(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2019-0064794
(43) 공개일자 2019년06월11일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C08F 297/02 (2006.01) *C08F 2/44* (2006.01)
C08K 5/372 (2006.01)
(52) CPC특허분류
C08F 297/026 (2013.01)
C08F 2/44 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2017-0163992
(22) 출원일자 2017년12월01일
심사청구일자 없음

(71) 출원인
현대자동차주식회사
서울특별시 서초구 헌릉로 12 (양재동)
인하대학교 산학협력단
인천광역시 미추홀구 인하로 100(용현동, 인하대학교)
기아자동차주식회사
서울특별시 서초구 헌릉로 12 (양재동)
(72) 발명자
황덕형
서울특별시 송파구 올림픽로 135(잠실동, 리센츠) 232-1305
김석환
경기도 수원시 권선구 덕영대로1323번길 26-31(권선동, 대림아파트) 227-1504
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
특허법인세림

전체 청구항 수 : 총 11 항

(54) 발명의 명칭 **메타크릴계 블록 공중합체의 제조 방법**

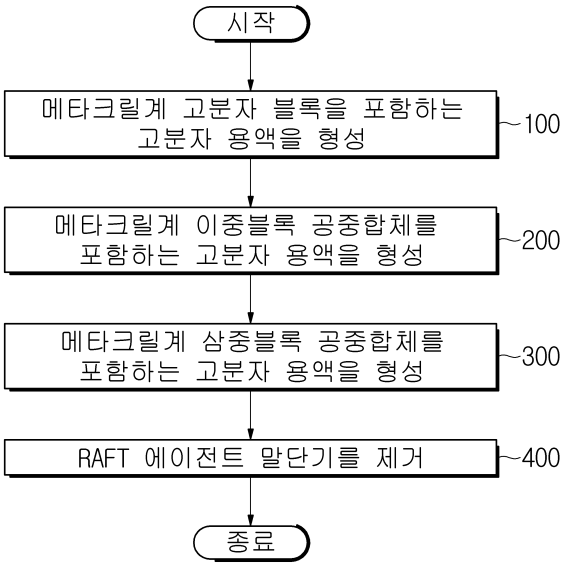
(57) 요 약

메타크릴계 블록 공중합체의 제조 방법에 관한 것으로, 보다 상세하게 내열성과 내충격성이 강화된 메타크릴계 블록 공중합체의 제조 방법에 관한 것이다.

일 측면에 따른 메타크릴계 블록 공중합체의 제조 방법은, (a) 메타크릴계 단량체를 물 또는 유기용매에서 중합

(뒷면에 계속)

대 표 도 - 도1



개시제와 RAFT 에이전트를 이용해 중합시켜 메타크릴계 고분자 블록을 포함하는 고분자 용액을 형성하는 단계; (b) (a) 단계의 고분자 용액에 아크릴계 단량체 및 스티렌계 단량체를 투입하여 아크릴계 고분자 블록을 포함하는 메타크릴계 이중블록 공중합체가 포함된 고분자 용액을 형성하는 단계; (c) (b)단계의 고분자 용액에 메타크릴계 단량체를 투입하여 메타크릴계 고분자 블록을 포함하는 메타크릴계 삼중블록 공중합체가 포함된 고분자 용액을 형성하는 단계; 및 (d) (b)단계 및 (c)단계를 거쳐서 만들어진 고분자를 수득하고, 상기 고분자 말단에 존재하는 RAFT 에이전트를 아민계 유기물을 이용하여 제거하는 단계;를 포함한다.

(52) CPC특허분류
C08F 20/18 (2013.01)
C08K 5/372 (2013.01)
C08F 2438/03 (2013.01)

(72) 발명자
권용구
서울특별시 서초구 신반포로 137(반포동, 경남아파트) 6동 202호

황대현
경기도 고양시 덕양구 소원로181번길 20(행신동, 서정마을7단지아파트) 713동 802호

명 세 서

청구범위

청구항 1

(a) 메타크릴계 단량체를 물 또는 유기용매에서 중합개시제와 RAFT(reversible addition-fragmentation chain transfer) 에이전트를 이용해 중합시켜 메타크릴계 고분자 블록을 포함하는 고분자 용액을 형성하는 단계;

(b) 상기 (a) 단계의 고분자 용액에 아크릴계 단량체 및 스티렌계 단량체를 투입하여 아크릴계 고분자 블록을 포함하는 메타크릴계 이중블록 공중합체가 포함된 고분자 용액을 형성하는 단계;

(c) 상기 (b) 단계의 고분자 용액에 메타크릴계 단량체를 투입하여 메타크릴계 고분자 블록을 포함하는 메타크릴계 삼중블록 공중합체가 포함된 고분자 용액을 형성하는 단계; 및

(d) 상기 (b) 단계 및 (c) 단계를 거쳐서 만들어진 고분자를 수득하고, 상기 고분자 말단에 존재하는 RAFT 에이전트를 아민계 유기물을 이용하여 제거하는 단계;를 포함하는 메타크릴계 블록 공중합체의 제조 방법.

청구항 2

제 1항에 있어서,

상기 (d) 단계까지 거쳐 만들어진 고분자는,

상기 고분자 전체 중량 대비 메타크릴계 단량체 60 내지 90 중량%, 아크릴계 단량체 10 내지 40 중량% 및 스티렌계 단량체 0.1 내지 10 중량%를 포함하는 메타크릴계 블록 공중합체의 제조 방법.

청구항 3

제 1항에 있어서,

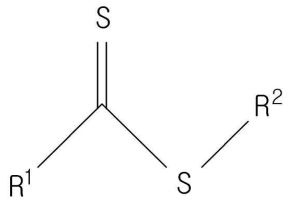
상기 (a) 단계에서 사용되는 RAFT 에이전트는 다이싸이오에스터(dithioester) 및 트리싸이오카보네이트(trithiocarbonate)를 포함하는 군에서 선택된 적어도 하나를 포함하는 메타크릴계 블록 공중합체의 제조 방법.

청구항 4

제 3항에 있어서,

상기 다이싸이오에스터(dithioester)는 하기의 [화학식 1]으로 표시되는 것을 포함하는 메타크릴계 블록 공중합체의 제조 방법:

[화학식 1]



상기 [화학식 1]에서,

상기 R1은 1 내지 20의 탄소 수를 가지는 알킬기(alkyl group), 사이클로알킬기(cycloalkyl group) 및 아릴기(aryl group)를 포함하는 군에서 선택된 적어도 하나를 포함하고,

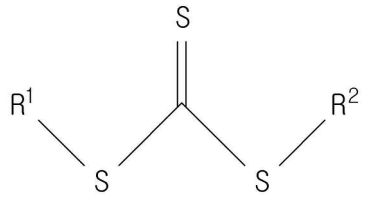
상기 R2는 1 내지 8의 탄소 수를 가지는 알킬 사슬에 포함된 적어도 하나의 수소 원자가 하이드록실기(hydroxyl group), 카복실기(carboxyl group) 및 시아노기(cyano group)를 포함하는 군에서 선택된 적어도 하나의 작용기로 치환된 것을 포함한다.

청구항 5

제 4항에 있어서,

상기 트리싸이오카보네이트(trithiocarbonate)는 하기의 [화학식 2]로 표시되는 것을 포함하는 메타크릴계 블록 공중합체의 제조 방법:

[화학식 2]



상기 [화학식 2]에서,

상기 R1은 1 내지 20의 탄소 수를 가지는 알킬기(alkyl group), 사이클로알킬기(cycloalkyl group) 및 아릴기(aryl group)를 포함하는 군에서 선택된 적어도 하나를 포함하고,

상기 R2는 1 내지 8의 탄소 수를 가지는 알킬 사슬에 포함된 적어도 하나의 수소 원자가 하이드록실기(hydroxyl group), 카복실기(carboxyl group) 및 시아노기(cyano group)를 포함하는 군에서 선택된 적어도 하나의 작용기로 치환된 것을 포함한다.

청구항 6

제 1항에 있어서,

상기 RAFT 에이전트 대 상기 (a) 단계의 메타크릴계 단량체, 상기 (b) 단계의 아크릴계 단량체 및 스티렌계 단량체, 상기 (c) 단계의 메타크릴계 단량체는,

각각 1 대 100 내지 500 범위의 몰 비를 가지는 것을 포함하는 메타크릴계 블록 공중합체의 제조 방법.

청구항 7

제 1항에 있어서,

상기 RAFT 에이전트 대 중합 개시제는,

1 대 5 내지 10 범위의 몰 비를 가지는 것을 포함하는 메타크릴계 블록 공중합체의 제조 방법.

청구항 8

제 1항에 있어서,

상기 (a) 단계 및 상기 (c) 단계에서 사용되는 메타크릴계 단량체는,

메틸메타크릴레이트(methyl methacrylate; MMA), 에틸메타크릴레이트(ethyl methacrylate) 및 시클로헥실메타크릴레이트(cyclohexyl methacrylate)를 포함하는 군에서 선택된 적어도 하나를 포함하는 메타크릴계 블록 공중합체의 제조 방법.

청구항 9

제 1항에 있어서,

상기 (b) 단계에서 사용되는 상기 아크릴계 단량체는,

메틸아크릴레이트(methylacrylate), 에틸아크릴레이트(ethylacrylate), 부틸아크릴레이트(butylacrylate) 및 헥실아크릴레이트(hexylacrylate)를 포함하는 군에서 선택되는 적어도 하나를 포함하고,

상기 스티렌계 단량체는,

스티렌(styrene), α-메틸스티렌(α-methylstyrene), p-브로모스티렌(p-bromostyrene), p-메틸스티렌(p-methylstyrene), p-클로로스티렌(p-chlorostyrene) 및 o-브로모스티렌(o-bromostyrene)을 포함하는 군에서 선택된 적어도 하나를 포함하는 메타크릴계 블록 공중합체의 제조 방법.

청구항 10

제 1항에 있어서,

상기 (d) 단계에서 사용되는 상기 아민계 유기물질은,

프로필아민(propyl amine), n-부틸 아민(n-butyl amine), t-부틸 아민(t-butyl amine), n-헥실아민(n-hexyl amine) 및 n-옥틸아민(n-octylamine)을 포함하는 1가 아민류, 피리딘(pyridine), 피롤리딘(pyrrolidine), 피페리딘(piperidine) 및 피롤(pyrrole)을 포함하는 2가 아민류, 및 이미다졸(imidazole), 피리미딘(pyrimidine) 및 하이드래진(hydrazine)을 포함하는 2당량의 아민류를 포함하는 군에서 선택된 적어도 하나를 포함하는 메타크릴계 블록 공중합체의 제조 방법.

청구항 11

제 1항에 있어서,

상기 중합개시제는,

아조비시소부티로니트릴(azobisisobutyronitrile), 1,1'-아조비스(사이클로헥산카보니트릴)(1,1'-azobis(cyclohexanecarbonitrile), VA-061(water soluble azo initiator), V-501(water soluble azo initiator), 소듐퍼설페이트(sodium persulfate), 포타슘퍼설페이트(potassium persulfate) 및 암모늄퍼설페이트(ammonium persulfate) 및 소듐도데실설페이트(sodium dodecyl sulfate)를 포함하는 군에서 선택된 적어도 하나를 포함하는 메타크릴계 블록 공중합체의 제조 방법.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 메타크릴계 블록 공중합체의 제조 방법에 관한 것으로, 보다 상세하게 내열성과 내충격성이 강화된 메타크릴계 블록 공중합체의 제조 방법에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 메틸메타크릴레이트(methylmethacrylate; MMA)로 대표되는 아크릴계 수지는 높은 광학적 성능과 내후성 및 기계적 물성으로 산업 전반에 걸쳐서 투명한 광학 소재로서 폭넓게 이용되고 있으며, 특히 최근에는 화상 표시 장치와 같은 광학관련 부품의 소재로서 널리 이용되고 있다.

[0003] MMA 수지는 폴리카보네이트와 비교해 쉽게 깨지는 단점을 가진다. 이에, MMA 수지의 내 충격성을 강화하기 위해 부드러운 물질을 충격보강제로 넣어서 고온에서 용융 및 압출하는 가공을 거쳐 생산하는 경우가 많다.

[0004] 그러나 이 경우 MMA 수지와 충격보강제가 서로 다른 유리전이온도를 가지고 있기 때문에 일정한 온도에서 각각의 서로 다른 고분자가 상 분리 현상이 일어나고, 다시 온도를 낮추어도 상이 회복되지 않는 단점이 있다. 이러한 이유 때문에 200℃ 이상에서 가공을 하는 복합고분자 물질에 문제가 생길 가능성이 있다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0005] 일 측면은 투명한 광학적 성질 및 내후성을 가짐과 동시에 내열성과 내충격성이 강화된 메타크릴계 블록 공중합체의 제조 방법을 제공한다. 구체적으로, 서로 다른 유리전이온도를 가지는 메타크릴계 고분자와 아크릴계 고분자를 블록 공중합하여 블록 공중합체를 제조하고, RAFT 법(reversible addition-fragmentation chain transfer)을 이용해 각 단량체를 최적의 비로 중합하여 내열성과 내충격성이 강화된 메타크릴계 블록 공중합체의 제조 방법을 제공한다.

과제의 해결 수단

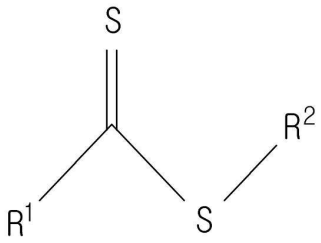
[0006] 일 측면에 따른 메타크릴계 블록 공중합체의 제조 방법은 (a) 메타크릴계 단량체를 물 또는 유기용매에서 중합 개시제와 RAFT(reversible addition-fragmentation chain transfer) 에이전트를 이용해 중합시켜 메타크릴계 고분자 블록을 포함하는 고분자 용액을 형성하는 단계; (b) (a)단계의 고분자 용액에 아크릴계 단량체 및 스티렌계 단량체를 투입하여 아크릴계 고분자 블록을 포함하는 메타크릴계 이중블록 공중합체가 포함된 고분자 용액을 형성하는 단계; (c) (b)단계의 고분자 용액에 메타크릴계 단량체를 투입하여 메타크릴계 고분자 블록을 포함하는 메타크릴계 삼중블록 공중합체가 포함된 고분자 용액을 형성하는 단계; 및 (d) (b)단계 및 (c)단계를 거쳐서 만들어진 고분자를 수득하고, 고분자 말단에 존재하는 RAFT 에이전트를 아민계 유기물을 이용하여 제거하는 단계;를 포함한다.

[0007] 또한, (d) 단계까지 거쳐 만들어진 고분자는, 고분자 전체 중량 대비 메타크릴계 단량체 60 내지 90 중량%, 아크릴계 단량체 10 내지 40 중량% 및 스티렌계 단량체 0.1 내지 10 중량%를 포함한다.

[0008] 또한, (a) 단계에서 사용되는 RAFT 에이전트는, 다이싸이오에스터(dithioester) 및 트리싸이오카보네이트(trithiocarbonate)를 포함하는 군에서 선택된 적어도 하나를 포함한다.

[0009] 또한, 다이싸이오에스터(dithioester)는 하기의 [화학식 1]으로 표시되는 것을 포함한다.

[0010] [화학식 1]

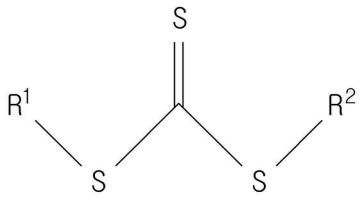


[0011]

[0012] [화학식 1]에서, R1은 1 내지 20의 탄소 수를 가지는 알킬기(alkyl group), 사이클로알킬기(cycloalkyl group) 및 아릴기(aryl group)를 포함하는 군에서 선택된 적어도 하나를 포함하고, R2는 1 내지 8의 탄소 수를 가지는 알킬 사슬에 포함된 적어도 하나의 수소 원자가 하이드록실기(hydroxyl group), 카복실기(carboxyl group) 및 시아노기(cyano group)를 포함하는 군에서 선택된 적어도 하나의 작용기로 치환된 것을 포함한다.

[0013] 또한, 트리싸이오카보네이트(trithiocarbonate)는 하기의 [화학식 2]로 표시되는 것을 포함한다.

[0014] [화학식 2]



[0015]

[0016] [화학식 2]에서, R1은 1 내지 20의 탄소 수를 가지는 알킬기(alkyl group), 사이클로알킬기(cycloalkyl group) 및 아릴기(aryl group)를 포함하는 군에서 선택된 적어도 하나를 포함하고, R2는 1 내지 8의 탄소 수를 가지는 알킬 사슬에 포함된 적어도 하나의 수소 원자가 하이드록실기(hydroxyl group), 카복실기(carboxyl group) 및 시아노기(cyano group)를 포함하는 군에서 선택된 적어도 하나의 작용기로 치환된 것을 포함한다.

[0017] 또한, RAFT 에이전트 대 (a) 단계의 메타크릴계 단량체, (b) 단계의 아크릴계 단량체 및 스티렌계 단량체, (c) 단계의 메타크릴계 단량체는, 각각 1 대 100 내지 500 범위의 몰 비를 가지는 것을 포함할 수 있다.

[0018] 또한, RAFT 에이전트 대 중합 개시제는, 1 대 5 내지 10 범위의 몰 비를 가지는 것을 포함할 수 있다.

[0019] 또한, (a) 단계 및 (c) 단계에서 사용되는 메타크릴계 단량체는, 메틸메타크릴레이트(methyl methacrylate; MMA), 에틸메타크릴레이트(ethyl methacrylate) 및 시클로헥실메타크릴레이트(cyclohexyl methacrylate)를 포함하는 군에서 선택된 적어도 하나를 포함할 수 있다.

[0020] 또한, (b) 단계에서 사용되는 아크릴계 단량체는, 메틸아크릴레이트(methylacrylate), 에틸아크릴레이트(ethylacrylate), 부틸아크릴레이트(butylacrylate) 및 헥실아크릴레이트(hexylacrylate)를 포함하는 군에서 선택되는 적어도 하나를 포함하고, 스티렌계 단량체는, 스티렌(styrene), α-메틸스티렌(α-methylstyrene), p-브로모스티렌(p-bromostyrene), p-메틸스티렌(p-methylstyrene), p-클로로스티렌(p-chlorostyrene) 및 o-브로모스티렌(o-bromostyrene)을 포함하는 군에서 선택된 적어도 하나를 포함할 수 있다.

[0021] 또한, (d) 단계에서 사용되는 아민계 유기물질은, 프로필아민(propyl amine), n-부틸 아민(n-butyl amine), t-부틸 아민(t-butyl amine), n-헥실아민(n-hexyl amine) 및 n-옥틸아민(n-octylamine)을 포함하는 1가 아민류, 피리딘(pyridine), 피롤리딘(pyrrolidine), 피페리딘(piperidine) 및 피롤(pyrrole)을 포함하는 2가 아민류, 및 이미다졸(imidazole), 피리미딘(pyrimidine) 및 하이드래진(hydrazine)을 포함하는 2당량의 아민류를 포함하는 군에서 선택된 적어도 하나를 포함할 수 있다.

[0022] 또한, 중합개시제는, 아조비시소부티로니트릴(azobisisobutyronitrile), 1,1'-아조비스(사이클로헥산카보니트릴)(1,1'-azobis(cyclohexanecarbonitrile), VA-061(water soluble azo initiator), V-501(water soluble azo initiator), 소듐퍼설페이트(sodium persulfate), 포타슘퍼설페이트(potassium persulfate) 및 암모늄퍼설페이트(ammonium persulfate) 및 소듐도데실설페이트(sodium dodecyl sulfate)를 포함하는 군에서 선택된 적어도 하나를 포함할 수 있다.

발명의 효과

[0023] 일 측면에 따른 메타크릴계 블록 공중합체의 제조 방법에 의하면, 투명성 및 내후성을 유지하면서 우수한 내열성 및 내충격성을 가지는 메타크릴계 블록 공중합체를 제공할 수 있다. 게시된 발명에 따른 방법으로 제조된 메타크릴계 블록 공중합체는 차량 내외장재, 건축 내외장재, 전자제품 내외장재 및 광학소재 등에 적용 가능할 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0024] 도 1은 일 실시 예에 따른 메타크릴계 블록 공중합체의 제조 과정을 도시한 흐름도 이다.

도 2는 일 실시 예에 따른 메타크릴계 블록 공중합체의 중합 과정을 도시한 개념도 이다.

도 3은 실시 예 1에 따른 ^{1}H-NMR 측정 결과를 나타낸 것이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0025] 명세서 전체에 걸쳐 동일 참조 부호는 동일 구성요소를 지칭한다. 본 명세서가 실시 예들의 모든 요소들을 설명하는 것은 아니며, 본 발명이 속하는 기술분야에서 일반적인 내용 또는 실시예들 간에 중복되는 내용은 생략한다.

[0026] 또한 어떤 부분이 어떤 구성요소를 "포함"한다고 할 때, 이는 특별히 반대되는 기재가 없는 한 다른 구성요소를 제외하는 것이 아니라 다른 구성요소를 더 포함할 수 있는 것을 의미한다.

[0027] 제 1, 제 2 등의 용어는 하나의 구성요소를 다른 구성요소로부터 구별하기 위해 사용되는 것으로, 구성요소가 전술된 용어들에 의해 제한되는 것은 아니다.

[0028] 단수의 표현은 문맥상 명백하게 예외가 있지 않는 한, 복수의 표현을 포함한다.

[0029] 각 단계들에 있어 식별부호는 설명의 편의를 위하여 사용되는 것으로 식별부호는 각 단계들의 순서를 설명하는 것이 아니며, 각 단계들은 문맥상 명백하게 특정 순서를 기재하지 않는 이상 명기된 순서와 다르게 실시될 수 있다.

[0030] 이하 첨부된 도면들을 참고하여 본 발명의 작용 원리 및 실시 예들에 대해 설명한다.

[0031] 게시된 발명은 메타크릴계 블록 공중합체의 제조 방법에 관한 것으로, 투명성 및 내후성을 유지하면서 내열성 및 내충격성을 개선한 메타크릴계와 아크릴계 고분자의 블록 공중합체의 제조 방법에 관한 것이다.

[0032] 게시된 발명은 괴상중합, 용액중합, 유화중합 및 현택중합에서 선택되는 어느 하나 또는 둘 이상의 중합 법을 이용하며, 메커니즘으로는 RAFT 법을 이용하도록 하였다. 즉, 성장하는 라디칼의 활성 상태와 휴먼 상태를 공존하게 해주는 RAFT 에이전트를 첨가함으로써 고분자 사슬 라디칼의 종결 반응을 최소화하도록 하였다.

[0033] 라디칼 중합 반응과 RAFT 법에 의한 중합 반응을 비교하면, 일반적으로 라디칼 중합 반응이 RAFT 법에 의한 중합 반응보다 반응 시간 측면에서 생산성이 높다. 그러나, 성장하는 고분자 사슬의 경우 라디칼 농도가 높아 커플링 종결 반응이 쉽게 일어나기 때문에 블록 공중합의 효율을 저하시킬 수 있으며, 이러한 종결 반응에 의해 생긴 고분자의 경우 분자량이 크게 증가하기 때문에 고분자의 다 분산 지수가 필요 이상으로 높아질 수 있다. 또한 이러한 반응이 많이 일어날 경우 설계한 블록 공중합체를 생산하기 어려울 수 있다.

[0034] 게시된 발명은 이러한 문제에 대응하기 위해 RAFT 법을 이용하여 설계한 대로 블록 공중합체를 생산하도록 하였다.

[0035] 도 1은 일 실시 예에 따른 메타크릴계 블록 공중합체의 제조 과정을 도시한 흐름도 이고, 도 2는 일 실시 예에 따른 메타크릴계 블록 공중합체의 중합 과정을 도시한 개념도 이다.

[0036] 도 1 및 도 2에 도시된 바를 참조하면, 게시된 발명에 따른 메타크릴계 블록 공중합체의 제조 방법은 (a) 메타크릴계 단량체를 물 또는 유기용매에서 중합개시제와 RAFT(reversible addition-fragmentation chain transfer) 에이전트를 이용해 중합시켜 메타크릴계 고분자 블록을 포함하는 고분자 용액을 형성하는 단계(100); (b) (a) 단계의 고분자 용액에 아크릴계 단량체 및 스티렌계 단량체를 투입하여 아크릴계 고분자 블록을 포함하는 메타크릴계 이중블록 공중합체가 포함된 고분자 용액을 형성하는 단계(200); (c) (b) 단계의 고분자 용액에 메타크릴계 단량체를 투입하여 메타크릴계 고분자 블록을 포함하는 메타크릴계 삼중블록 공중합체가 포함된 고분자 용액을 형성하는 단계(300); 및 (d) (b) 단계 및 (c) 단계를 거쳐서 만들어진 고분자를 수득하고, 고분자 말단에 존재하는 RAFT 에이전트를 아민계 유기물을 이용하여 제거하는 단계(400);를 포함한다.

[0037] 먼저, (a) 단계에서는 메타크릴계 단량체를 물 또는 유기용매에서 중합 개시제와 황 기반의 RAFT 에이전트를 이용하여 중합시켜 메타크릴계 고분자 블록을 포함하는 고분자 용액을 형성한다(100).

[0038] 여기서, 유기용매의 종류로는 RAFT 법을 이용한 중합용으로 일반적으로 알려진 용매를 사용할 수 있으며, 일 예로 1,4-다이옥산(1,4-dioxane), 톨루엔(toluene), 아니솔(anisole), 벤젠(benzene), 크실렌(xylene) 및 디메틸포름아마이드(dimethyl formamide)를 포함하는 군에서 선택된 적어도 하나를 사용할 수 있다.

[0039] 그리고, 중합반응의 각 단계별 온도는 동일한 온도 조건 또는 일정 범위 내의 상이한 온도조건 모두에서 가능하며 가능한 반응온도의 범위는 65 내지 90 ℃ 범위이며, 바람직하게는 70 내지 80 ℃ 범위이다.

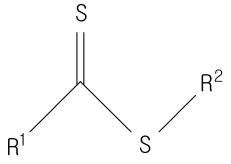
[0040] 또한, 메타크릴계 단량체로는 메틸메타크릴레이트(methyl methacrylate; MMA), 에틸메타크릴레이트(ethyl methacrylate) 및 시클로헥실메타크릴레이트 (cyclohexyl methacrylate)를 포함하는 군에서 선택된 적어도 하나가 사용될 수 있으나, 사용 가능한 메타크릴계 단량체의 종류가 이에 한정되는 것은 아니다.

[0041] 또한, 중합 개시제는 용매에 맞추어 사용될 수 있으며, 일반적으로 라디칼 중합에 사용되는 아조기 기반의 개시제인 아조비시소부티로니트릴(azobisisobutyronitrile), 1,1'-아조비스(사이클로헥산카보니트릴) (1,1'-azobis(cyclohexanecarbonitrile), VA-061(water soluble Azo initiator) 및 V-501(water soluble Azo initiator), 소듐퍼설페이트(sodium persulfate) 중 적어도 하나가 사용될 수 있으며, 실시 예에 따라 포타슘퍼설페이트(potassium persulfate), 암모늄퍼설페이트(ammonium persulfate) 및 소듐도데실설페이트(sodium dodecyl sulfate)를 포함하는 군에서 선택된 적어도 하나가 사용될 수도 있다.

[0042] 또한, 사용되는 RAFT 에이전트는 다이싸이오에스터(dithioester) 및 트리싸이오카보네이트(trithiocarbonate)를 포함하는 군에서 선택된 적어도 하나가 사용될 수 있다.

[0043] 여기서, 다이싸이오에스터(dithioester)는 하기의 [화학식 1]으로 표시되는 것을 포함한다.

[0044] [화학식 1]



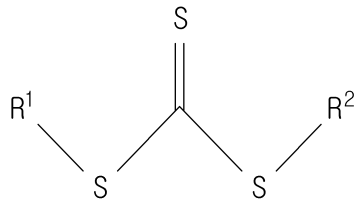
[0045]

[0046] [화학식 1]에서, R1은 1 내지 20의 탄소 수를 가지는 알킬기(alkyl group), 사이클로알킬기(cycloalkyl group) 및 아릴기(aryl group)를 포함하는 군에서 선택된 적어도 하나를 포함하고, R2는 1 내지 8의 탄소 수를 가지는 알킬 사슬에 포함된 적어도 하나의 수소 원자가 하이드록실기(hydroxyl group), 카복실기(carboxyl group) 및

시아노기(cyano group)를 포함하는 군에서 선택된 적어도 하나의 작용기로 치환된 것을 포함한다.

[0047] 또한, 트리싸이오카보네이트(trithiocarbonate)는 하기의 [화학식 2]로 표시되는 것을 포함한다.

[0048] [화학식 2]



[0049]

[0050] [화학식 2]에서, R1은 1 내지 20의 탄소 수를 가지는 알킬기(alkyl group), 사이클로알킬기(cycloalkyl group) 및 아릴기(aryl group)를 포함하는 군에서 선택된 적어도 하나를 포함하고, R2는 1 내지 8의 탄소 수를 가지는 알킬 사슬에 포함된 적어도 하나의 수소 원자가 하이드록실기(hydroxyl group), 카복실기(carboxyl group) 및 시아노기(cyano group)를 포함하는 군에서 선택된 적어도 하나의 작용기로 치환된 것을 포함한다.

[0051] 여기서, 중합개시제와 RAFT 에이전트는 1대 5 내지 10 범위의 몰비로 첨가될 수 있다. RAFT 에이전트가 5 미만으로 첨가될 경우 메타크릴계 블록 공중합체의 다분산지수가 커질 수 있으며, 10을 초과하여 첨가될 경우 반응 속도 측면에서 생산성이 저하될 수 있다. 따라서, 중합개시제와 RAFT 에이전트의 몰 비를 적절하게 조절하여 첨가함이 바람직할 것이다.

[0052] 또한, RAFT 에이전트와 단량체는 1 대 100 내지 500 범위의 몰 비로 첨가될 수 있다. 단량체가 100 미만으로 첨가될 경우 메타크릴계 블록 공중합체의 분자량이 지나치게 작아질 수 있으며, 500을 초과하여 첨가될 경우 반응 속도 측면에서 생산량이 저하될 수 있다. 따라서, RAFT 에이전트와 단량체의 몰 비를 적절하게 조절하여 첨가함이 바람직할 것이다.

[0053] 다음으로, 게시된 발명에 따른 메타크릴계 공중합체 제조 방법은 (a) 단계에서 만들어진 메타크릴계 고분자 용액을 반응기에서 수득하지 않고 아크릴계 단량체 및 스티렌계 단량체를 투입하는 과정을 포함할 수 있다(200).

[0054] 여기서, 아크릴계 단량체의 종류로는 메틸아크릴레이트(methylacrylate), 에틸아크릴레이트(ethylacrylate), 부틸아크릴레이트(butylacrylate) 및 헥실아크릴레이트(hexylacrylate)를 포함하는 군에서 선택된 적어도 하나가 사용될 수 있으나, 사용 가능한 아크릴계 단량체의 종류가 이에 한정되는 것은 아니다.

[0055] 또한, 스티렌계 단량체의 종류로는 스티렌(styrene), α-메틸스티렌(α-methylstyrene), p-브로모스티렌(p-bromostyrene), p-메틸스티렌(p-methylstyrene), p-클로로스티렌(p-chlorostyrene) 및 o-브로모스티렌(o-bromostyrene)을 포함하는 군에서 선택된 적어도 하나가 사용될 수 있으나, 사용 가능한 단량체의 종류가 이에 한정되는 것은 아니다.

[0056] 여기서, RAFT 에이전트 및 단량체 화합물은 1 대 100 내지 500 범위의 몰 비로 첨가될 수 있다. 단량체가 100 미만으로 첨가될 경우 메타크릴계 블록 공중합체의 분자량이 지나치게 작아질 수 있으며, 500을 초과하여 첨가될 경우 반응 속도 측면에서 생산량이 저하될 수 있다. 따라서, RAFT 에이전트와 단량체의 몰 비를 적절하게 조절하여 첨가함이 바람직할 것이다.

[0057] 다음으로, 게시된 발명에 따른 메타크릴계 공중합체의 제조 방법은 (b) 단계에서 만들어진 메타크릴계 이중블록 공중합체 고분자 용액을 반응기에서 수득하지 않고 그대로 메타크릴계 단량체를 넣는 단계를 포함할 수 있다(300).

[0058] 여기서, 메타크릴계 단량체로서 메틸메타크릴레이트(methyl methacrylate; MMA), 에틸메타크릴레이트(ethyl methacrylate) 및 시클로헥실메타크릴레이트 (cyclohexyl methacrylate)를 포함하는 군에서 선택된 적어도 하나가 사용될 수 있으나, 사용 가능한 메타크릴계 단량체의 종류가 이에 한정되는 것은 아니다. 다만, 본 단계에서 첨가되는 메타크릴계 단량체의 종류와 (a) 단계에서 사용된 메타크릴계 단량체의 종류를 동일하게 할 경우 중합 효율 측면에 유리할 수 있다.

[0059] 또한, RAFT 에이전트와 단량체는 1 대 100 내지 500 범위의 몰 비로 첨가될 수 있다. 단량체가 100 미만으로 첨가될 경우 메타크릴계 블록 공중합체의 분자량이 지나치게 작아질 수 있으며, 500을 초과하여 첨가될 경우 반응 속도 측면에서 생산량이 저하될 수 있다. 따라서, RAFT 에이전트와 단량체의 몰 비를 적절하게 조절하여 첨가함

이 바람직할 것이다.

[0060] 다음으로, 게시된 발명에 따른 메타크릴계 공중합체의 제조 방법은, (b) 단계 또는 (c) 단계 이후에 만들어진 메타크릴계 블록 공중합체를 침전을 이용해 수득하고, 필요할 경우 분산안정제를 제거하는 과정을 포함할 수 있으며, 메타크릴계 블록 공중합체에 아민계 유기물질을 이용해서 남아있는 RAFT 에이전트 말단기를 제거하는 (d) 단계를 포함할 수 있다(400).

[0061] 이때 사용되는 아민계 유기물의 종류로는, 프로필아민(propyl amine), n-부틸 아민(n-butyl amine), t-부틸 아민(t-butyl amine), n-헥실아민(n-hexyl amine) 및 n-옥틸아민(n-octylamine)을 포함하는 1가 아민류, 피리딘(pyridine), 피롤리딘(pyrrolidine), 피페리딘(piperidine) 및 피롤(pyrrole)을 포함하는 2가 아민류, 및 이미다졸(imidazole), 피리미딘(pyrimidine) 및 하이드래진(hydrazine)을 포함하는 2당량의 아민류를 포함하는 군에서 선택된 적어도 하나가 사용될 수 있으나, 사용 가능한 아민계 유기물의 종류가 이에 한정되는 것은 아니다.

[0062] 이상으로, 게시된 발명에 따른 메타크릴계 블록 공중합체의 제조 방법에 대해 설명하였다. 다음으로 이해를 돕기 위해 게시된 발명에 따른 제조 방법으로 제조된 메타크릴계 블록 공중합체의 실시 예 및 비교 예에 대해 설명하도록 한다.

[0063] 먼저, 메타크릴계 공중합체의 중합 방법을 간단하게 설명하면 다음과 같다. 물 또는 유기 용매가 수용된 반응기에, 메타크릴계 단량체와 RAFT 에이전트, 필요 시 분산안정제 등을 투입하고 메타크릴계 단량제가 95% 이상 소모될 때까지 중합을 진행한다. 이후, 아크릴계 단량체 및 스티렌계 단량체를 반응기에 투입하고 아크릴계 단량체가 95% 이상 소모될 때까지 중합을 진행한 후 메타크릴계 이중블록 공중합체가 포함된 고분자 용액을 획득한다.

[0064] 이후, 아크릴계 단량체 소모가 95% 이상일 때까지 중합을 진행한 후 메타크릴계 단량체를 투입하고 메타크릴계 단량체가 95% 이상 소모될 때까지 중합을 진행한 후 수득하면 메타크릴계 삼중블록 공중합체를 얻을 수 있다.

[0065] 이후, 아민계 유기물을 이용해 RAFT 단말기를 제거하여 정제된 중합물을 제조한다.

[0066] 다음으로, [실시 예 1] 내지 [실시 예 4], [비교 예 1] 및 [비교 예 2]에 따른 메타크릴계 블록 공중합체의 제조 방법은 다음과 같다.

[0067] [실시 예 1]

[0068] [실시 예 1]에 따른 메타크릴계 블록 공중합체의 제조 방법은 RAFT 법을 이용하고, 트리싸이오카보네이트 종류의 RAFT 에이전트를 사용하여 고분자 사슬 라디칼의 종결반응을 최소화하여 메타크릴계 삼중블록 공중합체를 만드는 중합 공정에 관한 것이다. [실시 예 1]에서는 질소로 충전된 500 mL 반응기에 물 100g, 메타크릴레이트 12.2 g, 소듐도데실설페이트(sodium dodecyl sulfate) 0.8 g, 4-사이아노-4-[(도데실설파닐싸이오카보닐)설파닐]펜타노익액시드(CPDA; 4-cyano-4-[(dodecylsulfanylthiocarbonyl)sulfanyl]pentanoic acid)를 0.31 g을 투입한 후 70 ℃의 온도에서 포타슘퍼설페이트(potassium persulfate)를 넣어서 중합하였다. 메틸메타크릴레이트(methyl metacrylate) 중합 후에 n-부틸아크릴레이트(n-butylacrylate) 18.7 g, 스티렌(styrene) 5 g을 넣은 뒤 중합을 더 진행한다. 마지막으로, 메틸메타크릴레이트(methyl methacrylate) 12.2 g을 넣고 중합을 진행한다. 이후 산소에 노출시켜 중합 반응을 종결시키고 침전을 이용해 수득한다. 수득한 고분자에 n-부틸아민(n-butylamine)을 넣어 고분자 사슬의 말단을 제거한다.

[0069] [실시 예 2]

[0070] [실시 예 1]에서 메틸메타크릴레이트를 각각 15 g으로 증량하고, n-부틸아크릴레이트와 스티렌을 각각 14.2 g, 4 g으로 감량한 것을 제외하고는 [실시 예 1]과 동일한 방법으로 메타크릴계 블록 공중합체를 제조하였다.

[0071] [실시 예 3]

[0072] [실시 예 1]에서 메틸메타크릴레이트를 각각 17.9 g으로 증량하고, n-부틸아크릴레이트와 스티렌을 각각 9.7 g, 3 g으로 감량한 것을 제외하고는 [실시 예 1]과 동일한 방법으로 메타크릴계 블록 공중합체를 제조하였다.

[0073] [실시 예 4]

[0074] [실시 예 1]에서 메틸메타크릴레이트를 각각 20.9 g으로 증량하고, n-부틸아크릴레이트와 스티렌을 각각 6.2 g, 2 g으로 감량한 것을 제외하고는 [실시 예 1]과 동일한 방법으로 메타크릴계 블록 공중합체를 제조하였다.

[0075] [비교 예 1]

[0076] [실시 예 1]에서 초기 메틸메타크릴레이트를 중합하여 제조하였다.

[0077] [비교 예 2]

[0078] [실시 예 1]에서 초기 메틸메타크릴레이트까지만 중합하되, 4-사이아노-4-[(도데실설파닐싸이오카보닐)설파닐]펜타노익액시드(CPDA; 4-cyano-4-[(dodecylsulfanylthiocarbonyl)sulfanyl]pentanoic acid)를 투입하지 않았다.

[0079] [실시 예 1] 내지 [실시 예 4], [비교 예 1] 및 [비교 예 2]에 따른 방법으로 제조된 최종 고분자의 변수를 아래의 방법으로 평가하였다.

[0080] **몰비 측정**

[0081] n-부틸아크릴레이트와 메틸메타크릴레이트의 몰비를 핵자기공명(Varian VXR-Unity NMR 400 MHz)를 이용하여 분석하였다.

[0082] **수평균분자량**

[0083] 겔투과 크로마토그래피 기기(Waters 1515 HPLC pump, Waters 2415 differential refractometer)를 이용하여 수평균 분자량을 측정하였다. 칼럼은 2개(Shodex GPC K-803, 804)를 이용하였으며, 용매는 클로로포름을 사용하였고, 온도는 35 ℃에서 1mL/min의 속도로 측정하였다. 칼리브레이션은 폴리메틸메타크릴레이트 스탠다드를 이용하여 수행하였다.

[0084] **유리전이온도**

[0085] 시차주사 열량측정법(Perkin Elmer Jade DSC)을 이용하여 샘플의 유리전이온도를 측정하였다. 샘플을 15 mg 정량하고 -50 ℃ 내지 150 ℃ 구간을 10℃/min의 승온 속도로 2회 반복하여 2차 승온 곡선 데이터로 유리전이온도를 결정하였다.

[0086] **Izod 충격강도**

[0087] 샘플은 압출을 진행하지 않은 상태로 시편사출성형기(Lab Companion)를 이용하여 ASTM D256 형태의 샘플을 제조하였다. 충격강도 시험은 충격강도 시험기(QMESYS QM700A)를 이용하여 각 샘플 당 5회 측정하여 평균값을 얻었다. 모든 시험은 샘플에 Notch를 새긴 후 진행하였다.

[0088] **Charpy 충격강도**

[0089] 샘플은 압출을 진행하지 않은 상태로 몰드와 히팅 프래스(Lab Companion)를 이용하여 ISO1791/eU 형태의 샘플을 제조하였다. 충격강도 시험은 충격강도 시험기(QMESYS QM700A)를 이용하여 각 샘플 당 5회 측정하여 평균 값을 얻었다. Notch는 새기지 않았다.

[0090] [실시 예 1] 내지 [실시 예 4], [비교 예 1] 및 [비교 예 2]에 따른 방법으로 제조된 메타크릴계 블록 공중합체의 변수 값을 위와 같은 방법으로 평가한 결과를 아래의 [표 1]에 나타내었다.

표 1

[0091]

	실시 예 1	실시 예 2	실시 예 3	실시 예 4	실시 예 5	실시 예 6
[n-부틸아크릴레이트]/[메틸메타크릴레이트] 몰비	0.47	0.32	0.21	0.17	0	0
RAFT에이전트 유무	0	0	0	0	0	X
수평균분자량	60500	71000	80000	88000	99400	90100
유리전이온도 (n-부틸아크릴레이트/ 메타크릴레이트)	-33/ 117	-33/ 122	-35/ 122	-38/ 119	125	102
Izond 충격강도(J/m)	268.8	18.4	16.6	15.1	9.7	9.4
Charpy 충격강도(KJ/m^2)	41	30	22	19	15	15

[0092] [표 1]을 참조하면, [실시 예 1] 내지 [실시 예 4]의 경우 n-부타크릴레이트를 첨가하지 않은 [비교 예 1]과 비교해 약 -38 내지 -33℃ 구간에서 유리전이온도가 나타남을 확인할 수 있었다.

[0093] 아울러, [실시 예 1] 내지 [실시 예 4]의 경우 n-부타크릴레이트를 첨가하지 않은 [비교 예 1]의 유리전이온도

125 ℃와 비교해 보다 낮은 유리전이온도를 보임과 동시에, 개선된 Izod 충격 강도를 보임을 확인하였다. 다시 말해, [비교 예 1]과 같이 RAFT 에이전트를 첨가하는 경우라도 블록 공중합을 하지 않을 경우 높은 유리전이온도를 나타냄과 동시에 충격 강도가 개선되기 어려움을 확인할 수 있었다.

[0094] 아울러, [실시 예 1] 내지 [실시 예 4]의 경우 RAFT 에이전트를 첨가하지 않은 [비교 예 2]의 유리전이온도와 비교해 높은 유리전이온도를 보이는 반면, 개선된 Izod 충격 강도를 보임을 확인하였다.

[0095] [실시 예 1] 내지 [실시 예 4]는 압출을 거치지 않은 샘플이기 때문에 고압의 압출 및 사출을 거치면 더 높은 충격강도 수치를 가질 것으로 기대된다.

[0096] 도 3은 실시 예 1에 따른 ^{1}H-NMR 측정 결과를 나타낸 것이다.

[0097] 도 3에 도시된 바를 참조하면, [실시 예 1]에 따른 샘플이 메틸메타크릴레이트 뿐만 아니라 n-부틸아크릴레이트를 함께 포함하고 있음을 확인할 수 있다.

[0098] 일반적으로 메틸메타아크릴레이트와 n-부틸아크릴레이트의 구조는 큰 차이가 없기 때문에 ^{1}H-NMR 측정 결과 많은 피크들이 겹치게 된다.

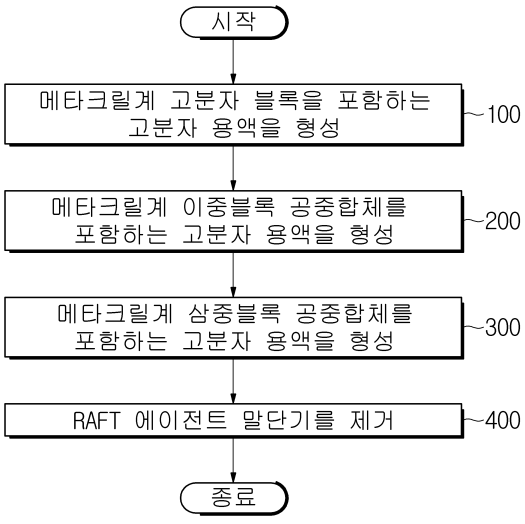
[0099] 다만, ^{1}H-NMR 결과의 4.08 부근에서 n-부틸아크릴레이트의 고유 피크가 나타나고, 3.68 근에서 메틸메타아크릴레이트의 고유 피크가 나타나므로 해당 피크의 적분 비를 통해 [실시 예 1]에 따른 샘플의 [n-부틸아크릴레이트]/

[0100] [메틸메타크릴레이트] 몰비를 파악할 수 있다.

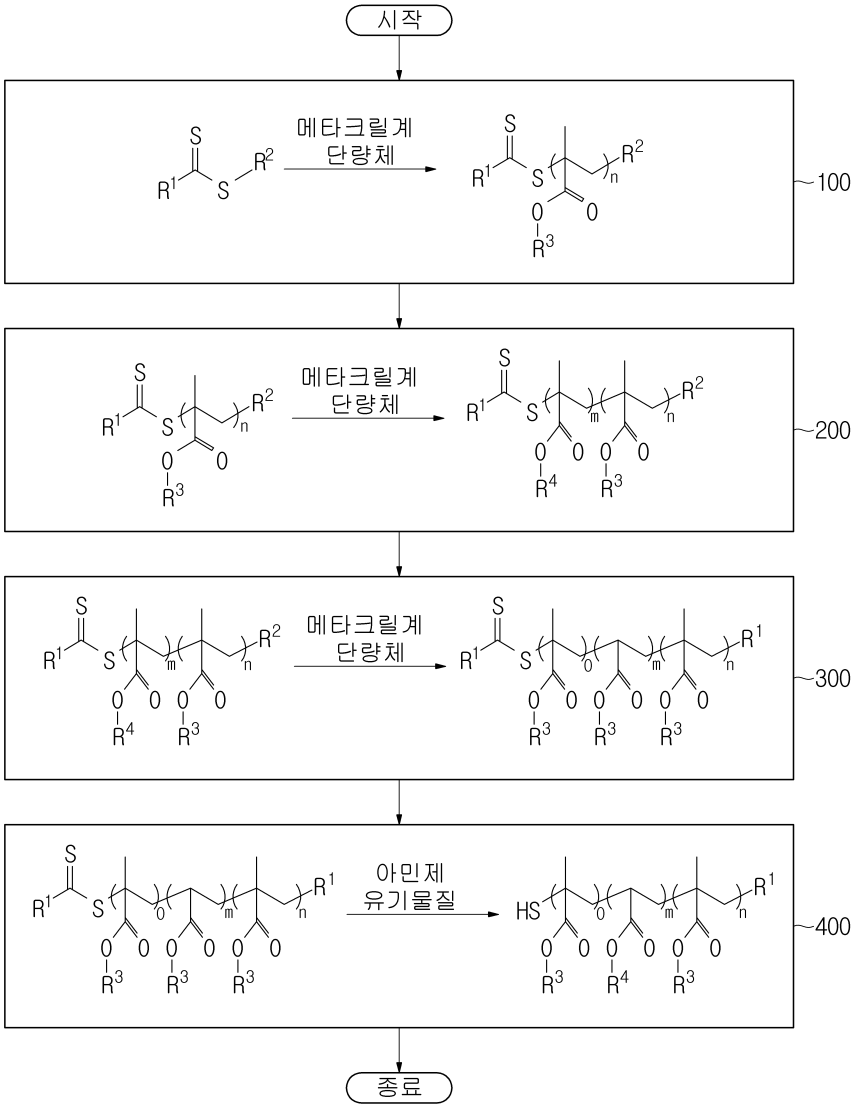
[0101] 이상으로 일 실시 예에 따른 메타크릴계 블록 공중합체의 제조 방법에 대해 설명하였다. 발명의 기술적 사상이 전술한 예들에 의해 제한되는 것은 아니며 당해 업계에서 통상의 지식을 가진 자가 쉽게 생각할 수 있는 범위 내의 변경을 포함하는 개념으로 넓게 이해되어야 할 것이다.

도면

도면1



도면2



도면3

