



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2016년08월05일
 (11) 등록번호 10-1646311
 (24) 등록일자 2016년08월01일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
 C08F 212/10 (2006.01) C08K 5/14 (2006.01)
 C08L 25/12 (2006.01)
 (21) 출원번호 10-2013-0106080
 (22) 출원일자 2013년09월04일
 심사청구일자 2014년10월17일
 (65) 공개번호 10-2015-0027549
 (43) 공개일자 2015년03월12일
 (56) 선행기술조사문헌
 KR1020070045697 A*
 *는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자
 주식회사 엘지화학
 서울특별시 영등포구 여의대로 128 (여의도동)
 (72) 발명자
 성다운
 대전광역시 유성구 문지로 188 LG화학기술연구원
 내
 한창훈
 대전광역시 유성구 문지로 188 LG화학기술연구원
 내
 (뒷면에 계속)
 (74) 대리인
 조인제

전체 청구항 수 : 총 5 항

심사관 : 김경민

(54) 발명의 명칭 **내열 SAN 수지의 제조방법**

(57) 요약

본 기재는 내열 SAN 수지 조성물, 내열 SAN 수지, 이의 제조방법에 관한 것으로, 본 기재에 따르면, 본 기재는 내열성이 뛰어나고, ABS 수지에 적용 시 내열도의 개선 효과가 뛰어난 내열 SAN 수지 조성물, 내열 SAN 수지, 이의 제조방법을 제공하는 효과가 있다.

(72) 발명자

이대우

대전광역시 유성구 문지로 188 LG화학기술연구원
내

서재범

대전광역시 유성구 문지로 188 LG화학기술연구원
내

박정태

대전광역시 유성구 문지로 188 LG화학기술연구원
내

최은정

대전광역시 유성구 문지로 188 LG화학기술연구원
내

강병일

대전광역시 유성구 문지로 188 LG화학기술연구원
내

김규선

대전광역시 유성구 문지로 188 LG화학기술연구원
내

명세서

청구범위

청구항 1

삭제

청구항 2

삭제

청구항 3

(a)(i) α -메틸스티렌 단량체 60 내지 75 wt%, (ii) 아크릴로니트릴계 단량체 25 내지 35 wt%, 및 (iii) 스티렌계 단량체(α -메틸스티렌 단량체 제외) 0 내지 10 wt%의 단량체 혼합물 90 내지 100 중량%; (b) 유기용매 0 내지 10 중량%; 상기 (a) 단량체 혼합물과 (b) 유기용매 총 100 중량부 기준으로 (c) t-부틸 퍼옥시이소부티레이트 및 t-부틸 퍼옥시-2-에틸헥사노에이트 중에서 1종 이상 선택된 지용성 유기 과산화물을 0.05 내지 0.5 중량부 투입하고 93 내지 97℃에서 벌크중합하여 올리고머 함량이 0.4 내지 0.7 중량%이고, 유리전이온도가 127 내지 135℃이고, 중량평균분자량이 90,000 내지 140,000 g/mol인 내열 SAN 수지를 수득하는 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는 내열 SAN 수지의 제조방법.

청구항 4

제 3항에 있어서,

상기 벌크중합은, 중합전환율이 50 내지 59 %인 것을 특징으로 하는 내열 SAN 수지의 제조방법.

청구항 5

제 3항에 있어서,

상기 벌크중합은, 벌크연속중합인 것을 특징으로 하는 내열 SAN 수지의 제조방법.

청구항 6

제 3항에 있어서,

상기 벌크중합 후 25 Torr 이하에서 미반응 단량체와 용매를 휘발시켜 제거하는 단계;를 더 포함하는 것을 특징으로 하는 내열 SAN 수지의 제조방법.

청구항 7

제 6항에 있어서,

상기 미반응 단량체와 용매를 휘발시켜 제거하는 단계는, 200 내지 250 °C에서 30 torr에서 0 torr 감압 하에 실시되는 것을 특징으로 하는 내열 SAN 수지의 제조방법.

청구항 8

삭제

발명의 설명

기술 분야

본 기재는 내열 SAN 수지의 제조방법에 관한 것으로, 보다 상세하게는 내열성이 뛰어나고, ABS 수지에 적용 시 내열도 개선 효과가 뛰어난 내열 SAN 수지의 제조방법에 관한 것이다.

[0001]

배경 기술

- [0002] 스티렌(SM)과 아크릴로니트릴(AN)을 중합시켜 만든 공중합체 수지인 스티렌-아크릴로니트릴(SAN) 수지는 투명성, 내화학적, 강성 등이 우수하여 전기 전자용, 가정용, 사무용, 자동차 부품 등에 널리 사용되고 있다.
- [0003] 또한, SAN 수지는 가공성, 내충격성 등은 우수하나 내열성이 낮은 ABS 수지에 적용되어 내열성을 보장하는 용도로도 사용된다.
- [0004] 그러나, SAN 수지의 열변형 온도가 100 내지 105 ℃ 수준으로, 높은 내열성을 요구하는 제품에 적용하기에는 한계가 있었다.
- [0005] 높은 내열성을 부여하기 위해 일반적으로 SAN 수지에 α-메틸스티렌(AMS) 단량체를 도입하는 방법을 사용하나, AMS의 낮은 해중합 온도와, 중합 온도가 높을수록 올리고머 생성이 많아져 내열도가 저하되는 점 때문에 일반 SAN 중합과는 달리 중합 온도를 낮게 유지해야 하고, 이로 인해 중합속도가 낮아지는 문제가 발생한다.
- [0006] 이러한 문제를 해결하기 위하여 반응 체류시간을 길게 하거나, 개시제를 과량 투입하는 방법 등을 사용하고는 있으나, 생산성 저하가 유발되거나 최종 제품의 색상 불량 및 중량평균 분자량 저하에 따른 성형 불량이 많이 발생하는 문제가 있다.

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0007] 상기와 같은 종래기술의 문제점을 해결하고자, 본 기재는 내열성이 뛰어나고, ABS 수지에 적용 시 내열도의 개선 효과가 뛰어난 내열 SAN 수지 조성물, 내열 SAN 수지, 이의 제조방법을 제공하는 것을 목적으로 한다.

과제의 해결 수단

- [0008] 상기의 목적을 달성하기 위하여, 본 기재에 따르면,
- [0009] (a)(i) α-메틸스티렌 단량체 60 내지 75 wt%, (ii)아크릴로니트릴계 단량체 25 내지 35 wt%, 및 (iii) 스티렌계 단량체(α-메틸스티렌 단량체 제외) 0 내지 10 wt%의 단량체 혼합물 90 내지 100 중량%; (b) 유기용매 0 내지 10 중량%; 상기 (a) 단량체 혼합물과 (b) 유기용매 총 100 중량부 기준으로 (c) t-부틸 퍼옥시이소부티레이트 및 t-부틸 퍼옥시-2-에틸헥사노에이트 중에서 1종 이상 선택된 지용성 유기 과산화물을 0.05 내지 0.5 중량부 투입하고 93 내지 97℃에서 벌크중합하여 올리고머 함량이 0.4 내지 0.7 중량%이고, 유리전이온도가 127 내지 135℃이고, 중량평균분자량이 90,000 내지 140,000 g/mol인 내열 SAN 수지를 수득하는 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는 내열 SAN 수지의 제조방법을 제공한다.
- [0010] 삭제
- [0011] 삭제
- [0012] 삭제
- [0013] 삭제
- [0014] 삭제

발명의 효과

[0015] 본 기재에 따르면, 내열성이 뛰어나고, ABS 수지에 적용 시 내열도의 개선 효과가 뛰어난 내열 SAN 수지 조성물, 내열 SAN 수지, 이의 제조방법을 제공하는 효과가 있다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0016] 이하 본 기재를 상세하게 설명한다.
- [0017] 본 기재의 내열 SAN 수지 조성물은 (a)(i) α -메틸스티렌 단량체 60 내지 75 wt%, (ii) 아크릴로니트릴계 단량체 25 내지 35 wt%, 및 (iii) 스티렌계 단량체(α -메틸스티렌 단량체 제외) 0 내지 10 wt%의 단량체 혼합물 90 내지 100 중량%; (b) 유기용매 0 내지 10 중량%; 및 (c) 지용성 작용기를 갖고 1시간 반감기가 70 내지 99°C인 유기 과산화물;을 포함하고,
- [0018] 상기 (a) 단량체 혼합물과 (b) 유기용매 총 100 중량부 기준으로, 상기 (c) 유기 과산화물은 0.05 내지 0.5 중량부인 것을 특징으로 한다.
- [0019] 본 발명에서 사용하는 용어 "1시간 반감기"는 달리 특정하지 않는 한, 용매로서 benzene 혹은 물 하에 80 °C에서 1시간 후 반감기 온도를 지칭한다.
- [0020] 상기 지용성 작용기는 일레로 2 내지 4 개의 일레로 2 내지 4 개의 관능기를 함유하고 개시제 역할을 수행할 수 있으며, 이 범위 내에서 생산성 및 SAN 수지의 내열성이 우수한 효과가 있다.
- [0021] 상기 관능기는 일레로 피옥사이드기이고, 이 경우 생산성 및 SAN 수지의 내열성이 우수한 효과가 있다.
- [0022] 구체적으로 상기 (c) 지용성 작용기를 갖고 1시간 반감기가 70 내지 99°C인 유기 과산화물은 1,1-비스(t-부틸퍼옥시)-2-메틸시클로hex산, t-부틸 퍼옥시이소부티레이트, 및 t-부틸 퍼옥시-2-에틸hex사노에이트 중에서 1종 이상 선택된 것일 수 있다.
- [0023] 상기 (c) 지용성 작용기를 갖고 1시간 반감기가 70 내지 99°C인 유기 과산화물의 함량은 일레로 0.05 내지 0.5 중량부, 혹은 0.1 내지 0.3 중량부이고, 이 범위 내에서 제조되는 SAN의 가공성 및 색상이 우수한 효과가 있다.
- [0024] 상기 아크릴로니트릴계 단량체는 일레로 아크릴로니트릴, 메타크릴로니트릴, 에타크릴로니트릴 등이다.
- [0025] 상기 스티렌계 단량체(α -메틸스티렌 단량체 제외)는 일레로 스티렌, p-브로모스티렌(p-bromostyrene), p-메틸스티렌(p-methylstyrene), p-클로로스티렌(p-chlorostyrene) 또는 o-브로모스티렌(o-bromostyrene) 등이다.
- [0026] 상기 α -메틸스티렌의 함량은 일레로 65 내지 75 중량%, 혹은 68 내지 71 중량%이고, 이 범위 내에서 내열도가 우수하고 전환율 저하가 없다.
- [0027] 상기 아크릴로니트릴계 단량체의 함량은 일레로 25 내지 32 중량%, 혹은 28 내지 31 중량%이고, 이 범위 내에서 중합 전환율, 강도, 내열도 및 내환경응력 크랙성이 우수한 효과가 있다.
- [0028] 상기 스티렌계 단량체(α -메틸스티렌 단량체 제외)의 함량은 일레로 0.1 내지 10 중량%, 혹은 0.1 내지 5 중량%이고, 이 범위 내에서 적절한 중합 속도가 유지되고, 내열도가 우수한 효과가 있다.
- [0029] 상술한 내열 SAN 수지 조성물을 이용하여 내열 SAN 수지를 제조하는 방법은 일레로 다음과 같은 방식으로 수행할 수 있다:

- [0030] (a)(i) α -메틸스티렌 단량체 60 내지 75 wt%, (ii) 아크릴로니트릴계 단량체 25 내지 35 wt%, 및 (iii) 스티렌계 단량체(α -메틸스티렌 단량체 제외) 0 내지 10 wt%의 단량체 혼합물 90 내지 100 중량%; (b) 유기용매 0 내지 10 중량%; 상기 (a) 단량체 혼합물과 (b) 유기용매 총 100 중량부 기준으로, 및 (c) 지용성 작용기를 갖고 1시간 반감기가 70 내지 99℃인 유기 과산화물을 0.05 내지 0.5 중량부 투입하여 90 내지 100 ℃에서 중합시킨다.
- [0031] 상기 유기용매는 0 내지 10 중량%, 1 내지 8 중량%, 혹은 2 내지 6 중량% 투입될 수 있고, 이 범위 내에서 중합시 과도한 점도 상승 또는 전환율 감소를 억제하는 효과가 있다. 상기 탄화수소 용매는 SAN 수지를 벌크 중합으로 제조할 때 사용될 수 있는 용매인 경우 특별히 제한되지 않는다.
- [0032] 상기 중합은 일레로 벌크 연속중합일 수 있다. 구체적인 예로 상기 중합은 90 내지 100 ℃, 혹은 93 내지 97 ℃에서 실시되는 것이 우수한 내열도를 제공할 수 있다.
- [0033] 상기 중합은, 중합전환율이 50 내지 59 %, 혹은 54 내지 58 %이고, 이 범위 내에서 반응기 내의 급격한 점도 상승이 억제되어 공정이 용이하고, 생산성이 우수한 효과가 있다.
- [0034] 본 기재의 내열 SAN 수지의 제조방법은 일레로 상기 중합 후 30 Torr 이하, 혹은 10 내지 30 Torr에서 미반응 단량체와 용매를 휘발시켜 제거하는 단계를 포함할 수 있고, 이 경우 내열도가 높은 효과가 있다.
- [0035] 상기 미반응 단량체와 용매를 휘발시켜 제거하는 단계는 일레로 200 내지 250 ℃, 혹은 210 내지 230 ℃에서 실시되고, 이 범위 내에서 색상이 우수한 효과가 있다.
- [0036] 상기 방법에 따라 수득되는 내열 SAN 수지는, 일레로 α -메틸스티렌 단량체 60 내지 75 wt%, 아크릴로니트릴계 단량체 25 내지 35 wt%, 및 스티렌계 단량체(α -메틸스티렌 단량체 제외) 0 내지 10 wt%를 포함하고, 올리고머 함량이 0.1 내지 0.8 %이고, 중량평균 분자량이 90,000 내지 150,000 g/mol이며, 유리전이온도(Tg)가 127 내지 140 ℃인 것일 수 있다.
- [0037] 상기 SAN 수지는 일레로 올리고머 함량이 0.1 내지 0.8 중량%, 0.3 내지 0.8 중량%, 혹은 0.4 내지 0.7 중량%이고, 이 범위 내에서 내열도가 높아지는 효과가 있다.
- [0038] 상기 SAN 수지의 중량평균 분자량은 일레로 100,000 내지 120,000 g/mol, 혹은 105,000 내지 117,000 g/mol이고, 이 범위에서 내화학적 및 강도가 우수한 효과가 있다.
- [0039] 상기 SAN 수지의 유리전이온도(Tg)는 일레로 127 내지 135 ℃, 128 내지 130 ℃, 혹은 128.5 내지 129 ℃이고, 이 범위 내에서 내열 ABS의 내열도와 강도의 균형성(balance)가 우수한 효과가 있다.
- [0040] 이하, 본 기재의 이해를 돕기 위하여 바람직한 실시예를 제시하나, 하기 실시예는 본 기재를 예시하는 것일 뿐 본 기재의 범주 및 기술사상 범위 내에서 다양한 변경 및 수정이 가능함은 당업자에게 있어서 명백한 것이며, 이러한 변형 및 수정이 첨부된 특허청구범위에 속하는 것도 당연한 것이다.
- [0041] [실시예]
- [0042] 실시예 1
- [0043] <내열 SAN 수지 조성물로부터 내열 SAN 수지의 제조>
- [0044] 하기 표 1에 기재된 대로, 실시예 1로서 α -메틸스티렌(AMS) 60 내지 75 중량%와 아크릴로니트릴(AN) 25 내지 35 중량%, 및 스티렌 모노머 0 내지 10 중량%의 단량체 혼합물 90 내지 100 중량부, 그리고 톨루엔 0 내지 10 중량부를 혼합하여 혼합용액을 제조하였다.

[0045] 상기 혼합용액에 하기 표 1에 기재된 대로, (c) 지용성 작용기를 갖고 1시간 반감기가 70 내지 99℃인 유기 과산화물로서 1,1-비스(t-부틸퍼옥시)-2-메틸시클로hex산(이하 개시제 1이라 칭함), t-부틸 퍼옥시이소부티레이트(이하 개시제 2라 칭함), t-부틸 퍼옥시-2-에틸hex사노에이트(이하 개시제 3이라 칭함), 1,1-비스(t-부틸퍼옥시)-3,3,5-트리메틸시클로hex산(이하 개시제 4라 칭함) 0.15 중량부를 넣어 중합용액을 제조한 후, 이 중합용액을 95 내지 110 ℃ 범위에서 표 내 개시한 반응 온도를 갖는 일련 반응기에 연속적으로 투입하여 4~6시간 동안 피상 중합시킨 다음, 230 ℃의 휘발조에서 표 내 개시한 진공도에서 미반응 단량체와 용매를 제거한 후, 다이 및 펠렛타이저를 거쳐 펠렛(pellet) 상태의 SAN 수지를 제조하였다.

[0046] 실시예 2 내지 4, 비교예 1 내지 3

[0047] 상기 실시예 1에서 성분 함량 및 중합 온도를 하기 표 1에 기재된 대로 대체한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 공정을 반복하여 펠렛(pellet) 상태의 SAN 수지를 제조하였다.

[0048] 상기 실시예 1 내지 4 및 비교예 1 내지 3에서 제조된 물성 시편의 특성을 하기의 방법으로 측정하고, 그 결과를 하기의 표 1에 함께 나타내었다.

[시험예]

[0050] *유리전이온도(Tg): Perkin Elmer사의 Pyris 6 DSC를 사용하여 측정하였다.

[0051] *중량평균 분자량(Mw): GPC(Waters Breeze)를 통해 표준 PS(Standard polystyrene) 시료에 대한 상대 값으로 측정하였다.

[0052] *잔류올리고머 함량(%): Gel Chromatograph로 분석하였다.

표 1

구분		실시예				비교예		
		1	2	3	4	1	2	3
중합 용액 조성	(a)AMS(wt%)	68	70	68	65	68	68	80
	AN(wt%)	29	30	32	35	29	32	20
	SM(wt%)	3	-	-	-	3	-	-
	(b)블루엔(wt%)	5	5	5	5	5	5	5
(c)과산화물	종류	개시제1	개시제1	개시제2	개시제3	-	-	개시제1
	함량 (중량부)	0.15	0.15	0.15	0.15	-	-	0.15
기타 과산화물	종류	-	-			개시제4	개시제4	-
	함량 (중량부)	-	-			0.15	0.15	-
반응 온도(℃)		100	100	95	95	105	110	100
후공정 진공도(Torr)		20	15	20	25	26	26	27
내열 SAN 물성	Tg(℃)	129	128.5	129	128	126	124	130
	Mw(g/mol)	91000	92000	90000	92000	75000	71000	70000
	전환율(%)	52	58	51	52	60	66	47
	올리고머 함량(%)	0.6	0.4	0.4	0.4	0.8	1.1	1.0

[0054] 상기 표 1에 나타난 바와 같이, 본 기재의 실시예 1~4를 적용한 내열 SAN 수지 조성물은 본 발명에 사용하기 적절하지 않은 기타 과산화물 개시제를 사용한 비교예 1,2의 내열 SAN 수지 조성물 대비 유리전이온도, 중량평균 분자량, 및 올리고머 함량 등 내열성 관련 측정된 전체 물성이 현저하게 개선된 효과를 확인할 수 있었고, 비교예 3의 AMS/AN의 투입비가 적절하지 않은 내열 SAN 수지 조성물 대비 유리전이온도와 올리고머 함량 등에 있어 현저하게 개선된 효과를 규명하였다.