

(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 특허공보(B1)

(51) Int. Cl.⁴
C08G 2/28
C08G 2/30
C08G 2/18

(45) 공고일자 1988년04월20일
(11) 공고번호 특허1988-0000658

(21) 출원번호	특1984-0005606	(65) 공개번호	특1985-0002574
(22) 출원일자	1984년09월14일	(43) 공개일자	1985년05월15일
(30) 우선권주장	170989 1983년09월16일 일본(JP)		
(71) 출원인	폴리플라스틱스 가부시끼가이샤 고니시히코이찌 일본국 오오사카시 히가시구 이즈미마찌 2쵸메 30반지		
(72) 발명자	아사노 다케시 일본국 시즈오카현 후지시 모리지마 400-8 오가다 쓰네키요시 일본국 시즈오카현 후지시 미야시타 324 나카쓰지 히로시 일본국 시즈오카현 후지시 미야시타 91-19		
(74) 대리인	장용식		

심사관 : 김능균 (책자공보 제1390호)

(54) 개선된 내열성과 성형성을 갖는 폴리아세탈 중합체의 제조방법

요약

내용 없음.

명세서

[발명의 명칭]

개선된 내열성과 성형성을 갖는 폴리아세탈 중합체의 제조방법

[발명의 상세한 설명]

본 발명은 열안정성이 있고 성형성과 기타 성질이 탁월한 폴리아세탈 중합체를 얻기 위한 이의 개량된 후 처리방법에 관한 것이다.

폴리아세탈수지는 그의 뛰어난 성질 때문에 성형품의 형태로 여러분야에서 공학 플라스틱으로 사용되고 있다.

이들 폴리아세탈수지는 대략 단일중합체와 공중합체로 분류된다. 전자는 포름알데히드, 트리옥산등을 축매의 존재하에 중합시킴으로써 제조되고 에스테르화반응, 에테르화반응, 우레탄화반응에 의하여 화학적으로 안정한기로 중합체와 말단을 블록킹함으로써 안정화된다. 그러나 이와 같은 반응에 참여하지 않은 부분이 일부 잔류하는 경우에는 이 제품은 질과 가공성등에서 불리점을 나타내게 된다.

한편 주물질로서 트리옥산과 같은 환상아세탈과, 축매 존재하에 공중합된 산화에틸렌과 같은 환상에테르나 포르말의 공중합체가 잘 알려져 있다.

또한 옥시메틸렌기 이외의 공단량체가, 일단 형성된 단일중합체에 도입되는 방법도 역시 제안되어 있다.

그러나 이와 같은 공중합체는 분자말단에 불안정한 부분을 갖는 것이 보통이어서 실제로 사용할 수 없고, 따라서 이와 같은 불안정한 부분을 제거할 필요가 있다. 그 이유는 단일중합체와 공중합체 모두에 대하여 상기 불안정한 부분의 존재가 질과 가공성에 있어서 문제를 일으키기 때문이다.

예컨대 오랜기간동안 다량의 성형품을 연속적으로 제조할 필요가 있는 경우에는 침적물이 점차적으로 금속금형표면에 고착되고, 이에 의하여 금형배출성, 외향평면 및 성형품의 치수안정성등이 손상된다.

그 결과 잠시후 세정을 위하여 성형공정을 중지하여야만 한다.

이와 같은 불안정한 부분을 제거하기 위하여 여러종류의 기술이 제안되어 왔으나 충분한 결과는 얻지 못하였다. 이와 같은 성형성의 문제점, 특히 금속금형상에의 침착은 폴리아세탈수지에 함유된 불안정한 부분에 주로 기인한다.

그러나 본 발명자들은, 상기의 불안정한 부분 뿐만 아니라 중합체내에 잔유하는 축매와 화학적으로 안정한 저분자의 폴리아세탈 올리고머도 역시 금속금형에의 침착을 유도하며 이에 의하여 금형의 배출성과,

성형된 제품의 외관, 치수안정성등이 손상된다는 것을 발견하였다.

폴리아세탈중합체에 함유된 불안정부분, 저분자량 올리고머, 촉매등과 같은 상기 불량한 금형성의 주원인이 되는 상기 물질을 유효하게 제거하는 새로운 처리방법이, 상기한 자료를 기초로 하여 열안정성과 금형성과 같은 중합체의 질을 개량하고자 하는 본 발명자들의 연구결과 수립되었다.

이와 같이 하여 도달된 바 없었던, 우수한 질과 금형성을 갖는 폴리아세탈의 제조방법이 확립되었다.

한편하면, 본 발명은 분자의 주쇄에 결합된 옥시메틸렌기를 주로 함유하며 분자내에 불안정한 부분을 포함하는 조제(粗製)의 폴리아세탈 중합체나 공중합체를 일단 용융시킨 다음, 이 폴리아세탈 중합체나 공중합체가 불용성인 매제내에서, 불균일한 상태를 유지하면서 80℃나 그이상으로 가열하는 것을 특징으로 하는, 폴리아세탈 중합체의 후-처리방법에 관한 것이다.

예비용융 시키지 않고 불균일계를 유지하면서 불용성매제내에, 공중합반응으로부터 직접 얻은 조폴리아세탈을 가열함으로써 불안정한 부분을 제거하는 방법은 공지되어 있다. (예컨대, 일본 특허공보 No. 10435/1965 ; 일본 특허공보 No. 7553/1968 참조) 이 방법에 따르면 불안정한 말단의 제거효과가 어느 정도 이루어질 수 있으나 이것은 불충분하다.

한편 용해를 위하여 공중합체를 가열함으로써 불안정한 부분을 분해 및 제거하는 방법도 제안되었으나(일본 특허공보 No. 18714/1968) 이와 같은 균일한 액체내에서의 처리는 중합체의 침전공정에서 섬유상물질이 형성되고 미세한 분말침전이 형성되어 장치에 고착되기 때문에 취급상에 있어서 뿐만 아니라, 다량의 유기용제가 요구되기 때문에 경제상으로도 분리하다.

상기 종래방법과는 반대로 본 발명방법에 따르면 조중합체를 일단 압출기 등에서 용융시킨 다음 불균일계를 유지하면서 조중합체가 불용성인 액상 매제내에서 가열하는 신규한 수단을 채용함으로써 현재까지 도달된바 없는 현저히 경제적인 효과가 이루어질 수 있다.

본 발명방법을 다음에 상세히 기술하고자 한다.

우선 공지된 방법에 따라 중합시킴으로써 제조된 모든 폴리아세탈중합체가 본 발명방법에서 조제의 폴리아세탈중합체로서 유효하게 사용될 수 있으나, 본 발명방법은 공중합체에 특히 유효하다.

이들 공중합체는 주 단량체로서 트리옥산과 같은 환상아세탈과, 이 환상아세탈과 공중합할 수 있는 공지된 공단량체를 공지된 촉매 존재하에 공중합 시킴으로써 얻어진다. 예컨대 이들 공중합체의 하나는 주단량체로서 트리옥산과, 산화에틸렌, 디옥솔란 및 1, 4-부탄디올포르말과 같은 환상에테르나 환상포르말을 함유하는 단량체 0.2 내지 10중량%를 3불화붕소와 이들의 착화합물과 같은 촉매의 존재하에 공중합시킴으로써 얻은, 150℃ 이상의 용점을 가지며 그의 주쇄에 둘 이상의 결합 탄소원자를 갖는 공중합체이다.

이에 부가하여 제3단량체 예컨대 모노-또는 디-글리시딜화합물을 함유하는 다중-성분단량체와 분자내에 분지 또는 가교결합 구조를 갖는 공중합체를 공중합시킴으로써 얻은 다중-성분 공중합체를 상기 공단량체에 포함시킨다.

또한 본 발명방법은 일단 형성된 균일중합 공단량체를 도입시킴으로써 얻은 공중합체에서도 이용할 수 있다.

이들 중합반응에 의하여 얻은 조제의 공단량체에 본 발명방법을 적용함에 있어서는, 저지제를 함유하는 물질을 세척하고 촉매를 건조 또는 저지시킨 다음 적당한 기류내에서 가열함으로써 미-반응된 단량체의 일부나 전부를 분리 및 제거하는 것이 요구된다.

그러나 촉매를 억제하고 상기 잔유 단량체로 역시 이와 동시에 증발 및 분리시킨 후 소량의 잔유 단량체를 함유하는 중합생성물을 용융시키는 것도 가능하다.

본 발명방법이 상기한 바와 같이 조 공중합체에 특히 유효하지만, 그것은 또한 균일중합체에 대하여서는, 말단-블록킹반응에 참여하지 않은 소량의 불안정한 중합체를 분해 및 분리시키고, 중합체에 함유된 저분자량의 올리고머등을 제거함으로써 열안정성과 성형성을 개량시키는 데에도 유효하다.

본 발명방법이 균일중합체에 적용되는 경우에는, 균일중합체가 에스테르화 반응과 우레탄화반응과 같은 공정에 의하여 말단이 블록킹된 가수분해 저항성 말단구조를 갖는 것이 요구되지만, 본 발명방법은 본 발명의 처리조건을 적당히 선택함으로써 말단이 에스테르화 공정을 받게 되는 조중합체에도 역시 이용될 수 있다.

본 발명의 필수조건인 용융공정은 폴리아세탈중합체를 그의 용점 이상의 온도를 압출기능에서 용융시킨 다음 통상의 방법으로 압출함으로써 수행될 수 있다.

상기 용융공정에서 안정제등의 첨가는 항상 필요한 것은 아니지만 불안정한 부분에 공지된 안정제나 분해 촉진제를 첨가하면 유리한 효과가 초래된다.

임체적으로 저지된 것으로 공지된 페놀류와 같은 산화방지제가 폴리아세탈의 안정제로서 바람직하게 사용된다.

한편하면 2, 2'-메틸렌비스(4-메틸-6-t-부틸페놀), 헥사메틸렌글리콜-비스(3, 5-디-t-부틸-4-히드록시히드로시나메이트), 테트라키스[메틸렌(3, 5-디-t-부틸-4-히드록시히드로시나메이트)]메탄, 트리메틸렌글리콜-비스-3-(3-t-부틸-4-히드록시-5-메틸페닐)푸로피오네이트, 1, 3, 5-트리메틸-2, 4, 6-트리스(3, 5-디-t-부틸-4-히드록시벤질)벤젠, n-옥타데실-3-(4'-히드록시-3', 5'-디-t-부틸페놀)푸로피오네이트, 4-4'-메틸렌비스(2, 6-디-3-부틸페놀), 4, 4'-부틸디덴-비스-(6-t-부틸-3-메틸페놀), 2, 2'-티오디메틸-비스-3-(3, 5-디-t-부틸-4-히드록시페닐)푸로피오네이트, 디-스테아릴-3, 5-디-t-부틸-4-히드록시벤질포스포네이트 및 2-t-부틸-6-(3-t-부틸-5-메틸-2-히드록시벤질)-4-메틸페닐-아크릴레이트로 구성되는 군으로부터 선택된 적어도 한 화합물이 특히 바람직하게 사용된다. 이들 화합물중 적어도 하나를 조제중합체를

기준으로 0내지 2중량%의 비율로 사용할 수 있다.

유기 또는 무기 알카리물질과 질소-함유 고분자화합물에 불안정한 부분에 대한 기타 안정제나 분해-촉진제로서 사용된다.

이와 같은 종류의 안정제나 첨가제에는 암모늄이나 알카리금속 또는 알카리토금속 ; 이들의 무기염 ; 카르복실산과 같은 유기산의 염 ; 이들의 알콕사이드 ; 알킬아민이나 알콕실아민과 같은 여러종류의 아민 화합물 ; 디시안디아미드나 멜라민 또는 그들의 유도체와 같은 아미딘 화합물 ; 알킬아미드와 폴리아미드와 같은 아미드 화합물 ; 폴리비닐피롤리돈등과 같은 기타 질소-함유유기 고분자 화합물이 포함된다.

이러한 종류의 안정제나 첨가제도 역시 조중합체를 기준으로 0내지 2중량%의 비율로 가해진다.

이러한 종류의 안정제나 첨가제는 상기한 입체 저지된 페놀과 함께 사용될 수 있다.

이와 같은 종류의 안정제나 첨가제의 혼합물은 단독으로 사용될 수 있다.

중합체 주쇄의 분해와 같은 부적당한 분해반응을 효과적으로 억제하고 불안정한 부분의 분해를 선택적으로 촉진하기 위하여는, 이들 안정제를 조중합체의 용융공정전의 적당한 단계나 또한 상기 용융공정 도중에 가한다.

본 발명에서 용융공정은 중합체를 기준으로 10%이하의 소량의 물이나 유기용제 또는 이들의 혼합물의 존재하에 수행될 수 있다.

소량의 물등을 부가하는 것은 조중합체의 용융공정에서 불안정한 부분의 분해와 분리 및 이 단계에서 불안정한 부분의 함량을 감소시키는데 유효할 뿐만 아니라 다음의 액체처리에서 추출이 용이하게 수행되는 다공성 펠리트를 제조하는데 유용하다.

공지된 모든 장치는 본 발명의 가열용융공정에서 이용되는 용융장치로서 사용될 수 있다.

예컨대 배출공을 갖는 여러종류의 단축압출기, 배출공을 갖는 쌍축 압출기 및 고정도 물질에 적당한 기타 연속혼합-가열 탈기장치가 이용된다.

이들 장치가 배출공이나 배기구를 갖는 것이 중요하며, 중합체나 미리 가해진 물등의 분해에 의하여 발생된 가스의 폐기를 촉진시키기 위하여는 상기 배출공이나 배기구를 통하여 이 장치의 내부를 진공으로 하는 것이 바람직하다. 또한 충분한 교반, 표면의 재생, 유효 공기공급 영역의 확대등이, 이 단계에서 불안정한 부분의 제거효과를 증가시키는 바람직한 조건이다.

수지온도는 적어도 중합체 용융점이나 그 이상으로 유지시킬 필요가 있다. 온도는 중합체의 용점 내지 용점보다 100°C 높은 온도범위에 있는 것이 적당하다.

처리 시간은 약 1내지 30분으로 충분하다.

조중합체내의 불안정한 부분의 제거는 상기한 가열 및 용융공정에 의하여 어느 정도 달성될 수 있으나, 그것은 아직 올리고머의 제거에서 특히 불충분하며, 잔유축매는 상기 가열 및 용융공정에 의하여서만은 기대할 수 없다.

이들 부적당한 물질은 상기 가열 및 용융공정을, 상기 조중합체가 불용성인 매체내에서 불균일계를 처리하는 조작과 조합시킴으로써 완전하게 제거될 수 있으며, 상기 조합과 공정단계의 순서는 본 발명에 대하여 가장 중요하고 필수적이다.

상기 용융용공정은 불균일계의 다음 처리에 대한 예비처리로서의 작용을 하며, 다음 중합체의 결정구조는 액상매제의 처리전에 용융시킴으로써 용융에 의하여 용이하게 추출, 제거될 수 있는 형태로 전환된다.

액상매제내에서 다음처리가 취급을 현저하게 용이하게 하며, 그 효과는 조중합체를 균일한 입도를 갖는 고체입자로 전환시킴으로써 균일하게 얻어질 수 있다는 것은 용융 및 펠리트화공정의 또 다른 이점이다.

이와 같은 이점은 중합반응에 의하여 직접 얻은 넓은 입도분포를 갖는 중합물 그대로나 이것을 기계적으로 분쇄한 물질에서는 얻을 수 없는 것이다.

본 발명방법에 따르면 조중합체를 일단 용융시킨 다음 이 중합체가 용해하지 않는 액상매제내에서 불균일계를 유지하면서 80°C 이상의 온도로 처리한다.

이 경우 상기 매제가 액체상태를 계속 유지한다는 것이 필수조건이다. 결국 이 처리에 있어서 압력은 액상매제의 종류와 처리온도에 의하여 좌우된다.

한편 상기 조중합체는 액상매제로의 처리에 있어서 용융상태로 사용될 수 있다. 2-상을 갖는 불균일계가 본 발명에 따르는 처리에서 사용될 수 있으며, 이 계가 액체(중합체)-액체(매제)계이지만 적당한 장치와 조작에 의하여 가능하다. 그러나 취급과 장치의 관점에서 볼때에는 조중합체가 용융단계후 과립물질로 고화된 다음 이 과립물질을 고체(중합체)-액체(매제)계인 불균일계내에서, 상기 조중합체의 용점이하의 저온, 바람직하게는 80°C 내지 조중합체의 용점의 온도범위에서 가열처리하는 것이 바람직하다.

80°C 이하의 온도는 부적당하다. 왜냐하면 이와 같은 온도에서는 불안정부분의 분해 및 제거속도가 낮아서 현저히 긴 시간이 걸리기 때문이다. 100°C 내지 150°C의 온도범위가 특히 바람직하다.

처리온도에서 조중합체를 용해시키지 않는 모든 물질을 상기 액상매제로서 사용할 수 있다.

물이나 여러 종류의 알코올, 에테르 및 케톤, 또는 이들이 혼합물을 사용할 수 있다.

이들 물질중 가장 적당한 매제는 물 또는 물을 주성분으로 함유하는 수용액이다. 이들매제는 거의 중성이거나 알카리성이고, 6이상의 pH를 가져야만 한다. pH의 바람직한 값은 중합체의 종류(중합체의 말단구

조)와 안정제 및 용융공정에서 중합체에 가해지는 기타 첨가제에 의하지만, 일반적으로 불안정부분의 분해를 촉진하기 위하여는 pH가 8내지 11의 범위내에, 환원하면 약알칼리성 범위내에 있는 것이 적당하다.

그러나 상기 중합체가 균일중합체로서 그의 말단이 에스테르형태이며 따라서 알칼리에 대하여 거의 내성을 갖지 않는 경우에는 매제를 거의 중성상태로 유지하는 것이 바람직하다.

안정제를 하지 않는 공중합체인 경우에는 비교적 높은 pH를 갖는 매제를 사용하는 것이 바람직하다.

한편 중합체에 가해지는 안정제가 알칼리성물질인 경우에는 매제에 알칼리성 물질을 가해 줄 필요는 없다. 적당한 pH값은 안정제가 매제에 용해하기 때문에 자연적으로 유지될 수도 있다.

또한 중합체가 가해진 안정제가 알칼리의 작용에 의하여 퇴색되는 경향이 있고 제품의 착색이 중요한 경우에는 매제를 거의 중성으로 할 것이 자연이 필요하게 된다. 일반적으로 처리매제의 pH값을 적당히 유지하기 위하여는 처리전이나 처리과정중에 처리매제에 적당한 알칼리성 물질이나 완충용액을 가하는 것이 적당하다.

암모니아나 알칼리금속이나 알칼리토류금속의 수산화물, 이들의 무기산이나 유기약산과의 염, 아민, 아미딘 및 아미드가 상기 알칼리성물질로서 사용된다.

상기 알칼리성물질에는 수산화물, 탄산염, 인산염, 및 암모늄, 나트륨, 칼륨, 칼슘 및 마그네슘의 카복실산염, 또는 모노-, 디-및 트리-알킬아민, 또는 모노-, 디-및 트리-알콕실아민 또는 시아노구아니딘과 엘라민 또는 그들의 유도체가 포함된다.

본 발명방법에 따르면, 조중합체가 불용성인 액상매제내에서의 처리는 상기 조중합체를 상기 매제내에 지정된 온도로 지정된 시간동안 불연속(뱃치)방법, 연속방법등으로 침지시킴으로써 수행될 수 있다.

이 경우에는 적당한 교반을 수행하는 것이 대체로 바람직하다. 뱃치형 또는 평행유동연속형방법과, 중합체와 매제가 서로 역류유동하는 방법이 중합체를 매제와 접촉시키는 방법으로 사용될 수 있다.

특히 중합체가 역류방법으로 매제와 접촉되는 방법은 불안정부분과 올리고머와 같은 부적당한 물질을 소량의 매제와 함께 제거함에서 뿐만 아니라 중합체의 변색을 방지하는 이점에 있어서도 대단히 유효하다.

또한 상기한 바와 같이, 이와 같은 처리를 실시함에 대하여 보면, 예비용융하고 본 발명에 따라 압출시킴으로써 얻은 균일한 입도를 갖는 펠리트형 중합체는 역류연속형 방법에 의한 그의 처리가 불균일한 입도를 갖는 조중합체를 직접 사용하는 경우와 비교하여 대단히 용이하게 수행될 수 있다는 제2의 이점을 갖는다.

본 발명에 따르면 사용될 액상매제는 적어도 중합체가 매제내에 충분히 침지될 수 있는 비율로 사용될 필요가 있다. 효율과 경제적인 관점에서 보면 액상매제는 중합체에 대하여 중량으로 1내지 20배, 바람직하게는 3내지 15배의 비율로 사용된다. 또한 이 처리는 2단계 이상으로 수행될 수 있다.

액상매제내에서 중합체를 처리하는데 요구되는 시간은 용융과정을 밟을 중합체내의 불안정부분의 양과 중합체내의 올리고머 함량등에 의하나, 일반적으로 0.2내지 10시간, 바람직하게는 0.5내지 5시간이다.

액상매제내의 중합체 처리에 요구되는 시간은 처리 온도가 상승함에 따라서, 또한 불안정부분의 양이 감소함에 따라서 짧아진다. 상기 처리후 액상매제내에 함유된 물질을 조사한 바, 불안정부분의 분해와 용해로 생성된 포름알데히드 뿐만 아니라 화학적으로 안정하나 분자량이 현저히 낮은 폴리아세탈 올리고머가 함유되어 있다는 것이 확인되었다.

본 발명방법에 따라 충분한 처리를 받은 중합체는 동일한 처리를 반복한 후 올리고머의 용해를 더 이상 나타내지 않았고, 3불화붕소와 같은 중합체내 중합촉매와 연관된 물질의 양도 처리후에는 현저히 감소된다는 것도 역시 확인되었다.

결국 본 발명 방법에 따라 처리된 건조중합체는 열안정성, 성형성등이 현저히 개량되었고, 그 결과 이와 같은 성질이 현저히 우수한 폴리아세탈수지가 본 발명방법에 의하여 제조될 수 있다는 것이 전술한 바로부터 확인되었다.

본 발명방법을 사용함으로써 이와 같은 우수한 효과를 얻을 수 있는 것은 중합반응에 의하여 얻은 조중합체의 예비용융공정과 상기 조중합체를 이중중합체가 불용성인 액상매제내에서 열처리하는 다음 단계와를 조합시키는데 따른 상승효과에 기인하는 것이다.

환원하면, 조중합체를 미리 용융시키면 중합체의 결정 미소구조가 변화하기 때문에 예비용융공정을 받지 않고 액상매제내에서 직접 가열되는 중합체에 비하여 처리매제가 더욱 유효하게 중합체에 침투되고 그 내부에서 분산될 수 있다는 것을 이해할 수 있다.

이것은 불안정한 부분의 분해와 제거에 대하여서만 아니라, 저분자 아세탈올리고머와 잔유촉매와 같이 열안정성과, 성형성과 기타성질이 불량한 물질의 추출과 제거에도 현저히 유효하다.

가열과 용융공정 자체는 불안정부분의 제거에 유효하며, 불안정부분의 일부는 이와 같은 가열 및 용융단계에서 제거될 수 있다는 것은 전술한 바와 같다.

또한 본 발명방법에 의하여 도달된 현저한 효과는 본 발명방법에서의 공정을 역순으로, 환원하면 중합생성물을 직접 매제내에서 처리한 다음 이것을 압출기등에서 용융시키는 방법으로 수행함에 의하여서는 도달될 수 없는 것이다.

이에 대하여는 실시예와 비교실시예를 참조하여야 한다.

부언하건대 본 발명방법에 있어서 압출기내의 용융과정에서는 최종생성물에 요구되는 모든 첨가제, 예컨대 유리, 고분자 또는 저분자 유기물등과 같은 여러종류의 안정제, 윤활제, 착색제, 무기 충전제등을 중

합체에 가할 수 있고, 생성되는 혼합물은 펄리트화한 다음 생성되는 펄리트를 액상매체내에서 처리하고 건조시켜 최종생성물을 얻을 수 있다.

최종 조성물을 용융공정에서 최종 생성물에 요구되는 모든 첨가제를 가하지 않고 본 발명 방법을 완결한 후 또 다시 첨가제를 가하거나 보충함으로써 얻을 수 있음은 물론이다.

본 발명의 바람직한 실시예를 다음에 기재하였으나, 물론 본 발명이 여기에 제한되는 것은 아니다. 기술적인 용어와, 실시예 및 비교실시예에서 사용된 측정방법은 특별히 언급하지 않는한 다음과 같다.

중합체의 불안정한 말단과 불안정한 중합체

(간단히 “불안정 부분”으로 이하에 표기한다)

0.5%의 비율로 수산화암모늄을 함유하는 50%의 메탄올 수용액에 1g의 중합체를 가한다. 생성되는 혼합물을 밀폐된 용기내에서 180℃로 45분간 가열하여 중합체를 용해시킨 다음 용액내에 분해, 용해된 포름알데히드의 양을 정량분석한다. 포름알데히드의 양은 중합체를 기준으로 중량%로 나타낸다.

가열에 의한 중량감소율

중합체 5g을 진공건조시킨다음 230℃에서 45분간 공기중에서 가열한다. 증량감소율을 계산한다.

저분자 폴리아세탈올리고머의 함량

(이하 간단히 “올리고머” 라고 표기한다)

수산화암모늄을 0.5%의 비율로 함유하는 물 250㎖를 오오토클레이브에 들어 있는 중합체 10g에 가한다.

이 혼합물을 150℃에서 3시간 동안 처리한 다음 100 내지 80℃로 냉각시키고 고체물질을 분리한다.

다음 이 용액을 실온까지 더 냉각시킨 다음 24시간 동안 방치한다. 이 기간중에 침착되는 현탁된 고상물질의 양을 “올리고머”로서 중량으로 나타낸다.

정량 분석한 결과 이들 현탁된 고상물질은 비교적 저분자의 폴리아세탈 올리고머로서 알칼리에 대하여 내성이 있다는 것이 확인 되었다.

3불화붕소형의 잔유중합촉매

(이하 간단히 “잔유축매” 라고 표기한다)

3불화붕소형의 중합촉매를 사용함으로써 얻은 중합체를 미량분석에 의하여 원소상 불소함량에 대하여 시험하였다. 원소상 불소함량으로 부터 전환된 3불화붕소의 양을 중합체의 중량을 기준으로 ppm으로 나타낸다.

성형성

지정된 조건하에서 성형기를 사용하여 중합체를 연속 성형시킨다. 지정된 횟수만큼 반복성형한 다음 금속금형 표면에 침착된 양과 금형배출배성을 측정한다. 금속금형표면상의 침착된 양과 다음과 같이 10위로 나타낸 금형배출배성으로 부터 성형성을 평가한다.

① ② ③ ④ ⑤ ⑥ ⑦ ⑧ ⑨ ⑩

침착이 많음

금형배출내성 큼

(양호).....(불량)

[실시예 1]

a) 4.0중량% 비율의 디옥솔란과 3불화붕소의 에틸에테레이트(40ppm)를 함유하는 용융된 트리옥산을 여러 개의 패들을 갖는 쌍축 혼합-이송-환 기구가 마련된 연속중합반응기에 연속 공급한다. 80℃의 물을 반응기의 외층재킷에 통과시킨다.

반응기의 타단으로 부터 배출된 반응생성물을 분쇄기내에서 2.0이하의 입도로 분쇄시킨다.

반응생성물의 생성입자를 80℃ 에서 0.1%의 수산화암모늄 수용액으로 세척하고 탈수, 건조하여 폴리아세탈 공중합체를 얻는다. 생성되는 조중합체는 다음의 성질을 나타낸다.

불안정 부문 2.3%

열분해에 의한 중량 감소율(주의) 2.4%

올리고머(주의) 0.31%

잔유촉매 37ppm

(주의) : 0.5%의 2, 2'-메틸렌비스(4-메틸-6-*t*-부틸페놀)과 0.2%의 디시안디아미드를 안정제로서 가하고 혼합물은 충분히 혼합한 다음 측정하였다.

b) 배출공이 마련된 단축압출기에 공급된 조중합체를 용융시키고, 210℃의 수지온도에서 압출시키고, 배출공에서의 압력을 300mmHg로 유지하고, 100중량부의 조중합체를 기준으로 3중량부의 비율로 트리부틸아민의 5%-수용액을 가한다. 이와 같이 2 내지 3mm의 입도를 갖는 펠리트가 제조된다.

c) 다음에 상기 펄리트 100중량부를, 액상 암모니아의 사용으로 pH를 10으로 유지시킨, 15%의 메탄올을

함유하는 수용액 100중량부와 교반하면서 혼합한다. 이 혼합물을 100℃에서 4시간 동안 처리한 다음 세척 건조한다.

생성된 중합체의 성질은 다음 표 1과 같다.

[비교실시예 1]

실시예 1-a)에서와 동일한 조중합체를 예비용융과 압출시킴이 없이 실시예 1-c)에서와 동일한 조건하에 상기 조중합체가 불용성인 액상매제에서 직접 처리한 다음 실시예 1-b)에서와 동일한 조건하에 용융 및 압출하였다. 환언하면, 실시예 1에서의 용융 및 압출공정을 생략한 경우와, 용융 및 압출공정과 조중합체가 불용성인 액상매제내에서의 처리를 실시예 1의 역순으로 수행하는 경우가 본 비교실시예에서 나타난다. 생성되는 중합체의 성질을 비교를 위하여 표1에 나타낸다.

표1에 기재한 결과로 부터 확실한 바와 같이 중합체를 예비용융 및 압출시킨 다음 이중합체가 불용성인 액상매제내에서 처리하는 본 발명 방법에 따라 얻어진 물질은 예비용융과 압출시킴이 없이 중합체가 불용성인 액상매제내에서 중합체를 처리하는 방법에 의하여 얻은 중합체에 비하여 그 성질이 현저하게 우수할 뿐만 아니라 이들은 상기 중합체가 불용성인 액상매제내에서의 처리와 용융 및 압출공정을 본 발명 방법과 달리 그 역순으로 수행하여 얻은 중합체보다 그 성질이 우수하다.

[표 1]

	실시예	비교실시예(주의 -1)	
불안정부분(%)	0.4	(1.2)	1.0
가열에 의한 증량			
감소율(%) (주의 -2)	0.53	(1.33)	1.12
올리고머(%)			
(주의 -2)	0.05	(0.10)	0.09
잔유축매(ppm)	12	(21)	18
성형성			
(주의 -2)	3	(8)	5

(주의 -1) : 괄호내의 숫자는 용융과 압출공정이 생략된 경우를 나타낸다.

(주의 -2) : 0.5%의 2, 2'-메틸렌비스(4-메틸-6-t-부틸페놀)과 0.1%의 디시안디아미드를 안정제로서 가하고 이 혼합물을 충분히 혼합한 다음 측정한다.

[실시예 2]

a) 실시예 1-a)에서와 동일한 방법으로 조중합체를 제조한다.

b) 0.5중량부의 2, 2'-메틸렌비스(4-메틸-6-t-부틸페놀)과 0.5중량부의 멜라민을 100중량부의 상기 조중합체에 가한다. 생성되는 혼합물을 실시예 1에서와 동일한 압출기에 공급하고 배출공에서 300mmHg의 압력이 유지되도록 흡인하면서 200℃의 수지온도로 용융 및 압출한다. 이와 같이 2내지 3mm의 입도를 갖는 펠리트를 제조하였다.

c) 다음에 이들 펠리트 100중량부를 1,200중량부의 물과 혼합한다. 이 혼합물을 교반하면서 130℃에서 3시간 동안 오오토클레이브에서 처리한 다음 약간 세척하고 건조한다.

생성중합체의 성질이 표2에 기재되어 있다.

[비교실시예 2]

실시예 2-a)에서와 동일한 조중합체 100중량부를 예비용융 및 압출시킴이 없이 실시예 2-c)에서와 동일한 조건하에 가열된 물속에서 직접 처리한 다음 실시예 2-b)에서와 동일 조건하에서 용융 및 압출시켰다. 환언하면 실시예 2에서의 용융 및 압출과정을 생략한 경우와, 용융 및 압출공정과, 상기 조중합체가 불용성인 액상매제내에서의 처리가 실시예 2에서의 순서에 대하여 역순으로 수행되는 경우가 이 비교실시예에 나타나 있다.

그 결과가 다음 표2에 역시 기재되어 있다.

[표 2]

	실시예 2	비교실시예 2 (주의 -1)	
불안정부분(%)	0.3	(21)	1.8
가열에 의한 증량 감소율(%)	0.45	(-)	1.81
올리고머(%)	0.04	(-)	0.10
잔유축매(ppm)	9	18	15
성형성	2	(-)	7

(주의 -1) : 괄호내의 수치는 용융 및 압출공정이 생략된 경우를 나타낸다.

[실시예 3]

a) 실시예 1-a)에서와 동일한 방법으로 조중합체를 제조하였다.

b) 조중합체 100중량부와, 테트라키스[메틸렌(3, 5-디-*t*-부틸-4-히드록시히드로시나메이트)]메탄(Irganox 1010, Ciba Geigy, Ltd 제조) 0.1중량부와, 디메틸아민의 7% 수용액 1.5중량부를 배기공이 마련된 쌍축 압출기를 공급하고 배출공에서 200mmHg의 압력을 유지하면서 210℃의 수지온도로 압출시켜 펠리트를 제조한다.

c) 다음에 이들 펠리트 100중량부를, 디메틸아민을 가하여 pH를 9.2로 유지시킨 물 1000중량부와 혼합한 다음, 교반하면서 1시간동안 140℃에서 처리한 다음 건조한다. 생성중합체의 성질이 표3에 기재되어 있다.

[비교실시예 3]

실시예 3-a)에서와 동일한 방법으로 제조된 조중합체를 예비용융과 압출시킴이 없이 실시예 3-c)에서와 동일한 조건하에 가열된 물속에서 직접 처리한다. 다음에 생성중합체를 실시예 3-b)에서와 동일한 조건하에서 용융 및 압출한다. 환언하면 실시예 3에서의 용융과 압출공정이 생략된 경우와, 용융 및 압출공정과 가열된 물속에서의 처리를 실시예 3에서의 역순으로 수행하는 경우가 본 비교실시예에서 나타난다.

생성중합체의 성질이 표3에 기재되어 있다.

[표 3]

	실시예	비교실시예 3(주의 -1)	
불안정부분(%)	0.3	(1.0)	0.7
가열에 의한 중량 감소율(%) (주의 -2)	0.43	(1.08)	0.81
올리고머(%) (주의 -2)	0.04	(0.09)	0.08
잔유축매(ppm)	9	(16)	15
성형성 (주의 -2)	2	(2)	5

(주의 -1) : 괄호내의 수치는 용융과 압출공정이 생략된 경우를 나타낸다.

(주의 -2) : 0.5%의 2, 2'-메틸렌비스(4-메틸-6-*t*-부틸페놀)과 0.1%의 디시안디아미드를 안정제로서 가하고 이 혼합물을 충분히 혼합한 다음 측정하였다.

[실시예 4]

a) 2.5%의 비율로 산화에틸렌을 함유하고 80ppm의 3불화붕소를 함유하는 용융된 트리옥산을 단축 혼합-이송기구를 갖는 연속중합반응기에 공급한다. 70℃의 가열된 물을 반응기의 외측재킷에 통과시킨다.

반응기의 타단으로부터 배출된 반응생성물을 소량의 트리부틸아민수용액을 가하면서 분쇄기내에서 분쇄한다.

생성되는 반응생성물의 입자를 100℃의 물로 세척한 다음 탈수 및 건조시킨다. 생성되는 조중합체는 다음의 성질을 나타낸다.

불안정 부분	3.7%	올리고머	0.47%
열분해에 의한 중량 감소율(주의)	4.1%	잔유축매	68ppm

(주의) : 0.5%의 2, 2'-메틸렌비스(4-메틸-6-*t*-부틸페놀)과 0.2%의 디시안디아미드를 가하고 이 혼합물을 충분히 혼합한 후 측정하였다.

b) 0.5중량%의 트리에틸렌글리콜-비스-3-(3-*t*-부틸-4-히드록시-5-메틸페닐)푸로피오네이트(Irganox 245, Ciba Geigy, Ltd 제조)와 0.1중량%의 스테아린산칼슘과 1중량부의 물을 100중량부의 조중합체를 가한 다음 생성화합물을 배출구공을 갖는 쌍축 압출기를 사용하여 배출구공에서의 압력을 50mmHg로 유지하면서 용융 및 압출한다. 이와 같이하여 펠리트를 제조한다.

c) 다음에 상기 펠리트는 내부에 완만한 회전교반축을 갖는 절연성의 수직원통형 가압용기에 시간당 100 중량부의 비율로 공급하고, 2차 인산나트륨을 사용하여 pH를 9.0으로 유지시킨 140℃의 물도 이와 함께 동시에 상기 가압용기에 시간당 1000 중량부의 비율로 상부에 연속공급하고, 이와 유사하게 상기 가압용기의 저부를 통하여 연속적으로 시간당 100중량부의 비율로 중합체를 배출하고, 처리용액은 상기 가압용기의 상기 저부를 통하여 시간당 1000중량부의 비율로 연속배출한다(배출되는 상기 처리용액의 온도는 135℃이다).

이와 같은 처리에 있어서 펠리트와 처리용액은 상기 가압용기내에서 지정된 수준으로 유지되며 평균 체류시간은 약 2시간이다. 배출된 펠리트는 용액으로부터 분리되고 건조된다.

생성 펠리트의 성질은 다음 표 4에 기재된 바와 같다.

[비교실시예 4]

실시예 4-a)에서 사용한 것과 동일한 조중합체를 예비용융과 압출시킴이 없이 실시예 4-c)에서와 동일한 조건하에서 가열된 물속에서 직접 처리한다.

다음에 생성된 중합체를 실시예 4-b)에서와 동일한 조건하에서 용융시킨다. 환언하면, 본 비교실시예에서는 실시예 4의 용융 및 압출공정을 생략하는 경우와, 용융 및 압출공정과 상기 조중합체가 불용성인 액상매제내에서의 처리가 실시예 4의 순서로 역순으로 수행되는 경우를 나타낸다.

생성중합체의 성질이 역시 표4에 기재되어 있다.

[표 4]

실시예 4 비교실시예 4(주의 -1)				실시예 4	비교실시예 4(주의 -1)	
불안정부분(%)	0.5	(1.4)	1.2	올리고머(%)	0.05	(-) 0.14
가열에 의한 중량 감소율(%)	0.52	(-)	1.09	잔유축매(ppm)	17	(31) 28
			성형성	②	(-)	④

(주의 -1) : 괄호내의 수치는 용융과 압출공정이 생략된 경우를 나타낸다.

[실시예 5]

a) 실시예 4-a)에서와 같이 제조된 동일한 조중합체를 사용한다.

b) 0.5중량부의 헥사메틸렌글리콜-비스(3, 5-디-t-부틸-4-히드록시히드로시나메이트)(Irganox 259, Ciba Geigy Ltd. 제조)와 0.5중량부의 폴리아미드(Diamida, Daicel Chem. Co., Ltd 제조)를 100중량부의 조중합체에 가한다음 생성되는 화합물을 배출공이 마련된 쌍축 압출기에 의하여 200℃의 수지온도에서 배출구공의 압력을 200mmHg로 유지하면서 압출 및 용융시킨다. 이와같이 하여 펠리트를 제조한다.

c) 다음에 트리에타놀아민을 사용하여 pH를 9.8로 유지시킨, 140℃의 물을 상기 펠리트가 장입된, 완만한 회전교반축을 갖는 절연성 수직, 원통형 가압용기에 공급하고, 처리용액은 상기 용액의 상부로부터 배출한다(추출되는 처리용액의 온도는 135℃이다). 환언하면, 펠리트가 항상 처리용액에 잠길수 있고, 처리용액이 펠리트중에서 상향으로 유동할 수 있도록 처리를 수행한다.

2시간 후 처리를 중지한 다음 펠리트를 건조시킨다.

이와 같은 처리에서 처리용액은 중합체 100중량부를 기준으로 700중량부의 비율로 사용된다.

생성중합체의 성질이 다음 표5에 기재되어 있다.

[비교실시예 5]

실시예 5-a)에서 제조된 것과 같은 조중합체를 예비용융이나 압출시킴이 없이 실시예 5-c)에서와 동일한 조건하에 상기 조중합체가 불용성인 액상매제내에서 직접 처리한 다음 실시예 5-b)에서와 동일한 조건하에서 용융 및 압출한다. 환언하면, 본 실시예에서는 실시예 5의 용융 및 압출공정이 생략된 경우와, 용융 및 압출공정과 액상매제내에서의 처리가 실시예 5의 순서에 역순으로 수행되는 경우를 나타낸다.

생성중합체의 성질이 역시 다음 표5에 기재되어 있다.

[표 5]

실시예 5 비교실시예 5(주의 -1)				실시예 5	비교실시예 5(주의 -1)	
불안정부분(%)	0.3	(0.9)	0.7	잔유축매	12	(28) 24
가열에 의한 중량 감소율(%)	0.39	(-)	0.85	성형성	1	(-) 3
올리고머(%)	0.03	(-)	0.11			

(주의 -1) : 괄호내의 수치는 용융과 압출공정이 생략된 경우를 나타내는 것이다.

[실시예 6]

a) 실시예 4-a)에서 제조된 것과 동일한 조중합체를 사용한다.

b) 이 조중합체를 배출공을 갖는 쌍축 압출기에서, 220℃의 수지온도로, 배출공정에서의 압력을 300mmHg로 유지하면서, 트리에타놀아민의 5% 수용액을 상기 조중합체 100중량부를 기준으로 2.5중량부의 비율로 가하면서 용융 및 압출한다.

이와 같이하여 펠리트를 제조한다.

c) 다음에 상기 펠리트는, 적당한 안내판이 마련된 절연성, 수직, 원통형 가압용기에 이의 상부로부터 시간당 100중량부의 비율로 연속 공급하고, 이와 동시에 트리에탄올아민을 사용하여 pH를 0.95로 유지시킨 140℃의 물을 상기 가압용기에, 저부로부터 시간당 600부의 비율로 공급하며, 한편 저장된 양의 펠리트가 항상 상기 가압용기내의 처리용액에 침지되어 있고, 펠리트와 처리용액은 계속하여 역류 이송되며, 펠리트의 평균 체류시간은 2시간인 조건하에서, 상기 가압용기의 저부로부터 펠리트와 처리용액 일부를 연속 배출시킨다. 처리후 펠리트의 성질은 다음표 6에 기재되어 있다.

[비교실시예 6]

실시예 6-a)에서 제조된 것과 조중합체를 예비용융과 압출시킴이 없이 실시예 6-c)에서와 동일한 장치와 동일한 조건하에서 직접 액상매제로 처리한다. 다음에 처리된 중합체는 실시예 6-b)에서와 동일한 조건하에서 용융 및 압출시켜 펠리트와 시킨다. 환언하면, 본 비교실시예에서는 실시예 6의 용융 및 압출공정이 생략된 경우로, 용융 및 압출공정과 액상매제내에서의 처리가 실시예 6의 역순으로 수행되는 경우를 나타낸다.

생성되는 중합체의 성질이 표6에 기재되어 있다.

[표 6]

실시예 6 비교실시예 6(주의 -1)				실시예 6	비교실시예 6(주의 -1)	
불안정부분(%)	0.2	(0.8)	0.5	잔유축매(ppm)	13	(26) 25
가열에 의한 중량 감소율(%) (주의-2)	0.37	(0.81)	0.51	성형성(주의-2)	1	(4) 2
올리고머(%) (주의-2)	0.03	(0.11)	0.09			

(주의 -1) : 괄호내의 수치는 용융과 압출공정이 생략된 경우를 나타낸다.

(주의 -2) : 0.5%의 2, 2'-메틸렌비스(4-메틸-6-t-부틸페놀)과 0.1%의 디시안디아미드를 안정제로서 하고, 이 혼합물을 충분히 혼합한 후에 측정하였다.

[실시예 7 및 비교실시예 7]

용융 및 압출공정에서 0.5중량부의 테트라키스 메틸렌(3, 5-디-t-부틸-4-히드록시히드로시나메이트)메탄(Irganox 1010, Ciba-Geigy, Ltd 제조)과 0.1중량부의 히드록시스테아린산칼슘을 100중량부의 중합체에 가하는 것을 제외하고는 실시예 6과 비교실시예 6에서와 동일한 방법으로 처리를 수행한다.

생성되는 펠리트의 성질이 표7에 기재되어 있다.

[표 7]

실시예 7 비교실시예 7(주의 -1)				실시예 7	비교실시예 7(주의 -1)	
불안정부분(%)	0.2	(0.8)	0.5	잔유축매(ppm)	12	(26) 26
가열에 의한 중량 감소율(%)	0.35	(-)	0.57	성형성	①	(-) ②
올리고머(%)	0.03	(-)	0.08			

(주의 -1) : 괄호내의 수치는 용융과 압출공정이 생략된 경우를 나타낸다.

(57) 청구의 범위

청구항 1

주쇄에 결합된 옥시메틸렌기로 주로 구성되는 조 폴리아세탈 중합체를 일단 용융시킨 후, 상기 조 폴리아세탈 중합체가 불용성인 액상매제내에서, 중합체가 일단 용융된 후의 불균일계를 유지하면서 80℃ 이상의 온도로 가열하는 것을 특징으로 하여 폴리아세탈 중합체를 제조하는 방법.

청구항 2

제1항에 있어서, 상기 조 폴리아세탈 중합체가 그의 주쇄에 둘 이상의 인접 탄소원자를 갖는 옥시알킬렌기를 함유하는 공중합체인 것을 특징으로 하는, 폴리아세탈중합체의 제조방법.

청구항 3

제1항에 있어서, 조폴리아세탈 중합체가 일단 용융된 후 이 중합체가 불용성인 액상매제내에서의 가열공정이 분말이나 과립이나 펠리트형으로 일단 고화된 상기 중합체가, 이 중합체가 불용성인 액상매제내에서의 융점이하의 온도로 가열되는 가열공정인것을 특징으로 하는 폴리아세탈 중합체의 제조방법.

청구항 4

제1항 또는 제3항에 있어서, 상기 용융공정이 적어도 일종의 안정제와 알칼리성물질을 가해주면서 수행

되는 것을 특징으로 하는 폴리아세탈중합체의 제조방법.

청구항 5

제1항 또는 제3항에 있어서, 상기 용융공정이 상기 조 중합체를 기준으로 10중량%이하의 물의 존재하에서 수행되는 것을 특징으로 하는 폴리아세탈 중합체의 제조방법.

청구항 6

제1항 또는 제3항에 있어서, 상기 조중합체가 불용성인 상기 액상매제가 주로 물을 함유하는 액상매제인 것을 특징으로 하는 폴리아세탈 중합체의 제조방법.

청구항 7

제1항 또는 제3항에 있어서, 상기 조중합체가 불용성인 상기 액상매제가 6이상의 pH를 갖는 것을 특징으로 하는 폴리아세탈 중합체의 제조방법.

청구항 8

제1항 또는 제3항에 있어서, 상기 조 중합체가 불용성인 상기 액상매제에서의 상기 가열공정이 상기 매제와 상기 중합체의 액류접촉에 의하여 수행되는 것을 특징으로 하는 폴리아세탈 중합체의 제조방법.

청구항 9

제1항 또는 제3항에 있어서, 상기 중합체가 불용성인 상기 액상매제가 100중량부의 중합체를 기준으로 100중량부 이상의 비율로 사용되는 것을 특징으로 하는 폴리아세탈 중합체의 제조방법.