



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2015-0008686
(43) 공개일자 2015년01월23일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

C08L 101/00 (2006.01) C08L 25/04 (2006.01)

C08L 5/16 (2006.01) C08J 5/00 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2013-0082946

(22) 출원일자 2013년07월15일

심사청구일자 2014년12월24일

(71) 출원인

주식회사 엘지화학

서울특별시 영등포구 여의대로 128 (여의도동)

서강대학교산학협력단

서울특별시 마포구 백범로 35 (신수동, 서강대학교)

(72) 발명자

김동현

대전 유성구 문지로 188, LG화학기술연구원 내 (문지동)

류진영

대전 유성구 문지로 188, LG화학기술연구원 내 (문지동)

(뒷면에 계속)

(74) 대리인

특허법인다나

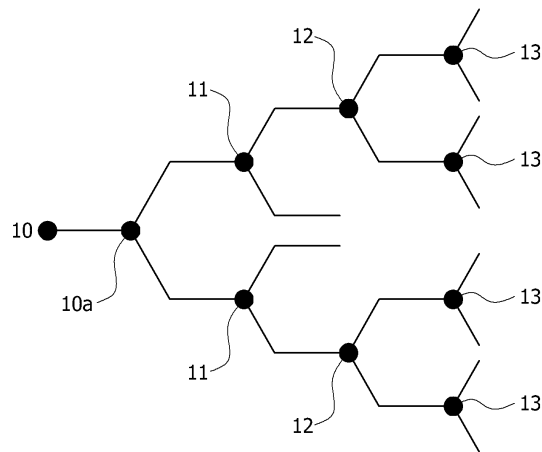
전체 청구항 수 : 총 16 항

(54) 발명의 명칭 수지 혼합물

(57) 요약

본 출원은 수지 혼합물, 펠렛, 이를 이용한 수지 성형품의 제조 방법 및 수지 성형품에 관한 것이다. 본 출원의 예시적인 수지 혼합물은 향상된 기계적 특성 및 표면 경도를 가지면서도 우수한 가공성을 가지는 수지 성형품을 제공할 수 있다.

대표도 - 도1



(72) 발명자

박형숙

대전 유성구 문지로 188, LG화학기술연구원 내 (문지동)

유진숙

대전 유성구 문지로 188, LG화학기술연구원 내 (문지동)

최현

대전 유성구 문지로 188, LG화학기술연구원 내 (문지동)

문봉진

경기 고양시 일산동구 강송로 196, 108동 1202호 (마두동, 강촌마을1단지아파트)

특허청구의 범위

청구항 1

제 1 수지; 및

하기 일반식 1로 표시되는 마크-하윈크(Mark-Houwink) 식의 상수 α 값이 0.1 내지 0.5인 제 2 수지를 포함하는 수지 혼합물:

[일반식 1]

$$[\eta] = KM^{\alpha}$$

상기 일반식에서,

η 는 제 2 수지의 고유점도를 나타내고,

M은 제 2 수지의 분자량을 나타내며,

K 및 α 는 제 2 수지가 40℃에서 테트라하이드로퓨란에 용해되었을 경우 적용되는 상수이다.

청구항 2

제 1 항에 있어서, 제 1 수지는 스티렌계 수지, 폴리올레핀계 수지, 열가소성 엘라스토머, 폴리옥시알킬렌계 수지, 폴리에스테르계 수지, 폴리염화비닐계 수지, 폴리카보네이트계 수지, 폴리페닐렌설파이드계 수지, 비닐알콜계 수지, 폴리아미드계 수지, 아크릴레이트계 수지, 엔지니어링 플라스틱, 이들의 공중합체 또는 이들의 혼합물인 수지 혼합물.

청구항 3

제 1 항에 있어서, 제 2 수지는 초분지 고분자인 수지혼합물.

청구항 4

제 3 항에 있어서, 초분지 고분자는 하기 일반식 2 및 일반식 3의 조건을 만족시키는 수지혼합물:

[일반식 2]

$$0.01 V^L = V^H = 0.07 V^L$$

[일반식 3]

$$0.9 W^H = W^L = 1.1 W^H$$

상기 일반식 2 및 3에서,

V^H 는 220℃ 및 1000 s⁻¹의 조건에서 초분지 고분자의 용융점도를 나타내고,

V^L 은 220℃ 및 1000 s⁻¹의 조건에서 상기 초분지 고분자와 동일한 단량체 성분으로 중합된 선형 고분자의 용융점도를 나타내며,

W^H 는 초분지 고분자의 중량평균분자량을 나타내고,

W^L 은 상기 선형고분자의 중량평균분자량을 나타낸다.

청구항 5

제 1 항에 있어서, 제 2 수지는 초분지 고분자는 코어 및 상기 코어에 결합된 초분지 구조 단위를 3개 이상 포함하는 별형 고분자인 수지혼합물.

청구항 6

제 5 항에 있어서, 코어는 사이클로헥스트린의 유도체이고, 조분지 구조 단위는 아크릴레이트 단량체로부터 유도된 수지혼합물.

청구항 7

제 5 항에 있어서, 조분지 구조 단위는

탄소수 1 내지 4의 직쇄상 알킬기를 가지는 알킬(메트)아크릴레이트; 및

탄소수 2 내지 20의 알킬기를 가지는 알킬(메트)아크릴레이트, 탄소수 5 내지 40의 지환족(Alicyclic) 고리를 가지는 알리사이클릭(메트)아크릴레이트, 및 탄소수 6 내지 40의 방향족(aromatic) 고리를 가지는 아릴(메트)아크릴레이트로 이루어진 그룹 중에서 선택된 하나 이상의 유기(메트)아크릴레이트를 포함하는 단량체의 혼합물로 부터 유도된 수지혼합물.

청구항 8

제 7 항에 있어서, 단량체의 혼합물은

알킬(메트)아크릴레이트 60 내지 95 중량부; 및

유기(메트)아크릴레이트 5 내지 40 중량부를 포함하는 수지혼합물.

청구항 9

제 1 항에 있어서, 제 1 수지 100 중량부 기준 0.1 내지 50 중량부의 제 2 수지를 포함하는 수지 혼합물.

청구항 10

제 1 수지; 및 하기 일반식 1로 표시되는 마크-하윈크(Mark-Houwink) 식의 상수 α 값이 0.1 내지 0.5인 제 2 수지를 포함하는 펠렛:

[일반식 1]

$$[\eta] = KM^{\alpha}$$

상기 일반식에서,

η 는 제 2 수지의 고유점도를 나타내고,

M은 제 2 수지의 분자량을 나타내며,

K 및 α 는 제 2 수지가 40℃에서 테트라하이드로퓨란에 용해되었을 경우 적용되는 상수이다.

청구항 11

제 1 항의 수지 혼합물을 용융시켜 용융 혼합물을 형성하는 단계; 및 상기 용융 혼합물을 가공하는 단계를 포함하는 수지 성형품의 제조 방법.

청구항 12

제 11 항에 있어서, 용융 및 가공하는 단계는 전단 응력 하에서 수행되는 수지 성형품의 제조 방법.

청구항 13

제 11 항에 있어서, 상기 용융 및 가공하는 단계 후에 경화하는 단계를 더 포함하는 수지 성형품의 제조 방법.

청구항 14

제 13 항에 있어서, 경화는 열 경화 또는 UV 경화인 수지 성형품의 제조 방법.

청구항 15

제 10 항의 펠렛을 용융시켜 용융 혼합물을 형성하는 단계; 및 상기 용융 혼합물을 가공하는 단계를 포함하는 수지 성형품의 제조 방법.

청구항 16

제 1 수지 및 제 2 수지를 포함하며,

상기 제 2 수지는

하기 일반식 1로 표시되는 마크-하윅크(Mark-Houwink) 식의 상수 α 값이 0.1 내지 0.5인 수지 성형품:

[일반식 1]

$$[\eta] = KM^{\alpha}$$

상기 일반식에서,

η 은 제 2 수지의 고유점도를 나타내고,

M은 제 2 수지의 분자량을 나타내며,

K 및 α 는 제 2 수지가 40℃에서 테트라하이드로퓨란에 용해되었을 경우 적용되는 상수이다.

명세서

기술분야

[0001] 본 출원은 수지 혼합물, 펠렛, 이를 이용한 수지 성형품의 제조 방법 및 수지 성형품에 관한 것이다.

배경기술

[0002] 플라스틱 수지는 가공이 용이하고 인장강도, 탄성률 및 내열성 등 우수한 성질을 가지고 있어서, 자동차부품, 헬멧, 전기기기 부품, 방적기계 부품, 완구류 또는 파이프 등의 다양한 용도로 사용되고 있다.

[0003] 예를 들면, 플라스틱 수지를 압출 또는 사출하여 성형품을 제조하는 경우, 상기 성형품의 기계적 특성 및 표면 경도 등을 향상시키기 위하여 상기 플라스틱 수지에 기능성 수지를 혼합한 후 성형품을 제조한다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0004] 본 출원은 수지 혼합물 및 펠렛을 제공한다.

과제의 해결 수단

[0005] 본 출원의 하나의 구현예는 제 1 수지; 및 하기 일반식 1로 표시되는 마크-하윅크(Mark-Houwink) 식의 상수 α 값이 0.1 내지 0.5인 제 2 수지를 포함하는 수지 혼합물을 제공한다.

[0006] [일반식 1]

$$[\eta] = KM^{\alpha}$$

[0007] 상기 일반식에서,

[0008] η 은 제 2 수지의 고유점도를 나타내고,

[0009] M은 제 2 수지의 분자량을 나타내며,

[0010] K 및 α 는 제 2 수지가 40℃에서 테트라하이드로퓨란에 용해되었을 경우 적용되는 상수이다.

[0011] 본 출원의 다른 구현예는 제 1 수지로 형성되는 코어; 및 상기 일반식 1로 표시되는 마크-하윅크(Mark-Houwink) 식의 상수 α 값이 0.1 내지 0.5인 제 2 수지로 형성되는 셸을 포함하는 펠렛을 제공한다.

[0012] 본 출원의 또 다른 구현예는 상기 수지 혼합물을 용융시켜 용융 혼합물을 형성하는 단계; 및 상기 용융 혼합물

을 가공하는 단계를 포함하는 수지 성형품의 제조 방법을 제공한다.

- [0014] 본 출원의 또 다른 구현에는 상기 펠렛을 용융시켜 용융 혼합물을 형성하는 단계; 및 상기 용융 혼합물을 가공하는 수지 성형품의 제조 방법을 제공한다.
- [0015] 본 출원의 또 다른 구현에는 제 1 수지 및 제 2 수지를 포함하며, 상기 제 2 수지는 상기 일반식 1로 표시되는 마크-하웁크(Mark-Houwink) 식의 상수 α 값이 0.1 내지 0.5인 수지 성형품을 제공한다.
- [0016] 이하 구체적인 구현예에 따른 수지 혼합물, 펠렛, 이를 이용한 수지 성형품의 제조 방법 및 수지 성형품에 관하여 상세하게 설명하기로 한다.
- [0017] 본 명세서에서, "혼합물"은 2 종 이상의 서로 다른 수지의 혼합물일 수 있다. 혼합물의 유형은, 특별히 제한되지 않으나, 하나의 매트릭스 내에 2 종 이상의 수지가 혼합된 경우, 또는 2 종 이상의 펠렛들이 혼합된 경우를 포함할 수 있다. 상기 수지들은 각각 서로 다른 물성을 가질 수 있으며, 예를 들면, 상기 물성은 표면 에너지, 용융 점도 또는 용해도 파라미터일 수 있다.
- [0018] "용융 가공"은 용융 혼합물(melt blend)을 형성하기 위해 용융온도(T_m) 이상의 온도로 수지 혼합물을 용융시키고, 상기 용융 혼합물을 사용하여 원하는 성형품을 형성하는 공정을 의미하며, 예를 들면, 사출 성형, 압출 성형, 중공 성형, 이송 성형, 필름 블로잉, 섬유 방사, 카렌더링 열 성형 또는 발포 성형 등이 있다.
- [0019] "수지 성형품"은 수지 혼합물로부터 형성된 펠렛 또는 생성물(product)을 의미하고, 상기 수지 성형품은 특별히 제한되지 않으나, 예를 들면, 자동차 부품, 전자기기 부품, 기계 부품, 기능성 필름, 장난감 또는 파이프일 수 있다.
- [0020] 하나의 예시에서, 수지 혼합물은 용융 가공에 의해 성형 될 수 있다. 또한 수지 혼합물은 다른 물성을 유지하면서 용융 점도를 높여서 우수한 가공성을 제공할 수 있다. 따라서, 수지 성형품은 향상된 기계적 특성 및 표면 특성을 가질 수 있고, 상기 수지 혼합물을 이용하는 경우 수지 성형품의 생산 비용 및 시간이 감소시킬 수 있으며, 우수한 가공성을 제공할 수 있다.
- [0021] 상기 수지 혼합물에서, 제 1 수지로는 목적하는 성형품의 물성을 주로 결정하는 수지로서, 목적하는 성형품의 종류 및 이용되는 공정조건에 따라 선택될 수 있다. 이러한 제 1 수지로는 일반적인 합성 수지를 특별한 제한 없이 사용할 수 있다.
- [0022] 제 1 수지로는, 예를 들면, ABS(acrylonitrile butadiene styrene)계 수지, 폴리스티렌계 수지, ASA(acrylonitrile styrene acrylate)계 수지, 아크릴레이트-아크릴로니트릴-부타디엔-스티렌 공중합체 또는 스티렌-부타디엔-스티렌 블록공중합체와 같은 스티렌계 수지; 고밀도폴리에틸렌계 수지, 저밀도폴리에틸렌계 수지 또는 폴리프로필렌계 수지와 같은 폴리올레핀계 수지; 에스터계 열가소성 엘라스토머 또는 올레핀계 열가소성 엘라스토머와 같은 열가소성 엘라스토머; 폴리옥시메틸렌계 수지 또는 폴리옥시에틸렌계 수지와 같은 폴리옥시알킬렌계 수지; 폴리에틸렌 테레프탈레이트계 수지 또는 폴리부틸렌 테레프탈레이트계 수지와 같은 폴리에스테르계 수지; 폴리염화비닐계 수지; 폴리카보네이트계 수지; 폴리페닐렌설파이드계 수지; 비닐알콜계 수지; 폴리아미드계 수지; 아크릴레이트계 수지; 엔지니어링 플라스틱; 이들의 공중합체 또는 이들의 혼합물을 들 수 있다. 상기 엔지니어링 플라스틱으로는 우수한 기계적 및 열적 성질을 나타내는 플라스틱을 사용할 수 있다. 예를 들면, 폴리에테르케톤, 폴리설폰 및 폴리이미드 등이 엔지니어링 플라스틱으로 사용될 수 있다. 하나의 예시에서 제 1 수지로는 아크릴로니트릴, 부타디엔, 스티렌 및 아크릴 단량체 등을 중합하여 얻은 공중합체를 사용할 수 있다.
- [0023] 일 구체예에서 제 1 수지는 아크로니트릴 3 내지 12 중량부; 부타디엔 5 내지 15 중량부; 스티렌 15 내지 30 중량부; 및 (메트)아크릴계 단량체 50 내지 70 중량부를 포함하는 단량체의 혼합물로부터 중합될 수 있다.
- [0024] 상기 수지 혼합물에서 제 2 수지는 하기 일반식 1로 표시되는 마크-하웁크(Mark-Houwink) 식의 상수 α 값이 0.1 내지 0.5인 중합체를 사용할 수 있다.
- [0025] [일반식 1]
- [0026] $[\eta] = K M^{\alpha}$
- [0027] 상기 일반식에서,

- [0028] n 은 제 2 수지의 고유점도를 나타내고,
- [0029] M 은 제 2 수지의 분자량을 나타내며,
- [0030] K 및 α 는 제 2 수지가 40℃에서 테트라하이드로퓨란에 용해되었을 경우 적용되는 상수이다.
- [0031] 상기 마크-하윈크 식은 고분자의 고유 점도와 분자량의 관계를 제공하는 식으로 해당 기술분야에 공지되어 있다. 상기 식으로부터 고분자의 분자량은 고유점도에 관한 데이터로부터 결정될 수 있으며, 반대의 경우도 가능하다. 상기 식에서 상수(parameter) K 및 α 값은 특정 고분자-용매 계에 의존하고, GPC 등을 사용하여 구할 수 있다.
- [0032] 일 구체 예에서, 제 2 수지는 초분지 고분자일 수 있다. 보다 구체적으로, 상기 초분지 고분자는 하기 일반식 2 및 일반식 3의 조건을 만족시킬 수 있다.
- [0033] [일반식 2]
- [0034] $0.01 V^L = V^H = 0.07 V^L$
- [0035] [일반식 3]
- [0036] $0.9 W^H = W^L = 1.1 W^H$
- [0037] 상기 일반식 2 및 3에서,
- [0038] V^H 는 220℃ 및 1000 s⁻¹의 조건에서 초분지 고분자의 용융점도를 나타내고,
- [0039] V^L 은 220℃ 및 1000 s⁻¹의 조건에서 상기 초분지 고분자와 동일한 단량체 성분으로 중합된 선형 고분자의 용융점도를 나타내며,
- [0040] W^H 는 초분지 고분자의 중량평균분자량을 나타내고,
- [0041] W^L 은 상기 선형고분자의 중량평균분자량을 나타낸다.
- [0042] 따라서 하나의 구체 예에서, 초분지 고분자는 동일한 단량체 성분으로 중합되고 동일 유사한 중량평균분자량을 가지는 선형 고분자의 용융점도에 비하여 0.01 내지 0.7배의 용융점도, 예를 들어 0.05 내지 0.5배, 또는 0.1 내지 0.3배의 용융점도를 가진다. 초분지 고분자는 동일한 단량체 성분으로 중합된 선형 고분자에 비하여 낮은 용융점도를 가지기 때문에 수지 혼합물의 용융점도를 낮추어 우수한 가공성을 부여할 수 있다.
- [0043] 본 명세서에서의 초분지 고분자란 임의의 형태의 분지 구조를 갖는 초분지 구조 단위를 적어도 1개 갖는 고분자이다. 상기 초분지 구조 단위는 서로 상이할 수도 있고, 동일할 수도 있다.
- [0044] 도면을 참조하여 「초분지 구조 단위」를 보다 상세히 설명한다. 도 1 및 도 2에 도시된 바와 같이 초분지 구조 단위는 적어도 1개의 분지의 개시점(10a)을 갖는다. 초분지 구조 단위가 갖는 분기점(10a, 11, 12, 13)의 수에 제한은 없고, 분지의 개시점 (10a)만을 분기점으로 한 구조일 수도 있다. 구체 예에서 초분지 구조 단위는 적어도 1세대 분기점(11)을 포함할 수 있고,
- [0045] 구체 예으로 2세대 분기점(12) 및 3세대 분기점(13)을 추가적으로 포함할 수 있다. 또한 세대란 규칙적인 분지의 차수를 나타내는 것이다. 전형적인 세대수는 1 내지 10이고, 말단기 (초분지 구조 단위 (12)의 말단부, 초분지 고분자 (10)의 표면을 구성하는 말단부)의 밀집성과 합성의 용이성으로부터 세대수는 2 내지 8이 바람직하고, 3 내지 7이 더욱 바람직하고, 3 내지 5가 가장 바람직하다.
- [0046] 구체 예에서, 초분지 구조 단위는, 도 1에 도시된 바와 같이, 불규칙한 반복 분지 구조를 가지는 하이퍼 브랜치 구조 단위를 가질 수도 있고, 도 2에 도시된 바와 같이 규칙적인 반복 분지 구조를 가지는 덴드리머 구조 단위를 가질 수도 있다.
- [0047] 상기 초분지 구조 단위를 가지는 고분자는 다양한 형태로 존재할 수 있다. 도 1 및 도 2에 도시된 바와 같이 초점 구조(10)로부터 1개 또는 2개의 분지구조를 가지는 초분지 형태를 가질 수 있다.
- [0048] 다른 구체 예에서, 초분지 고분자는, 도 3에 도시된 바와 같이, 코어(30) 및 상기 코어에 결합된 초분지 구조 단위(31)를 3개 이상 포함하는 별형 고분자일 수 있다. 일 예를 들어, 초분지 구조 단위 (31)의 개수는 3개 또

는 4개이다. 복수의 초분지 구조 단위 (31)는 하이퍼 브랜치 구조 단위일 수 도 있고, 덴드리머 구조 단위일 수 도 있다. 또한 복수의 초분지 구조 단위(31)는 서로 상이할 수 있지만, 구조의 대칭성의 관점에서 동일할 수도 있다.

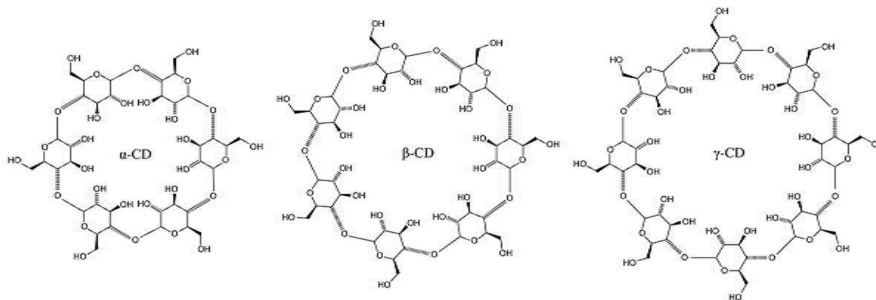
[0049] 또 다른 구체 예에서 초분지 고분자는, 도 4에 도시된 바와 같이, 코어(40) 및 상기 코어에 결합된 초분지 구조 단위(41)를 포함하고, 상기 코어(40)가 선형 고분자 형태로 중합된 선형 고분자일 수 있다.

[0050] 초분지 고분자의 코어 또는 초점 구조(10, 30, 40)란 임의의 개수의 분지 개시점(10a, 30a)와 결합하여, 분지 개시점(10a, 30a) 이후의 초분지 구조 단위 (31, 41)를 제외한 부분의 구조를 가리킨다.

[0051] 코어 또는 초점 구조를 구성하는 다관능 원자단은, (1) 탄소수가 1 내지 20으로서, O, NH, N(CH₃), S, SO₂ 등의 헤테로 원자가 개재할 수 있는 비치환 또는 수산기, 카르복실기, 아실기 또는 불소 원자, 염소 원자, 브롬 원자, 요오드 원자 등의 할로겐 치환의 알킬렌기, (2) 탄소수가 6 내지 20의 아릴렌기, (3) 이러한 알킬렌기와 아릴렌기가 결합한 기, (4) 상기 (1) 내지 (3)의 각 기의 탄소 원자에 결합한 수소 원자가 이탈한 다가의 기, (5) 다가의 헤테로환기, (6) 다가의 헤테로환기와 상기 (1) 내지 (4)의 탄화수소기가 결합한 기를 들 수 있다.

[0052] 구체 예에서 코어 구조는 사이클로덱스트린의 유도체를 포함한다. 상기 사이클로덱스트린의 유도체는 하기 화학식 1의 α-CD, β-CD, 또는 γ-CD 을 포함한다.

[0053] [화학식 1]



[0054]

[0055] 예를 들면, 사이클로덱스트린 자체는 중합개시제의 역할을 수행하기 어려우며, 이에 따라 본 출원에서는 사이클로덱스트린의 하이드록시 그룹이 할로겐 원소, 예를 들면 브롬 원자로 치환된 사이클로덱스트린의 유도체를 사용할 수 있다. 본 명세서에서 상기 하이드록시 그룹이 치환된 사이클로덱스트린의 유도체는 "NX-β-CD"로 명명하였으며, 상기에서 N은 치환된 하이드록시 그룹의 수를 나타내고, X는 할로겐 원소를 나타낸다.

[0056] 본 발명에 사용되는 초분지 고분자의 초분지 구조 단위, 즉 덴드론은 방향족일 수도, 지방족일 수도 있다. 일 예를 들어 초분지 구조 단위는 아크릴레이트 단량체로부터 유도될 수 있다.

[0057] 아크릴레이트 단량체는 알킬 (메타)아크릴레이트로는, 예를 들면, 탄소수 1 내지 40의 알킬, 탄소수 1 내지 30의 알킬, 탄소수 1 내지 20의 알킬, 탄소수 1 내지 10의 알킬, 탄소수 1 내지 5의 알킬, 탄소수 1 내지 4의 알킬, 탄소수 1 내지 3의 알킬 또는 탄소수 1 내지 2의 알킬 (메타)아크릴레이트를 사용할 수 있다. 예를 들면, 상기 알킬 (메타)아크릴레이트의 함량은 단량체 혼합물에 포함되는 전체 단량체 100 중량부 기준 50 내지 97 중량부, 60 내지 95 중량부, 65 내지 90 중량부, 50 내지 80 중량부, 50 내지 75 중량부, 50 내지 70 중량부, 55 내지 80 중량부, 60 내지 80 중량부, 55 내지 75 중량부 또는 60 내지 70 중량부일 수 있다.

[0058] 하나의 예시에서 아크릴 중합체를 중합하기 위한 단량체 혼합물은 별키한 작용기를 가지는 단량체를 추가로 포함할 수 있다. 별키한 작용기를 가지는 단량체가 포함된 단량체 혼합물로부터 형성되는 선형 중합체는 유체역학적 부피(hydrodynamic volume)를 증가시켜, 보다 낮은 용융 점도를 가지는 제 2 수지를 제공할 수 있다.

[0059] 하나의 예시에서 별키한 작용기를 가지는 단량체는 알킬 (메타)아크릴레이트일 수 있다. 이에 따라 단량체 혼합물은, 예를 들면, 전술한 아크릴 중합체의 주된 중합 단위를 형성하는 알킬 (메타)아크릴레이트; 및 별키한 알킬기를 가지는 (메타)아크릴레이트를 포함하는 2종 이상의 알킬 (메타)아크릴레이트를 포함할 수 있다. 별키한 알킬기를 가지는 (메타)아크릴레이트로는, 예를 들면, 탄소수 3 내지 20, 탄소수 3 내지 12, 탄소수 3 내지 6, 탄소수 5 내지 20, 탄소수 7 내지 20, 탄소수 10 내지 20 또는 탄소수 12 내지 20의 알킬 (메타)아크릴레이트; 또는 탄소수 5 내지 40, 탄소수 5 내지 25, 탄소수 5 내지 16, 탄소수 6 내지 40, 탄소수 10 내지 40, 탄소수 12 내지 40 또는 탄소수 16 내지 40 의 지환족 (메타)아크릴레이트(alicyclic (meth)acrylate) 등을 들 수

있다. 구체적으로, 상기 탄소수 3 내지 20의 알킬 (메타)아크릴레이트로는, 예를 들면, 아이소프로필 (메타)아크릴레이트, 아이소부틸 (메타)아크릴레이트, 터셔리부틸 (메타)아크릴레이트 또는 2-에틸헥실 (메타)아크릴레이트 등을 들 수 있고, 상기 탄소수 5 내지 40의 지환족 (메타)아크릴레이트로는, 예를 들면, 사이클로헥실 (메타)아크릴레이트 또는 아이소보닐(isobornyl) (메타)아크릴레이트 등을 들 수 있다.

[0060] 이러한 벌키한 알킬기를 가지는 (메타)아크릴레이트의 함량은 제 2 수지의 용융 점도 및 사용 목적에 따라 적절히 제어할 수 있다. 예를 들어, 벌키한 알킬기를 가지는 (메타)아크릴레이트의 함량은, 단량체 혼합물에 포함되는 전체 단량체 100 중량부 기준 3 내지 50 중량부, 10 내지 40 중량부, 15 내지 40 중량부, 20 내지 40 중량부, 10 내지 35 중량부 10 내지 30 중량부, 15 내지 35 중량부 또는 20 내지 30 중량부로 조절될 수 있다.

[0061] 다른 예시에서 벌키한 작용기를 가지는 단량체로는 방향족 (메타)아크릴레이트(aromatic (meth)acrylate)를 사용할 수 있다. 방향족 (메타)아크릴레이트로는, 예를 들면, 탄소수 6 내지 40, 탄소수 6 내지 25 또는 탄소수 6 내지 16의 방향족 (메타)아크릴레이트 등을 들 수 있다. 구체적으로, 탄소수 6 내지 40의 방향족 (메타)아크릴레이트로는, 예를 들면, 나프틸(naphthyl) (메타)아크릴레이트, 페닐(phenyl) (메타)아크릴레이트, 안트라세닐(anthracenyl) (메타)아크릴레이트 또는 벤질(benzyl) (메타)아크릴레이트 등을 사용할 수 있다.

[0062] 이러한 방향족 (메타)아크릴레이트의 함량도 전술한 벌키한 알킬기를 가지는 (메타)아크릴레이트와 같이 제 2 수지의 사용 목적에 따라 적절히 제어할 수 있다. 예를 들어, 방향족 (메타)아크릴레이트의 함량은, 단량체 혼합물에 포함되는 전체 단량체 100 중량부 기준 3 내지 50 중량부, 10 내지 40 중량부, 15 내지 40 중량부, 20 내지 40 중량부, 10 내지 35 중량부 10 내지 30 중량부, 15 내지 35 중량부 또는 20 내지 30 중량부로 조절될 수 있다.

[0063] 하나의 예시에서 초분지 구조 단위는 탄소수 1 내지 4의 직쇄상 알킬기를 가지는 알킬(메트)아크릴레이트; 및

[0064] 탄소수 3 내지 20의 알킬기를 가지는 알킬(메트)아크릴레이트, 탄소수 5 내지 40의 지환족(Alicyclic) 고리를 가지는 알리사이클릭(메트)아크릴레이트, 및 탄소수 6 내지 40의 방향족(aromatic) 고리를 가지는 아릴(메트)아크릴레이트로 이루어진 그룹 중에서 선택된 하나 이상의 유기(메트)아크릴레이트를 포함하는 단량체의 혼합물로부터 유도될 수 있다.

[0065] 상술한 초분지 고분자의 종류 및 일반적인 제조방법은 당업계에 공지되어 있고, 예를 들어, 논문(Prog. Polym. Sci. 29 (2004) 183-275) 등을 참조할 수 있다.

[0066] 하나의 예에서 코어는 사이클로옥스트린이고, 초분지 구조 단위는 아크릴레이트 단량체로부터 유도된 제 2 수지의 경우 사이클로옥스트린의 하이드록시기의 일부 또는 전부가 할로겐 원소로 치환된 구조를 가지는 화합물을 개시제로 사용하여, 상기 할로겐 말단으로부터 원자 이동 라디칼 중합(ATRP: Atom transfer radical polymerization)을 이용하여 사슬을 성장시켜 제조할 수 있다. 원자 이동 라디칼 중합 역시 당업계에 공지되어 있으며, 이에 대한 일반적인 내용은, 예를 들어 논문(Macromolecules, 2012, 45 (10), pp 4015-4039)을 참조할 수 있다.

[0067] 하나의 예시에서 수지 혼합물은 제 1 수지 100 중량부 기준 0.1 내지 50 중량부의 제 2 수지를 포함할 수 있다. 또한, 다른 예시에서 수지 혼합물은 제 1 수지 100 중량부 기준 1 내지 30 중량부, 1 내지 20 중량부 또는 1 내지 15 중량부를 포함할 수 있다. 이러한 함량으로 제 1 수지 및 제 2 수지를 포함하는 경우, 제 1 수지 대비 비교적 고가인 제 2 수지의 함량을 적절히 제어하여 경제적인 수지 혼합물을 제공할 수 있다.

[0068] 상술한 수지 혼합물은 압출에 의하여 펠렛으로 제조될 수 있다. 상기 수지 혼합물을 이용하여 제조된 펠렛은 제 1 수지 및 제 2 수지를 포함할 수 있다.

[0069] 하나의 구현예에 의하면, 펠렛은 제 1 수지; 및 상기 일반식 1로 표시되는 마크-하윈크(Mark-Houwink) 식의 상수 α 값이 0.1 내지 0.5인 제 2 수지를 포함하는 펠렛을 제공한다.

[0070] 상기 제 1 수지 및 제 2 수지의 종류 및 물성에 관한 내용은 이미 구체적으로 상술하였는 바, 구체적인 내용은 생략하기로 한다.

[0071] 한편, 상술한 수지 혼합물 또는 펠렛은 용융 가공되어 수지 성형품을 제공할 수 있다.

[0072] 하나의 구현예에 의하면, 수지 혼합물을 용융 시켜 용융 혼합물(melt blend)을 형성하는 단계; 및 상기 용융 혼합물을 가공하는 단계를 포함하는 수지 성형품의 제조 방법을 제공한다.

[0073] 상술한 바와 같이, 상기 제 2 수지는 초분지 고분자이므로 낮은 용융점도를 가지기 때문에 수지 혼합물의 용융

점도를 낮추어 우수한 가공성을 부여할 수 있다.

- [0074] 수지 혼합물을 용융 가공하는 단계는 전단 응력 하에서 수행될 수 있다. 예를 들면 용융 가공하는 단계는 압출 및/또는 사출 가공 방법에 의하여 수행될 수 있다.
- [0075] 또한, 수지 혼합물을 용융 가공하는 단계에서는 사용되는 제 1 수지 및 제 2 수지의 종류에 따라 적용되는 온도를 달리할 수 있다. 예를 들어, 제 1 수지로 스티렌계 수지를 사용하고, 제 2 수지로 아크릴계 수지를 사용하는 경우 용융 가공 온도는 약 210 내지 270℃ 정도로 제어될 수 있다.
- [0076] 수지 성형품의 제조 방법에서 상기 수지 혼합물을 용융 가공하여 얻어지는 결과물, 즉 상기 수지 혼합물의 용융 가공물을 경화하는 단계를 더 포함할 수 있다. 상기 경화는 예를 들면, 열경화 또는 UV 경화일 수 있다. 또한, 상기 수지 성형품에는 화학적 또는 물리적 처리를 추가로 수행할 수 있다.
- [0077] 하나의 예시에서 수지 성형품의 제조 방법은 상기 수지 혼합물을 용융시켜 용융 혼합물을 형성하는 단계 이전에 제 2 수지를 제조하는 단계를 더 포함할 수 있다. 제 2 수지는 수지 성형품에 우수한 가공성 및 특정 기능, 예를 들면, 고경도성을 부여할 수 있다. 제 2 수지의 제조와 관련한 내용은 이미 기술하였는바 구체적인 내용은 생략한다.
- [0078] 다른 구현예에 의하면, 수지 성형품의 제조 방법은 펠렛을 용융시켜 용융 혼합물을 형성하는 단계; 및 상기 용융 혼합물을 가공하는 단계를 포함할 수 있다.
- [0079] 하나의 예시에서 펠렛은 상술한 수지 혼합물을 압출 등의 용융 가공을 통하여 제조한 것일 수 있다. 이렇게 제조된 펠렛은 사출 등의 용융 가공에 의해 수지 성형품으로 제조될 수 있다. 그러나, 이에 한정되지 않고, 다른 예시에서 상기 수지 혼합물은 직접, 사출 등과 같은 용융 가공에 의하여 수지 성형품으로 제조될 수도 있다.
- [0080] 한편, 다른 하나의 구현예에 의하면, 수지 성형품은 제 1 및 제 2 수지를 포함할 수 있고, 상기 제 2 수지는 상기 일반식 1로 표시되는 마크-하윈크(Mark-Houwink) 식의 상수 a 값이 0.1 내지 0.5인 중합체를 포함할 수 있다.
- [0081] 상기 제 1 수지는 성형품의 물성을 결정하며, 상기 제 2 수지는 성형품에 우수한 가공성 및 기계적 특성을 부여할 수 있으며, 상기 제 1 수지 및 제 2 수지에 관한 구체적인 내용은 이미 상술하였는 바, 관련 내용의 설명은 생략하기로 한다.
- [0082] 하나의 예시에서, 상기 수지 성형품은 자동차부품, 헬멧, 전기기기 부품, 방적기계 부품, 완구류, 파이프 등의 제공에 사용될 수 있다.

발명의 효과

- [0083] 본 출원의 예시적인 수지 혼합물은 향상된 기계적 특성 및 표면 경도를 가지면서도 우수한 가공성을 가지는 수지 성형품을 제공할 수 있다.

도면의 간단한 설명

- [0084] 도 1은 초분지 구조의 일 예를 나타낸 것이다.
- 도 2는 초분지 구조의 다른 예를 나타낸 것이다.
- 도 3은 초분지 고분자 구조의 일 예를 나타낸 것이다.
- 도 4는 초분지 고분자 구조의 다른 예를 나타낸 것이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0085] 이하 실시예 및 비교예를 통하여 상기 수지 혼합물을 상세히 설명하나, 상기 수지 혼합물의 범위가 하기 제시된 실시예에 의해 제한되는 것은 아니다.
- [0086] 이하 실시예 및 비교예에서의 물성은 하기의 방식으로 평가하였으며, 평가된 물성은 하기 표 1에 나타내었다.

1. 절대분자량 및 Mark-Houwink 파라미터 측정

실시에 및 비교예에서 얻어진 제 2 수지의 절대 분자량 및 Mark-Houwink 파라미터 a 값은 Viscotek사의 TDA302 제품을 이용하여 측정하였다.

구체적으로, 실시에 및 비교예에서 얻어진 수지 또는 시편을 각각 테트라하이드로퓨란(tetrahydrofuran)에 0.1 중량%로 녹인 용액을 syringe filter(0.02 μ m)에 통과시켜 이물질을 제거한 후, 100 μ l를 투입하여 측정을 진행하였다. 이 때 사용된 용매는 테트라하이드로퓨란이며, 40℃, 0.8ml/min의 속도에서 Jordi DVB mixed bed 컬럼을 통과시켜 측정을 진행하였다.

2. 용융 점도의 측정

모세관 레오미터(Capillary Rheometer 1501, Gottfert사)를 사용하여, 용융 점도를 측정하였다.

구체적으로, 모세관 다이(Capillary die)를 바렐(Barrel)에 부착한 후, 실시에 또는 비교예에서 얻어진 수지를 3차례 나누어 채워 넣었다. 그리고, 220℃의 가공 온도에서 100 내지 1000 s^{-1} 의 전단 속도(shear rate)에 따른 전단 점도(shear viscosity, pa*s)를 측정하였다.

3. 용융흐름지수 측정

ASTM D1238에 의거하여 실시에 및 비교예에서 제조된 압출 펠렛(pellet)의 용융흐름지수(Melt flow index)를 TOYOSEIKI사의 MELT INDEXER F-B01을 이용하여 측정하였다.

구체적으로, 실시에 및 비교예에서 얻은 압출 펠렛을 220℃로 가열된 모세관(Capillary)에 채워 넣은 후, 10kg의 하중을 가하였다. 일정 시점부터 1분간 모세관을 통과한 시편을 회수하여 무게를 측정한 후 산술적인 계산을 통하여 용융흐름지수로 환산 하였다. 각 시편에 대하여 각각 5회 측정하고 평균값을 구하였다.

4. 강도 측정 실험

ASTM D256 에 의거하여 실시에 및 비교예에서 얻어진 시편의 강도를 측정하였다. 구체적으로, 진자 끝에 달려 있는 추를 들었다가 V자형 홈(Notch)를 판 시편을 파괴시키는데 필요한 에너지(kg*cm/cm)을 충격 시험기(Impact 104, Tinius Olsen사)를 이용하여 측정하였다. 1/8" 및 1/4" 시편에 대하여 각각 5회 측정하고 평균값을 구하였다

5. 연필 경도 측정 실험

연필경도계(충북테크)를 이용하여 일정하중 500g하에서 실시에 및 비교예에서 얻어진 시편의 표면 연필 경도를 측정하였다. 표준연필(미쓰비시 사)를 6B 내지 9H로 변화시키면서 45도의 각도를 유지하여 스크래치를 가하여 표면의 변화율을 관찰하였다(ASTM 3363-74). 측정 결과는 5회 반복 실험 결과의 평균값이다.

제조예 - 제 2 수지의 제조

제조예 1

원자 이동 라디칼 중합(atom transfer radical polymerization) 촉매인 염화구리(I)(copper(I) chloride, CuCl) 1.47g을 투입하고 질소 치환하여 밀폐한 5리터 반응기에 용매인 톨루엔(toluene) 1200g 및 단량체 메틸메타크릴레이트(methyl methacrylate) 1800g, 리간드 펜타메틸디에틸렌트리아민(N,N,N',N'',N"-pentamethyldiethylenetriamine) 2.58g을 산소를 제거하여 투입하고, 80℃에서 400rpm으로 교반하면서 30분간 혼합하였다. 산소가 차단된 조건에서 원자 이동 라디칼 중합 개시제인 21Br- β -CD 23.96g을 추가적으로 투입한 후, 80℃에서 2시간 동안 중합하였다. 상기 중합 생성물을 산소에 노출시켜 30℃로 냉각하고, 촉매 제거를 위해 알루미나 컬럼(alumina column)을 통과시킨 후, 3회에 걸쳐 헥산(hexane)으로 세척하고 오븐에서 건조하여 제 2 수지를 제조하였다.

[0103]

제조예 2

[0104]

단량체로 메틸메타크릴레이트 1620g 및 사이클로헥실 메타크릴레이트(cyclohexyl methacrylate) 180g을 사용한 것을 제외하고는, 제조예 1과 동일한 방법으로 제 2 수지를 제조하였다.

[0105]

제조예 3

[0106]

3L의 반응기에 증류수 1500g 및 분산제인 폴리비닐알콜 2% 수용액 4g을 투입하고 용해하였다. 그리고 상기 반응기에 메틸메타크릴레이트 800g, 사슬이동제인 n-도데실머캅탄 2.4g 및 개시제인 아조비스디메틸발레로니트릴 2.4g을 추가로 투입하고, 400rpm으로 교반하면서 혼합하였다. 상기 혼합물을 60℃에서 3시간 동안 반응시켜서 중합하고, 30℃로 냉각하여 비드 형태의 제 2 수지를 얻었다. 그 후 상기 제 2 수지를 3회에 걸쳐 증류수로 세척하고 탈수한 후, 오븐에서 건조하였다.

[0107]

실시예 1

[0108]

제 1 수지(메틸메타아크릴레이트 60중량부, 아크릴로니트릴 7중량부, 부타디엔 10 중량부 및 스티렌 23중량부로 이루어진 열가소성 수지) 90 중량부와 상기 제조예 1에서 제조한 제 2 수지 10 중량부를 혼합한 후, 트윈 스크류 압출기(Leistritz사)에서 240℃의 온도로 압출하여 펠렛(pellet)을 얻었다. 그리고, 이러한 펠렛을 EC100Φ 30 사출기(ENGEL사)에서 240℃의 온도로 사출하여 수지 성형품 시편을 제조하였다.

[0109]

실시예 2

[0110]

상기 제조예 2에서 얻어진 제 2 수지 10 중량부를, 실시예 1에서 사용된 것과 동일한 제 1 수지 90 중량부와 혼합한 것을 제외하고는, 실시예 1과 동일한 방법으로 시편을 제조하였다.

[0111]

비교예 1

[0112]

실시예 1에서 사용한 제 1 수지 펠렛 100 중량부를 오븐에서 건조하고, EC100Φ30 사출기(ENGEL사)에서 240℃의 온도로 사출하여 수지 성형품 시편을 제작하였다.

[0113]

[0114]

비교예 2

[0115]

제 1 수지(메틸메타아크릴레이트 60중량부, 아크릴로니트릴 7중량부, 부타디엔 10 중량부 및 스티렌 23중량부로 이루어진 열가소성 수지) 90 중량부와 상기 제조예 3에서 제조한 제 2 수지 10 중량부를 혼합한 후, 트윈 스크류 압출기(Leistritz사)에서 240℃의 온도로 압출하여 펠렛(pellet)을 얻었다. 그리고, 이러한 펠렛을 EC100Φ 30 사출기(ENGEL사)에서 240℃의 온도로 사출하여 수지 성형품 시편을 제조하였다.

[0116]

표 1

		실시예 1	실시예 2	비교예 1	비교예 2
제 1 수지	제 1 수지	XG 568	XG 568	XG 568	XG 568
	용융점도 (pa*s)	370	370	370	370
제 2 수지	제 2 수지	제조예 1	제조예 2	-	제조예 3
	용융점도 (pa*s)	160	140	-	1330
	절대분자량 (kg/mol)	102K	115K	-	108K
	분자량 분포	1.2	1.2	-	2
	α 값	0.223	0.287	-	0.684
용융흐름지수 (g/10min)		24.1	26.1	18	17

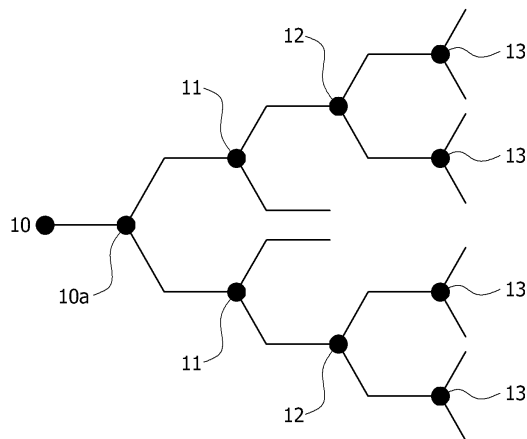
연필 강도		H	2H	F	H
강도 측정	1/8"	5.4	8.8	10	5.2
	1/4"	5.3	9	10	4.9

[0117]

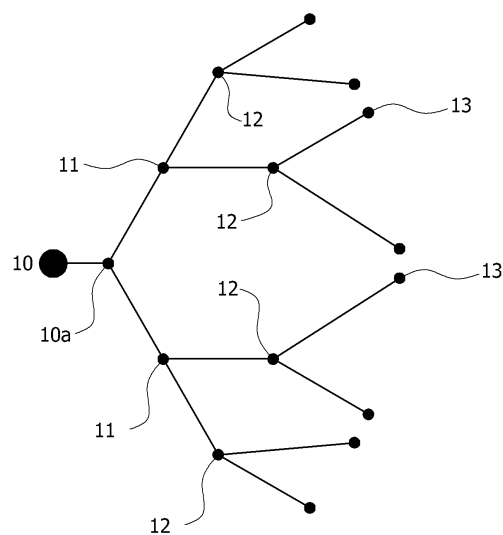
상기 실시예의 Mark-Houwink 파라미터 α 값을 통해 별형 고분자가 합성된 것을 확인하였으며, 상기 실시예에 따라 제조된 수지 성형품은 연필경도와 충격강도의 저하 없이 높은 용융흐름지수를 가지므로 가공성이 향상되는 것을 확인할 수 있다.

도면

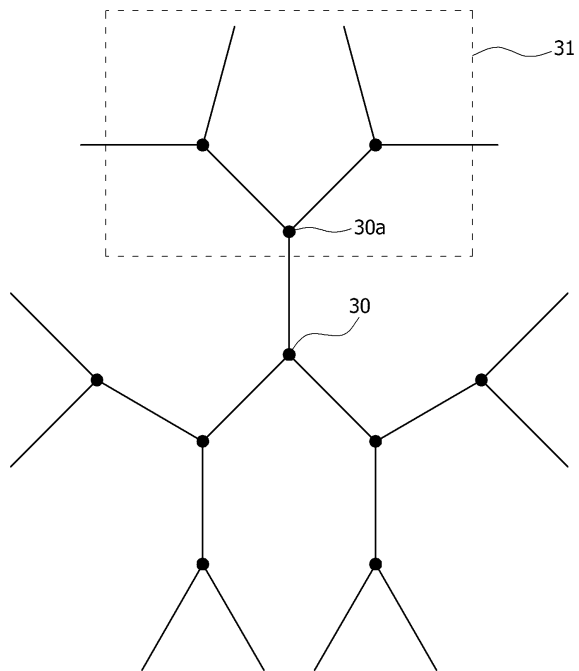
도면1



도면2



도면3



도면4

