및 그들의 수화물로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종인, 옥시메틸렌 공중합체 수지 조성물의 제조 방법.

청구항 8

제 7 항에 있어서,

추가로, (i) 옥시메틸렌 공중합체 100질량부당, (iv) 힌더드 페놀계 산화 방지제를 0.01~1질량부 첨가하는 것을 포함하는, 옥시메틸렌 공중합체 수지 조성물의 제조 방법.

청구항 9

제 7 항 또는 제 8 항에 있어서,

상기 α가, 다이메틸 에터, 다이에틸 에터 및 다이뷰틸 에터로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종인, 옥시메틸렌 공중합체 수지 조성물의 제조 방법.

청구항 10

제 7 항 또는 제 8 항에 있어서,

상기 (ii') 붕소 화합물이, 트리스(펜타플루오로페닐)보레인, 비스(펜타플루오로페닐)플루오로보레인 및 펜타플

루오로페닐다이플루오로보레인, 및 그들의 수화물로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종인, 옥시메틸렌 공중합체 수지 조성물의 제조 방법.

청구항 11

제 7 항 또는 제 8 항에 있어서,

상기 (ii') 붕소 화합물을, 상기 (ii'') 삼불화 붕소 화합물에 대해서 0.0001 이상, 1 미만의 몰비율의 범위로 사용하는, 옥시메틸렌 공중합체 수지 조성물의 제조 방법.

청구항 12

제 7 항 또는 제 8 항에 있어서,

상기 (ii') 붕소 화합물과 상기 (ii'') 삼불화 붕소 화합물을 미리 혼합하여 반응 개시제 혼합물을 조제하고, 해당 반응 개시제 혼합물을 사용하는, 옥시메틸렌 공중합체 수지 조성물의 제조 방법.

청구항 13

제 7 항 또는 제 8 항에 있어서,

상기 (i) 옥시메틸렌 공중합체 100질량부당, (v) 아미노 치환 트라이아진 화합물, 폴리아마이드 수지, 힌더드 아민 화합물, 및 다이카복실산 하이드라자이드로 이루어지는 군으로부터 선택되는 질소 함유 화합물을 0.01~0.3질량부 첨가하는, 옥시메틸렌 공중합체 수지 조성물의 제조 방법.

청구항 14

제 13 항에 있어서,

상기 (v) 질소 함유 화합물이, 아미노 치환 트라이아진 화합물, 폴리아마이드 수지, 및 힌더드 아민 화합물로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종류인, 옥시메틸렌 공중합체 수지 조성물의 제조 방법.

청구항 15

삭제

청구항 16

삭제

청구항 17

삭제

청구항 18

삭제

청구항 19

삭제

청구항 20

삭제

청구항 21

삭제

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명은, 삼불화 붕소 화합물, 불화 아릴 붕소 화합물 및 층상 복수산화물(複水酸化物)을 사용하는, 옥시메틸렌 공중합체 수지 조성물 및 그의 제조 방법에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 옥시메틸렌 중합체는, 폴리아세탈이라고도 불리며, 폼알데하이드가 중합된 호모폴리머와, 트라이옥세인 등의 환상 올리고머와 코모노머가 중합된 공중합체가 있다.

[0003] 옥시메틸렌 중합체는, 기계적 성질, 내약품성, 접동성 등의 균형이 우수하고, 또한 그 가공이 용이하다. 그 때문에, 대표적인 엔지니어링 플라스틱으로서, 전기·전자 부품, 자동차 부품, 그 외의 각종 기계 부품을 중심으로 널리 이용되고 있다.

[0004] 옥시메틸렌 공중합체를 공업적으로 대량 생산할 때, 중합 반응기 내에서 수지 온도가 상승함으로써 미반응 트라이옥세인이 많이 기화하기 때문에, 안정 생산상의 트러블이나 수율의 저하가 염려되어 왔다. 또한, 고강성 그레이드의 옥시메틸렌 공중합체를 제조하려면, 결정화도를 올리기 위해 저코모노머화할 필요가 있지만, 이 경우, 높은 반응 활성에 의해 반응 온도가 현저하게 상승하여, 미반응 트라이옥세인이 많이 기화하기 때문에, 수율 저하로 이어질 것이 염려되어 왔다.

[0005] 기화한 미반응 트라이옥세인에 기인하는 안정 생산상의 트러블이나 수율 저하의 문제를 해소하기 위해, 특허문헌 1은, (a) 트라이옥세인, (b) 환상 에터 및/또는 환상 폼알 및 (c) 3급 아민 화합물을 혼합한 후, 중합 촉매를 첨가하는 폴리아세탈 공중합체의 제조 방법을 개시하고 있다. 특허문헌 1의 제조 방법은, 중합 활성 제어제로서 다량의 3급 아민 화합물을 촉매 첨가 전에 첨가하여 모노머와 혼합하는 것에 의해, 미반응 모노머의 기화를 억제하여 고수율로 폴리아세탈 공중합체를 제조한다. 그러나, 고분자량의 옥시메틸렌 공중합체를 고수율로 제조한다는 관점에서, 특허문헌 1의 제조 방법과는 다른 방법의 확립이 요구되고 있었다.

[0006] 특허문헌 2는, 폴리아세탈 수지(A) 100질량부와, 유기 인산 화합물(B) 0.001~5.0질량부와, 층상 복수산화물(C) 0.001~5.0질량부를 포함하는, 폴리아세탈 수지 조성물을 개시하고 있다. 그러나, 특허문헌 2의 폴리아세탈 수지 조성물은, 중합도, 수율, 취기(臭氣)의 점에서 개선의 여지가 있었다.

[0007] 본 발명자들에 의한 특허출원인 일본 특허출원 2019-108702호는, 폼알데하이드의 환상 올리고머를 중합하여 옥시메틸렌 중합체를 제조하는, 옥시메틸렌 중합체의 제조 방법에 관한 것이다. 일본 특허출원 2019-108702호의 제조 방법에서는, 중합 촉매로서 삼불화 붕소 화합물(A)와 불화 아릴 붕소 화합물(B)를 사용하는 것이다. 일본 특허출원 2019-108702호의 제조 방법은, 고중합도의 옥시메틸렌 중합체를 고효율로 제조할 수 있고, 게다가 취기 발생을 억제할 수 있지만, 개선의 여지가 있었다.

선행기술문헌

특허문헌

[0008] (특허문헌 0001) 일본 특허공개 2011-137087호 공보

(특허문헌 0002) 일본 특허공개 2017-165835호 공보

발명의 내용

해결하려는 과제

[0009] 고중합도의 옥시메틸렌 공중합체를 포함하는 수지 조성물을 고수율로 제조할 수 있고, 더욱이 성형체로 했을 때의 취기 발생이 억제된 옥시메틸렌 공중합체 수지 조성물을 제조할 수 있는 방법이 기다려져 왔다.

[0010] 또한 추가로, 성형체로 했을 때의 취기 발생이 억제된 옥시메틸렌 공중합체 수지 조성물이 기다려져 왔다.

과제의 해결 수단

[0011] 본 발명에 의하면, 이하가 제공된다. [1] (i) 옥시메틸렌 단위와 탄소수가 2 이상인 옥시알킬렌 단위를 포함하는 옥시메틸렌 공중합체, (ii) 불화 아릴 붕소 화합물의 유도체 및 (iii) 하기 일반식(1)로 표시되는 층상 복수산화물을 포함하는 것을 특징으로 하는, 옥시메틸렌 공중합체 수지 조성물.

[0012] $[(M^{2+})_x(M^{3+})_y(OH)_{2(x+y)}](A^{n-})_{x/n} \cdot z(H_2O)$ (1)

[0013] {식(1) 중, M^{2+}는 2가의 금속 이온을 나타낸다. M^{3+}은 3가의 금속 이온을 나타낸다. A^{n-}은 n가의 음이온을 나타내며, 복수의 음이온을 포함하고 있어도 된다. 또한, x는 $0<x\leq6.0$의 범위이고, n은 1~3의 정수이며, y, z는 0 이상의 수이다.}

[0014] [2] 상기 (iii) 층상 복수산화물의 함유량이, 상기 (i) 옥시메틸렌 공중합체 100질량부당 0.003~1질량부인, 상기 [1]에 기재된 옥시메틸렌 공중합체 수지 조성물.

[0015] [3] 상기 (ii) 불화 아릴 붕소 화합물의 유도체가, 불화 아릴 붕소 화합물의 불소 부가물인, 상기 [1] 또는 [2]에 기재된 옥시메틸렌 공중합체 수지 조성물.

[0016] [4] 추가로, 상기 (i) 옥시메틸렌 공중합체 100질량부당, (iv) 힌더드 페놀계 산화 방지제를 0.01~1질량부 함유하는, 상기 [1]~[3] 중 어느 하나에 기재된 옥시메틸렌 공중합체 수지 조성물.

[0017] [5] 상기 불화 아릴 붕소 화합물이, 트리스(펜타플루오로페닐)보레인, 비스(펜타플루오로페닐)플루오로보레인 및 펜타플루오로페닐다이플루오로보레인, 및 그들의 수화물로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종인, 상기 [1]~[4] 중 어느 하나에 기재된 옥시메틸렌 공중합체 수지 조성물.

[0018] [6] 상기 불화 아릴 붕소 화합물의 불소 부가물이, (ii') 불화 아릴 붕소 화합물과, (ii'') $BF_3 \cdot (\alpha)_m$(식 중, m은 0 또는 1을 나타내며, α는, 탄소수 2~20의 알킬 에터, 테트라하이드로퓨란, 또는 페놀을 나타낸다.)으로 표시되는 삼불화 붕소 화합물에서 유래하는 것이고,

[0019] (ii'') 삼불화 붕소 화합물에서 유래하는 붕소의 양(B2)에 대한 (ii') 불화 아릴 붕소 화합물에서 유래하는 붕소의 양(B1)의 몰비 B1/B2가 0.0001~0.1인, 상기 [3]~[5] 중 어느 하나에 기재된 옥시메틸렌 공중합체 수지 조성물.

[0020] [7] 상기 (iii) 층상 복수산화물이 하이드로탈사이트인, 상기 [1]~[6] 중 어느 하나에 기재된 옥시메틸렌 공중합체 수지 조성물.

[0021] [8] 상기 일반식(1)에 있어서의 M^{2+}가 Mg^{2+}이고, M^{3+}이 Al^{3+}이며, A^{n-}이 CO_3^{2-} 및/또는 OH^-인, 상기 [1]~[7] 중 어느 하나에 기재된 옥시메틸렌 공중합체 수지 조성물.

[0022] [9] 추가로, 상기 (i) 옥시메틸렌 공중합체 100질량부당 (v) 질소 함유 화합물을 0.01~0.3질량부 함유하는, 상기 [1]~[8] 중 어느 하나에 기재된 옥시메틸렌 공중합체 수지 조성물.

[0023] [10] 상기 (v) 질소 함유 화합물이, 아미노 치환 트라이아진 화합물, 폴리아마이드 수지, 및 힌더드 아민 화합물로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종류인, 상기 [9]에 기재된 옥시메틸렌 공중합체 수지 조성물.

[0024] [11] (i') 주모노머인 트라이옥세인, (i'') 코모노머인 적어도 하나의 탄소-탄소 결합을 갖는 환상 에터 및/또는 환상 폼알, 및, 반응 개시제로서 (ii') 불화 아릴 붕소 화합물 및 (ii'') $BF_3 \cdot (\alpha)_m$(식 중, m은 0 또는 1을 나타내며, α는, 탄소수 2~20의 알킬 에터, 테트라하이드로퓨란, 또는 페놀을 나타낸다.)으로 표시되는 삼불화 붕소 화합물을 사용하여 공중합 반응을 행하여, (i) 옥시메틸렌 공중합체를 포함하는 반응 생성물을 얻는 공정과,

[0025] 얻어진 반응 생성물에, (iii) 하기 일반식(1)로 표시되는 층상 복수산화물을 첨가하는 공정을 포함하고,

[0026] 해당 (iii) 층상 복수산화물의 첨가량이, 상기 (i) 옥시메틸렌 공중합체 100질량부당 0.003~1질량부인 것을 특징으로 하는, 옥시메틸렌 공중합체 수지 조성물의 제조 방법.

[0027] $[(M^{2+})_x(M^{3+})_y(OH)_{2(x+y)}](A^{n-})_{x/n} \cdot z(H_2O)$ (1)

[0028] {식(1) 중, M^{2+}는 2가의 금속 이온을 나타낸다. M^{3+}은 3가의 금속 이온을 나타낸다. A^{n-}은 n가의 음이온을 나타내며, 복수의 음이온을 포함하고 있어도 된다. x는 $0<x\leq6.0$의 범위이다. n은 1~3의 정수이다. y, z는 0 이상의 수이다.}

[0029] [12] 추가로, (i) 옥시메틸렌 공중합체 100질량부당, (iv) 힌더드 페놀계 산화 방지제를 0.01~1질량부 첨가하

는 것을 포함하는, 상기 [11]에 기재된 옥시메틸렌 공중합체 수지 조성물의 제조 방법.

[0030] [13] 상기 α가, 다이메틸 에터, 다이에틸 에터 및 다이뷰틸 에터로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종인, 상기 [11] 또는 [12]에 기재된 옥시메틸렌 공중합체 수지 조성물의 제조 방법.

[0031] [14] 상기 (ii') 불화 아릴 붕소 화합물이, 트리스(펜타플루오로페닐)보레인, 비스(펜타플루오로페닐)플루오로보레인 및 펜타플루오로페닐다이플루오로보레인, 및 그들의 수화물로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종인, 상기 [11]~[13] 중 어느 하나에 기재된 옥시메틸렌 공중합체 수지 조성물의 제조 방법.

[0032] [15] 상기 (ii') 불화 아릴 붕소 화합물을, 상기 (ii'') 삼불화 붕소 화합물에 대해서 0.0001 이상, 1 미만의 몰비율의 범위로 사용하는, 상기 [11]~[14] 중 어느 하나에 기재된 옥시메틸렌 공중합체 수지 조성물의 제조 방법.

[0033] [16] 상기 (ii') 불화 아릴 붕소 화합물과 상기 (ii'') 삼불화 붕소 화합물을 미리 혼합하여 반응 개시제 혼합물을 조제하고, 해당 반응 개시제 혼합물을 사용하는, 상기 [11]~[15] 중 어느 하나에 기재된 옥시메틸렌 공중합체 수지 조성물의 제조 방법.

[0034] [17] 상기 (iii) 층상 복수산화물이 하이드로탈사이트인, 상기 [11]~[16] 중 어느 하나에 기재된 옥시메틸렌 공중합체 수지 조성물의 제조 방법.

[0035] [18] 상기 일반식(1)에 있어서의 M^{2+}가 Mg^{2+}이고, M^{3+}이 Al^{3+}이며, A^{n-}이 CO_3^{2-} 및/또는 OH^-인, 상기 [11]~[17] 중 어느 하나에 기재된 옥시메틸렌 공중합체 수지 조성물의 제조 방법.

[0036] [19] 상기 (i) 옥시메틸렌 공중합체 100질량부당, (v) 질소 함유 화합물을 0.01~0.3질량부 첨가하는, 상기 [11]~[18] 중 어느 하나에 기재된 옥시메틸렌 공중합체 수지 조성물의 제조 방법.

[0037] [20] 상기 (v) 질소 함유 화합물이, 아미노 치환 트라이아진 화합물, 폴리아마이드 수지, 및 힌더드 아민 화합물로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종류인, 상기 [19]에 기재된 옥시메틸렌 공중합체 수지 조성물의 제조 방법.

[0038] [21] 상기 [11]~[20] 중 어느 하나에 기재된 제조 방법에 의해 얻어진, 옥시메틸렌 공중합체 수지 조성물.

발명의 효과

[0039] 본 발명의 제조 방법은, 고중합도의 옥시메틸렌 공중합체를 포함하는 수지 조성물을 고수율로 제조할 수 있다. 또한, 본 발명의 옥시메틸렌 공중합체 수지 조성물은, 성형에 이용했을 때, 특히 고온 다습 환경하에서 보관한 후에 성형에 이용했을 때에, 얻어지는 성형체로부터의 취기 발생이 억제되고 있다.

도면의 간단한 설명

[0040] 도 1은 실시예 2에서 얻어진 샘플의 1H-NMR 스펙트럼을 나타낸다.

도 2는 실시예 2에서 얻어진 샘플의 매스 크로마토그램을 나타낸다.

도 3은 헥사플루오로아이소프로판올/메탄올액 중의 트리스(펜타플루오로페닐)보레인 삼수화물의 매스 크로마토그램을 나타낸다.

도 4는 실시예 2에서 얻어진 샘플의 XRD 패턴을 나타낸다.

도 5는 수산화 마그네슘의 소성품, 모노스테아르산 알루미늄의 소성품, 수산화 마그네슘과 모노스테아르산 알루미늄의 혼합물의 소성품, 하이드로탈사이트의 소성품의 XRD 패턴을 나타낸다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0041] 본 발명의 일 태양은, (i') 주모노머인 트라이옥세인과, (i'') 코모노머인 적어도 하나의 탄소-탄소 결합을 갖는 환상 에터 및/또는 환상 폼알을 중합하여, (i) 옥시메틸렌 공중합체를 포함하는 수지 조성물(이하, 옥시메틸렌 공중합체 수지 조성이라고 부르는 경우가 있다.)을 제조하는 방법(이하, 본 발명의 제조 방법이라고 부르는 경우가 있다.)에 관한 것이다.

[0042] <(i') 주모노머>

[0043] 본 발명의 제조 방법에 있어서는, (i') 주모노머로서, 폼알데하이드의 환상 삼량체인 트라이옥세인을 사용한다.

[0044] 트라이옥세인은, 폼알데하이드의 환상 삼량체이면 특별히 한정되지 않고, 시판품이어도 되며, 종래 공지된 제조 방법에 의해 제조된 것이어도 된다. 또한, 트라이옥세인의 제조 방법도 특별히 한정되는 것은 아니다.

[0045] 트라이옥세인은, 공업적으로 제조할 때에 불가피적으로 발생하는 불순물로서, 물, 폼산, 메탄올, 폼알데하이드를 포함하는 경우가 있지만, 이들 불순물을 포함하는 트라이옥세인도 사용할 수 있다. 그 경우, 트라이옥세인 중의 물, 폼산, 메탄올, 폼알데하이드 양은, 총량으로, 트라이옥세인 중 500질량ppm 이하인 것이 바람직하고, 450질량ppm 이하인 것이 보다 바람직하며, 400질량ppm 이하인 것이 특히 바람직하다. 그 중에서도, 물의 함유량은, 200질량ppm 이하인 것이 바람직하고, 100질량ppm 이하가 보다 바람직하며, 50질량ppm 이하가 특히 바람직하다. 불순물이 지나치게 많으면, 중합도의 저하나 옥시메틸렌 공중합체 제품으로부터의 취기 발생 등의 문제가 생길 우려가 있다.

[0046] <(i'') 코모노머>

[0047] (i'') 코모노머로서는, 적어도 하나의 탄소-탄소 결합을 갖는 환상 에터 또는 환상 폼알을 사용한다.

[0048] 적어도 하나의 탄소-탄소 결합을 갖는 환상 에터 또는 환상 폼알로서는, 1,3-다이옥솔레인, 2-에틸-1,3-다이옥솔레인, 2-프로필-1,3-다이옥솔레인, 2-뷰틸-1,3-다이옥솔레인, 2,2-다이메틸-1,3-다이옥솔레인, 2-페닐-2-메틸-1,3-다이옥솔레인, 4-메틸-1,3-다이옥솔레인, 2,4-다이메틸-1,3-다이옥솔레인, 2-에틸-4-메틸-1,3-다이옥솔레인, 4,4-다이메틸-1,3-다이옥솔레인, 4,5-다이메틸-1,3-다이옥솔레인, 2,2,4-트라이메틸-1,3-다이옥솔레인, 4-하이드록시메틸-1,3-다이옥솔레인, 4-뷰틸옥시메틸-1,3-다이옥솔레인, 4-페녹시메틸-1,3-다이옥솔레인, 4-클로로메틸-1,3-다이옥솔레인, 1,3-다이옥사바이사이클로[3,4,0]노네인, 에틸렌 옥사이드, 프로필렌 옥사이드, 뷰틸렌 옥사이드, 에피클로로하이드린, 스타이렌 옥사이드, 옥시테인, 3,3-비스(클로로메틸)옥세테인, 테트라하이드로퓨란, 및 1,3-다이옥세페인 등의 옥세페인류, 1,3,6-트라이옥소케인 등의 옥소케인류, 나아가서는 옥세테인류를 들 수 있다. 코모노머로서는, 탄소수 2의 옥시알킬렌기(-OCH_2CH_2-)를 갖는 환상 폼알이 바람직하고, 특히 1,3-다이옥솔레인이 바람직하다.

[0049] 코모노머의 배합량은, 코모노머의 종류나 최종 목적물인 (i) 옥시메틸렌 공중합체의 물성 등에 따라서 적절히 결정하면 되지만, (i') 트라이옥세인 100질량부에 대해서 0.1~20질량부, 특히 1~15질량부의 양이 바람직하다.

[0050] <반응 개시제>

[0051] 본 발명의 제조 방법에서는, 반응 개시제로서, (ii') 불화 아릴 붕소 화합물과 (ii'') 삼불화 붕소 화합물의 2종류를 사용한다. (ii'') 삼불화 붕소 화합물만을 사용하면, 옥시메틸렌 공중합체의 고분자량화와 고수율화를 양립시키는 것이 곤란하다. 그러나, (ii'') 삼불화 붕소 화합물에 고활성인 반응 개시제인 (ii') 불화 아릴 붕소 화합물을 조합함으로써, 고분자량화와 고수율화의 양립을 실현할 수 있고, 게다가 성형 취기(성형체로부터 생기는 취기)의 증가도 억제할 수 있다. 수율이 높으면, 생산 효율 향상에 의한 원료 절약이나 에너지 절약을 실현할 수 있어, 제조 비용의 저감이 가능해진다.

[0052] 그에 더하여, 연쇄 이동제의 양을 증가시키는 것에 의해, 중합 공정에 있어서 생산 안정성을 확보하면서 생산량을 더 증대하는 것도 가능하게 한다. 상세히 기술하면, 일반적으로, 동일 제조 장치에 있어서 중합 공정의 생산량을 증가시키려고 하면, 중합 시의 반응열이 증가하는 속도에 대해서, 제열(除熱)이 추종하지 않게 된다. 그 결과, 부반응이 진행되기 쉽고, 중합도가 증대되기 어려운 등의 단점이 생겨, 제품의 MFR이 증가하기 때문에, 연쇄 이동제의 사용량을 감소시키게 된다. 이때, 연쇄 이동제의 사용량이 제로 부근이 되어 버리면, 그 이상의 생산량 증량을 전망할 수 없는 것에 더하여, 제품의 중합도의 조정을 할 수 없게 되어 버려, 결국 중합 공정에 있어서의 생산량의 증대라는 요망을 충족시킬 수 없게 되어 버린다. 그러나, 본 발명의 제조 방법에 있어서는, 특정의 2종류의 반응 개시제를 사용함으로써 연쇄 이동제의 증량을 가능하게 하여, 부반응의 진행이나 중합도가 증대되기 어려운 것과 같은 생산 안정성의 문제를 회피하면서, 더한층의 생산량 증가를 달성할 수 있다.

[0053] 또한 추가로, (ii') 불화 아릴 붕소 화합물과 (ii'') 삼불화 붕소 화합물을, 후술하는 (iii) 층상 복수산화물과 함께 사용함으로써, 특히 고온 다습 환경하에서 옥시메틸렌 공중합체 수지 조성물을 보관하고, 그 후 성형에 제공한 경우, 얻어지는 성형체로부터의 취기 발생량을 유효하게 억제할 수 있다.

[0054] (ii') 불화 아릴 붕소 화합물로서는, 예를 들면 트리스(펜타플루오로페닐)보레인, 비스(펜타플루오로페닐)플루오로보레인, 펜타플루오로페닐다이플루오로보레인, 트리스(2,3,4,5-테트라플루오로페닐)붕소, 트리스(2,3,4,6-

테트라플루오로페닐)붕소, 트리스(2,3,5,6-테트라플루오로페닐)붕소, 트리스(2,3,5-트라이플루오로페닐)붕소, 트리스(2,4,6-트라이플루오로페닐)붕소, 트리스(1,3-다이플루오로페닐)붕소, 트리스(2,3,5,6-테트라플루오로-4-메틸페닐)붕소, 트리스(2,3,4,6-테트라플루오로-5-메틸페닐)붕소, 트리스(2,4,5-트라이플루오로-6-메틸페닐)붕소, 트리스(2,3,6-트라이플루오로-4-메틸페닐)붕소, 트리스(2,4,6-트라이플루오로-3-메틸페닐)붕소, 트리스(2,6-다이플루오로-3-메틸페닐)붕소, 트리스(2,4-다이플루오로-5-메틸페닐)붕소, 트리스(3,5-다이플루오로-2-메틸페닐)붕소, 트리스(4-메톡시-2,3,5,6-테트라플루오로페닐)붕소, 트리스(3-메톡시-2,4,5,6-테트라플루오로페닐)붕소, 트리스(2-메톡시-3,5,6-트라이플루오로페닐)붕소, 트리스(3-메톡시-2,5,6-트라이플루오로페닐)붕소, 트리스(3-메톡시-2,4,6-트라이플루오로페닐)붕소, 트리스(2-메톡시-3,5-다이플루오로페닐)붕소, 트리스(3-메톡시-2,6-다이플루오로페닐)붕소, 트리스(3-메톡시-4,6-다이플루오로페닐)붕소, 트리스(2-메톡시-4,6-다이플루오로페닐)붕소, 트리스(4-메톡시-2,6-다이플루오로페닐)붕소 등을 들 수 있다. 이들은, 수화물이어도 된다.

[0055] (ii') 불화 아릴 붕소 화합물로서는, 트리스(펜타플루오로페닐)보레인, 비스(펜타플루오로페닐)플루오로보레인 및 펜타플루오로페닐다이플루오로보레인, 및 그들의 수화물로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종을 사용하는 것이 바람직하다.

[0056] 사용하는 (ii') 불화 아릴 붕소 화합물의 양은, 중합 조건 등에 따라서 적절히 결정하면 되지만, 하한은, (i') 트라이옥세인 1mol에 대해서 1×10^{-8}mol인 것이 바람직하고, 5×10^{-8}mol인 것이 보다 바람직하며, 1×10^{-7}mol인 것이 특히 바람직하다. 상한은, (i') 트라이옥세인 1mol에 대해서 1×10^{-5}mol인 것이 바람직하고, 특히 5×10^{-6}mol인 것이 보다 바람직하며, 1×10^{-6}mol인 것이 특히 바람직하다.

[0057] (ii'') 삼불화 붕소 화합물은, 식 $BF_3\cdot(\alpha)_m$으로 표시되는 화합물이다. 식 중, m은 0 또는 1을 나타낸다. α는, 탄소수 2~20의 알킬 에터, 테트라하이드로퓨란, 또는 페놀을 나타낸다. 적합하게는, α는, 다이메틸 에터, 다이에틸 에터 및 다이뷰틸 에터로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종이다.

[0058] 사용하는 (ii'') 삼불화 붕소 화합물의 양은, 중합 조건 등에 따라서 적절히 결정하면 되지만, 하한치는, (i') 트라이옥세인 1mol에 대해서 일반적으로 1×10^{-6}mol이고, 바람직하게는 1×10^{-5}mol이다. 상한치는, (i') 트라이옥세인 1mol에 대해서 일반적으로 1×10^{-3}mol이고, 바람직하게는 1×10^{-4}mol이다.

[0059] (ii') 불화 아릴 붕소 화합물과 (ii'') 삼불화 붕소 화합물의 비율에 대해서는, 최종 목적물인 옥시메틸렌 공중합체의 MFR 등에 따라서 적절히 결정하면 되지만, 몰비율로 나타냈을 때의 하한치로서는, (ii') 불화 아릴 붕소 화합물이 (ii'') 삼불화 붕소 화합물에 대해서 0.0001 이상, 특히 0.001 이상인 것이 바람직하다. 상한치로서는, (ii') 불화 아릴 붕소 화합물이 (ii'') 삼불화 붕소 화합물에 대해서 1 미만, 특히 0.1 이하인 것이 바람직하다.

[0060] 상기 2종류의 반응 개시제는, 다른 반응 개시제를 추가로 병용하지 않고서 이 2종류만을 사용하면, 고중합도·고수율을 달성하고, 게다가 성형체로 했을 때의 취기 발생량의 증가의 억제도 가능하게 하지만, 필요에 따라서, 상기 2종류의 반응 개시제 이외에, 추가로 다른 반응 개시제를 병용해도 된다.

[0061] (ii') 불화 아릴 붕소 화합물 및 (ii'') 삼불화 붕소 화합물은, 각각을 개별적으로 반응계에 투입해도 되지만, 미리 혼합하여 반응 개시제 혼합물을 조제하고, 해당 반응 개시제 혼합물을 중합 반응에 사용하는 것이 바람직하다. (ii') 불화 아릴 붕소 화합물과 (ii'') 삼불화 붕소 화합물 이외에 다른 반응 개시제를 이용하는 경우는, 다른 반응 개시제도 아울러 혼합해도 되고, 혼합하지 않아도 되다.

[0062] 보다 적합하게는, (ii') 불화 아릴 붕소 화합물과 (ii'') 삼불화 붕소 화합물을 미리 혼합하여, (ii') 불화 아릴 붕소 화합물을 (ii'') 삼불화 붕소 화합물에 배위시킨 반응 개시제 복합체를 생성시키고, 이러한 반응 개시제 복합체를 포함하는 반응 개시제 혼합물을 이용하는 것이 바람직하다. 배위에 의해, (ii'') 삼불화 붕소 화합물의 루이스산성이 강대화된다고 추찰되기 때문이다.

[0063] <(iii) 층상 복수산화물>

[0064] 본 발명의 제조 방법에서는, 추가로, (iii) 층상 복수산화물을 사용한다. (iii) 층상 복수산화물은, 하기 식 (1)로 표시된다. $[(M^{2+})_x(M^{3+})_y(OH)_{2(x+y)}](A^{n-})_{x/n}\cdot z(H_2O)$ (1)

[0065] 식(1) 중, M^{2+}는 2가의 금속 이온을 나타낸다. M^{3+}은 3가의 금속 이온을 나타낸다. A^{n-}은 n가의 음이온을 나타내며, 복수의 음이온을 포함하고 있어도 된다. x는 $0<x\leq 6.0$의 범위이다. n은 1~3의 정수이다. y, z는 0 이상의 수이다.

[0066] 2가의 금속 이온(M^{2+})으로서는, 알칼리 토류 금속 이온(Mg^{2+} 등), Mn^{2+}, Fe^{2+}, Co^{2+}, Ni^{2+}, Cu^{2+}, Zn^{2+}를 들 수 있다.

[0067] 3가의 금속 이온(M^{3+})으로서는, Al^{3+}, Fe^{3+}, Cr^{3+}, Co^{3+}, In^{3+}을 들 수 있다.

[0068] n가의 음이온(A^{n-})으로서는, OH^-, F^-, Cl^-, Br^-, NO^{3-}, CO_3^{2-}, SO_4^{2-}, $Fe(CN)_6^{3-}$, CH_3COO^-, 옥살산 이온, 살리실산 이온을 들 수 있다.

[0069] 그 중에서도, (iii) 층상 복수산화물로서는, 상기한 일반식(1)에 있어서의 2가의 금속 이온(M^{2+})이 알칼리 토류 금속 이온이고, 3가의 금속 이온(M^{3+})이 Al^{3+}이며, n가의 음이온(A^{n-})이 CO_3^{2-} 및/또는 OH^-인, 하이드로탈사이트인 것이 바람직하다. 더욱이, 하이드로탈사이트 중에서도, 상기한 일반식(1)에 있어서의 2가의 금속 이온(M^{2+})이 Mg^{2+}이고, 3가의 금속 이온(M^{3+})이 Al^{3+}이며, n가의 음이온(A^{n-})이 CO_3^{2-} 및/또는 OH^-로 표시되는 화합물이 특히 바람직하다.

[0070] 전술한 하이드로탈사이트로서는, 예를 들면, $Mg_{1.5}Al_{0.5}(OH)_4(CO_3)_{0.75}\cdot 1.0H_2O$로 나타나는 천연 하이드로탈사이트, $Mg_{4.5}Al_2(OH)_{13}CO_3\cdot 1.5H_2O$로 나타나는 합성 하이드로탈사이트를 들 수 있다. 하이드로탈사이트는, 시판품을 사용할 수 있고, 예를 들면, 클라리언트 케미컬즈사제, Hycite(등록상표) 713($Mg_6Al_2(OH)_{16}CO_3\cdot 1.5H_2O$)을 사용할 수 있다.

[0071] 본 발명에서는, (iii) 층상 복수산화물을 사용하는 것에 의해, 옥시메틸렌 공중합체 수지 조성물을 이용하여 얻어진 성형체로부터 폼알데하이드 등의 취기가 발생하는 것을 억제할 수 있다. 특히, 통상의 환경하뿐만 아니라 고온 다습 환경하에서 보관된 옥시메틸렌 공중합체 수지 조성물을 이용하여 얻어진 성형체로부터의 취기 발생도 억제할 수 있는 점에서 우수하다. 그 이유는 확실하지는 않지만, 본 발명자들은 다음과 같이 추찰하고 있다. 우선, 옥시메틸렌 공중합체 수지 조성물로부터 얻어진 성형체로부터 취기가 발생하는 이유의 하나를, 수지 조성물 제조 시의 부반응이 수지의 구조의 일부에 영향을 주어, 보관 시에 당해 구조가 분해되고, 성형 시에 분해물에 기인하여 취기가 발생하며, 그 취기가 성형체 중에 잔존하는 것에 있다고 추측하고 있다. 이와 같은 이유로 성형체로부터 취기가 발생한다고 추찰되는 바, 본 발명에 있어서는, (ii') 불화 아릴 붕소 화합물 및 (ii'') 삼불화 붕소 화합물과 함께 (iii) 층상 복수산화물을 사용하는 것에 의해, 제조 시에 부반응이 일어나 구조의 일부가 변화했다고 하더라도, 보관 시에 있어서의 가수분해가 억제되기 때문에, 그 결과, 성형체로부터의 취기의 발생이 억제되는 것이라고 추찰된다. 또, 가수분해가 진행되었다고 하더라도, (iii) 층상 복수산화물은 산을 무해화하는 경우도 있어, 가수분해가 진행되었을 때에 발생하는 산 성분에 의한 취기의 발생도 억제할 수 있다.

[0072] (iii) 층상 복수산화물의 첨가량은, (i) 옥시메틸렌 공중합체 100질량부당 0.003~1질량부로 한다. 적합하게는, 0.003~0.6질량부, 0.004~0.6질량부 또는 0.005~0.5질량부로 한다. 보다 적합하게는, 0.005~0.2질량부, 특히 적합하게는 0.01~0.2질량부로 한다. (iii) 층상 복수산화물의 첨가량을 상기 범위 내로 설정함으로써, 효과적으로 취기의 발생을 억제할 수 있다.

[0073] 본 발명의 제조 방법에 있어서는, 상기한 (i') 트라이옥세인, (i'') 코모노머, (ii') 불화 아릴 붕소 화합물, (ii'') 삼불화 붕소 화합물 및 (iii) 층상 복수산화물 이외에, 추가로 다른 재료를 사용할 수 있다.

[0074] <(iv) 힌더드 페놀계 산화 방지제>

[0075] 다른 재료로서, (iv) 힌더드 페놀계 산화 방지제를 사용하는 것이 바람직하다. 힌더드 페놀계 산화 방지제는, 옥시메틸렌 공중합체에 대해서 산화 방지 작용을 갖는 힌더드 페놀 화합물이면 특별히 한정되지 않지만, 예를 들면, 2,2'-메틸렌-비스(4-메틸-6-t-뷰틸페놀), 4,4'-메틸렌-비스(2,6-다이-t-뷰틸페놀), 1,3,5-트라이메틸-2,4,6-트리스(3,5-다이-t-뷰틸-4-하이드록시벤질)벤젠, 3,5-다이-t-뷰틸-4-하이드록시벤질다이메틸아민, 다이스테아릴-3,5-다이-t-뷰틸-4-하이드록시벤질포스포네이트, 다이에틸-3,5-다이-t-뷰틸-4-하이드록시벤질포스포네이트, 2,6,7-트라이옥사-1-포스파-바이사이클로[2.2.2]옥트-4-일-메틸-3,5-다이-t-뷰틸-4-하이드록시하이드로신나

메이트, 3,5-다이-t-뷰틸-4-하이드록시페닐-3,5-다이스테아릴-싸이오트라이아질아민, 2-(2-하이드록시-3,5-다이-t-뷰틸페닐)-5-클로로벤조트라이아졸, 2,6-다이-t-뷰틸-4-하이드록시메틸페놀, 2,4-비스-(n-옥틸싸이오)-6-(4-하이드록시-3,5-다이-t-뷰틸아닐리노)-1,3,5-트라이아진, N,N'-헥사메틸렌비스(3,5-다이-t-뷰틸-4-하이드록시-하이드로신남아마이드), 옥타데실-3-(3,5-다이-t-뷰틸-4-하이드록시페닐)프로피오네이트, 1,6-헥세인다이올-비스[3-(3,5-다이-t-뷰틸-4-하이드록시페닐)프로피오네이트], 펜타에리트리톨-테트라키스[3-(3,5-다이-t-뷰틸-4-하이드록시페닐)프로피오네이트], 트라이에틸렌 글라이콜-비스[3-(3,5-다이메틸-4-하이드록시페닐)프로피오네이트], 트라이에틸렌 글라이콜-비스[3-(3-t-뷰틸-4-하이드록시-5-메틸페닐)프로피오네이트], 트라이에틸렌 글라이콜-비스[3-(3,5-다이-t-뷰틸-4-하이드록시페닐)프로피오네이트], 2,2'-싸이오다이에틸-비스[3-(3,5-다이-t-뷰틸-4-하이드록시페닐)프로피오네이트]를 들 수 있다. 이들 힌더드 페놀 화합물은, 1종류를 단독으로 사용해도 되고, 2종류 이상을 병용해도 된다. 이들 중에서, 1,3,5-트라이메틸-2,4,6-트리스(3,5-다이-t-뷰틸-4-하이드록시벤질)벤젠, 펜타에리트리톨-테트라키스[3-(3,5-다이-t-뷰틸-4-하이드록시페닐)프로피오네이트], 트라이에틸렌 글라이콜-비스[3-(3-t-뷰틸-4-하이드록시-5-메틸페닐)프로피오네이트]가 바람직하고, 트라이에틸렌 글라이콜-비스[3-(3-t-뷰틸-4-하이드록시-5-메틸페닐)프로피오네이트]가 특히 바람직하다.

[0076] (iv) 힌더드 페놀계 산화 방지제의 사용에 의해, 옥시메틸렌 공중합체의 점도를 유지하고, 분자량의 저하를 억제하기 쉽게 할 수 있다.

[0077] (iv) 힌더드 페놀계 산화 방지제의 첨가량은, 다른 재료의 종류나 양 등에 따라 적절히 결정하면 되지만, 적합하게는, (i) 옥시메틸렌 공중합체 100질량부당 0.01~1질량부이고, 보다 적합하게는 0.01~0.5질량부이며, 특히 적합하게는 0.05~0.5질량부이다. (iv) 힌더드 페놀계 산화 방지제의 사용량이 지나치게 적으면, 옥시메틸렌 공중합체의 산화 분해가 생겨, 제조 시뿐만 아니라 성형체로부터도 취기가 발생하기 쉬워질 우려가 있다. (iv) 힌더드 페놀계 산화 방지제의 사용량이 지나치게 많으면, 금형 오염의 우려가 있다.

[0078] <(v) 질소 함유 화합물>

[0079] 또한, 본 발명의 제조 방법에 있어서는, 다른 재료로서, (v) 질소 함유 화합물을 사용하는 것이 바람직하다. (v) 질소 함유 화합물을 사용함으로써, 성형체로부터의 취기, 특히 고온 다습 환경하에서 보관한 수지 조성물을 이용하여 얻어진 성형체로부터의 취기의 발생을 보다 유효하게 억제할 수 있다.

[0080] (v) 질소 함유 화합물로서는, 특별히 한정되지 않지만, 예를 들면, 아미노 치환 트라이아진 화합물, 폴리아마이드 수지, 힌더드 아민 화합물, 다이카복실산 하이드라자이드 등을 들 수 있다. 이들 중에서, 아미노 치환 트라이아진 화합물, 폴리아마이드 수지, 및 힌더드 아민 화합물로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종류가 바람직하고, 특히 아미노 치환 트라이아진 화합물이 바람직하다. 또한, 이들 질소 함유 화합물은, 1종류를 단독으로 사용해도 되고, 2종류 이상을 병용해도 된다.

[0081] 아미노 치환 트라이아진 화합물로서는 특별히 한정되지 않지만, 예를 들면, 구아나민, 멜라민, N-뷰틸멜라민, N-페닐멜라민, N,N-다이페닐멜라민, N,N-다이알릴멜라민, N,N',N''-트라이페닐멜라민, N,N',N''-트라이메틸올멜라민 등의 메틸올멜라민, 헥사메톡시메틸멜라민 등의 알킬화 멜라민류, 벤조구아나민, 2,4-다이아미노-6-메틸-sym-트라이아진, 2,4-다이아미노-6-뷰틸-sym-트라이아진, 2,4-다이아미노-6-벤질옥시-sym-트라이아진, 2,4-다이아미노-6-뷰톡시-sym-트라이아진, 2,4-다이아미노-6-사이클로헥실-sym-트라이아진, 2,4-다이아미노-6-클로로-sym-트라이아진, 2,4-다이아미노-6-머캅토-sym-트라이아진, 아멜린(N,N,N',N''-테트라사이아노에틸벤조구아나민) 등을 들 수 있다. 그 중에서도, 멜라민, 메틸올멜라민, 알킬화 멜라민, 벤조구아나민, 및 수용성의 멜라민-폼알데하이드 수지가 바람직하다. 상기한 아미노 치환 트라이아진 화합물은, 1종류를 단독으로 이용해도, 2종류 이상을 조합하여 이용해도 된다. 이들 아미노 치환 트라이아진 화합물은, 열안정제로서 사용된다.

[0082] 폴리아마이드 수지는, 분자 중에 2개 이상의 아마이드 결합을 갖는 수지이면 특별히 한정되지 않지만, 예를 들면 나일론-6, 나일론-6,6, 나일론-6,10, 이들의 3원 공중합체, 중합 지방산계 폴리아마이드 수지 및 폴리아마이드 엘라스토머 등을 들 수 있다. 이들 중에서는, 중합 지방산계 폴리아마이드 수지 또는 폴리아마이드 엘라스토머가 특히 바람직하다. 이들 폴리아마이드 수지는 1종류를 단독으로 이용해도, 2종류 이상을 조합하여 이용해도 된다.

[0083] 여기에서, 중합 지방산계 폴리아마이드 수지란, 중합 지방산과 다이아민의 중축합체로 구성되는 폴리아마이드 수지를 말한다.

[0084] 중합 지방산이란, 불포화 지방산의 중합체, 또는 이 중합체를 수소 첨가하여 얻어지는 것이며, 중합 지방산으로

서는, 예를 들면 10~24의 탄소수를 갖고, 이중 결합 또는 삼중 결합을 1개 이상 갖는 일염기성 지방산의 이량체(다이머산) 또는 그의 수소 첨가물을 들 수 있다. 다이머산으로서는, 예를 들면, 올레산, 리놀레산 및 에루크산 등의 이량체를 들 수 있다.

[0085] 다이아민으로서는, 헥사메틸렌다이아민, 헵타메틸렌다이아민, 옥타메틸렌다이아민, 데카메틸렌다이아민 및 메타자일릴렌다이아민 등을 들 수 있다.

[0086] 폴리아마이드 엘라스토머란, 하드 세그먼트와 소프트 세그먼트를 갖고, 하드 세그먼트가 폴리아마이드로 구성되며, 소프트 세그먼트가 폴리아마이드 이외의 폴리머로 구성되는 폴리아마이드 수지를 말한다. 하드 세그먼트를 구성하는 폴리아마이드로서는, 예를 들면 나일론-6, 나일론-6,6, 나일론-6,10, 이들의 3원 공중합체, 중합 지방산계 폴리아마이드 수지 등을 들 수 있다. 폴리아마이드 이외의 폴리머로서는, 예를 들면 지방족 폴리에스터 및 지방족 폴리에터를 들 수 있다. 지방족 폴리에스터로서는, 예를 들면 폴리(ε-카프로락톤), 폴리에틸렌 아디페이트, 폴리뷰틸렌 아디페이트 및 폴리뷰틸렌 석시네이트 등을 들 수 있다. 지방족 폴리에터로서는, 예를 들면 폴리에틸렌 옥사이드, 폴리프로필렌 옥사이드 등의 폴리옥시알킬렌 글라이콜을 들 수 있다.

[0087] 힌더드 아민 화합물로서는 특별히 한정되지 않지만, 예를 들면, N,N',N'',N'''-테트라키스-(4,6-비스-(뷰틸-(N-메틸-2,2,6,6-테트라메틸피페리딘-4-일)아미노)-트라이아진-2-일)-4,7-다이아자데케인-1,10-다이아민, 다이뷰틸아민·1,3,5-트라이아진·N,N'-비스(2,2,6,6-테트라메틸-4-피페리딜)-1,6-헥사메틸렌다이아민과 N-(2,2,6,6-테트라메틸-4-피페리딜)뷰틸아민의 중축합물(BASF, Chimassorb(등록상표) 2020FDL), 폴리[{6-(1,1,3,3-테트라메틸뷰틸)아미노-1,3,5-트라이아진-2,4-다이일}{(2,2,6,6-테트라메틸-4-피페리딜}이미노)헥사메틸렌{(2,2,6,6-테트라메틸-4-피페리딜)이미노}], 석신산 다이메틸과 4-하이드록시-2,2,6,6-테트라메틸-1-피페리딘 에탄올의 중축합물(BASF, Tinuvin(등록상표) 622SF), 비스(1,2,2,6,6-펜타메틸-4-피페리딜)[[3,5-비스(1,1-다이메틸에틸)-4-하이드록시페닐]메틸]뷰틸 말로네이트, 비스(2,2,6,6-테트라메틸-4-피페리딜) 세바케이트, 비스(1,2,2,6,6-펜타메틸-4-피페리딜) 세바케이트, 및 1-[2-[3-(3,5-다이-t-뷰틸-4-하이드록시페닐)프로피온일옥시]에틸]-4-[3-(3,5-다이-t-뷰틸-4-하이드록시페닐)프로피온일옥시]-2,2,6,6-테트라메틸피페리딘을 들 수 있다. 그 중에서도, 비스(2,2,6,6-테트라메틸-4-피페리딜) 세바케이트, 비스(1,2,2,6,6-펜타메틸-4-피페리딜) 세바케이트 및 석신산 다이메틸과 4-하이드록시-2,2,6,6-테트라메틸-1-피페리딘 에탄올의 중축합물이 바람직하다. 상기한 힌더드 아민 화합물은, 1종류를 단독으로 이용해도, 2종류 이상을 조합하여 이용해도 된다. 이들 힌더드 아민 화합물은, 광안정제, 산화 방지제로서 사용된다.

[0088] (v) 질소 함유 화합물의 첨가량은, 다른 재료의 종류나 양 등에 따라 적절히 결정하면 되지만, 적합하게는, (i) 옥시메틸렌 공중합체 100질량부당 0.01~0.3질량부이고, 보다 적합하게는, 0.01질량부 이상 0.3질량부 미만이며, 특히 적합하게는 0.01~0.1질량부이다. (v) 질소 함유 화합물의 사용량이 지나치게 적은 경우, 점도 저하가 발생할 우려나, 취기, 특히 고온 다습 환경하에서 보관하는 경우의 취기가 발생하기 쉬워질 우려가 있다. (v) 질소 함유 화합물을 과잉으로 사용하면, 성형체로부터의 취기, 특히 고온 다습 환경하에서 보관한 후에 성형을 행한 경우의 성형체로부터의 취기가 발생하기 쉬워질 우려가 있다.

[0089] <연쇄 이동제>

[0090] 본 발명의 제조 방법에 있어서는, 중합도를 조절하는 관점에서, 다른 재료로서, 연쇄 이동제(분자량 조절제라고도 부른다.)를 사용해도 된다. 연쇄 이동제의 종류는, 특별히 한정되지 않지만, 예를 들면, 카복실산, 카복실산 무수물, 에스터, 아마이드, 이미드, 페놀류, 아세탈 화합물 등을 들 수 있고, 특히 페놀, 2,6-다이메틸페놀, 메틸알, 폴리아세탈 다이메톡사이드, 메톡시메틸알, 다이메톡시메틸알, 트라이메톡시메틸알, 옥시메틸렌 다이-n-뷰틸 에터가 적합하게 이용된다. 그 중에서도 가장 바람직한 것은 메틸알이다. 연쇄 이동제는, 필요에 따라서 중합 반응에 불활성인 용매에 희석하여 사용할 수 있다.

[0091] 연쇄 이동제의 첨가량은, 원하는 MFR에 따라서 적절히 결정하면 된다. 일반적으로는, 중합 원료 중의 (i') 트라이옥세인에 대해서, 0.5질량% 이하, 적합하게는 0.3질량% 이하의 범위에서 조정된다. 첨가량의 하한치는 특별히 제한되지 않고, 0질량%보다 많으면 된다. 한편, 연쇄 이동제는 반드시 사용하지 않아도 되고, 사용하지 않는 경우, 당연한 것이지만 첨가량은 0질량%가 된다.

[0092] 연쇄 이동제를 중합 반응에 불활성인 용매에 희석하여 사용하는 경우, 용매로서는, 헥세인, 헵테인, 사이클로헥세인 등의 지방족 탄화수소; 벤젠, 톨루엔, 자일렌 등의 방향족 탄화수소; 메틸렌 다이클로라이드, 에틸렌 다이클로라이드 등의 할로젠화 탄화수소; 폼산 메틸, 폼산 에틸, 아세트산 메틸 등의 카복실산 에스터; 아세톤, 2-뷰탄온, 2-펜탄온, 3-펜탄온 등의 저분자량의 케톤; 1,2-다이메톡시에테인, 다이에틸렌 글라이콜 다이메틸

에터, 1,4-다이옥세인, n-뷰틸 에터 등의 에터 등을 들 수 있다. 그 중에서도, 본 발명의 제조 방법에 있어서 필수는 아니지만, 생성된 옥시메틸렌 공중합체로부터 제거하는 관점에서, 1기압에서의 비점이 115℃ 이하인 용매가 바람직하다.

[0093] 본 발명의 제조 방법에서는, 연쇄 이동제의 양을 증가시키는 것에 의해, 중합 공정에 있어서 생산 안정성을 확보하면서 생산량을 더 증대하는 것이 가능하다. 구체적으로는, 본 발명의 제조 방법에 있어서는, 반응 개시제로서 (ii') 불화 아릴 붕소 화합물과 (ii'') 삼불화 붕소 화합물을 사용하지 않는 점 이외에는 마찬가지의 조건에서 옥시메틸렌 공중합체를 제조하는 경우에 비해, 연쇄 이동제를 10~40질량% 증량하는 것을 가능하게 한다.

[0094] 한편, 연쇄 이동제의 양이 사용 가능량을 초과하면, 얻어지는 옥시메틸렌 공중합체의 MFR이 원하는 값보다도 큰 값이 된다는 현상이 일어나므로, 이 현상의 유무를 확인하는 것에 의해, 연쇄 이동제의 사용 가능량의 상한을 결정할 수 있다. 예를 들면, MFR이 원하는 값의 120%보다 큰 값이 된 시점의 연쇄 이동제의 사용량을 사용 가능량의 상한이라고 판단할 수 있다. 마찬가지로, 연쇄 이동제의 양이 사용 가능량을 하회하면, 얻어지는 옥시메틸렌 공중합체의 MFR이 원하는 값보다도 작은 값이 된다는 현상이 일어나므로, 이 현상의 유무를 확인하는 것에 의해, 연쇄 이동제의 사용 가능량의 하한을 결정할 수 있다. 예를 들면 MFR이 원하는 값의 80%보다 작은 값이 된 시점의 연쇄 이동제의 사용량을 사용 가능량의 하한이라고 판단할 수 있다.

[0095] <중합 반응>

[0096] 본 발명의 제조 방법에 있어서는, (i') 트라이옥세인, (i'') 코모노머, 및 반응 개시제{(ii') 불화 아릴 붕소 화합물과 (ii'') 삼불화 붕소 화합물}를 이용하여 중합 반응을 행한다. 중합 반응의 형식은, 특별히 한정되는 것은 아니고, 종래 공지된 옥시메틸렌 공중합체의 제조 방법과 마찬가지의 형식으로 행할 수 있다. 적합하게는, 괴상 중합, 현탁 중합, 용액 중합, 또는 용융 중합의 어느 것이어도 되고, 괴상 중합이 특히 바람직하다.

[0097] 괴상 중합은, 용융 상태에 있는 모노머를 이용하고, 실질상 용매를 이용하지 않는 중합법이다. 괴상 중합에서는, 중합의 진행에 수반하여, 모노머 혼합액 중에 중합물이 정석되고, 이윽고 계 전체가 괴상화 및 분상화되어 고체상의 폴리머가 얻어진다. 중합은, 산소의 비존재하, 바람직하게는 질소 분위기하에서 행한다.

[0098] 중합 반응에 이용되는 중합기는 특별히 한정되지 않지만, 예를 들면, 괴상 중합의 경우, 배치식에서는 옥시메틸렌 공중합체의 제조에 있어서 일반적으로 이용되는 교반기 부착된 반응조가, 연속식에서는 코니더, 2축 스크루식 연속 압출 혼합기, 2축 패들 타입의 연속 혼합기 등, 지금까지 제안되어 있는 트라이옥세인 등의 연속 중합 장치가 사용 가능하다. 복수의 중합기를 조합하여 사용할 수도 있다.

[0099] 또한, 중합 반응에 사용되는 (i') 트라이옥세인, (i'') 코모노머, 반응 개시제 등의 원료의, 중합 장치로의 공급 방법이나 첨가 방법은 특별히 한정되지 않지만, 전술한 원료를 중합기 입구에서 합류시켜 중합기 내에 도입하여 중합 반응을 진행시켜도 되고, 일부의 원료를 미리 혼합한 후, 남는 원료와 중합기 입구에서 합류시켜 중합기 내에 도입하여 중합 반응을 진행시켜도 된다. 원료의 일부 혹은 전량을 미리 액상 상태를 유지하면서 충분히 혼합하고, 얻어진 원료 혼합액을 중합 장치에 공급하고, 나머지 원료가 있는 경우는 추가로 나머지 원료도 공급하여 중합 반응을 행하는 방법이, 중합 반응에 필요한 반응 개시제량의 저감이 가능하고, 결과로서 옥시메틸렌 공중합체 제품으로부터의 폼알데하이드 등의 취기 발생량이 저감되므로 바람직하다.

[0100] (ii') 불화 아릴 붕소 화합물과 (ii'') 삼불화 붕소 화합물은, 미리 혼합해 두어, 반응 개시제 혼합물의 상태로 이용하는 것이 바람직하다.

[0101] 반응 개시제는, 반응계에 직접 첨가해도 되지만, 반응계에 균일하게 분산시킬 수 있으므로, 중합 반응에 악영향이 없는 유기 용매로 희석하여 첨가하는 것이 바람직하다. 반응 개시제를 중합 반응에 불활성인 용매에 희석하여 사용하는 경우, 용매로서는, 헥세인, 헵테인, 사이클로헥세인 등의 지방족 탄화수소; 벤젠, 톨루엔, 자일렌 등의 방향족 탄화수소; 메틸렌 다이클로라이드, 에틸렌 다이클로라이드 등의 할로젠화 탄화수소; 폼산 메틸, 폼산 에틸, 아세트산 메틸 등의 카복실산 에스터; 아세톤, 2-뷰탄온, 2-펜탄온, 3-펜탄온 등의 저분자량의 케톤; 1,2-다이메톡시에테인, 다이에틸렌 글라이콜 다이메틸 에터, 1,4-다이옥세인, n-뷰틸 에터 등의 에터 등을 들 수 있다. 그 중에서도, 본 발명의 제조 방법에 있어서 필수는 아니지만, 생성된 옥시메틸렌 공중합체로부터 제거하는 관점에서, 1기압에서의 비점이 115℃ 이하인 용매가 바람직하다.

[0102] 중합 반응의 온도는 특별히 한정되는 것은 아니고, 통상, 60~120℃이다. 중합 반응 시의 압력은 특별히 한정되는 것은 아니지만, 대기압을 100kPa로 한 경우, 절대압으로 99.0~101.00kPa의 범위가 바람직하다. 중합 반응의 시간(중합 장치 내의 체류 시간)은 특별히 한정되는 것은 아니고, 통상, 2~30분이다. 중합 반응 시에 교

반을 행하는 경우, 교반 날개의 회전 속도는, 적절히 설정하면 되지만, 10～100rpm, 특히 20～60rpm이 바람직하다.

[0103] 중합 반응에 의해 반응 생성물이 얻어진다. 반응 생성물은, 미반응 원료 등을 제거하기 전의 상태이며, 즉, (i) 옥시메틸렌 공중합체와 미반응 원료 등을 포함하고 있다. 본 발명의 제조 방법에서는, 반응 생성물에 있어서의 (i) 옥시메틸렌 공중합체의 함유율(이하, POM 함유율이라고 부르는 경우가 있다.)은, 높은 경향이 있고, 바람직하게는 92%보다 높으며, 보다 바람직하게는 93.5% 이상이고, 특히 바람직하게는 95% 이상이며, 상한은 특별히 제한되지 않고 100질량% 이하이다. 반응 생성물의 POM 함유율이 이들 값이 되도록, 중합 조건을 제어하는 것이 바람직하다. 반응 생성물의 POM 함유율이 높은 것은, 미반응 모노머가 적어, 중합 반응이 충분히 진행된 것을 의미한다. 따라서, 반응 생성물의 POM 함유율을 높게 하는 것에 의해, 미반응 원료의 회수를 위한 에너지 소비를 삭감하는 것이 가능해진다.

[0104] 반응 생성물의 POM 함유율은, 다음의 방법에 의해 측정된다. 즉, 중합 반응에 의해 얻어진 반응 생성물의 일부를 회수하여, 그 중량(이하, Ag)을 측정한다. 이어서, 미반응 모노머 제거를 위해서 반응 생성물을 아세톤으로 2회 세정한 후에, 아세톤 및 잔존하는 미반응 모노머를 진공 건조기에 의해 60℃에서 2시간 진공 건조한다. 진공 건조 후의 중량(Bg)을 측정한다. 얻어진 값을 하기 식에 도입하여, 반응 생성물의 POM 함유율을 산출한다.

[0105] POM 함유율(중량%)=B(g)/A(g)×100

[0106] <중합 반응의 정지>

[0107] 중합 반응이 충분히 진행된 후, 필요에 따라서, 공지된 정지제를 반응계에 혼합하여 반응 개시제 및 중합 성장 말단을 실활시켜, 중합 반응을 정지시켜도 된다. 공지된 정지제로서 트라이페닐포스핀 등의 3가의 유기 인 화합물; 알칼리 금속의 수산화물; 알칼리 토류 금속의 수산화물; 다이에틸아민, 트라이에틸아민, 트라이뷰틸아민, 트라이에탄올아민, N-메틸다이에탄올아민, N,N-다이에틸하이드록실아민, N-아이소프로필하이드록실아민, N,N-비스옥타데실하이드록실아민, N,N-다이벤질하이드록실아민 등의 아민 화합물이 알려져 있다. 그 중에서도, N,N-다이에틸하이드록실아민은 제품으로부터의 폼알데하이드 발생량이 저감되고, 성형 시의 몰드 디포짓의 발생이 적은 것과 같은 특성이 우수하며, 입수도 용이하므로 특히 바람직하다.

[0108] 정지제의 첨가량으로서는, 반응 개시제를 실활시키는 데 충분한 양이면 특별히 제한은 없지만, 반응 개시제에 대한 몰비로서, 1.0×10^{-1}～1.0×10^{1}의 범위로 통상 사용된다.

[0109] 정지제를 용액, 현탁액의 형태로 사용하는 경우, 사용되는 용제는 특별히 한정되는 것은 아니지만, 물, 알코올류 외에, 아세톤, 메틸 에틸 케톤, 헥세인, 사이클로헥세인, 헵테인, 벤젠, 톨루엔, 자일렌, 메틸렌 다이클로라이드, 에틸렌 다이클로라이드 등의 각종 지방족 및 방향족의 유기 용매가 사용 가능하다.

[0110] 정지제의 첨가, 혼합을 행하기 위한 장치, 첨가의 타이밍은 특별히 한정되는 것은 아니고, 예를 들면, 전술한 중합기에 직렬로 접속된, 중합기와 마찬가지의 사양의 혼합기를 사용하여, 정지제를 상기 혼합기의 입구에 있어서 첨가하고 혼합하는 방법을 들 수 있다. 정지제를 첨가하고 혼합할 때의 온도는, 특별히 한정되는 것은 아니고, 바람직하게는 0～160℃, 특히 바람직하게는 0～120℃이다. 또한, 압력은 특별히 한정되는 것은 아니지만, 대기압을 100kPa로 한 경우, 절대압으로 99.0～101.0kPa의 범위가 바람직하다. 첨가 후의 혼합을 행하는 시간(혼합기 내의 체류 시간)은 특별히 한정되는 것은 아니고, 바람직하게는, 1～150분, 특히 바람직하게는 1～120분이다.

[0111] 중합 반응이 충분히 진행되고, 필요에 따라서 행해지는 중합 정지 공정이 완료되어, 반응 생성물을 얻는다.

[0112] <안정화>

[0113] 중합 반응이 충분히 진행되고, 필요에 따라서 행해지는 중합 정지 공정이 완료되어, 반응 생성물을 얻은 후에, 중합기로부터 배출된 반응 생성물과 공지된 안정제를, 필요에 따라서 블렌딩하고, 단축 또는 2축 압출기, 2축의 패들형 연속 혼합기 등에 의해 가열 용융 혼련한다. 이에 의해, 열적으로 불안정한 부분을 열분해하고, 감압하에서 탈기를 행할 수 있다. 이와 같은 조작을 안정화라고 부른다.

[0114] 반응 생성물은, 중합기로부터 배출한 후, 가열 용융 혼련 전(블렌딩을 하는 경우는 블렌딩 전)에, 필요에 따라서 터보 밀 등으로 분쇄해도 된다.

[0115] 반응 생성물과 안정제를 블렌딩하는 경우, 블렌딩은 공지된 방법에 의해 행하면 되고, 예를 들면, 전술한 중합기에 직렬로 접속된, 생성물과 정지제의 혼합을 행한 혼합기를 이용하여, 용융 혼련해도 된다. 용융 혼련을 행

하기 위한 장치는, 바람직하게는, 벤트 기능을 갖는 것이 바람직하고, 그와 같은 장치로서는, 예를 들면, 적어도 1개의 벤트 구멍을 갖는 단축 또는 다축의 연속 압출 혼련기, 2축의 표면 갱신형 횡형 혼련기 등을 들 수 있다. 이들 장치는 각각 단독으로 이용해도 되고, 2개 이상의 장치를 조합하여 이용해도 된다.

[0116] 반응 생성물과 안정제를 미리 블렌딩하지 않는 경우, 반응 생성물의 라인에 안정제를 연속 공급하면 된다. 혹은, 2축 압출기에 반응 생성물과 안정제를 별도 라인으로 공급하고, 2축 압출기 내에서 가열 용융 혼련하면 된다.

[0117] 본 발명의 제조 방법에 있어서는, 이 안정화 공정에 있어서, 상기의 안정제 대신에 또는 안정제와 함께 (iii) 층상 복수산화물을 사용한다. (iii) 층상 복수산화물은, 안정제와 마찬가지로, 반응 생성물과 블렌딩하고 나서 가열 용융 혼련해도 되고, 반응 생성물의 라인에 연속 공급해도 되며, 반응 생성물과는 별도의 라인으로 2축 압출기에 연속 공급해도 된다. (iii) 층상 복수산화물은, 공지된 안정제나, 후술하는 (iv) 힌더드 페놀계 산화 방지제, (v) 질소 함유 화합물 및 공지된 첨가제 중 적어도 하나와 동시에 첨가해도 되고, 따로따로 첨가해도 된다.

[0118] 본 발명의 제조 방법에 있어서, (iv) 힌더드 페놀계 산화 방지제 또는 (v) 질소 함유 화합물을 사용하는 경우, 본 공정에서, 상기의 안정제 대신에 또는 안정제와 함께 (iv) 힌더드 페놀계 산화 방지제 또는 (v) 질소 함유 화합물을 사용하는 것이 바람직하다. (iv) 힌더드 페놀계 산화 방지제 또는 (v) 질소 함유 화합물은, 안정제와 마찬가지로, 반응 생성물과 블렌딩하고 나서 가열 용융 혼련해도 되고, 반응 생성물의 라인에 연속 공급해도 되며, 반응 생성물과는 별도의 라인으로 2축 압출기에 연속 공급해도 된다. (iv) 힌더드 페놀계 산화 방지제 또는 (v) 질소 함유 화합물은, 공지된 안정제, (iii) 층상 복수산화물 및 후술하는 공지된 첨가제 중 적어도 하나와 동시에 첨가해도 되고, 따로따로 첨가해도 된다.

[0119] 본 공정에서 사용하는 공지된 안정제로서는, 예를 들면, 힌더드 페놀계 산화 방지제 이외의 산화 방지제; 폼알데하이드 포착제; 산 보충제 등을 들 수 있다. 공지된 안정제는, (iii) 층상 복수산화물, (iv) 힌더드 페놀계 산화 방지제, (v) 질소 함유 화합물 및 공지된 첨가제 중 적어도 하나와 동시에 첨가해도 되고, 따로따로 첨가해도 된다.

[0120] 또한, 본 공정에서는 공지된 첨가제를 사용해도 된다. 공지된 첨가제로서는, 예를 들면 유리 섬유 등의 무기 충전제; 결정화 촉진제(핵제); 이형제; 접동제; 착색제 등을 들 수 있다. 공지된 첨가제는, 공지된 안정제, (iii) 층상 복수산화물, (iv) 힌더드 페놀계 산화 방지제 및 (v) 질소 함유 화합물 중 적어도 하나와 동시에 첨가해도 되고, 따로따로 첨가해도 된다.

[0121] 용융 혼련을 행하는 온도는, 중합 반응에 의해 얻어지는 생성물의 융점 이상이면 특별히 한정되지 않고, 170℃ 이상 270℃ 이하의 온도 범위가 바람직하며, 190℃ 이상 250℃ 이하가 보다 바람직하다. 용융 혼련의 온도가 270℃ 이하이면, 용융 혼련 중에, 생성물 및 용융 혼련하여 얻어지는 옥시메틸렌 공중합체의 분해 열화가 일어나기 어렵다.

[0122] 용융 혼련을 행할 때의 압력은, 특별히 한정되는 것은 아니지만, 미반응 원료의 환상 올리고머, 환상 올리고머 유래의 폼알데하이드 성분, 헤미폼알 말단 유래의 폼알데하이드 등을 제거하기 위해서, 감압하에서, 탈휘(脫揮) 처리와 함께 행하는 것이 바람직하다. 감압 탈휘는, 전술한 벤트 구멍으로부터 행해진다. 따라서, 용융 혼련의 압력은, 대기압을 100kPa로 한 경우, 절대압으로 10～100kPa의 범위가 바람직하고, 10～70kPa의 범위가 보다 바람직하며, 10～50kPa의 범위가 특히 바람직하다. 용융 혼련 시의 교반 날개의 회전 속도로서는, 2축 압출기에 있어서는 50～200rpm이 바람직하다. 2축의 표면 갱신형 횡형 혼련기에 있어서는 1～100rpm이 바람직하다.

[0123] 용융 혼련을 행하는 시간(용융 혼련 장치 내의 체류 시간)은 특별히 한정되는 것은 아니고, 바람직하게는, 1～60분, 특히 바람직하게는 1～40분이다.

[0124] 이렇게 하여, 목적물인 옥시메틸렌 공중합체 수지 조성물이 얻어진다.

[0125] 전술한 제조 공정은 일례이며, 적절히 공정의 추가나 생략을 행해도 되고, 각 공정의 내용을 변경해도 된다. 예를 들면, 중합 반응의 정지 후 안정화 전에, 필요에 따라서, 반응 생성물의 분쇄, 세정, 미반응 모노머의 분리 회수, 건조 등을 행해도 된다. 또한, 정제가 필요한 경우에는, 안정화 후에, 세정, 미반응 모노머의 분리 회수, 건조 등을 행해도 된다. 또한, 안정화 공정 후에 펠리타이즈하여 얻은 펠릿을 다시 용융 혼련해도 된다.

[0126] 또한, 본 발명의 목적을 해치지 않는 범위 내에서, 상기한 재료 이외에 공지된 첨가제 등의 재료를 사용해도 된다. 또한 추가로, 본 발명의 목적을 해치지 않는 범위 내에서, 상기한 재료를, 상기한 공정과는 다른 공정에서

이용해도 된다.

[0127] <옥시메틸렌 공중합체 수지 조성물>

[0128] 본 발명의 다른 태양은, (i) 옥시메틸렌 공중합체, (ii) 불화 아릴 붕소 화합물의 유도체 및 (iii) 층상 복수산화물을 포함하는, 옥시메틸렌 공중합체 수지 조성물(이하, 본 발명의 옥시메틸렌 공중합체 수지 조성물이라고 부르는 경우가 있다.)에 관한 것이다.

[0129] 본 발명의 옥시메틸렌 공중합체 수지 조성물은, (ii') 불화 아릴 붕소 화합물, (ii'') 삼불화 붕소 화합물 및 (iii) 층상 복수산화물을 사용하여, 임의의 방법에 의해 제조할 수 있지만, 적합하게는, 본 발명의 제조 방법에 의해 제조된다. 또한, 적합하게는, (ii') 불화 아릴 붕소 화합물과 (ii'') 삼불화 붕소 화합물을 미리 혼합하여 얻은 반응 개시제 혼합물과, (iii) 층상 복수산화물을 사용하여 제조되고, 보다 적합하게는 (ii') 불화 아릴 붕소 화합물과 (ii'') 삼불화 붕소 화합물을 미리 혼합하여 얻은 반응 개시제 혼합물과, (iii) 층상 복수산화물을 사용하여, 본 발명의 제조 방법에 의해 제조된다.

[0130] (ii') 불화 아릴 붕소 화합물, (ii'') 삼불화 붕소 화합물 및 (iii) 층상 복수산화물의 정의, 종류, 배합 목적 등의 상세는, 본 발명의 제조 방법에 관한 설명에 있어서 기재한 바와 같다.

[0131] (i) 옥시메틸렌 공중합체

[0132] (i) 옥시메틸렌 공중합체는, 옥시메틸렌 단위(-OCH_2-)와 탄소수가 2 이상인 옥시알킬렌 단위를 구성 단위로서 함유하는 고분자 화합물이다. 탄소수가 2 이상인 옥시알킬렌기는 특별히 한정되지 않고, 예를 들면, 옥시에틸렌(-OCH_2CH_2-)기, 옥시프로필렌(-$OCH_2CH_2CH_2$-)기, 옥시뷰틸렌(-$OCH_2CH_2CH_2CH_2$-)기 등을 들 수 있다. 그 중에서도, 옥시에틸렌기(-OCH_2CH_2-)가 바람직하다.

[0133] (i) 옥시메틸렌 공중합체에 있어서의 탄소수가 2 이상인 옥시알킬렌기의 함유량은, 특별히 한정되지 않지만, 옥시메틸렌기의 몰양과 옥시알킬렌기의 몰양의 합계 100몰에 대해서, 0.4몰 이상, 15몰 이하인 것이 바람직하고, 0.4몰 이상, 10몰 이하인 것이 보다 바람직하며, 0.4몰 이상, 5.0몰 이하인 것이 특히 바람직하다.

[0134] (i) 옥시메틸렌 공중합체에 있어서의 탄소수가 2 이상인 옥시알킬렌기의 함유량은, 후술하는 실시예에 나타나는 바와 같이, 1H-NMR에 의해 측정할 수 있다.

[0135] (ii) 불화 아릴 붕소 화합물의 유도체

[0136] 본 발명의 옥시메틸렌 공중합체 수지 조성물에 있어서는, (ii') 불화 아릴 붕소 화합물이, 다른 성분과 유도체를 형성한 상태로 포함되어 있다.

[0137] 예를 들면, (ii') 불화 아릴 붕소 화합물과, 불소를 포함하는 다른 재료를 사용하여 제조한 경우, 본 발명의 옥시메틸렌 공중합체 수지 조성물에는, (ii) 불화 아릴 붕소 화합물의 유도체로서, 불화 아릴 붕소 화합물의 불소 부가물이 포함된다.

[0138] 적합하게는, (ii') 불화 아릴 붕소 화합물과 (ii'') 삼불화 붕소 화합물을 미리 혼합한 반응 개시제 혼합물을 이용하여 제조하는 것에 의해, 본 발명의 옥시메틸렌 공중합체 수지 조성물에는, (ii') 불화 아릴 붕소 화합물과 (ii'') 삼불화 붕소 화합물에서 유래하는 불화 아릴 붕소 화합물의 불소 부가물이 함유된다. 이 경우, 제조 과정에 있어서의 고분자량화와 고수율화의 양립을 실현하고, 또한 성형 취기(성형체로부터 생기는 취기)의 증가를 억제하는 관점에서, (ii'') 삼불화 붕소 화합물에서 유래하는 붕소의 양(B2)에 대한 (ii') 불화 아릴 붕소 화합물에서 유래하는 붕소의 양(B1)의 몰비 B1/B2는, 0.0001~0.1인 것이 바람직하다.

[0139] (ii'') 삼불화 붕소 화합물에서 유래하는 붕소의 양(B2)과 (ii') 불화 아릴 붕소 화합물에서 유래하는 붕소의 양(B1)은, 후술하는 실시예에 나타내는 방법으로 측정할 수 있다. 즉, (ii') 불화 아릴 붕소 화합물에서 유래하는 붕소의 양(B1)에 대해서는, 불화 아릴 붕소 화합물의 유도체의 함유량을 LC-MS 분석에 의해 구하고, 붕소량을 산출함으로써, 구할 수 있다. 또한, (ii'') 삼불화 붕소 화합물에서 유래하는 붕소의 양(B2)에 대해서는, ICP 발광 분광 분석 장치를 이용하여 본 발명의 옥시메틸렌 공중합체 수지 조성물 중의 전체 붕소량(B3)을 측정하고, 전체 붕소량(B3)과 불화 아릴 붕소 화합물에서 유래하는 붕소의 양(B1)의 차로부터, 구할 수 있다.

[0140] 본 발명의 옥시메틸렌 공중합체 수지 조성물에 있어서, 적합하게는, 불화 아릴 붕소 화합물은, 트리스(펜타플루오로페닐)보레인, 비스(펜타플루오로페닐)플루오로보레인 및 펜타플루오로페닐다이플루오로보레인, 및 그들의 수화물로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종이다.

[0141] (iii) 층상 복수산화물

[0142] 본 발명의 옥시메틸렌 공중합체 수지 조성물에 있어서, (iii) 층상 복수산화물은, 적합하게는 하이드로탈사이트이고, 보다 적합하게는, 상기 일반식(1)에 있어서의 M^{2+}가 Mg^{2+}이고, M^{3+}이 Al^{3+}이며, A^{n-}이 CO_3^{2-} 및/또는 OH^-인 하이드로탈사이트이다.

[0143] 본 발명의 옥시메틸렌 공중합체 수지 조성물에 있어서의 (iii) 층상 복수산화물의 함유량은, 성형체로부터의 취기의 발생을 유효하게 억제하는 관점에서, (i) 옥시메틸렌 공중합체 100질량부당 0.003~1질량부인 것이 바람직하다. 보다 적합하게는, 0.003~0.6질량부, 0.004~0.6질량부 또는 0.005~0.5질량부이다. 더 적합하게는, 0.005~0.2질량부, 특히 적합하게는 0.01~0.2질량부이다.

[0144] 그 외의 성분

[0145] 본 발명의 옥시메틸렌 공중합체 수지 조성물은, (i) 옥시메틸렌 공중합체, (ii) 불화 아릴 붕소 화합물의 유도체 및 (iii) 층상 복수산화물 이외에, 다른 성분을 포함하고 있어도 된다. 다른 성분으로서는, 본 발명의 제조 방법의 설명에 기재한 다른 재료 또는 그것에서 유래하는 성분을 들 수 있다.

[0146] 예를 들면, 본 발명의 옥시메틸렌 공중합체 수지 조성물은, (iv) 힌더드 페놀계 산화 방지제를 포함하고 있어도 된다. (iv) 힌더드 페놀계 산화 방지제의 종류, 배합 목적 등의 상세는, 본 발명의 제조 방법의 설명의 <(iv) 힌더드 페놀계 산화 방지제>의 항에 기재한 바와 같다. 본 발명의 옥시메틸렌 공중합체 수지 조성물에 있어서의 (iv) 힌더드 페놀계 산화 방지제의 함유량은, (i) 옥시메틸렌 공중합체 100질량부당 0.01~1질량부인 것이 바람직하고, 0.01~0.5질량부인 것이 보다 바람직하다.

[0147] 또한, 본 발명의 옥시메틸렌 공중합체 수지 조성물은, (v) 질소 함유 화합물을 포함하고 있는 것이 바람직하다. (v) 질소 함유 화합물의 종류, 배합 목적 등의 상세는, 본 발명의 제조 방법의 설명의 <(v) 질소 함유 화합물>의 항에 기재한 바와 같다.

[0148] (v) 질소 함유 화합물은, 아미노 치환 트라이아진 화합물, 폴리아마이드 수지, 및 힌더드 아민 화합물로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종류인 것이 바람직하다.

[0149] 본 발명의 옥시메틸렌 공중합체 수지 조성물에 있어서의 (v) 질소 함유 화합물의 함유량은, (i) 옥시메틸렌 공중합체 100질량부당 0.01~0.3질량부인 것이 바람직하다. 0.01질량부 이상 0.3질량부 미만이 보다 바람직하고, 0.01~0.1질량부가 특히 바람직하다.

[0150] <용도>

[0151] 본 발명의 옥시메틸렌 공중합체 수지 조성물은, 공지된 옥시메틸렌 공중합체 수지 조성물의 성형 가공법에 따라, 여러 가지 형태로 성형 가공할 수 있다. 본 발명의 옥시메틸렌 공중합체 수지 조성물로부터 얻어진 성형체로부터는, 취기의 발생이 억제되고 있다. 본 발명의 옥시메틸렌 공중합체 수지 조성물로부터 얻어진 성형체로서는, 펠릿, 환봉, 후판, 시트, 튜브, 원통상이나 방형상(方形狀)의 용기와 같은 형상을 들 수 있지만 이것에 한정되는 것은 아니다.

[0152] 본 발명의 옥시메틸렌 공중합체 수지 조성물 및 그의 성형체는, 기계, 전기, 자동차, 건재, 그 외의 각종 부품으로서 사용할 수 있다. 예를 들면, 자동차 부품, 의료(衣料) 부품, 전기·전자용 성형 부품, 및 정보 기록 기기 성형 부품, 의료(醫療) 기기용 성형 부품, 가정용 성형 부품, 치차 등 회전 부품, 베어링 부재, 접동 부재, 압입 부품, 힌지 부품, 자동차 연료 주위 부품, 인서트 부품, 스냅 피트 부품, 물 주위 부품, 각종 핸들, 각종 난간, 각종 새시, 측판 부품, 스프링 부품, 시트 벨트 부품, 자동차 캐리어 플레이트, 자동차 콤비 스위치, 클립, 파이프 홀더, 전선 홀더, 커넥터, 어시스트 클립, 범퍼용 수납재, 콘솔 박스, 도어 트림, 도어 체커, 볼 조인트, 언더컷 부품, 광파이버 심선 접속부의 수납 케이스, 디스크 카트리지, 테이프 카세트, 원반상 기록 매체용 트레이, 토너, 필름 홀더, 보호 커버, 인공 관절, 의료용 처치구 삽입 밸브, 혈관 삽입구, 캡, 콤팩트 용기, 파스너 부품, 카드 케이스, 칫솔, 음식 용구, 커버 부착 커튼 레일, 커튼 레일 캡, 액체 용기의 뚜껑, 필기구, 접이식 수납 프레임, 바스켓 및 그 손잡이 등에 사용할 수 있다.

[0153] **실시예**

[0154] 이하에 실시예에 의해 본 발명을 더 구체적으로 설명하지만, 본 발명은 이하의 실시예에 의해 한정되는 것은 아니다.

[0155] <실시예 1>

[0156] 중합 반응

[0157] 트라이옥세인과 1,3-다이옥솔레인을 합류시켜, 혼합 유체를 얻었다. 이때, 트라이옥세인은 200kg/hr의 속도로, 코모노머인 1,3-다이옥솔레인은 8.0kg/hr의 속도로 합류시켰다. 다음으로, 혼합 유체에 연쇄 이동제인 메틸알(메틸알 농도 33질량%의 벤젠 용액)을 MFR이 8g/10min이 되도록 양을 조정하여 합류시켰다. 마지막으로 반응 개시제로서, 표 1에 기재된 양의 삼불화 붕소 다이에틸 에터레이트(BF_3)와 트리스(펜타플루오로페닐)보레인 삼수화물(TPB)을 미리 혼합하여 얻은 반응 개시제 혼합물을 연속적으로 합류시켜, 혼합물을 얻었다. 직후에, 온도를 85℃로 설정한, 셀프 클리닝형 패들을 갖는 2축의 연속 중합기에 혼합물을 공급했다.

[0158] 연속 중합기 내에 있어서의 체재 시간이 15분이 되도록 하여 연속적으로 중합 반응을 행했다.

[0159] 중합 반응의 정지

[0160] 체재 시간이 15분이 되었을 때, 연속 중합기 내에, 중합 정지제인 N,N-다이에틸하이드록실아민(N,N-다이에틸하이드록실아민 농도 20중량%의 벤젠 용액)을 첨가했다. 첨가량은, 반응 개시제(BF_3과 TPB) 1mol에 대해 4mol이었다. 첨가 후에 분쇄를 행했다.

[0161] 안정화

[0162] 분쇄물(반응 생성물)과, 힌더드 페놀계 산화 방지제로서 트라이에틸렌 글라이콜-비스[3-(3-t-뷰틸-4-하이드록시-5-메틸페닐)프로피오네이트](제품명: IRGANOX(등록상표) 245, BASF사제)와, 층상 복수산화물로서 하이드로탈사이트(제품명: Hycite(등록상표) 713, 클라리언트 케미컬즈사제)와, 질소 함유 화합물로서 멜라민(미쓰이 화학제)을 첨가하고, 헨셸 믹서를 이용하여 예비 혼합을 행했다. 옥시메틸렌 공중합체 100질량부에 대한, 힌더드 페놀계 산화 방지제, 하이드로탈사이트, 멜라민의 첨가량은 표 1에 나타내는 바와 같이 했다.

[0163] 예비 혼합물을 호퍼에 투입하고, 스크루 피더에 의해, 동방향 회전형 2축 압출기(내경 30mm, L/D=25)에 3kg/hr로 도입하여, 21.3kPa의 감압하, 실린더 온도 240℃, 스크루 회전수 100rpm의 조건에서 감압 탈휘를 행하면서 연속적으로 용융물을 압출했다. 이때의 용융 수지 온도는 약 250℃였다.

[0164] 펠릿화

[0165] 연속적으로 압출한 용융 수지를 스트랜드로서 냉각용의 수조에 침지한 후에 펠리타이저에 공급하여 펠릿화했다. 얻어진 펠릿은, 140℃, 3시간 열풍 건조기로 건조했다.

[0166] 펠릿을, 다시 호퍼에 투입하고, 스크루 피더에 의해, 동방향 회전형 2축 압출기(내경 30mm, L/D=25)에 10kg/hr로 도입하여, 21.3kPa의 감압하, 실린더 온도 200℃, 스크루 회전수 120rpm의 조건에서, 감압 탈휘를 행하면서 연속적으로 용융물을 압출했다. 이때의 용융 수지 온도는 약 215℃였다.

[0167] 연속적으로 압출한 용융 수지를 스트랜드로서 냉각용의 수조에 침지한 후에 펠리타이저에 공급하여 펠릿화했다. 얻어진 펠릿은, 120℃, 12시간 열풍 건조기로 건조했다. 이 펠릿을, 최종 샘플로 했다.

[0168] <실시예 2~7>

[0169] 하이드로탈사이트와 멜라민의 양을 표 1에 나타내는 양으로 한 점 이외에는, 실시예 1과 마찬가지로 하여 옥시메틸렌 공중합체 수지 조성물을 얻었다.

[0170] <비교예 1>

[0171] 하이드로탈사이트를 사용하지 않은 점 이외에는, 실시예 1과 마찬가지로 하여 옥시메틸렌 공중합체 수지 조성물을 얻었다.

[0172] <비교예 2>

[0173] 하이드로탈사이트의 사용량을 표 2에 나타내는 양으로 한 점 이외에는, 실시예 1과 마찬가지로 하여 옥시메틸렌 공중합체 수지 조성물을 얻었다.

[0174] <비교예 3>

[0175] TPB를 사용하지 않은 점 이외에는, 비교예 1과 마찬가지로 하여 옥시메틸렌 공중합체를 얻었다.

[0176] <비교예 4>

[0177] TPB를 사용하지 않은 점 이외에는, 실시예 2와 마찬가지로 하여 옥시메틸렌 공중합체를 얻었다.

[0178] <비교예 5>

[0179] TPB를 사용하지 않은 점 이외에는, 실시예 3과 마찬가지로 하여 옥시메틸렌 공중합체를 얻었다.

[0180] <수율>

[0181] 실시예 및 비교예에서 얻어진 반응 생성물에 대하여, 하기 식:

[0182] 수율(%)=(중합 반응의 정지 후에 배출되는 반응 생성물의 1시간당의 수량(kg/hr))×(반응 생성물의 POM 함유율(중량%))/(1시간당에 공급한 전체 모노머량(kg/hr))

[0183] 에 의해 수율을 산출했다.

[0184] 상기 식에 있어서의 반응 생성물의 POM 함유율은 다음의 수순에 의해 구했다. 각 실시예 및 비교예의 중합 반응 정지 후에, 반응 생성물의 일부를 회수하여, 그 중량(이하, Ag)을 측정했다. 이어서, 미반응 모노머 제거를 위해서 반응 생성물을 아세톤으로 2회 세정한 후에, 아세톤 및 잔존하는 미반응 모노머를 진공 건조기에 의해 60℃에서 2시간 진공 건조했다. 진공 건조 후의 중량(Bg)을 측정했다. 하기 식:

[0185] POM 함유율(중량%)=B(g)/A(g)×100

[0186] 에 의해 POM 함유율을 산출했다.

[0187] 결과를 표 1, 2에 나타낸다.

[0188] <MFR>

[0189] ASTM-D1238(190℃, 2.16kg 가중하)에 따라, 각 실시예 또는 비교예에서 얻어진 최종 샘플의 MFR을 측정했다. 결과를 표 1, 2에 나타낸다.

[0190] MFR의 값이 작은 것은, 분자량이 큰 것을 의미한다.

[0191] <초기 HCHO 발생량>

[0192] 최종 샘플의 펠릿을 이용하여 얻어진 성형체로부터의 폼알데하이드(HCHO)의 발생량(단위: mg/kg)을, 이하의 수순으로 측정했다. 1) 최종 샘플의 펠릿을 80℃, 3시간 예비 건조했다. 그 후, 야마시로사제 SAV-30-30 성형기를 이용하여, 실린더 온도 230℃에서, 직경 50mm×두께 3mm의 원판의 시험편으로 성형했다. 2) 얻어진 시험편을, 23℃, 50±5%RH의 항온 항습실에 있어서 하룻밤 정치했다. 3) 다음날, 독일 자동차공업조합 규격 VDA275(자동차 실내 부품-개정 플라스크법에 의한 폼알데하이드 방출량의 정량)에 기재된 방법에 준거하여, 시험편의 폼알데하이드 발생량을 측정했다.

[0193] <가습 HCHO 발생량>

[0194] 가습 조건하에서 보관한 후의 최종 샘플의 펠릿을 이용하여 얻어진 성형체로부터의 폼알데하이드(HCHO)의 발생량(단위: mg/kg)을, 이하의 수순으로 측정했다. 1) 최종 샘플의 펠릿을 80℃ 98%RH의 환경하에서 24시간 보관한 후, 80℃, 4시간 예비 건조했다. 그 후, 야마시로사제 SAV-30-30 성형기를 이용하여, 실린더 온도 230℃에서, 직경 50mm×두께 3mm의 원판의 시험편으로 성형했다. 2) 얻어진 시험편을, 23℃, 50±5%RH의 항온 항습실에 있어서 하룻밤 정치했다. 3) 다음날, 독일 자동차공업조합 규격 VDA275(자동차 실내 부품-개정 플라스크법에 의한 폼알데하이드 방출량의 정량)에 기재된 방법에 준거하여, 시험편의 폼알데하이드 발생량을 측정했다.

표 1

[0195]

			실시예 1	실시예 2	실시예 3	실시예 4	실시예 5	실시예 6	실시예 7
중합 촉매	BF3	mmol/mol-TOX	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03
	TPB	mmol/mol-TOX	0.0003	0.0003	0.0003	0.0003	0.0003	0.0003	0.0003
첨가제	산화 방지제	phr	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3
	하이드로탈사이트	phr	0.005	0.01	0.05	0.2	0.5	0.05	0.05
	멜라민	phr	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.01	0.3
수율	제품/전체 모노머	%	81	81	81	81	81	81	81
MFR	190℃, 2.16kg	g/10min	8.6	8.7	8.6	8.8	8.8	9.1	8.8
HCHO 발생량	초기	mg/kg-POM	11.6	10.3	9.6	12.3	13.4	10.1	12.0
	가습	mg/kg-POM	14.5	9.4	9.6	12.0	13.5	9.9	13.4
	차(가습-초기)	mg/kg-POM	2.9	-1.0	0.1	-0.3	0.1	-0.2	1.4

표 2

[0196]

			비교예 1	비교예 2	비교예 3	비교예 4	비교예 5
중합 촉매	BF3	mmol/mol-TOX	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03
	TPB	mmol/mol-TOX	0.0003	0.0003	0	0	0
첨가제	산화 방지제	phr	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3
	하이드로탈사이트	phr	0	0.001	0	0.01	0.05
	멜라민	phr	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05
수율	제품/전체 모노머	%	81	81	75	75	75
MFR	190℃, 2.16kg	g/10min	9.5	8.8	9.3	8.6	8.7
HCHO 발생량	초기	mg/kg-POM	20.6	18.5	15.9	10.4	9.7
	가습	mg/kg-POM	25.3	24.7	18.1	15.1	16.2
	차(가습-초기)	mg/kg-POM	4.7	6.3	2.2	4.7	6.5

[0197] <조성물 중의 성분 분석>

[0198] 실시예 2에서 얻어진 최종 샘플 중의 성분의 분석을 행했다. 구체적인 수순과 결과는 이하와 같았다.

[0199] (i) 옥시메틸렌 단위와 탄소수가 2 이상인 옥시알킬렌 단위

[0200] 프로톤 핵자기 공명(1H-NMR)으로 분석하는 것에 의해, 실시예 2에서 얻어진 최종 샘플(옥시메틸렌 공중합체 수지 조성물의 펠릿)에 포함되는 옥시알킬렌 단위의 정량을 행했다. 구체적인 방법은 다음과 같다.

[0201] 실시예 2에 있어서의 옥시메틸렌 공중합체의 조제에는, 1,3,5-트라이옥세인을 주모노머로서, 1,3-다이옥솔레인을 코모노머로서 이용했다. 그 때문에, 탄소수가 2 이상인 옥시알킬렌 단위로서는 옥시에틸렌 단위가 정량 대상이었다.

[0202] 실시예 2에서 얻어진 최종 샘플을 액체 질소에 의해 유리 전이점 이하로 하고, 밀에 의해 분쇄하여, 분쇄물을 얻었다. 해당 분쇄물을 체분리하여, 분체를 채취했다. 해당 분체를 칭량하고, 1,1,1,3,3,3-헥사플루오로아이소프로판올-D2(순도 99%)에 용해했다. 얻어진 용액을 1H-NMR 분석에 제공했다.

[0203] NMR 장치는 BRUKER제 AVANCEIII500을 사용하여, 동정, 정량을 행했다.

[0204] 결과를 도 1에 나타냈다. 정량의 결과, 옥시메틸렌 단위와 옥시에틸렌 단위의 합계 100몰에 대해서, 옥시메틸렌 단위는 98.7몰, 옥시에틸렌 단위는 1.3몰이었다.

[0205] (ii) 불화 아릴 붕소 화합물의 유도체

[0206] 액체 크로마토그래피-일렉트로스프레이 이온화 질량 분석(LC-MS(ESI-))에 의해, 실시예 2에서 얻어진 최종 샘플 중의 불화 아릴 붕소 화합물의 유도체를 정량했다.

[0207] 실시예 2에서 얻어진 최종 샘플에, 헥사플루오로아이소프로판올을 가하고 완전히 용해시켜 용액 A를 얻었다. 바이알병에 메탄올을 칭량하고, 거기에 상기 용액 A를 적하하여, 수지를 침전시켰다. 가용분의 전량을 회수하여, 메탄올을 가하고 LC-MS(ESI-) 분석에 제공했다. 측정 결과를 도 2에 나타낸다.

[0208] 실시예 2에서 얻어진 최종 샘플은, 불화 아릴 붕소로서 트리스(펜타플루오로페닐)보레인 삼수화물을 사용한 옥

시메틸렌 공중합체이기 때문에, 이것을 해당 분석에 제공하면, 트리스(펜타플루오로페닐)보레인의 불소 부가물이 검출되었다.

[0209] 정량에 이용한 검량선 작성용의 용액은, 트리스(펜타플루오로페닐)보레인 삼수화물의 표준 20mg을, 2mL의 헥사플루오로아이소프로판올에 용해하고, 메탄올에 의해 단계 희석한 것이었다. 이 용액을 LC-MS(ESI-) 분석에 제공하면, 도 3에 나타내는 바와 같이, 트리스(펜타플루오로페닐)보레인이 헥사플루오로아이소프로판올 부가물 또는 메탄올 부가물 또는 물 부가물로서 검출되었다. 각 유도체의 면적값의 합계를 트리스(펜타플루오로페닐)보레인과 등가로 하여 계산했다.

[0210] 정량의 결과, 옥시메틸렌 공중합체 1g에 대해서 트리스(펜타플루오로페닐)보레인 유도체는 0.5μg 포함되어 있는 것을 알 수 있었다. 해당 옥시메틸렌 공중합체를 조제할 때에 사용한 트리스(펜타플루오로페닐)보레인 삼수화물의 양에 대해서, 회수율은 25%였다.

[0211] (iii) 층상 복수산화물

[0212] 층상 복수산화물로서 하이드로탈사이트(이하 「HT」라고 부르는 경우가 있다.)는, 실시예 2에서 얻어진 최종 샘플을 소성한 후의 회분을 XRD에 의해 분석하여 정량했다.

[0213] 시료의 조제는 이하의 수순으로 행했다. 실시예 2에서 얻어진 최종 샘플 50g을 280℃에서 7시간 소성 후, 전기로에 있어서 600℃에서 1시간 소성하여 회분을 0.003g 얻었다. 얻어진 회분을 X선 회절 장치(RIGAKU제 MiniFlex600)에 의해 측정했다. 결과를 도 4에 나타낸다. 측정 결과로부터 층상 복수산화물로 동정하고, 소성에 의한 중량 감소를 고려하여 층상 복수산화물로서 정량했다.

[0214] 한편, 옥시메틸렌 공중합체에 포함되는 하이드로탈사이트가 XRD 분석으로 동정 가능한 것은, 도 5에 나타내는 바와 같이, 수산화 마그네슘의 소성품, 모노스테아르산 알루미늄의 소성품, 수산화 마그네슘과 모노스테아르산 알루미늄의 혼합물의 소성품, 하이드로탈사이트의 소성품의 측정에 의해, 확인했다.

[0215] 정량의 결과, 상기의 실시예 2에서 얻어진 최종 샘플 50g에 대해서 하이드로탈사이트가 0.005g 포함되어 있는 것을 알 수 있었다.

[0216] (ii'') 삼불화 붕소 화합물

[0217] 실시예 2에서 얻어진 샘플(옥시메틸렌 공중합체 수지 조성물의 펠릿)을 염산에 의해 용해했다. 얻어진 용액을 ICP 발광 분광 분석 장치(ICP-OES Optima8300DV, PerkinElmer사제)에 의해 분석하여, 붕소량(B3)을 정량했다. 하기 식(2)에 의해 삼불화 붕소 화합물에서 유래한 붕소량(B2)을 산출했다.

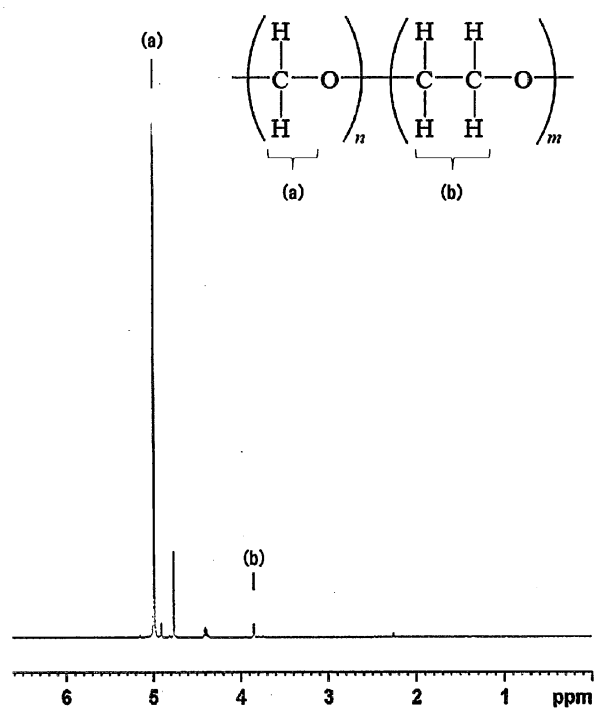
[0218] (B2)=(B3)-(B1) (2)

[0219] (단, B3은 샘플 중의 전체 붕소량, B2는 샘플 중의 삼불화 붕소 화합물에서 유래한 붕소량, B1은 샘플 중의 불화 아릴 붕소 화합물에서 유래한 붕소량이고, B1은 전술한 LC-MS 분석에 의해 구해진 불화 아릴 붕소 화합물 농도로부터 붕소량으로 환산하여 얻었다.)

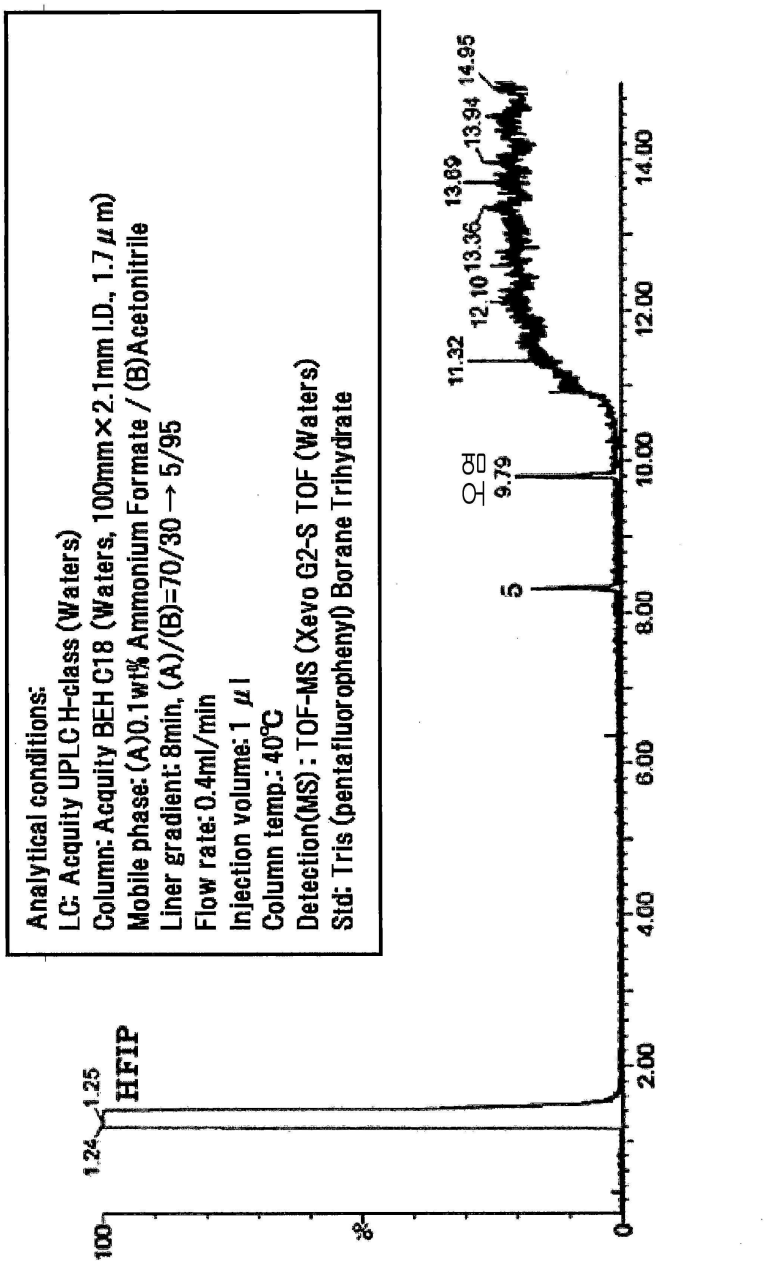
[0220] 정량의 결과, 옥시메틸렌 공중합체 1g에 포함되어 있는 삼불화 붕소 화합물 유래의 붕소량(B2)은 3.5ppm이었다. 한편, 불화 아릴 붕소 화합물에서 유래한 붕소량(B1)은 앞서 기술한 HPLC의 결과로부터 0.01ppm으로 하여 계산했다. 따라서, B1/B2(몰비)의 값은, 0.003이었다.

도면

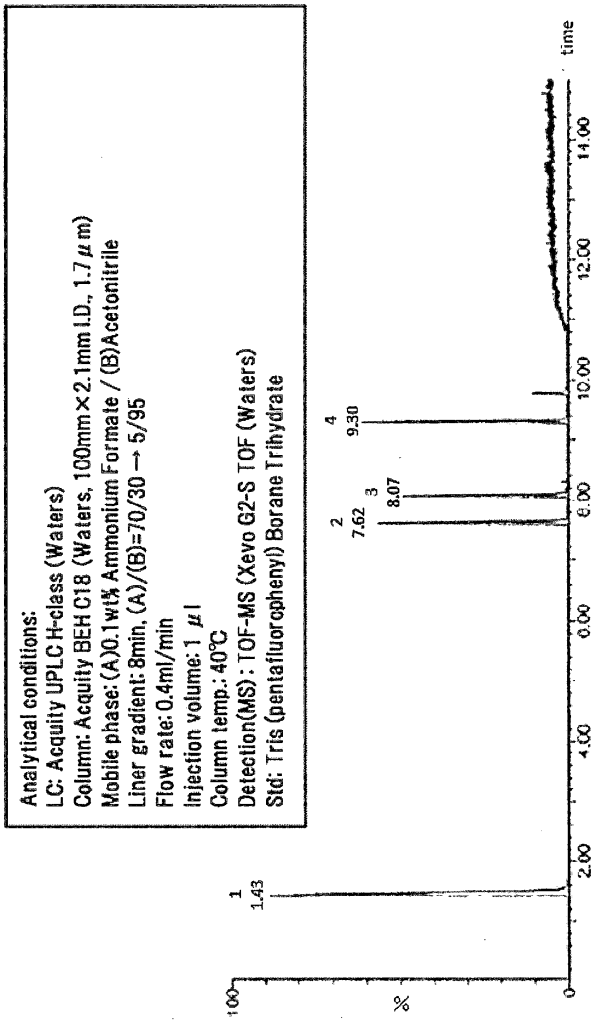
도면1



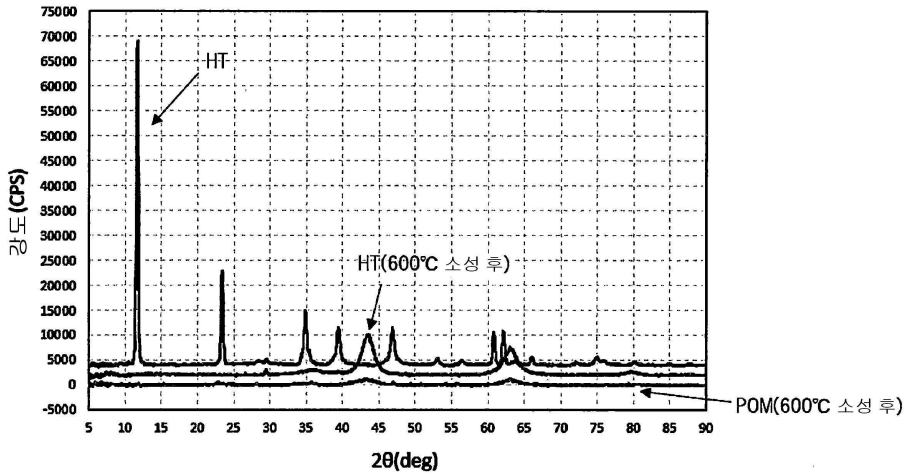
도면2


Analytical conditions:
LC: Acquity UPLC H-class (Waters)
Column: Acquity BEH C18 (Waters, 100mm×2.1mm I.D., 1.7㎛)
Mobile phase: (A)0.1wt% Ammonium Formate / (B)Acetonitrile
Liner gradient: 8min, (A)/(B)=70/30 → 5/95
Flow rate: 0.4ml/min
Injection volume: 1 ㎕
Column temp.: 40℃
Detection(MS) : TOF-MS (Xevo G2-S TOF (Waters)
Std: Tris (pentafluorophenyl) Borane Trihydrate
100
%
0
1.24
1.25
HFIP
5
9.79
오염
11.32
12.10
13.36
13.69
13.94
14.95
2.00
4.00
6.00
8.00
10.00
12.00
14.00

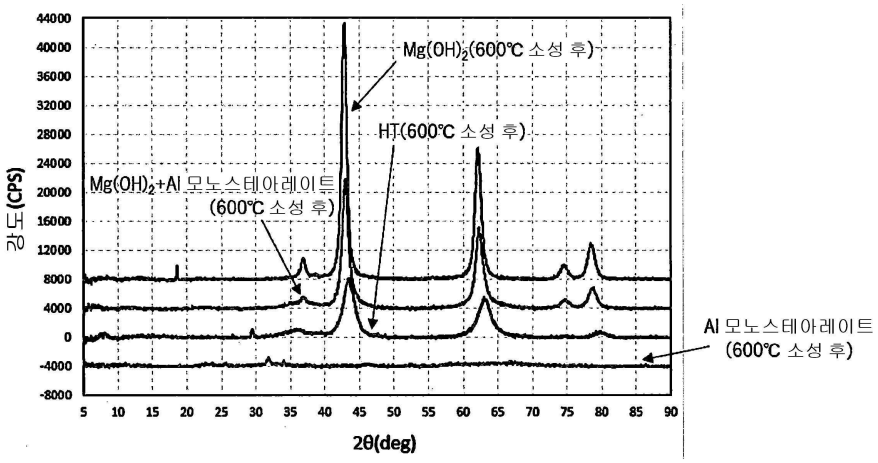
도면3


Analytical conditions:
LC: Acquity UPLC H-class (Waters)
Column: Acquity BEH C18 (Waters, 100mm×2.1mm I.D., 1.7 μm)
Mobile phase: (A)0.1wt% Ammonium Formate / (B)Acetonitrile
Liner gradient: 8min, (A)/(B)=70/30 → 5/95
Flow rate: 0.4ml/min
Injection volume: 1 μl
Column temp.: 40℃
Detection(MS) : TOF-MS (Xevo G2-S TOF (Waters)
Std: Tris (pentafluorophenyl) Borane Trihydrate
time
1
1.43
2
7.62
3
8.07
4
9.30
%

도면4


HT
HT(600℃ 소성 후)
POM(600℃ 소성 후)
강도 (CPS)
2θ(deg)

도면5


Mg(OH)2(600℃ 소성 후)
HT(600℃ 소성 후)
Mg(OH)2+Al 모노스테아레이트
(600℃ 소성 후)
Al 모노스테아레이트
(600℃ 소성 후)
강도(CPS)
2θ(deg)