



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2015-0075918

(43) 공개일자 2015년07월06일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

C08L 69/00 (2006.01) B29B 7/00 (2006.01)

C08K 3/20 (2006.01) C08K 5/49 (2006.01)

C08L 55/02 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2013-0164343

(22) 출원일자 2013년12월26일

심사청구일자 2013년12월26일

(71) 출원인

현대자동차주식회사

서울특별시 서초구 헌릉로 12 (양재동)

충남대학교산학협력단

대전광역시 유성구 대학로 99 (궁동, 충남대학교)

(72) 발명자

이한기

경기도 화성시 봉담읍 와우로34번길 30 (쌍용스윗
닷홈아파트) 102동 602호

노정균

경기도 화성시 남양로621번길 38 (남양동, 현대아
파트) 101동 902호

(뒷면에 계속)

(74) 대리인

한라특허법인

전체 청구항 수 : 총 5 항

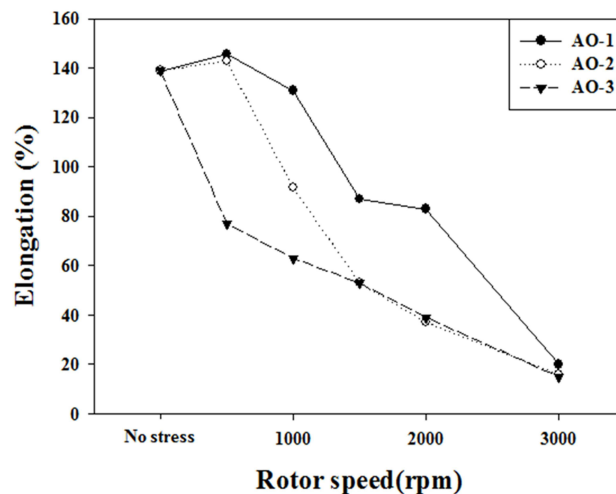
(54) 발명의 명칭 폴리카보네이트와 아크릴로니트릴-부타디엔-스티렌 블렌드의 고전단 가공방법

(57) 요약

본 발명은 인산계 상용화제가 첨가된 상태에서 폴리카보네이트(PC) 수지와 아크릴로니트릴-부타디엔-스티렌(ABS) 수지를 고전단 가공하는 방법에 관한 것이다.

본 발명의 방법을 통해 제조된 PC/ABS 블렌드는 상분리 현상에 의한 물성이 저하될 염려가 전혀 없으므로, 광범위한 분야에서 상업적으로 이용이 가능하다.

대표도 - 도1



(72) 발명자

김대석

경기도 용인시 수지구 신봉1로71번길 25 (신봉동, 신봉마을자이3차아파트) 305동 902호

윤다정

대전광역시 서구 가창로 106 (가창동, 삼성나르메아파트) 117동 2001호

유재정

대전광역시 유성구 지족로 362 (지족동, 반석마을아파트) 310동 1303호

이기윤

대전광역시 유성구 가정로 65 (신성동, 대림두레아파트) 110동 806호

김선홍

충청남도 아산시 충무로20번길 17-16 (온천동)

이승구

대전광역시 유성구 가정로 63 (신성동, 럭키하나아파트) 106동 801호

최석진

경기도 군포시 수리산로 102 (산본동, 설악아파트) 856동 503호

이형일

전라북도 익산시 황등면 황등3길 6 (황등대영아파트) 201호

명세서

청구범위

청구항 1

폴리카보네이트(PC) 수지와 아크릴로니트릴-부타디엔-스티렌(ABS) 수지가 포함된 PC/ABS 블렌드 100 중량부에 디포스파이트계 상용화제 0.01 ~ 10 중량부를 혼합한 후에, 온도 200 ~ 250℃ 및 회전속도 500 ~ 3000 rpm 조건으로 고전단 가공하는 방법.

청구항 2

청구항 1에 있어서,

상기 디포스파이트계 상용화제는 비스(2,4-디쿠밀페닐)펜타에리쓰리톨 디포스파이트인 것을 특징으로 하는 고전단 가공하는 방법.

청구항 3

청구항 1에 있어서,

상기 PC/ABS 블렌드는 폴리카보네이트(PC) 수지 55 ~ 95 중량% 및 아크릴로니트릴-부타디엔-스티렌(ABS) 수지 5 ~ 45 중량%를 포함하는 것을 특징으로 하는 고전단 가공하는 방법.

청구항 4

청구항 1에 있어서,

상기 PC/ABS 블렌드는 이축압출기에 투입하여 펠렛 상태로 제조된 것을 특징으로 하는 고전단 가공하는 방법.

청구항 5

청구항 1에 있어서,

상기 아크릴로니트릴-부타디엔-스티렌(ABS) 수지는 스티렌과 아크릴로니트릴이 그래프팅된 부타디엔 수지이며, 상기 스티렌과 아크릴로니트릴의 중량비가 30:15 ~ 55:35이며, 상기 아크릴로니트릴-부타디엔-스티렌(ABS) 수지내에 포함된 부타디엔의 함량이 5 내지 20 중량%인 것을 특징으로 하는 고전단 가공하는 방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 디포스파이트계 상용화제가 첨가된 상태에서 폴리카보네이트 수지와 아크릴로니트릴-부타디엔-스티렌 수지의 블렌드를 고전단 가공하는 방법에 관한 것이다.

[0002]

배경 기술

[0003] 폴리카보네이트(Polycarbonate; PC) 수지는 기계적 강도, 자기소화성 및 전기적 특성이 우수한 장점을 가지고 있음으로써 전기 및 가전제품 소재로 폭넓게 이용되고 있다.

[0004] 그러나 폴리카보네이트 수지는 유기용제에 대한 내약품성이 떨어지고 표면 경도가 낮아 내스크래치성이 떨어지

며, 유동성이 나빠 고온성형이 요구되는 등의 단점이 있다.

[0005] 이러한 폴리카보네이트 수지의 단점을 보완하기 위하여, 이종의 수지를 혼합하고 있다. 예를 들면, 폴리카보네이트 수지에 스티렌-아크릴로니트릴(styrene-acrylonitrile; SAN) 수지, 아크릴로니트릴-부타디엔-스티렌(acrylonitrile-butadiene-styrene; ABS) 수지 등을 일정 함량 범위로 블렌드하여 사용하고 있다.

[0006] 그러나 폴리카보네이트 수지에 아크릴로니트릴-부타디엔-스티렌 수지를 배합한 PC/ABS 블렌드는 열과 전단력이 가해지는 고전단 가공에 의해 쉽게 변색하고 분해(degradation)되어 인장물성 등이 인장물성이 감소하는 문제가 있다. 이는 폴리카보네이트 수지가 열에 취약하여 나타나는 현상이며, 이를 해소하기 위하여 포스포네이트계 화합물, 포스피네이트계 화합물, 페놀과 포스파이트의 혼합물, 메타크릴레이트계 화합물 등을 첨가제로 사용한 적도 있다. [한국등록특허 제1,219,556호, 제1,035,072호, 제610,428호, 제654,525호, 한국공개특허 제1994-0004007호, 제2013-0000031호] 하지만, 상기한 첨가제를 포함한 블렌드는 고전단 가공공정에 적용되어 여전히 안정성이 취약한 단점이 있다.

[0007]

발명의 내용

해결하려는 과제

[0008] 이에, 본 발명자들은 PC/ABS 블렌드가 고전단 가공공정에서 안정성이 취약한 단점을 개선하기 위하여 지속적으로 연구 노력하였다. 그 결과 PC/ABS 블렌드에 디포스파이트계 상용화제를 첨가하면, 고전단 가공 공정에 의해서도 우수한 제반물성을 나타냄을 확인함으로써 본 발명을 완성하게 되었다.

[0009] 따라서 본 발명은 PC/ABS 블렌드의 고전단 가공방법을 제공하는 것을 그 목적으로 한다.

과제의 해결 수단

[0010] 상기한 과제 해결을 위하여, 본 발명에서는 폴리카보네이트(PC) 수지와 아크릴로니트릴-부타디엔-스티렌(ABS) 수지가 포함된 PC/ABS 블렌드 100 중량부에 디포스파이트계 상용화제 0.01 ~ 10 중량부를 혼합한 후에, 온도 200 ~ 250℃ 및 회전속도 1,000 ~ 3,000 rpm 조건으로 고전단 가공하는 방법을 그 특징으로 한다.

[0011]

발명의 효과

[0012] 본 발명의 PC/ABS 블렌드는 고전단 가공 공정에 의해서도 수지의 변색 및 분해 현상이 나타나지 않으므로, 성형 가공이 용이한 효과가 있다.

[0013] 또한, 본 발명의 PC/ABS 블렌드는 고전단 가공 공정에 의해서도 제반 물성을 높게 유지하는 효과가 있다.

[0014]

도면의 간단한 설명

[0015] 도 1은 각각의 상용화제(AO-1, AO-2, AO-3)가 첨가된 PC/ABS 블렌드를 고전단 가공하였을 때, 회전속도에 따른 신율 변화를 측정하여 비교한 그래프이다.

도 2는 각각의 상용화제(AO-1, AO-2, AO-3)가 첨가된 PC/ABS 블렌드를 고전단 가공하였을 때, 회전속도에 따른 유리전이온도(Tg) 변화를 측정하여 비교한 그래프이다.

도 3은 상용화제로서 비스(2,4-디쿠밀페닐)펜타에리스리톨 디포스파이트(AO-1)가 첨가된 PC/ABS 블렌드를 고전단 가공(회전속도 0~3,000 rpm)하여 제조된 각 시편의 표면을 관찰한 전자주사현미경(SEM) 사진이다.

도 4는 상용화제로서 비스(2,4-디쿠밀페닐)펜타에리스리톨 디포스파이트(AO-1)가 첨가된 PC/ABS 블렌드를 고전단 가공 공정할 때, 회전속도와 온도를 변화시키면서 측정한 열중량분석(TGA) 결과를 비교한 그래프이다.

도 5는 각각의 상용화제(AO-1, AO-2, AO-3)가 첨가된 PC/ABS 블렌드를 2000 rpm 및 20 sec 조건에서 고전단 가공 공정하였을 때, 열중량분석(TGA) 결과를 비교한 그래프이다.

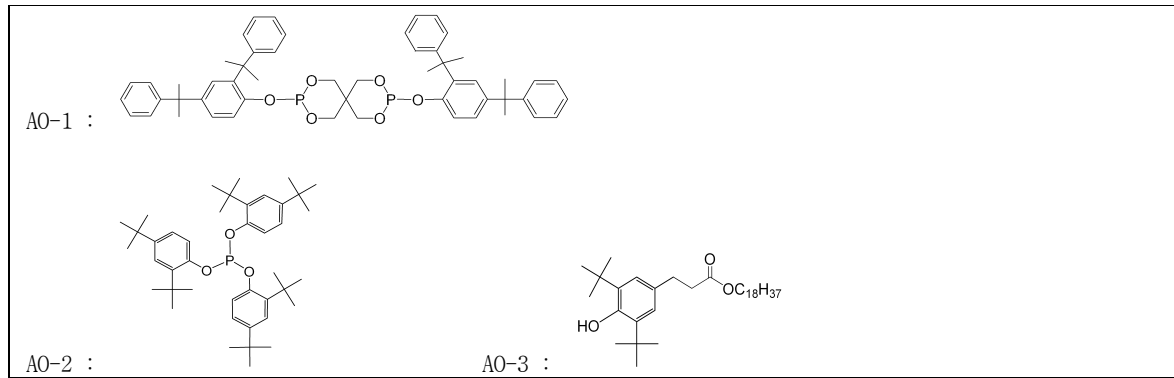
발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0016] 본 발명의 일 양태는 PC/ABS 블렌드 100 중량부에 디포스파이트계 상용화제 0.01 ~ 10 중량부를 혼합한 후에, 온도 200 ~ 250℃ 및 회전속도 500 ~ 3000 rpm 조건으로 고전단 가공하는 방법을 특징으로 한다.
- [0017] 본 발명은 PC 수지와 ABS 수지간의 상용성을 향상시키기 위하여 디포스파이트계 상용화제를 첨가하였으며, 그 결과 PC/ABS 블렌드는 온도 200 ~ 250℃ 및 회전속도 500 ~ 3000 rpm의 고전단력이 부하되는 조건에서도 안정하게 물성을 유지하는 효과를 얻게 된다. 본 발명에서는 디포스파이트계 상용화제로서 예를 들면, 비스(2,4-디쿠밀페닐)펜타에리스리톨 디포스파이트를 포함한다. 상기 디포스파이트계 상용화제는 PC/ABS 블렌드 100 중량부를 기준으로 0.01 ~ 10 중량부 범위로 사용될 수 있다. 상기 디포스파이트계 상용화제의 함량이 상기 범위 미만으로 너무 적으면 그 첨가 효과를 얻을 수 없고, 상기 범위를 초과하여 과량으로 첨가하면 첨가량에 따른 더 이상의 물성 향상 효과는 기대할 수 없고 오히려 과다 첨가에 따른 나쁜 영향을 줄 수 있다.
- [0018] 또한, 본 발명의 바람직한 구현예에 따르면 상기 PC/ABS 블렌드는 폴리카보네이트(PC) 수지 55 ~ 95 중량% 및 아크릴로니트릴-부타디엔-스티렌(ABS) 수지 5 ~ 45 중량%를 포함할 수 있다.
- [0019] 본 발명의 보다 바람직한 구현예에 따르면, 상기 아크릴로니트릴-부타디엔-스티렌(ABS) 수지는 스티렌과 아크릴로니트릴이 그래프팅된 부타디엔 수지이며, 상기 스티렌과 아크릴로니트릴의 중량비가 30:15 ~ 55:35이며, 상기 아크릴로니트릴-부타디엔-스티렌(ABS) 수지내에 포함된 부타디엔의 함량이 5 내지 20 중량%인 것일 수 있다.
- [0020] 본 발명의 보다 더 바람직한 구현예에 따르면, 상기 PC/ABS 블렌드는 이축압출기에 투입하여 펠렛 상태로 제조한 후에 디포스파이트계 상용화제와 혼합하여 고전단 가공하는 것이다.
- [0021] 또한, 본 발명의 바람직한 구현예에 따르면 고전단 가공은 온도 200 ~ 250℃ 및 회전속도 500 ~ 3000 rpm의 고전단력 하에서 10초 내지 30초 동안 수행하는 것이다.
- [0022] 본 발명의 보다 바람직한 구현예에 따르면, 고전단 가공은 온도 200 ~ 250℃ 및 회전속도 500 ~ 1,500 rpm의 고전단력 하에서 15초 내지 25초 동안 수행하는 것이다.
- [0023] 본 발명의 보다 더 바람직한 구현예에 따르면, 고전단 가공은 온도 200℃, 회전속도 1,000 rpm의 고전단력 하에서 20초 동안 수행하는 것이다.
- [0024] 이와 같은 본 발명은 하기의 실시예에 의거하여 더욱 상세히 설명하겠는 바, 본 발명이 이에 한정되는 것은 아니다.
- [0025] [실시예]
- [0026] 실시예 1.
- [0027] 폴리카보네이트(PC) 수지 70 중량%에 스티렌-아크릴로니트릴(SAN) 수지 20 중량%, 부타디엔 단량체 10 중량%를 혼합한 후에, 260℃ 이축 압출기에 투입하여 펠렛 상태의 PC/ABS 블렌드를 제조하였다. 상기 펠렛 상태의 PC/ABS 블렌드를 100℃의 오븐에서 14시간 건조하였다.
- [0028] 건조된 PC/ABS 블렌드 100 중량부에 비스(2,4-디쿠밀페닐)펜타에리스리톨 디포스파이트(이하, 'AO-1'로 약칭함) 1 중량부를 혼합하고 220℃ 고전단 가공기에 투입하여 고전단 조건에서 20초 동안 프레스 성형하여 시편을 제조하였다.
- [0029] 하기 표 1에는 전단력을 0, 500, 1,000, 1,500, 2,000, 3,000 rpm까지 증가시키면서 제조된 각 시편에 대하여 신율 및 유리전이온도를 측정한 결과를 정리하여 나타내었다.
- [0030] 비교예 1.
- [0031] 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 펠렛 상태의 PC/ABS 블렌드를 제조한 후에 건조하였다.

- [0032] 건조된 PC/ABS 블렌드 100 중량부에 트리스(2,4-디-tert-부틸페닐)포스페이트(이하, 'AO-2'로 약칭함) 1 중량부를 혼합하고 220℃ 고전단 가공기에 투입하여 고전단 조건에서 20초 동안 프레스 성형하여 시편을 제조하였다.
- [0033] 하기 표 1에는 전단력을 500, 1,000, 1,500, 2,000, 3,000 rpm까지 증가시키면서 제조된 각 시편에 대하여 신율 및 유리전이온도를 측정된 결과를 정리하여 나타내었다.
- [0034] 비교예 2.
- [0035] 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 펠릿 상태의 PC/ABS 블렌드를 제조한 후에 건조하였다.
- [0036] 건조된 PC/ABS 블렌드 100 중량부에 옥타데실 3-(3,5-디-tert-부틸-4-하이드록시페닐)프로피오네이트(이하, 'AO-3'으로 약칭함) 1 중량부를 혼합하고 220℃ 고전단 가공기에 투입하여 고전단 조건에서 20초 동안 프레스 성형하여 시편을 제조하였다.
- [0037] 하기 표 1에는 전단력을 500, 1,000, 1,500, 2,000, 3,000 rpm까지 증가시키면서 제조된 각 시편에 대하여 신율 및 유리전이온도를 측정된 결과를 정리하여 나타내었다.
- [0038] 상기 실시예 1과 및 비교예 1, 2에서 제조된 PC/ABS 블렌드 시편은 하기의 방법으로 물성을 측정하였다.
- [0039] [물성 측정 방법]
- [0040] (1) 신율 : ASTM D638규격으로 실시하였다.
- [0041] (2) 유리전이온도(Tg) : DSC 분석기기를 이용하여 질소분위기에서 10℃/min의 승온속도로 측정하였다.
- [0042] (3) SEM 분석 : 액체질소에서 시편을 파단하고, H₂O/H₂SO₄/Cr₂O₃을 120mL/30mL/5g 비율로 혼합한 용액으로 80℃에서 5분간 에칭한 후에 전자주사현미경(HITACHI사, S-4800, 배율 x 5,000)을 통해 관찰하였다.
- [0043] (4) 열 안정성 : 열분석기기(Mettler-Toledo Inc., Thermal Analyzer)를 사용하여 시료무게 5 ~ 6mg, 승온속도 5℃/min, N₂ 50mL/min 조건에서 측정하였다.

표 1

구 분	상용화제	온도 (℃)	전단력 (rpm)	가공시간 (sec)	신율 (%)	Tg (℃)
실시예 1	AO-1	220	0	0	100	140.3
			500	20	146	140.1
			1000	20	131	136.9
			1500	20	87	134.1
			2000	20	83	135.2
			3000	20	20	129.4
비교예 1	AO-2	220	500	20	143	140.7
			1000	20	91	136.5
			1500	20	53	133.5
			2000	20	37	131.3
			3000	20	16	125.5
비교예 2	AO-3	220	500	20	77	138.2
			1000	20	63	133.6
			1500	20	53	130.2
			2000	20	39	128.4
			3000	20	15	125.3



[0045]

[0046]

상기 표 1에 의하면, 실시예 1, 비교예 1 및 비교예 2는 PC/ABS 블렌드에 첨가되는 첨가제에 차이가 있을 뿐인데 고전단 가공한 후의 신율 및 유리전이온도는 현격한 차이가 있음을 확인할 수 있다. 즉, 비스(2,4-디쿠밀페닐)펜타에리쓰리톨 디포스파이트(AO-1)가 첨가된 실시예 1의 PC/ABS 블렌드는 고전단 조건에서도 신율 및 유리전이온도가 높게 유지됨을 알 수 있다. 이에 반하여, 트리스(디-tert-부틸페닐)포스페이트(AO-2) 또는 옥타데실 3-(3,5-디-tert-부틸-4-하이드록시페닐)프로피오네이트(AO-3)가 첨가된 비교예 1과 2의 PC/ABS 블렌드 경우, 전단력이 높아짐에 따라 신율 및 유리전이온도가 급격하게 저하되었음을 확인할 수 있었다.

[0047]

또한, 도 1에는 실시예 1, 비교예 1 및 비교예 2에서 제조된 PC/ABS 블렌드에 대하여 신율 변화를 비교한 그래프가 도시되어 있고, 도 2에는 유리전이온도(Tg) 변화를 비교한 그래프가 도시되어 있다.

[0048]

도 1을 살펴보면, 전단력을 가하지 않은 상태(0 rpm)에서는 실시예 1, 비교예 1 및 비교예 2의 PC/ABS 블렌드의 신율이 큰 차이가 없었다. 그러나, 전단력(rpm)이 증가함에 따라 신율이 점차 감소하는 경향을 나타내었고, 1000 rpm에서는 첨가제별로 신율의 감소폭이 현격하게 차이가 났음을 확인할 수 있다. 1000 rpm에서, AO-1을 첨가한 실시예 1의 PC/ABS 블렌드는 신율이 131%를 유지되고 있지만, AO-2를 첨가한 비교예 1의 PC/ABS 블렌드는 신율이 91%였고, AO-3를 첨가한 비교예 2의 PC/ABS 블렌드는 신율이 63%로서 급격한 신율의 감소를 보였다. 이러한 신율의 급격한 감소는 수지의 분해(degradation)에 영향을 미치는 것으로 판단된다. 특히, 실시예 1의 PC/ABS 블렌드는 일정한 기울기로 신율이 변화하고 있는 것으로 보아, AO-1 첨가효과가 컸음을 알 수 있다.

[0049]

도 2를 살펴보면, 전단력을 가하지 않은 상태(0 rpm)에서는 실시예 1, 비교예 1 및 비교예 2의 PC/ABS 블렌드의 유리전이온도(Tg)는 큰 차이가 없었다. 그러나, 전단력(rpm)이 증가함에 따라 유리전이온도(Tg)가 일정 기울기로 감소하는 경향을 나타내고 있으며, 실시예 1의 PC/ABS 블렌드는 매 전단력하에서 비교예 1 및 2에 비교하여 유리전이온도(Tg)가 높았음을 확인할 수 있다. 이러한 결과를 통해 고전단 가공 시 발생하는 수지의 분해(degradation) 현상이 AO-1을 첨가함으로써 해소되었음을 확인할 수 있다.

[0050]

도 3은 실시예 1에서 제조된 PC/ABS 블렌드 시편에 대하여 전단력을 점진적으로 증가시키면서 시편의 표면이 변화되는 정도를 확인하기 위한 전자주사현미경(SEM) 사진이다. 전단력을 가하지 않은 시편 또는 500 rpm을 부가한 시편은 분산상의 크기가 유사하게 나타났고, 1000 rpm 이상의 전단력을 높임에 따라 분산상의 크기가 작아지는 경향을 보임을 확인할 수 있었다.

[0051]

도 4는 실시예 1에서 제조된 PC/ABS 블렌드 시편에 대하여 전단력이 증가시킴에 따라 열분해 정도를 나타낸 그래프이다. 전체적으로 전단력이 증가함에 따라 열분해 속도가 증가하는 경향을 보였지만, 전단력 변화에 따른 열분해 속도는 큰 차이가 없음을 확인할 수 있었는데 이는 AO-1의 첨가제를 첨가함으로써 수지의 열분해를 충분히 조절할 수 있음을 알 수 있다.

[0052]

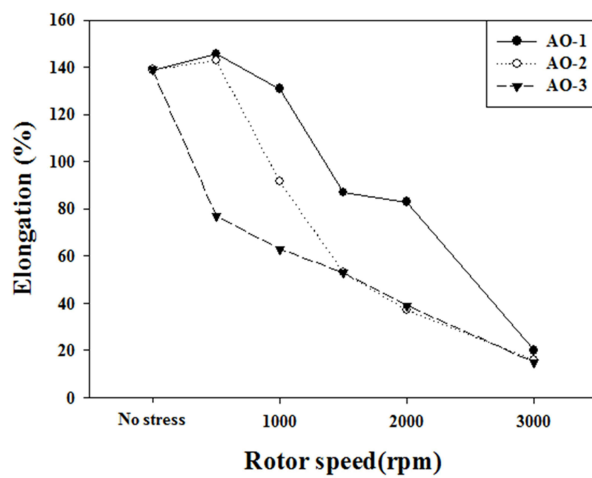
도 5는 실시예 1, 비교예 1 및 비교예 2에서 제조된 PC/ABS 블렌드 시편에 대하여 열분해 거동을 비교한 그래프이다. AO-1의 첨가제를 포함하는 실시예 1의 PC/ABS 블렌드는 비교예 1 및 비교예 2의 PC/ABS 블렌드에 비교하여 열 안정성이 높게 나타났음을 확인할 수 있다.

[0053]

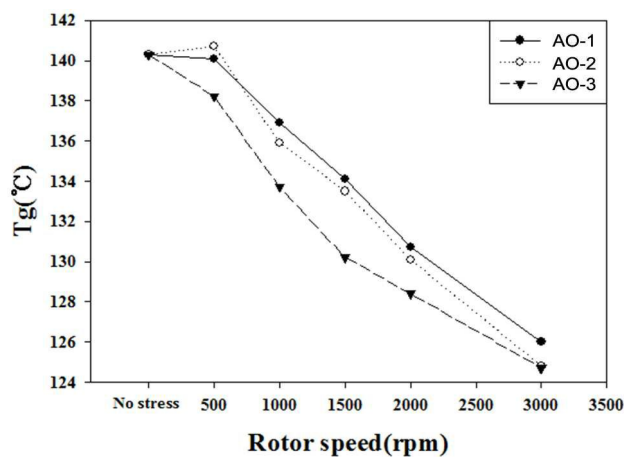
이상의 실험 결과를 통해 확인하고 있듯이, 본 발명은 PC/ABS 블렌드에 비스(2,4-디쿠밀페닐)펜타에리스리톨 디포스파이트(AO-1)를 첨가함으로써 전단 성형 가공 공정에 의해서 분산상의 크기변화, 신율의 변화, 유리전이온도의 변화를 제어하여 물성 저하 현상을 억제하고 있음을 알 수 있다.

도면

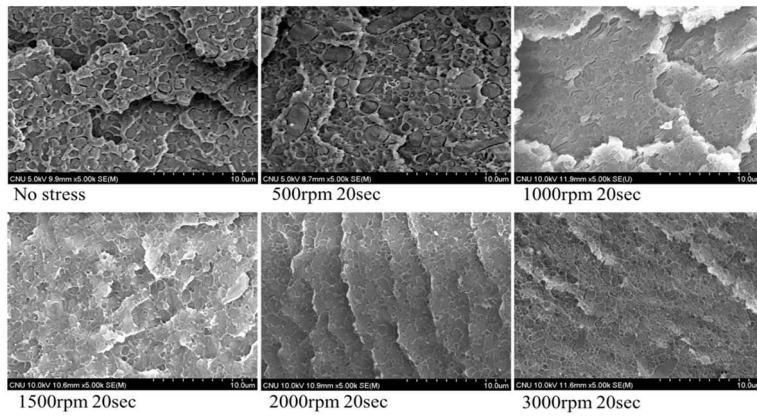
도면1



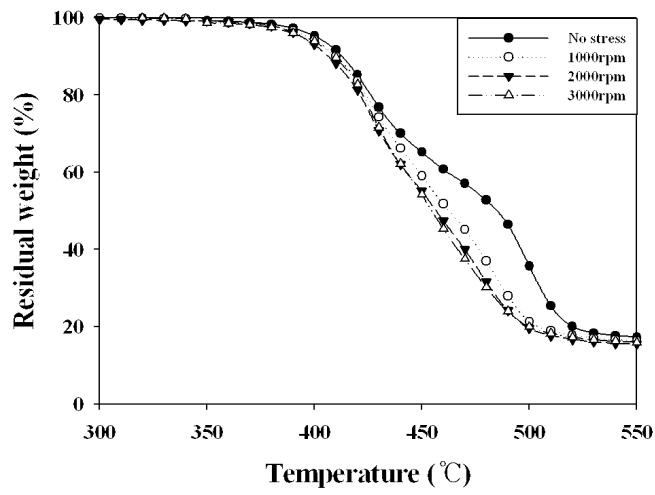
도면2



도면3



도면4



도면5

