

(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(51) Int. Cl. ⁶ C08F 2/00	(11) 공개번호 특2000-0025835 (43) 공개일자 2000년05월06일
(21) 출원번호 10-1998-0043074	
(22) 출원일자 1998년10월14일	
(71) 출원인 주식회사 삼양사 김윤 서울특별시 종로구 연지동 263번지	
(72) 발명자 권영도 대전광역시 유성구 송강동 10-3 방태훈 대전광역시 유성구 전민동 464-1 김상효 대전광역시 유성구 송강동 한솔아파트 103동 503호 김선웅 전라북도 전주시 원산구 효자동 1가 201-24	
(74) 대리인 백남훈, 허상훈	

심사청구 : 있음

(54) 반응압출공정에 의한 아크릴계 수지의 연속제조방법

요약

본 발명은 반응압출공정에 의한 아크릴계 수지의 연속 제조방법에 관한 것으로서, 더욱 상세하게는 아크릴계 단량체, 개시온도가 각각 다른 반응개시제들을 혼합하여 제조한 혼합개시제 및 분자량 조절제를 사용하여 미리 일정의 점도를 가지는 아크릴계 단량체의 프리폴리머(Prepolymer)를 제조한 후, 이 프리폴리머를 이축 압출기내로 투입시켜 프리폴리머 제조시 반응되지 않고 남아있는 개시제에 의해 이축 압출기의 최적 배율 온도 상태에서 중합반응이 일어나 분자량 분포가 좁고 중량 평균 분자량이 70,000 ~ 150,000인 가공성이 우수하고 기계적 물성이 균일한 아크릴계 수지를 연속적으로 얻을 수 있는 반응압출공정에 의한 아크릴계 수지의 연속 제조방법에 관한 것이다.

대표도

도1

명세서

도면의 간단한 설명

도 1은 본 발명에서 사용된 이축압출기의 단면을 도시한 것이다.

발명의 상세한 설명

발명의 목적

발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술

본 발명은 반응압출공정에 의한 아크릴계 수지의 연속 제조방법에 관한 것으로서, 더욱 상세하게는 아크릴계 단량체, 개시온도가 각각 다른 반응개시제들을 혼합하여 제조한 혼합개시제 및 분자량 조절제를 사용하여 미리 일정의 점도를 가지는 아크릴계 단량체의 프리폴리머(Prepolymer)를 제조한 후, 이 프리폴리머를 이축 압출기내로 투입시켜 프리폴리머 제조시 반응되지 않고 남아있는 개시제에 의해 이축 압출기의 최적 배율 온도 상태에서 중합반응이 일어나 분자량 분포가 좁고 중량 평균 분자량이 70,000 ~ 150,000인 가공성이 우수하고 기계적 물성이 균일한 아크릴계 수지를 연속적으로 얻을 수 있는 반응압출공정에 의한 아크릴계 수지의 연속 제조방법에 관한 것이다.

반응압출 공정이라 함은 단량체 및 고분자 수지가 압출기내로 투입되어 스크류 회전에 의해 이송되는 동안에 압출기 내에서 중합 반응을 포함한 화학 반응을 거쳐 새로운 성질을 갖는 고분자를 합성하거나 개질하는 공정을 말한다.

1960년대 말 압출기내에서 카프로락탐(Caprolactam)의 괴상중합을 통해 나이론(Nylon)-6을 얻으려는 노력이 시도된 아래로 폴리올레핀 수지의 용융 거동 및 물리적 성질을 변화시키기 위해 아크릴산 및 비닐실란을 그라프팅시키는 등의 압출기내에서의 화학적 반응을 통해 이들을 조절함으로써 반응 압출 분야에 상업적인 성공을 이루었다.

일반적으로 비닐계 단량체의 중합은 전통적 중합공정인 에멀젼 중합, 서스펜션 중합, 용액 중합 및 괴상 중합을 통하여 이루어진다.

그러나, 이들 중합 중에서 에멀젼 중합과 서스펜션 중합의 경우에는 중합 공정에 반드시 분산제 및 유화제를 투입하여야 하며, 이에 따라서 상기 분산제 및 유화제에 의하여 중합체의 오염이 발생하여 순수한 중합체를 얻기가 어려움은 물론, 반응 매개체로 사용되는 물을 중합체로부터 분리시켜야 되기 때문에에너지, 시간 및 공간적으로 분리한 점을 갖는다.

또한, 용액중합의 경우에는 반응 매개체로 사용되는 유기용매가 환경문제를 일으킴은 물론, 유기용매의 회수에 따른 높은 원가상승을 야기시키는 단점을 가지고 있다.

따라서, 이러한 문제점을 해결하기 위하여 유기용매와 물을 사용하지 않고 괴상중합을 통하여 합성물을 제조하는 방법이 연구되어 왔으며, 이에 대하여 미국특허 제 2,530,409 호, 미국특허 제2,745,824 호 및 미국특허 제2,931,793 호 등이 개시되었다.

그러나, 일반적으로 괴상중합은 중합 과정에서 발생하는 반응열의 제거가 어려워 반응온도의 조절이 힘들고, 그 결과로 급격한 점도 증가가 일어나게 되어 합성물의 분자량 조절이 힘들어지게 되며, 부반응에 의한 순수한 중합 합성물을 얻기가 어려운 문제점이 있다. 특히, 아크릴계 단량체를 괴상중합을 통하여 중합하는 경우에는 스티렌계 단량체 및 다른 비닐계 단량체들에 비해서 반응속도가 빠르고, 발생하는 중합열 또한 높기 때문에 중합온도를 조절하기 어려워 상업적으로 아크릴계 단량체를 괴상중합으로는 생산하지 않고 있는 실정이다.

한편, 이러한 아크릴계 단량체의 중합에 연속적인 괴상중합을 적용시켜 상업적으로 상용화 하기 위하여 일축 및 이축압출기를 반응기로 하여 아크릴계 단량체를 아무런 전처리 공정없이 직접 압출기로 투입시켜 압출기내에서의 중합반응을 통해서 합성물을 바로 얻는 방법을 미국특허 제 4,487,897 호에 개시하였다. 그러나, 이러한 방법을 통해 생산되는 중합 합성물은 분자량 분포가 매우 넓어 기계적 물성이 나쁘고, 분자량 또한 매우 높은 중합 합성물이 생성되어 가공성이 떨어지는 문제점이 있다.

발명이 이루고자하는 기술적 과제

따라서, 본 발명은 상기와 같은 종래의 문제점을 해결하기 위하여 발명된 것으로서, 아크릴 중합 반응에 이축 압출기를 반응기로 사용하는 반응 압출공정을 적용시키고, 개시온도가 각각 다른 여러 종류의 반응 개시제를 혼합하여 제조한 혼합 개시제를 사용하여 아크릴계 단량체의 프리폴리머를 형성시킨 후, 이 프리폴리머를 직접 이축압출기로 투입시켜 프리폴리머 제조시 반응되지 않고 남아있는 개시제에 의해 이축 압출기의 최적 배럴 온도 상태에서 중합반응이 일어나 분자량 분포가 좁고 중량 평균 분자량이 70,000 ~ 150,000인 가공성이 우수하고 기계적 물성이 균일한 아크릴계 수지를 연속적으로 얻는 것을 그 목적으로 한다.

발명의 구성 및 작용

본 발명은 아크릴계 단량체, 반응 개시제 및 분자량 조절제를 직접 압출기로 투입시키는 아크릴계 수지의 제조방법에 있어서,

상기 아크릴계 단량체; 최초 개시온도의 범위가 70 ~ 80°C, 90 ~ 120°C, 130 ~ 160°C 및 210 ~ 230°C인 개시제중에서 선택하여 2 ~ 3종을 혼합하여 제조한 혼합개시제를 아크릴계 단량체 100몰에 대하여 0.2 ~ 2 몰; 및 분자량 조절제를 사용하여 프리폴리머를 합성한 다음에, 이를 이축압출기에 투입하여 연속 압출하는 것을 그 특징으로 한다.

이와 같은 본 발명을 더욱 상세히 설명하면 다음과 같다.

본 발명은 아크릴계 단량체, 개시온도가 각각 다른 여러 종류의 반응개시제를 혼합하여 제조한 혼합개시제 및 분자량 조절제를 사용하여 프리폴리머(Prepolymer)를 제조한 후, 이 프리폴리머를 이축 압출기내로 투입시켜 프리폴리머 제조시 반응되지 않고 남아있는 개시제에 의해 이축 압출기의 최적 배럴 온도 상태에서 중합반응이 일어나 분자량 분포가 좁고 중량 평균 분자량이 70,000 ~ 150,000인 가공성이 우수하고 기계적 물성이 균일한 아크릴계 수지를 연속적으로 얻을 수 있는 아크릴계 수지의 연속 제조방법에 관한 것이다.

본 발명은 아크릴계 단량체, 개시온도가 각각 다른 여러 종류의 반응개시제를 혼합하여 제조한 혼합개시제 및 분자량 조절제를 사용하여 미리 일정의 점도를 갖는 아크릴계 단량체의 프리폴리머(Prepolymer)를 제조하는 바, 그 이유는 일반적으로, 반응 종합체 혹은 압출 가공되는 고분자는 압출기 내에서 정상적인 가공이 이루어지려면 우선 안정된 이송이 되어야 하며, 이러한 안정된 이송을 위해서는 가공물의 점도가 100 ~ 1000 센티푸아즈(cp)의 범위를 가져야 한다. 그러나, 아크릴계 단량체는 상온에서 1 센티푸아즈(cp) 이하의 점도를 나타내어 반응 압출 가공을 적용하기엔 매우 낮은 점도를 갖는다. 따라서, 본 발명은 아크릴계 단량체를 압출기내로 투입시키기 전에 미리 아크릴계 단량체의 프리폴리머를 형성시켜 점도를 100 ~ 1000 센티푸아즈(cp), 바람직하기로는 300 ~ 700센티푸아즈(cp)를 갖게하므로써, 안정된 이송이 가능하도록 함은 물론, 반응 생성물의 양을 최대화 할 수 있다. 만일, 프리폴리머의 점도가 100 센티푸아즈(cp) 미만 영역에서는 안정적인 반응물의 이송과 반응 생성물의 생산량에 한계가 있게 되며, 반면에 1000 센티푸아즈(cp) 이상이면 압출기내로 반응물을 투입하기 힘들 뿐만 아니라, 투입 구간의 온도가 낮은 경우에는 반응물의 안정한 이송에 불리하다.

따라서, 본 발명에서는 아크릴계 단량체로 아크릴산 에스테르인 메틸 아크릴레이트, 에틸 아크릴레이트, 프로필 아크릴레이트, 부틸 아크릴레이트; 메타아크릴산 에스테르인 사이크로 헥실 메타아크릴레이트, 벤질 메타아크릴레이트, 에틸 메타아크릴레이트, 프로필 메타아크릴레이트, 부틸 아크릴레이트, 메틸 메타아크릴레이트; 그리고, 이들의 공중합체가 사용될 수 있다.

또한, 본 발명은 반응개시제로서 혼합개시제를 사용하는 것을 가장 큰 특징으로 하는 바, 이러한 혼합개시제로는 반응 최초 개시온도의 범위가 70 ~ 80°C, 90 ~ 120°C, 130 ~ 160°C, 및 210 ~ 230°C에 있는 반응 개시제 중에서 선택된 2 ~ 3종의 개시제를 각각 동등 비율로 혼합하여 이루어진 혼합개시제를 사용하였으며, 바람직하게는 70 ~ 80°C, 90 ~ 120°C 및 130 ~ 160°C의 개시온도 범위를 갖는 개시제들을 혼합한 혼합개시제가 바람직하다. 이때, 종래와 같이 반응 개시제로서 혼합개시제를 사용하지 않고 한 종류의 개시제만을 사용하게 되면, 개시 반응온도의 범위가 제한되어 이축압출기 배럴의 반응온도범위를 결정하는데 제한이 있게 되며, 이에 따라서 반응효율이 떨어질 뿐만 아니라, 생성된 합성물의 안정된 이송을 위한 압출기의 온도 기울기를 조절하는데도 어려움이 따르게 된다. 따라서, 본 발명에서는 상기와 같이 혼합개시제를 사용함으로써, 이축압출기 배럴에서의 반응효율을 향상시킬 뿐만 아니라, 생성된 합성물의 안정된 이송을 가능케 할 수 있는 것이다.

본 발명에서 사용된 혼합개시제로는 3차 부틸페옥시네오데카네이트, 2, 2-아조비스아이소부틸론나이트릴, 비스(4-터서리부틸사이크로헥실)페옥시디카보네이트, 다이벤조일페옥사이드, 디 대카노일페옥사이드, 디 쿠밀페옥사이드, 3차 부틸페옥시아이소프로필카보네이트, 3차부틸 페옥사이드 및 쿠밀 하이드로페옥사이드를 사용하였으며, 반응을 위한 혼합개시제의 농도는 아크릴계 단량체 100몰에 대하여 0.2 ~ 2 몰로 하였으며, 바람직하게는 0.4 ~ 1 몰일 때 중합물의 분자량 및 생산 효율이 우수한 것으로 나타났다. 이때, 혼합개시제의 농도가 0.2 몰 미만이면 프리폴리머 생성 및 압출기내에서 합성물의 생성에 문제가 있었고, 반면에 2 몰을 초과하면 중합반응에서 부반응에 의한 가스발생 및 부반응물이 생성되고, 중합된 생성물 또한 분자량 분포가 넓은 중합물이 생성되었다.

또한, 본 발명에서 사용한 분자량 조절제로는 1차 지방족 멀캡탄, 2차 지방족 멀캡탄 및 3차 지방족 멀캡탄 등이 사용될수 있으며, 바람직하기로는 3차 부틸 멀캡탄, 노말-부틸 멀캡탄 및 노말-도데실 멀캡탄이 바람직하다.

본 발명은 상기한 아크릴계 단량체, 혼합 개시제 및 분자량 조절제를 사용하여 프리폴리머(Prepolymer)를 제조할 때, 프리폴리머의 반응온도를 40 ~ 90°C로 하며, 바람직하게는 60 ~ 80°C로 하는 것이 프리폴리머의 점도를 제어하기가 용이하였다. 이때, 40°C 미만의 온도에서는 프리폴리머 형성에 너무 많은 반응시간이 필요하게 되며, 반면에 90°C를 초과할 경우에는 프리폴리머의 점도 조절이 어려웠다.

상기에서 제조된 프리폴리머를 이축압출기로 투입시킨다.

본 발명에 사용한 이축압출기는 지름이 19mm이고 길이 대 지름의 비가 40이고, 온도 조절장치가 8개 부착되어 있는 셀프 크리닝형 이축압출기를 사용하였으며, 상기 이축압출기에 부속되어 사용되어진 스크류는 크게는 압출되는 용융 폴리머의 일반적 이송과 토출을 목적으로 하는 피드 스크류와 용융 폴리머의 믹싱과 체류 시간을 증가시킴을 목적으로 하는 패들 스크류로 구성되어 있다. 이때, 패들 스크류의 개수 및 패들을 연결시켜 만든 패들 스크류 블록의 위치를 변화시켜 중합에 미치는 영향을 파악했을때, 패들스크류의 개수가 5 ~ 30 개일 때 중합 생성물이 발생하였으며, 바람직하기로는 패들스크류의 개수를 15 ~ 30 개로 하였을 때 보다 효과적인 중합이 이루어졌다. 또한, 패들 블록의 개수는 1 ~ 2개로 할 경우가 3개로 할 경우보다 효과적이었으며, 아울러서 도 1에 나타낸 바와 같이 B3과 B5에 위치하는 것이 보다 바람직하였다.

본 발명에 사용된 이축압출기는 8개의 온도 조절장치가 설치 되어 있는데, 이중 마지막 온도 조절 장치는 압출기의 토출구에 설치되고, 나머지 7개는 압출기 배럴 전체에 걸쳐서 거의 균등한 위치에 설치되어 있어 압출기의 배럴은 7개 온도조절 장치를 기준으로 첨부도면 도 1과 같이 7구간으로 나누어질 수 있다.

상기한 공정에서 합성된 프리폴리머는 B1 구간으로 투입되며, 이때, 압출기 배럴의 온도는 합성된 중합체의 안정적인 이송에 직접적으로 영향을 미치게 되며, 본 발명에서는 합성물의 생성과 이송의 측면에서 압출기 배럴 온도의 조절을 크게 세 영역으로 나누어 온도 기울기를 갖게 하여 합성물을 얻을 수 있었다.

그 첫번째 영역으로는 B1 배럴에서부터 B3 배럴까지의 영역으로서, 투입된 프리폴리머가 압출기 내에서 혼합개시제 중 90 ~ 120°C의 개시 온도범위의 개시제에 의해 반응이 일어나게 되며 이 구간의 배럴 온도는 80 ~ 140°C이다.

두번째 영역으로는 B4 배럴에서부터 B5 배럴까지의 영역으로서, 혼합개시제 중에서 130 ~ 160°C의 개시 온도 범위의 개시제에 의해 반응이 형성되게 되며 이 구간의 배럴온도는 130 ~ 200°C로 하였다.

그리고, 세번째 영역으로는 B6 배럴에서부터 토출구 구간까지로서, 형성된 중합체의 안정적인 이송에 관계되는 영역이며 그 온도는 190 ~ 260°C로 하였다.

따라서, 본 발명을 통해서 분자량 분포가 좁고, 중량 평균 분자량이 70,000 ~ 150,000인 가공성이 우수하고, 기계적 물성이 균일한 아크릴 중합체를 얻을 수 있었다.

이하 본 발명은 실시예에 의거 더욱 상세히 설명하겠는 바, 본 발명이 실시예에 의해 한정되는 것은 아니다.

실시예 1 ~ 8

메틸 메타아크릴레이트와 에틸 아크릴레이트의 물비를 다음 표 1a에 나타낸 바와 같이 하여 이들 각각에 대하여 개시온도 범위가 70 ~ 80°C인 3차 부틸페옥시네오데카네이트, 개시온도 범위가 90 ~ 120°C인

2,2-아조비스아이소부틸로나이트릴 및 개시온도 범위가 130 ~ 160°C인 3차 부틸 퍼옥사이드의 세 가지 반응개시제를 각각 동등한 비율로 섞어 제조한 혼합개시제를 다음 표 1a에 나타낸 바와 같이 상기 단량체 100몰에 대하여 각각 0.5 몰, 1.0 몰씩을 투입하였고, 분자량 조절제로 도데실 멀캅탄을 상기 단량체 100몰에 대하여 0.2 몰 첨가하고 반응 온도를 80°C로 반응시켜 점도가 500 ~ 700센티포아즈(cp)로 하는 프리폴리머를 형성시킨 후, 이축 압출기(영국 애피브(APV)사 제품, 지름 19 mm, 길이와 자름의 비 : 40)에 투입시켰다. 그리고, 이축압출기의 배럴 온도를 다음 표 1a에 나타난 바와 같은 범위로 설정하여 아크릴계 수지를 얻었다. 그리고, 상기 아크릴계 수지의 중량평균 분자량, 수평균 분자량 및 반응 전환률을 측정하였으며, 그 결과를 다음 표 1b에 나타내었다. 이때, 반응 전환률은 상기에서 얻은 아크릴계 수지 100g을 클로로포름에 용해시키고 이를 핵산상에서 침전을 형성시켜 미반응 단량체를 제거한 후, 남은 합성물의 무게를 측정하여 결정하였으며, 합성물의 분자량의 측정은 워터스(Waters-150C)사 젤크로마토그라피인(GPC)을 사용하여 측정하였다.

실시예 9 ~ 12

상기 실시예 1 ~ 8과 동일한 방법으로 수행하되, 메틸 메타아크릴레이트와 에틸 아크릴레이트의 몰비를 다음 표 1a에 나타낸 바와 같이 하고, 이들 각각에 대하여 개시온도 범위가 90 ~ 120°C인 디 데카노일 퍼옥사이드 및 개시온도 범위가 130 ~ 160°C인 디 쿠밀 퍼옥사이드의 두 가지 반응개시제를 동등 비율로 섞어 제조한 혼합개시제를 다음 표 1a에 나타낸 바와 같이 각각 상기 단량체 100몰에 대하여 1.0몰씩을 투입하였다.

비교예 1

상기 실시예 1 ~ 8과 동일한 방법으로 실시하되, 반응 개시제로서 혼합개시제를 사용하지 않고 아조비스아이소부틸로나이트릴을 상기 단량체 100몰에 대하여 0.5 몰을 투입하였다.

비교예 2

상기 실시예 1 ~ 8과 동일한 방법으로 실시하되, 반응 개시제로서 혼합개시제를 사용하지 않고 벤조일 퍼옥사이드를 상기 단량체 100몰에 대하여 0.5 몰을 투입하였다.

[표 1a]

구분	MMA ¹⁾ / EA ²⁾ (mol%)	혼합개시제 (mol%)	배럴온도 (°C)							
			B1	B2	B3	B4	B5	B6	B7	
실시예	1	100/0	0.5	90	110	140	170	190	210	240
	2	100/0	1.0							
	3	90/10	0.5							
	4	90/10	1.0							
	5	80/20	0.5							
	6	80/20	1.0							
	7	70/30	0.5							
	8	70/30	1.0							
	9	100/0	1.0							
	10	90/10	1.0							
	11	80/20	1.0							
	12	70/30	1.0							
비교예	1	90/10	0.5 ³⁾	90	110	140	190	250	270	280
	2	80/20	0.5 ⁴⁾	90	110	140	150	170	190	210

주)

- 1) 메틸메타아크릴레이트
- 2) 에틸아크릴레이트
- 3) 아조비스아이소부틸로나이트릴
- 4) 벤조일퍼옥사이드

[표 1b]

구분		중량평균 분자량(Mw)	수평균 분자량(Mn)	Mw / Mn	전환률 (%)
실시예	1	143,000	46,000	3.1	98
	2	106,000	44,000	2.4	99
	3	137,000	39,000	3.5	98
	4	97,000	44,000	2.2	99
	5	126,000	37,000	3.4	98
	6	81,000	31,000	2.6	99
	7	112,000	31,000	3.6	98
	8	71,000	30,000	2.4	99
	9	114,000	46,000	2.5	98
	10	101,000	37,000	2.7	98
	11	80,000	35,000	2.3	98
	12	75,000	34,000	2.2	98
비교예	1	반응없음			
	2				

발명의 효과

상기한 바와 같이, 본 발명은 아크릴계 단량체, 개시온도가 각각 다른 여러 종류의 반응개시제를 혼합하여 제조한 혼합 개시제 및 분자량 조절제를 사용하여 프리폴리마(Prepolymer)를 제조한 후, 상기 프리폴리마를 이축 압출기내로 투입시켜 프리폴리마 제조시 반응되지 않고 남아있는 개시제에 의해 이축 압출기의 최적 배율 온도 상태에서 중합반응이 일어나 분자량 분포가 좁고 중량 평균 분자량이 70,000 ~ 150,000인 가공성이 우수하고 기계적 물성이 균일한 아크릴계 수지를 연속적으로 얻을 수 있다.

(57) 청구의 범위

청구항 1

아크릴계 단량체, 반응 개시제 및 분자량 조절제를 직접 압출기로 투입시키는 아크릴계 수지의 제조방법에 있어서,

상기 아크릴계 단량체: 최초 개시온도의 범위가 70 ~ 80°C, 90 ~ 120°C, 130 ~ 160°C 및 210 ~ 230°C인 개시제중에서 선택하여 2 ~ 3종을 혼합하여 제조한 혼합개시제를 아크릴계 단량체 100몰에 대하여 0.2 ~ 2 몸; 및 분자량 조절제를 사용하여 프리폴리마를 합성한 다음에, 이를 이축압출기에 투입하여 연속 압출하는 것을 특징으로 하는 반응압출공정에 의한 아크릴계 수지의 연속 제조방법.

청구항 2

제 1 항에 있어서, 상기 이축압출기의 배율온도는 배율을 7구간으로 할때, 첫 번째와 세 번째까지의 구간은 80 ~ 140°C, 네 번째에서 다섯 번째까지의 구간은 130 ~ 200°C, 여섯 번째에서 토출구까지의 구간은 190 ~ 260°C임을 특징으로 하는 반응압출공정에 의한 아크릴계 수지의 연속 제조방법.

도면

도면1



