

**(19) 대한민국특허청(KR)**
(12) 공개특허공보(A)**(11) 공개번호** 10-2022-0034170
(43) 공개일자 2022년03월17일

<p>(51) 국제특허분류(Int. Cl.) C08F 222/40 (2006.01) C08F 212/08 (2006.01) C08F 220/42 (2006.01) C08F 222/04 (2006.01) C08L 35/06 (2006.01)</p> <p>(52) CPC특허분류 C08F 222/40 (2013.01) C08F 212/08 (2013.01)</p> <p>(21) 출원번호 10-2022-7004149</p> <p>(22) 출원일자(국제) 2022년07월07일 심사청구일자 없음</p> <p>(85) 번역문제출일자 2022년02월07일</p> <p>(86) 국제출원번호 PCT/JP2020/026539</p> <p>(87) 국제공개번호 WO 2021/006265 국제공개일자 2021년01월14일</p> <p>(30) 우선권주장 JP-P-2019-128312 2019년07월10일 일본(JP)</p>	<p>(71) 출원인 덴카 주식회사 일본국, 도쿄, 추오-구, 니혼바시-무로마치 2 초메, 1-1</p> <p>(72) 발명자 나카니시 소이치로 일본국 도쿄도 츄오쿠 니혼바시 무로마치 2초메 1반 1고 덴카 주식회사 나이</p> <p>마츠모토 마사노리 일본국 도쿄도 츄오쿠 니혼바시 무로마치 2초메 1반 1고 덴카 주식회사 나이</p> <p>니시노 코헤이 일본국 도쿄도 츄오쿠 니혼바시 무로마치 2초메 1반 1고 덴카 주식회사 나이</p> <p>(74) 대리인 리엔목특허법인</p>
---	---

전체 청구항 수 : 총 8 항

(54) 발명의 명칭 말레이미드계 공중합체, 그 제조 방법, 수지 조성물 및 사출 성형체**(57) 요약**

본 발명은 말레이미드계 공중합체, 그 제조 방법 및 이를 이용한 수지 조성물을 제공하는 것을 과제로 한다.

방향족 비닐 단량체 단위 40~60질량%, 시안화 비닐 단량체 단위 5~20질량%, 말레이미드 단량체 단위 35~50질량%, 및 이들과 공중합 가능한 단량체 단위 0~10질량%로 이루어지는 말레이미드계 공중합체이며, 유리 전이 온도가 165℃ 이상이고, 265℃, 98N 하중의 조건 하에서의 용융 지수가 25~80g/10분인 말레이미드계 공중합체를 사용함으로써, 내열 부여성을 저하시키지 않고, 유동성을 높일 수 있다.

(52) CPC특허분류

C08F 220/42 (2013.01)

C08F 222/04 (2013.01)

C08L 35/06 (2013.01)

명세서

청구범위

청구항 1

방향족 비닐 단량체 단위, 시안화 비닐 단량체 단위, 및 말레이미드 단량체 단위로 구성되는 말레이미드계 공중합체이며, 유리 전이 온도가 165℃~200℃이고, JIS K 7210에 기재된 방법으로 측정된 265℃, 98N 하중의 조건 하에서의 용융 지수가 25~80g/10분인 말레이미드계 공중합체.

청구항 2

제1항에 있어서,

방향족 비닐 단량체 단위 40~59.5질량%, 시안화 비닐 단량체 단위 5~20질량%, 말레이미드 단량체 단위 35~50질량%를 갖는, 말레이미드계 공중합체.

청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서,

말레이미드계 공중합체 중에, 디카르복실산 무수물 단량체 단위 0.5~10질량%를 더 갖는, 말레이미드계 공중합체.

청구항 4

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서,

잔존 말레이미드 단량체의 함유량이 300ppm 미만인, 말레이미드계 공중합체.

청구항 5

시안화 비닐 단량체의 투입량의 전체량, 방향족 비닐 단량체의 투입량의 10~90질량%, 불포화 디카르복실산 무수물 단량체의 투입량의 0~30질량%를 혼합하여 공중합을 개시시키는 초기 중합 공정과, 방향족 비닐 단량체의 나머지의 50~90질량%, 불포화 디카르복실산 무수물 단량체의 나머지 전체량을, 각각 분할 또는 연속적으로 첨가시키면서 공중합을 계속하는 중기 중합 공정과, 방향족 비닐 단량체의 나머지 전체량을 첨가하여 방향족 비닐 단량체 단위, 시안화 비닐 단량체 단위 및 디카르복실산 무수물 단량체 단위를 갖는 공중합체를 얻는 중기 중합 공정과, 얻어진 공중합체의 디카르복실산 무수물 단량체 단위를 암모니아 또는 제1급 아민을 사용하여 말레이미드 단량체 단위로 이미드화하는 이미드화 공정을 갖는, 제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 기재된 말레이미드계 공중합체의 제조 방법.

청구항 6

제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 기재된 말레이미드계 공중합체 5~40질량%와, 아크릴로니트릴-부타디엔-스티렌 공중합 수지, 아크릴로니트릴-스티렌-아크릴계 고무 공중합 수지, 아크릴로니트릴-에틸렌·프로필렌계 고무-스티렌 공중합 수지 또는 스티렌-아크릴로니트릴 공중합 수지로부터 선택되는 1종 또는 2종 이상의 수지 60~95질량%를 갖는 수지 조성물.

청구항 7

제6항에 기재된 수지 조성물을 이용한 사출 성형체.

청구항 8

제7항에 있어서,

자동차의 내장 부재 또는 외장 부재로서 사용되는 사출 성형체.

발명의 설명

기술 분야

배경 기술

- [0001] 아크릴로니트릴-부타디엔-스티렌 공중합 수지(ABS 수지)는, 그 우수한 기계적 강도, 외관, 내약품성, 성형성 등을 활용하여, 자동차, 가전, OA 기기, 주택부재, 일용품 등에 폭넓게 사용되고 있다. 자동차의 내장재와 같이 내열성이 요구되는 용도에서는, 내열 부여재로서 말레이미드계 공중합체를 배합한 ABS수지도 이용되고 있다(예를 들면, 특허문헌1, 특허문헌2).
- [0002] 그러나, 말레이미드계 공중합체를 배합한 ABS 수지는 내약품성이 낮다는 결점이 있고, 그것을 극복하기 위해 시안화 비닐 단량체를 공중합한 말레이미드계 공중합체가 제안되고 있다(예를 들면, 특허문헌3, 특허문헌4). 현재 제안되고 있는 시안화 비닐 단량체를 공중합한 공중합체는 높은 내열성을 가지는 한편, 유동성을 더욱 향상시키고자 하는 요망이 있다.

선행기술문헌

특허문헌

- [0003] (특허문헌 0001) [특허문헌1]일본특허공개 소57-98536호 공보
- (특허문헌 0002) [특허문헌2]일본특허공개 소57-125242호 공보
- (특허문헌 0003) [특허문헌3]일본특허공개 제2004-339280호 공보
- (특허문헌 0004) [특허문헌4]일본특허공개 제2007-9228호 공보

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0004] 본 발명의 과제는, 내약품성, 내열 부여성, 내충격성의 밸런스를 유지하면서, 유동성이 우수한 수지 조성물이 얻어지는 말레이미드계 공중합체 및 그 제조 방법을 제공하는 것이다. 또한, 말레이미드계 공중합체와 ABS 수지, 아크릴로니트릴-스티렌-아크릴계 고무 공중합 수지(ASA 수지), 아크릴로니트릴-에틸렌·프로필렌계 고무-스티렌 공중합 수지(AES 수지) 또는 스티렌-아크릴로니트릴 공중합 수지(SAN 수지)로부터 선택된 1종 또는 2종 이상의 수지를 혼련 혼합하여 얻어지고, 내약품성, 내열성, 내충격성의 물성 밸런스가 우수하고, 또한 유동성이 높은 수지 조성물을 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

- [0005] 본 발명에서는, 높은 유리 전이 온도를 갖고, 또한 높은 유동성을 갖는 말레이미드계 공중합체를 사용하면, 수지 조성물에서의 첨가량을 늘리지 않고, 해당 수지 조성물의 점도를 저하시킬 수 있는, 성형의 고속화, 생산성의 향상에 공헌한다고 생각했다.
- [0006] 즉, 본 발명은 이하의 요지를 갖는다.
- [0007] (1) 방향족 비닐 단량체 단위, 시안화 비닐 단량체 단위, 및 말레이미드 단량체 단위로 구성되는 말레이미드계 공중합체이며, 유리 전이 온도가 165℃~200℃에서, JIS K 7210에 기재된 방법으로 측정된, 265℃, 98N 하중의 조건 하에서의 용융지수가 25~80g/10분인 말레이미드계 공중합체.
- [0008] (2) 방향족 비닐 단량체 단위 40~59.5질량%, 시안화 비닐 단량체 단위 5~20질량%, 말레이미드 단량체 단위 35~50질량%를 갖는 (1)에 기재된 말레이미드계 공중합체.
- [0009] (3) 말레이미드계 공중합체 중에 디카르복실산 무수물 단량체 단위 0.5~10질량%를 더 갖는 (1) 또는 (2)에 기재된 말레이미드계 공중합체.
- [0010] (4) 잔존 말레이미드 단량체의 함유량이 300ppm 미만인 (1)~(3) 중 어느 하나에 기재된 말레이미드계 공중합체.

- [0011] (5) 시안화 비닐 단량체의 투입량의 전체량, 방향족 비닐 단량체의 투입량의 10~90질량%, 불포화 디카르복실산 무수물 단량체의 투입량의 0~30질량%를 혼합하여 공중합을 개시시키는 초기 중합 공정과, 방향족 비닐 단량체의 나머지의 50~90질량%, 불포화 디카르복실산 무수물 단량체의 나머지 전체량을, 각각 분할 또는 연속적으로 첨가 하면서 공중합을 계속하는 중기 중합 공정과, 방향족 비닐 단량체의 나머지 전체량을 첨가하여 방향족 비닐 단량체 단위, 시안화 비닐 단량체 단위 및 디카르복실산 무수물 단량체 단위를 갖는 공중합체를 얻는 종기 중합 공정과, 얻어진 공중합체의 디카르복실산 무수물 단량체 단위를 암모니아 또는 제1급 아민을 사용하여 말레이미드 단량체 단위로 이미드화하는 이미드화 공정을 갖는, (1)~(4) 중 어느 하나에 기재된 말레이미드계 공중합체의 제조 방법.
- [0012] (6) (1)~(4) 중 어느 하나에 기재된 말레이미드계 공중합체 5~40질량%와, ABS 수지, ASA 수지, AES 수지 또는 SAN 수지,에서 선택된 1종 또는 2종 이상의 수지 60~95질량%를 갖는 수지 조성물.
- [0013] (7) (6)에 기재된 수지 조성물을 이용한 사출 성형체.
- [0014] (8) 자동차의 내장 부재 또는 외장 부재로서 사용되는 (7)에 기재된 사출 성형체.

발명의 효과

[0015] 본 발명에 의해, 내약품성, 내열 부여성, 내충격성의 밸런스를 유지하면서, 유동성이 우수한 수지 조성물이 얻어지는 말레이미드계 공중합체 및 그 제조 방법을 얻을 수 있다. 또한, 말레이미드계 공중합체와 ABS 수지, ASA 수지, AES 수지 또는 SAN 수지로부터 선택된 1종 또는 2종 이상의 수지를 혼련 혼합하여 얻어지는 내약품성, 내열성, 내충격성의 물성 밸런스가 우수하고, 또한 유동성이 높은 수지 조성물이 얻어진다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0016] <용어의 설명>
- [0017] 본원 명세서에 있어서, 예를 들면, "A~B"라는 기재는, A 이상이고 B 이하인 것을 의미한다.
- [0018] 이하, 본 발명의 실시 형태를 상세히 설명한다. 본 발명의 말레이미드계 공중합체는 방향족 비닐 단량체 단위, 시안화 비닐 단량체 단위 및 말레이미드 단량체 단위를 갖는 것이다.
- [0019] 말레이미드계 공중합체에 사용할 수 있는 방향족 비닐 단량체는, 수지 조성물의 색상을 향상시키기 위해 사용하는 것이며, 예를 들면, 스티렌, o-메틸스티렌, m-메틸스티렌, p-메틸스티렌, 2,4-디메틸스티렌, 에틸스티렌, p-tert-부틸스티렌, a-메틸스티렌, a-메틸-p-메틸스티렌이 있다. 이들 중에서도 색상을 향상시키는 효과가 높은 스티렌이 바람직하다. 방향족 비닐 단량체는 단독으로 사용해도 되지만, 2종 이상을 병용해도 된다.
- [0020] 말레이미드계 공중합체에 포함되는 방향족 비닐 단량체 단위의 양은, 40~59.5질량%가 바람직하고, 더욱 바람직하게는 45~55질량%이다. 구체적으로는 예를 들면, 40, 45, 46, 47, 48, 49, 50, 51, 52, 53, 54, 55, 59.5질량%이며, 여기에 예시한 수치 중 임의의 2개 사이 범위 내이어도 된다. 방향족 비닐 단량체 단위의 양을 40질량% 이상으로 함으로써 얻어지는 수지 조성물의 색상이 황색을 띠지 않고, 59.5질량% 이하로 함으로써 얻어지는 수지 조성물의 내열성을 향상시킬 수 있다.
- [0021] 말레이미드계 공중합체에 사용할 수 있는 시안화 비닐 단량체는, 수지 조성물의 내약품성을 향상시키기 위해서 사용하는 것이며, 예를 들면, 아크릴로니트릴, 메타크릴로니트릴, 에타크릴로니트릴, 푸마로니트릴이 있다. 이들 중에서도 내약품성을 향상시키는 효과가 높은 아크릴로니트릴이 바람직하다. 시안화 비닐 단량체는 단독이어도 되지만 2종 이상을 병용해도 된다.
- [0022] 말레이미드계 공중합체에 포함되는 시안화 비닐 단량체 단위의 양은 5~20질량%가 바람직하고, 더욱 바람직하게는 7~15질량%이다. 구체적으로는 예를 들면, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14, 15, 20질량%이며, 여기서 예시한 수치 중 임의의 2개 사이의 범위 내이어도 된다. 시안화 비닐 단량체 단위의 양을 5질량% 이상으로 함으로써 얻어지는 수지 조성물의 내약품성이 향상되고, 20질량% 이하로 함으로써 얻어지는 수지 조성물의 색상이 황색을 띠지 않는다.
- [0023] 말레이미드계 공중합체에 사용할 수 있는 말레이미드 단량체는, 수지 조성물의 내열성을 향상시키기 위해서 사용하는 것이며, 예를 들면, N-메틸말레이미드, N-부틸말레이미드, N-시클로헥실말레이미드 등의 N-알킬말레이미드 및 N-페닐말레이미드, N-클로로페닐말레이미드, N-메틸페닐말레이미드, N-메톡시페닐말레이미드, N-트리브로모페닐말레이미드가 있다. 이들 중에서도 내열성을 향상시키는 효과가 높은 N-페닐말레이미드가 바람직하다. 말

레이미드 단량체는 단독이어도 되지만 2종 이상을 병용해도 된다. 말레이미드계 공중합체에 말레이미드 단량체 단위를 함유시키기 위해서는, 방향족 비닐 단량체, 시안화 비닐 단량체 및 말레이미드 단량체를 공중합시키면 된다. 또한, 방향족 비닐 단량체, 시안화 비닐 단량체 및 후술하는 불포화 디카르복실산 무수물 단량체를 공중합시킨 공중합체의 불포화 디카르복실산 무수물 단량체로부터 유래하는 디카르복실산 무수물 단량체 단위는 암모니아 또는 제1급 아민으로 이미드화해도 된다.

[0024] 말레이미드계 공중합체에 포함되는 말레이미드 단량체 단위의 양은 35~50질량%가 바람직하고, 더욱 바람직하게는 37~45질량%이다. 구체적으로는 예를 들면, 35, 36, 37, 38, 39, 40, 41, 42, 43, 44, 45, 46, 47, 48, 49, 50질량%이며, 여기서 예시한 수치 중 임의의 2개 수치 사이의 범위 내일 수 있다. 말레이미드 단량체 단위의 양을 35질량%로 함으로써 얻어지는 말레이미드계 공중합체의 내열성이 향상되고, 50질량% 이하로 함으로써 얻어지는 말레이미드계 공중합체의 충격 강도가 저하되지 않는다.

[0025] 말레이미드계 공중합체는, 말레이미드계 공중합체와 다른 수지의 상용성을 향상시키는 효과가 있는 디카르복실산 무수물 단량체 단위를 함유하고 있어도 된다. 디카르복실산 무수물 단량체 단위를 말레이미드계 공중합체에도 도입하기 위해서는, 상술한 단량체와 함께 불포화 디카르복실산 무수물 단량체를 공중합하거나, 상술한 방향족 비닐 단량체와 시안화 비닐 단량체 및 불포화 디카르복실산 무수물 단량체를 공중합시킨 공중합체를 이미드화할 때에, 디카르복실산 무수물 단량체 단위가 잔존하도록 이미드화율을 조정해도 된다. 불포화 디카르복실산 무수물 단량체로서는 예를 들면 말레산 무수물, 이타콘산 무수물, 시트라콘산 무수물, 아코니트산 무수물이 있다. 이들 중에서도 상용성을 향상시키는 효과가 높은 말레산 무수물을 사용하는 것이 바람직하다. 불포화 디카르복실산 무수물 단량체는 단독으로 사용해도 되지만, 2종 이상을 병용해도 된다.

[0026] 말레이미드계 공중합체에 포함되는 디카르복실산 무수물 단량체 단위의 양은, 0.5~10질량%가 바람직하고, 보다 바람직하게는 0.1~2질량%이다. 구체적으로는 예를 들면, 0.1, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5, 0.6, 0.7, 0.8, 0.9, 1, 1.1, 1.2, 1.3, 1.4, 1.5, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10질량%이며, 여기서 예시한 수치 중 임의의 2개 수치 사이의 범위 내이어도 된다. 디카르복실산 무수물 단량체 단위의 양을 0.5질량% 이상으로 함으로써 얻어지는 말레이미드계 공중합체와 ABS 등의 수지의 상용성이 향상하고, 10질량% 이하로 함으로써 얻는다. 사용되는 수지 조성물의 열 안정성이 향상된다.

[0027] 말레이미드계 공중합체는 방향족 비닐 단량체, 시안화 비닐 단량체, 말레이미드 단량체 및 불포화 디카르복실산 무수물 단량체 이외의 공중합 가능한 단량체를 본 발명의 효과를 저해하지 않는 범위에서 공중합시켜도 된다. 말레이미드계 공중합체에 공중합 가능한 단량체란, 예를 들면, 메틸아크릴산 에스테르, 에틸아크릴산 에스테르, 부틸아크릴산 에스테르 등의 아크릴산 에스테르 단량체, 메틸메타크릴산 에스테르, 에틸메타크릴산 에스테르 등의 메타크릴산 에스테르 단량체, 아크릴산, 메타크릴산 등의 비닐카르복실산 단량체, 아크릴산 아미드 및 메타크릴산 아미드를 들 수 있다. 말레이미드계 공중합체에 공중합 가능한 단량체는, 단독이어도 되지만 2종 이상을 병용해도 된다.

[0028] 말레이미드계 공중합체에 포함되는 잔류 말레이미드 단량체량은 300ppm 미만이 바람직하고, 보다 바람직하게는 230ppm 미만, 더욱 바람직하게는 200ppm 미만이다. 잔존 말레이미드 단량체량을 300ppm 미만으로 함으로써, 얻어지는 수지 조성물의 색상이 더욱 양호해진다.

[0029] 잔존 말레이미드 단량체량은, 이하 기재의 조건으로 측정된 값이다.

[0030] 장치명: 가스 크로마토그래프 GC-2010(주식회사시마즈제작소 제)

[0031] 컬럼: 모세관 컬럼 DB-5ms(애질런트테크놀로지주식회사 제)

[0032] 온도: 주입구 280℃ 검출기 280℃

[0033] 칼럼 온도 80℃(초기)에서 승온 분석을 행한다.

[0034] (승온 분석 조건) 80℃: 홀드 12분

[0035] 80~280℃: 20℃/분으로 승온 10분

[0036] 280℃: 홀드 10분

[0037] 검출기: FID

[0038] 절차: 시료 0.5g을 운데칸(내부 표준물질)을 함유한 1,2-디클로로에탄 용액(0.014g/L) 5ml에 용해시킨다. 그

후, n-헥산 5ml를 첨가하여 진탕기로 10~15분간 진탕하고 석출시킨다. 폴리머를 석출·침전시킨 상태에서 상층 액만을 가스 크로마토그래프에 주입한다. 얻어진 말레이미드 단량체의 피크 면적으로부터 내부 표준물질로부터 구한 계수를 이용하여 정량값을 산출한다.

- [0039] 말레이미드계 공중합체의 유리 전이 온도는, ABS 수지나 ASA 수지 등의 혼련 혼합하는 수지의 내열성을 효율적으로 향상시킨다는 점에서, 165℃~200℃이며, 바람직하게는 170℃~200℃, 더욱 바람직하게는 175℃~185℃이다. 구체적으로는 예를 들면, 165, 170, 175, 176, 177, 178, 179, 180, 185, 190, 195, 200℃이며, 여기서 예시한 수치 중 임의의 2개 사이의 범위 내이어도 된다. 유리 전이 온도는 DSC에서 측정되는 값이며, 하기 기재된 측정 조건에서의 측정값이다.
- [0040] 장치명: 시차 주사 열량계 Robot DSC6200(세이코인스트루주식회사 체)
- [0041] 승온 속도: 10℃/분
- [0042] 말레이미드계 공중합체의 유리 전이 온도를 높게 하기 위해서는, 말레이미드계 공중합체에 포함되는 말레이미드 단량체 단위의 함유량을 늘리거나, 유리 전이 온도가 높아지는 다른 모노머를 공중합시켜도 된다.
- [0043] 말레이미드계 공중합체의 용융지수는 JIS K 7210에 기재된 방법으로 측정된, 265℃, 98N 하중의 조건 하에서 측정된 값이며, 25~80g/10분이다. 구체적으로는 예를 들면 25, 26, 27, 28, 29, 30, 35, 40, 45, 50, 60, 65, 70, 75, 80g/10분이며, 여기서 예시한 수치 중 임의의 2개 수치 사이의 범위 내이어도 된다. 25g/10분에 미치지 않으면, 혼합 수지의 유동성이 저하되고, 80g/10분을 초과하면 내충격성이 저하된다.
- [0044] 말레이미드계 공중합체의 용융지수를 낮게 하기 위해서는, 말레이미드계 공중합체에 포함되는 디카르복실산 무수물 단량체 단위의 함유량을 늘리거나, 용융 지수가 낮아지는 다른 모노머를 함께 공중합시키면 된다.
- [0045] 말레이미드계 공중합체의 중합 방법은, 예를 들어 용액 중합, 피상 중합 등이 있다. 분철 등을 실시하면서 중합함으로써 공중합 조성이 보다 균일한 말레이미드계 공중합체를 얻을 수 있다는 관점에서, 용액 중합이 바람직하다. 용액 중합의 용매는 부산물이 생성되기 어려워 악영향이 적다는 관점에서 비중합성인 것이 바람직하고, 예를 들면, 아세톤, 메틸에틸케톤, 메틸이소부틸케톤, 아세트페논 등의 케톤류, 테트라히드로푸란, 1,4-디옥산 등의 에테르류, 벤젠, 톨루엔, 크실렌, 클로로벤젠 등의 방향족 탄화수소, N,N-디메틸포름아미드, 디메틸술폰, N-메틸-2-피롤리돈이 있고, 말레이미드계 공중합체의 탈휘 회수시에 있어서의 용매 제거의 용이성 때문에, 메틸에틸케톤, 메틸이소부틸케톤이 바람직하다. 중합 공정은 연속 중합식, 배치식(회분식), 반회분식 중 어느 것도 적용할 수 있다.
- [0046] 말레이미드계 공중합체의 제조 방법으로서, 특별히 한정되는 것은 아니지만, 바람직하게는 라디칼 중합에 의해 얻을 수 있고, 중합 온도는 80~150℃의 범위인 것이 바람직하다. 중합 개시제로서는 특별히 한정되는 것은 아니지만, 예를 들면, 아조비스이소부티로니트릴, 아조비스시클로헥산카르보니트릴, 아조비스메틸프로피오니트릴, 아조비스메틸부티로니트릴 등의 공지의 아조 화합물이나, 벤조일퍼옥사이드, t-부틸퍼옥시벤조에이트, 1,1-비스(t-부틸퍼옥시)-3,3,5-트리메틸시클로헥산, t-부틸퍼옥시이소프로필 모노카보네이트, t-부틸퍼옥시-2-에틸헥사노에이트, 디-t-부틸퍼옥사이드, 디쿠밀퍼옥사이드, 에틸-3,3-디-(t-부틸퍼옥시)부틸레이트 등의 공지의 유기 과산화물을 사용할 수 있고, 이들 중 1종 또는 2종 이상을 조합하여 사용해도 된다. 중합의 반응 속도나 중합률 제어의 관점에서, 10시간 반감기가 70~120℃인 아조 화합물이나 유기 과산화물을 사용하는 것이 바람직하다. 중합 개시제의 사용량은, 특별히 한정되는 것은 아니지만, 전체 단량체 단위 100질량%에 대하여 0.1~1.5질량% 사용하는 것이 바람직하고, 더욱 바람직하게는 0.1~1.0질량%이다. 중합 개시제의 사용량이 0.1질량% 이상이면 충분한 중합 속도가 얻어지고, 1.5질량% 이하이면 중합 반응 제어가 용이해지고 목표로 하는 중량평균 분자량의 말레이미드계 공중합체를 얻는 것이 용이해진다.
- [0047] 말레이미드계 공중합체의 중량평균 분자량은 5만~30만이고, 바람직하게는 5만~20만이다. 구체적으로는 예를 들면, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14, 15, 16, 17, 18, 19, 20, 25, 30만이고, 여기서 예시한 수치 중 임의의 2개 수치 사이의 범위 내이어도 된다. 중량평균 분자량이 5만 이하이면 내충격성이 저하되고, 30만을 초과하면 유동성이 저하된다.
- [0048] 말레이미드계 공중합체의 제조에는 연쇄 이동제를 사용할 수 있다. 사용되는 연쇄 이동제로서는, 특별히 한정되는 것은 아니지만, 예를 들면, n-옥틸메르캅탄, n-도데실메르캅탄, t-도데실메르캅탄, α-메틸스티렌 다이머, 티오클리롤산에틸, 리모넨, 테르피놀렌이 있다. 연쇄 이동제의 사용량은, 목표로 하는 중량평균 분자량의 말레이미드계 공중합체가 얻어지는 범위이면, 특별히 한정되는 것은 아니지만, 공중합하는 전체 단량체 100질량%에 대하여 0.01~0.8질량%인 것이 바람직하고, 더욱 바람직하게는 0.1~0.5질량%이다. 연쇄 이동제의 사용량이 0.01

질량%~0.8질량%이면, 목표로 하는 중량평균 분자량의 말레이미드계 공중합체를 용이하게 얻을 수 있다.

- [0049] 말레이미드계 공중합체에 말레이미드 단량체 단위를 도입하는 방법으로서, 말레이미드 단량체와, 다른 단량체를 공중합하는 방법(직접법), 혹은 불포화 디카르복실산 무수물 단량체, 방향족 비닐 단량체, 시안화 비닐 단량체를 미리 공중합해두고, 나아가 암모니아 또는 제1급 아민으로 공중합체 중의 디카르복실산 무수물 단량체 단위를 이미드화시켜 말레이미드 단량체 단위로 변환하는 방법(후 이미드화법)이 있다. 후 이미드화법이 공중합체 중의 잔존 말레이미드 단량체량이 적어지기 때문에 바람직하다.
- [0050] 제1급 아민이란, 예를 들면, 메틸아민, 에틸아민, n-프로필아민, iso-프로필아민, n-부틸아민, n-펜틸아민, n-헥실아민, n-옥틸아민, 시클로헥실아민, 데실아민 등의 알킬 아민 및 클로로 또는 브롬 치환 알킬 아민, 아닐린, 톨루이딘, 나프틸 아민 등의 방향족 아민이 있으며, 그 중에서도 아닐린, 시클로 헥실 아민이 바람직하다. 이들 제1급 아민은, 단독으로 사용해도 되고 2종 이상을 조합하여 사용해도 된다. 제1급 아민의 첨가량은 특별히 한정되는 것은 아니지만, 디카르복실산 무수물 단량체 단위에 대하여 바람직하게는 0.7~1.1몰 당량, 더욱 바람직하게는 0.85~1.05몰 당량이다. 말레이미드계 공중합체 중의 디카르복실산 무수물 단량체 단위에 대하여 0.7몰 당량 이상이면, 열 안정성이 양호해지기 때문에 바람직하다. 또한, 1.1몰 당량 이하이면, 말레이미드계 공중합체 중에 잔존하는 제1급 아민량이 저감되기 때문에 바람직하다.
- [0051] 말레이미드 단량체 단위를 후 이미드화법으로 도입할 때, 암모니아 또는 제1급 아민과 공중합체 중의 디카르복실산 무수물 단량체 단위의 반응, 특히 디카르복실산 무수물 단량체 단위로부터 말레이미드 단량체 단위로 변환하는 반응에 있어서, 탈수 폐환 반응을 향상시킬 목적으로 필요에 따라 촉매를 사용할 수 있다. 촉매의 종류는 특별히 한정되는 것은 아니지만, 예를 들면 제3급 아민을 사용할 수 있다. 제3급 아민으로서 특별히 한정되는 것은 아니지만, 예를 들면, 트리메틸아민, 트리에틸아민, 트리프로필아민, 트리부틸아민, N,N-디메틸아닐린, N,N-디에틸아닐린을 들 수 있다. 제3급 아민의 첨가량은 특별히 한정되는 것은 아니지만, 디카르복실산 무수물 단량체 단위에 대하여, 0.01몰 당량 이상이 바람직하다. 본 발명에 있어서의 이미드화 반응의 온도는 바람직하게는 100~250℃이고, 더욱 바람직하게는 120~200℃이다. 이미드화 반응의 온도가 100℃ 이상이면, 반응 속도가 충분히 빨라 생산성의 면에서 바람직하다. 이미드화 반응의 온도가 250℃ 이하이면, 말레이미드계 공중합체의 열 열화에 의한 물성 저하를 억제할 수 있기 때문에 바람직하다.
- [0052] 후 이미드화법으로 중합하는 경우, 이미드화 전의 공중합체를 얻기 위해서, 방향족 비닐 단량체, 시안화 비닐 단량체, 불포화 디카르복실산 무수물 단량체를 중합 초기에 전체량 투입하여 중합할 수도 있지만, 방향족 비닐 단량체와 불포화 디카르복실산 무수물 단량체는 교호 공중합성이 강하기 때문에, 중합 초기에 방향족 비닐 단량체와 불포화 디카르복실산 무수물 단량체가 소비되어 버려, 중합 후기에 시안화 비닐 단량체 단위가 많은 공중합체가 생성되기 쉬워지는 경우가 있다. 그 결과, 얻어지는 말레이미드계 공중합체의 색상이 악화되는 경우나 조성 분포가 커져 ABS 수지 등 혼련 혼합했을 때, 상용성이 결여되어 물성상 바람직하지 않은 것이 되는 경우가 있다. 그 때문에, 색상이 양호하고 조성 분포가 작은 말레이미드계 공중합체를 얻기 위해서는, 다음의 각 공정을 거치는 것이 바람직하다.
- [0053] 초기 중합 공정: 시안화 비닐 단량체의 투입량의 전체량, 방향족 비닐 단량체의 투입량의 10~90질량%, 불포화 디카르복실산 무수물 단량체의 투입량의 0~30질량%를 혼합하여 중합 초기에 투입 공중합을 개시시킨다
- [0054] 중기 중합 공정: 방향족 비닐 단량체의 투입량의 나머지와 불포화 디카르복실산 무수물 단량체의 투입량의 나머지를, 각각 분할 또는 연속적으로 첨가시키면서 공중합을 계속한다
- [0055] 종기 중합 공정: 방향족 비닐 단량체의 분할 또는 연속적으로 첨가하는 양의 1/10 이상을 불포화 디카르복실산 무수물 단량체의 전체량을 투입한 후 첨가하여 중합시킨다
- [0056] 이미드화 공정: 얻어진 방향족 비닐 단량체 단위, 시안화 비닐 단량체 단위 및 디카르복실산 무수물 단량체 단위를 갖는 공중합체를 암모니아 또는 제1급 아민으로 이미드화하여 말레이미드계 공중합체를 얻는다
- [0057] 말레이미드계 공중합체의 용액 중합 종료 후의 용액 혹은 후 이미드화 종료 후의 용액으로부터, 용액 중합에 사용한 용매나 미반응의 단량체 등의 휘발 성분을 제거하는 방법(탈휘 방법)은 공지의 수법을 채용할 수 있다. 예를 들면, 가열기를 구비한 진공 탈휘조나 벤트를 구비한 탈휘 압출기를 사용할 수 있다. 탈휘된 용융 상태의 말레이미드계 공중합체는, 조립 공정으로 이송되어 다공 다이로부터 스트랜드 형상으로 압출되어, 콜드 컷 방식이나 공중 핫 컷 방식, 수중 핫 컷 방식으로 펠릿상으로 가공할 수 있다.
- [0058] 이와 같이 하여 얻어지는 말레이미드계 공중합체는, 각종 수지와 혼련 혼합함으로써, 얻어지는 수지 조성물의 내열 부여제로서 사용할 수 있다. 각종 수지로서는 특별히 한정되는 것은 아니지만, ABS 수지, ASA 수지, AES

수지, SAN 수지가 있다. 말레이미드계 공중합체와 이들 수지는 우수한 상용성을 갖고 있기 때문에, 높은 내열 부여 효과를 얻을 수 있다. 말레이미드계 공중합체와 이들 수지의 배합 비율은, 말레이미드계 공중합체 5~40질량%, ABS 수지, ASA 수지, AES 수지 및 SAN 수지로 이루어지는 군에서 선택된 1종 또는 2종 이상의 수지 60~95질량%인 것이 바람직하고, 더욱 바람직하게는, 말레이미드계 공중합체 10~30질량%, ABS 수지, ASA 수지, AES 수지 및 SAN 수지로 이루어지는 군에서 선택된 1종 또는 2종 이상의 수지 70~90질량%이다.

[0059] 말레이미드계 공중합체의 배합 비율이 이 범위이면, 수지 조성물의 내열성을 향상시키는 효과가 얻어지고, 또한, 수지 조성물의 내약품성이나 색상이 저하되지 않는다.

[0060] 말레이미드계 공중합체와 각종 수지를 혼련 혼합하는 방법에 대해서는, 특별히 한정되는 것은 아니지만, 공지의 용융 혼련 기술을 사용할 수 있다. 적합하게 사용할 수 있는 용융 혼련 장치로서는 단축 압출기, 완전 치합형 동방향 회전 이축 압출기, 완전 치합형 이방향 회전 이축 압출기, 비 또는 불완전 치합형 이축 압출기 등의 스크류 압출기, 밴버리 믹서, 코니더 및 혼합 롤 등이 있다.

[0061] 말레이미드계 공중합체와 이들 수지를 혼련 혼합할 때에, 나아가 안정제, 자외선 흡수제, 난연제, 가소제, 윤활제, 유리 섬유, 무기 충전제, 착색제, 대전 방지제 등을 첨가하여도 지장이 없다.

[0062] 수지 조성물은 유동성이 우수하기 때문에 사출 성형체의 용도에 적합하다.

[0063] 사출 성형체로서는 예를 들면, 텔레비전, 복사기, 전화기, 시계, 냉장고, 청소기, 에어컨, 세탁기, PC, DVD/블루레이 플레이어, 오디오, 드라이어, 키보드, 태블릿, 디지털 카메라, 어태치 케이스, 파칭코 대, 가정용 게임기, 기타 전자제품 등의 케이스/외장재, 미터 케이스, 인스트루먼트 패널, 레지스터, 컨트롤 스위치, 콘솔박스, 범퍼몰, 루프레이, 엠블럼, 대시보드 트림, 전자 인클로저, 휠 캡, 휠 커버, 펜더 플레어, 도어 핸들, 도어 패널, 도어 미러, 리어 램프 하우징, 헤드 램프 하우징, 램프 커버, 루프 스포일러, 리어 스포일러, 안테나 커버, 프론트 그릴, 라디에이터 그릴, 센터 콘솔, 자동차 오디오, 자동차 네비게이션 및 기타 자동차 내외장재, 카포트 부재, 새시, 도어 캡, 도어 손잡이, 울타리 부재, 시스템 랙, 스노코, 변기, 창틀, 화장 패널, 세면 화장대, 래티스 울타리, 테라스 텍, 벤치 등의 주택 부재, 식품용 트레이, 장난감, 스포츠 용품, 가구, 악기, 반도체 반송용 용기, 플라즈마 집진 유닛 등의 일용품 부재의 부재를 들 수 있다. 그 중에서도, 고내열성이 요구되는 자동차 내외장재에 적합하고, 유동성이 우수하기 때문에, 램프 하우징이나 스포일러 등 대형 사출 성형체에 적합하다.

[0064] [실시예]

[0065] 이하, 상세한 내용에 대해 실시예를 이용하여 설명하지만, 본 발명은 이하의 실시예에 한정되는 것은 아니다.

[0066] <말레이미드계 공중합체(A-1)의 제조예>

[0067] 교반기를 구비한 용적 약 120리터의 오토클레이브 중에 스티렌 20질량부, 아크릴로니트릴 10질량부, 말레산 무수물 5질량부, t-부틸퍼옥시-2-에틸헥사노에이트 0.1질량부, α-메틸스티렌 다이머를 0.6질량부, 메틸에틸케톤 12질량부를 투입하고, 기상부를 질소 가스로 치환한 후, 교반하면서 40분에 걸쳐 92℃까지 승온하였다. 승온 후 92℃를 유지하면서, 말레산 무수물 31질량부와 t-부틸퍼옥시-2-에틸헥사노에이트 0.22질량부를 메틸에틸케톤 75질량부에 용해한 용액 및 스티렌 28질량부를 7시간에 걸쳐 연속적으로 첨가하였다. 또한 말레산 무수물 첨가 종료 후, 스티렌 6질량부를 2시간에 걸쳐 연속적으로 첨가하였다. 스티렌 첨가 후 120℃로 승온하고 1시간 반응시켜 중합을 종료시켰다. 그 후, 중합액에 아닐린 20.3질량부, 트리에틸아민 0.3질량부를 첨가하여 140℃에서 7시간 반응시켰다. 반응 종료 후의 이미드화 반응액을 벤트 타입 스크류식 압출기에 투입하고, 휘발 성분을 제거하여 펠릿상의 말레이미드계 공중합체 A-1을 얻었다. 얻어진 말레이미드계 공중합체의 분석 결과를 표1에 나타낸다.

[0068] <말레이미드계 공중합체(A-2)의 제조예>

[0069] 교반기를 구비한 용적 약 120리터의 오토클레이브 중에 스티렌 20질량부, 아크릴로니트릴 10질량부, 말레산 무수물 5질량부, t-부틸퍼옥시-2-에틸헥사노에이트 0.1질량부, α-메틸스티렌 다이머를 0.6질량부, 메틸에틸케톤 12질량부를 투입하고, 기상부를 질소 가스로 치환한 후, 교반하면서 40분에 걸쳐 92℃까지 승온하였다. 승온 후 92℃를 유지하면서, 말레산 무수물 25질량부와 t-부틸퍼옥시-2-에틸헥사노에이트 0.22질량부를 메틸에틸케톤 75질량부에 용해한 용액 및 스티렌 28질량부를 7시간에 걸쳐 연속적으로 첨가하였다. 또한 말레산 무수물 첨가 종료 후, 스티렌 2질량부를 2시간에 걸쳐 연속적으로 첨가하였다. 스티렌 첨가 후, 120℃로 승온하고, 1시간 반응시켜 중합을 종료시켰다. 그 후, 중합액에 아닐린 17.7질량부, 트리에틸아민 0.3질량부를 첨가하여 140℃에서 7

시간 반응시켰다. 반응 종료 후의 이미드화 반응액을 벤트 타입 스크류식 압출기에 투입하고, 휘발 성분을 제거하여 펠릿상의 말레이미드계 공중합체 A-2를 얻었다. 얻어진 말레이미드계 공중합체의 분석 결과를 표1에 나타낸다.

[0070] <말레이미드계 공중합체(A-3)의 제조예>

[0071] 교반기를 구비한 용적 약 120리터의 오토클레이브 중에 스티렌 20질량부, 아크릴로니트릴 10질량부, 말레산 무수물 5질량부, t-부틸퍼옥시-2-에틸헥사노에이트 0.1질량부, α-메틸스티렌 다이머를 0.6질량부, 메틸에틸케톤 12질량부를 투입하고, 기상부를 질소 가스로 치환한 후, 교반하면서 40분에 걸쳐 92℃까지 승온하였다. 승온 후 92℃를 유지하면서, 말레산 무수물 35질량부와 t-부틸퍼옥시-2-에틸헥사노에이트 0.22질량부를 메틸에틸케톤 75질량부에 용해한 용액 및 스티렌 28질량부를 7시간에 걸쳐 연속적으로 첨가하였다. 또한 말레산 무수물 첨가 종료 후, 스티렌 2질량부를 2시간에 걸쳐 연속적으로 첨가하였다. 스티렌 첨가 후, 120℃로 승온하고, 1시간 반응시켜 중합을 종료시켰다. 그 후, 중합액에 아닐린 21.3질량부, 트리에틸아민 0.3질량부를 첨가하여 140℃에서 7시간 반응시켰다. 반응 종료 후의 이미드화 반응액을 벤트 타입 스크류식 압출기에 투입하고, 휘발 성분을 제거하여 펠릿상의 말레이미드계 공중합체 A-3을 얻었다. 얻어진 말레이미드계 공중합체의 분석 결과를 표1에 나타낸다.

[0072] <말레이미드계 공중합체(A-4)의 제조예>

[0073] 교반기를 구비한 용적 약 120리터의 오토클레이브 중에 스티렌 20질량부, 아크릴로니트릴 10질량부, 말레산 무수물 5질량부, t-부틸퍼옥시-2-에틸헥사노에이트 0.1질량부, α-메틸스티렌 다이머를 0.6질량부, 메틸에틸케톤 12질량부를 투입하고, 기상부를 질소 가스로 치환한 후, 교반하면서 40분에 걸쳐 92℃까지 승온하였다. 승온 후 92℃를 유지하면서, 말레산 무수물 24질량부와 t-부틸퍼옥시-2-에틸헥사노에이트 0.22질량부를 메틸에틸케톤 75질량부에 용해한 용액 및 스티렌 28질량부를 7시간에 걸쳐 연속적으로 첨가하였다. 또한 말레산 무수물 첨가 종료 후, 스티렌 13질량부를 2시간에 걸쳐 연속적으로 첨가하였다. 스티렌 첨가 후, 120℃로 승온하고, 1시간 반응시켜 중합을 종료시켰다. 그 후, 중합액에 아닐린 17.4질량부, 트리에틸아민 0.3질량부를 첨가하여 140℃에서 7시간 반응시켰다. 반응 종료 후의 이미드화 반응액을 벤트 타입 스크류식 압출기에 투입하고, 휘발 성분을 제거하여 펠릿상의 말레이미드계 공중합체 A-4를 얻었다. 얻어진 말레이미드계 공중합체의 분석 결과를 표1에 나타낸다.

[0074] <말레이미드계 공중합체(A-5)의 제조예>

[0075] 교반기를 구비한 용적 약 120리터의 오토클레이브 중에 스티렌 20질량부, 아크릴로니트릴 10질량부, 말레산 무수물 5질량부, t-부틸퍼옥시-2-에틸헥사노에이트 0.1질량부, α-메틸스티렌 다이머를 0.8질량부, 메틸에틸케톤 12질량부를 투입하고, 기상부를 질소 가스로 치환한 후, 교반하면서 40분에 걸쳐 92℃까지 승온하였다. 승온 후 92℃를 유지하면서, 말레산 무수물 31질량부와 t-부틸퍼옥시-2-에틸헥사노에이트 0.22질량부를 메틸에틸케톤 75질량부에 용해한 용액 및 스티렌 28질량부를 7시간에 걸쳐 연속적으로 첨가하였다. 또한 말레산 무수물 첨가 종료 후, 스티렌 6질량부를 2시간에 걸쳐 연속적으로 첨가하였다. 스티렌 첨가 후, 120℃로 승온하고, 1시간 반응시켜 중합을 종료시켰다. 그 후, 중합액에 아닐린 19.8질량부, 트리에틸아민 0.3질량부를 첨가하여 140℃에서 7시간 반응시켰다. 반응 종료 후의 이미드화 반응액을 벤트 타입 스크류식 압출기에 투입하고, 휘발 성분을 제거하여 펠릿상의 말레이미드계 공중합체 A-5를 얻었다. 얻어진 말레이미드계 공중합체의 분석 결과를 표1에 나타낸다.

[0076] <말레이미드계 공중합체(A-6)의 제조예>

[0077] 교반기를 구비한 용적 약 120리터의 오토클레이브 중에 스티렌 20질량부, 아크릴로니트릴 10질량부, 말레산 무수물 5질량부, t-부틸퍼옥시-2-에틸헥사노에이트 0.1질량부, α-메틸스티렌 다이머를 0.11질량부, 메틸에틸케톤 12질량부를 투입하고, 기상부를 질소 가스로 치환한 후, 교반하면서 40분에 걸쳐 92℃까지 승온하였다. 승온 후 92℃를 유지하면서, 말레산 무수물 31질량부와 t-부틸퍼옥시-2-에틸헥사노에이트 0.22질량부를 메틸에틸케톤 75질량부에 용해한 용액 및 스티렌 28질량부를 7시간에 걸쳐 연속적으로 첨가하였다. 또한 말레산 무수물 첨가 종료 후, 스티렌 6질량부를 2시간에 걸쳐 연속적으로 첨가하였다. 스티렌 첨가 후, 120℃로 승온하고, 1시간 반응시켜 중합을 종료시켰다. 그 후, 중합액에 아닐린 20.7질량부, 트리에틸아민 0.3질량부를 첨가하여 140℃에서 7시간 반응시켰다. 반응 종료 후의 이미드화 반응액을 벤트 타입 스크류식 압출기에 투입하고, 휘발 성분을 제거하여 펠릿상의 말레이미드계 공중합체 A-6을 얻었다. 얻어진 말레이미드계 공중합체의 분석 결과를 표1에 나타낸다.

[0078] <말레이미드계 공중합체(A-7)의 제조예>

[0079] 교반기를 구비한 용적 약 120리터의 오토클레이브 중에 스티렌 20질량부, 아크릴로니트릴 10질량부, 말레산 무수물 5질량부, t-부틸퍼옥시-2-에틸헥사노에이트 0.1질량부, α-메틸스티렌 다이머를 0.6질량부, 메틸에틸케톤 12질량부를 투입하고, 기상부를 질소 가스로 치환한 후, 교반하면서 40분에 걸쳐 92℃까지 승온하였다. 승온 후 92℃를 유지하면서, 말레산 무수물 31질량부와 t-부틸퍼옥시-2-에틸헥사노에이트 0.22질량부를 메틸에틸케톤 75질량부에 용해한 용액 및 스티렌 28질량부를 7시간에 걸쳐 연속적으로 첨가하였다. 또한 말레산 무수물 첨가 종료 후, 스티렌 6질량부를 2시간에 걸쳐 연속적으로 첨가하였다. 스티렌 첨가 후, 120℃로 승온하고, 1시간 반응시켜 중합을 종료시켰다. 그 후, 중합액에 아닐린 17.2질량부, 트리에틸아민 0.3질량부를 첨가하여 140℃에서 7시간 반응시켰다. 반응 종료 후의 이미드화 반응액을 벤트 타입 스크류식 압출기에 투입하고, 휘발 성분을 제거하여 펠릿상의 말레이미드계 공중합체 A-7을 얻었다. 얻어진 말레이미드계 공중합체의 분석 결과를 표1에 나타낸다.

[0080] <말레이미드계 공중합체(A-8)의 제조예>

[0081] 교반기를 구비한 용적 약 120리터의 오토클레이브 중에 스티렌 20질량부, 아크릴로니트릴 15질량부, 말레산 무수물 5질량부, t-부틸퍼옥시-2-에틸헥사노에이트 0.1질량부, α-메틸스티렌 다이머를 0.6질량부, 메틸에틸케톤 12질량부를 투입하고, 기상부를 질소 가스로 치환한 후, 교반하면서 40분에 걸쳐 92℃까지 승온하였다. 승온 후 92℃를 유지하면서, 말레산 무수물 31질량부와 t-부틸퍼옥시-2-에틸헥사노에이트 0.22질량부를 메틸에틸케톤 75질량부에 용해한 용액 및 스티렌 28질량부를 7시간에 걸쳐 연속적으로 첨가하였다. 또한 말레산 무수물 첨가 종료 후, 스티렌 1질량부를 2시간에 걸쳐 연속적으로 첨가하였다. 스티렌 첨가 후, 120℃로 승온하고, 1시간 반응시켜 중합을 종료시켰다. 그 후, 중합액에 아닐린 19.8질량부, 트리에틸아민 0.3질량부를 첨가하여 140℃에서 7시간 반응시켰다. 반응 종료 후의 이미드화 반응액을 벤트 타입 스크류식 압출기에 투입하고, 휘발 성분을 제거하여 펠릿상의 말레이미드계 공중합체 A-8을 얻었다. 얻어진 말레이미드계 공중합체의 분석 결과를 표1에 나타낸다.

[0082] <말레이미드계 공중합체(B-1)의 제조예>

[0083] 교반기를 구비한 용적 약 120리터의 오토클레이브 중에 스티렌 20질량부, 아크릴로니트릴 10질량부, 말레산 무수물 5질량부, t-부틸퍼옥시-2-에틸헥사노에이트 0.1질량부, α-메틸스티렌 다이머를 0.01질량부, 메틸에틸케톤 12질량부를 투입하고, 기상부를 질소 가스로 치환한 후, 교반하면서 40분에 걸쳐 92℃까지 승온하였다. 승온 후 92℃를 유지하면서, 말레산 무수물 31질량부와 t-부틸퍼옥시-2-에틸헥사노에이트 0.22질량부를 메틸에틸케톤 75질량부에 용해한 용액 및 스티렌 28질량부를 7시간에 걸쳐 연속적으로 첨가하였다. 또한 말레산 무수물 첨가 종료 후, 스티렌 6질량부를 2시간에 걸쳐 연속적으로 첨가하였다. 스티렌 첨가 후, 120℃로 승온하고, 1시간 반응시켜 중합을 종료시켰다. 그 후, 중합액에 아닐린 20.3질량부, 트리에틸아민 0.3질량부를 첨가하여 140℃에서 7시간 반응시켰다. 반응 종료 후의 이미드화 반응액을 벤트 타입 스크류식 압출기에 투입하고, 휘발 성분을 제거하여 펠릿상의 말레이미드계 공중합체 B-1을 얻었다. 얻어진 말레이미드계 공중합체 B-1의 분석 결과를 표2에 나타낸다.

[0084] <말레이미드계 공중합체(B-2)의 제조예>

[0085] 교반기를 구비한 용적 약 120리터의 오토클레이브 중에 스티렌 20질량부, 아크릴로니트릴 10질량부, 말레산 무수물 5질량부, t-부틸퍼옥시-2-에틸헥사노에이트 0.1질량부, α-메틸스티렌 다이머를 0.01질량부, 메틸에틸케톤 12질량부를 투입하고, 기상부를 질소 가스로 치환한 후, 교반하면서 40분에 걸쳐 92℃까지 승온하였다. 승온 후 92℃를 유지하면서, 말레산 무수물 27질량부와 t-부틸퍼옥시-2-에틸헥사노에이트 0.22질량부를 메틸에틸케톤 75질량부에 용해한 용액 및 스티렌 28질량부를 7시간에 걸쳐 연속적으로 첨가하였다. 또한 말레산 무수물 첨가 종료 후, 스티렌 10질량부를 2시간에 걸쳐 연속적으로 첨가하였다. 스티렌 첨가 후, 120℃로 승온하고, 1시간 반응시켜 중합을 종료시켰다. 그 후, 중합액에 아닐린 18.9질량부, 트리에틸아민 0.3질량부를 첨가하여 140℃에서 7시간 반응시켰다. 반응 종료 후의 이미드화 반응액을 벤트 타입 스크류식 압출기에 투입하고, 휘발 성분을 제거하여 펠릿상의 말레이미드계 공중합체 B-2를 얻었다. 얻어진 말레이미드계 공중합체 B-2의 분석 결과를 표2에 나타낸다.

[0086] <말레이미드계 공중합체(B-3)의 제조예>

[0087] 교반기를 구비한 용적 약 120리터의 오토클레이브 중에 스티렌 20질량부, 아크릴로니트릴 10질량부, 말레산 무수물 5질량부, t-부틸퍼옥시-2-에틸헥사노에이트 0.1질량부, α-메틸스티렌 다이머를 0.6질량부, 메틸에틸케톤

12질량부를 투입하고, 기상부를 질소 가스로 치환한 후, 교반하면서 40분에 걸쳐 92℃까지 승온하였다. 승온 후 92℃를 유지하면서, 말레산 무수물 20질량부와 t-부틸퍼옥시-2-에틸헥사노에이트 0.22질량부를 메틸에틸케톤 75질량부에 용해한 용액 및 스티렌 28질량부를 7시간에 걸쳐 연속적으로 첨가하였다. 또한 말레산 무수물 첨가 종료 후, 스티렌 17질량부를 2시간에 걸쳐 연속적으로 첨가하였다. 스티렌 첨가 후, 120℃로 승온하고, 1시간 반응시켜 중합을 종료시켰다. 그 후, 중합액에 아닐린 13.3질량부, 트리에틸아민 0.3질량부를 첨가하여 140℃에서 7시간 반응시켰다. 반응 종료 후의 이미드화 반응액을 벤트 타입 스크류식 압출기에 투입하고, 휘발 성분을 제거하여 펠릿상의 말레이미드계 공중합체 B-3을 얻었다. 얻어진 말레이미드계 공중합체 B-3의 분석 결과를 표2에 나타낸다.

[0088] <말레이미드계 공중합체(B-4)의 제조예>

[0089] 교반기를 구비한 용적 약 120리터의 오토클레이브 중에 스티렌 20질량부, 아크릴로니트릴 10질량부, 말레산 무수물 5질량부, t-부틸퍼옥시-2-에틸헥사노에이트 0.1질량부, α-메틸스티렌 다이머를 0.6질량부, 메틸에틸케톤 12질량부를 투입하고, 기상부를 질소 가스로 치환한 후, 교반하면서 40분에 걸쳐 92℃까지 승온하였다. 승온 후 92℃를 유지하면서, 말레산 무수물 31질량부와 t-부틸퍼옥시-2-에틸헥사노에이트 0.22질량부를 메틸에틸케톤 75질량부에 용해한 용액 및 스티렌 28질량부를 7시간에 걸쳐 연속적으로 첨가하였다. 또한 말레산 무수물 첨가 종료 후, 스티렌 6질량부를 2시간에 걸쳐 연속적으로 첨가하였다. 스티렌 첨가 후, 120℃로 승온하고, 1시간 반응시켜 중합을 종료시켰다. 그 후, 중합액에 아닐린 16.6질량부, 트리에틸아민 0.3질량부를 첨가하여 140℃에서 7시간 반응시켰다. 반응 종료 후의 이미드화 반응액을 벤트 타입 스크류식 압출기에 투입하고, 휘발 성분을 제거하여 펠릿상의 말레이미드계 공중합체 B-4를 얻었다. 얻어진 말레이미드계 공중합체 B-4의 분석 결과를 표2에 나타낸다.

[0090] <말레이미드계 공중합체(B-5)의 제조예>

[0091] 교반기를 구비한 용적 약 120리터의 오토클레이브 중에 스티렌 20질량부, 아크릴로니트릴 10질량부, 말레산 무수물 5질량부, t-부틸퍼옥시-2-에틸헥사노에이트 0.1질량부, α-메틸스티렌 다이머를 0.9질량부, 메틸에틸케톤 12질량부를 투입하고, 기상부를 질소 가스로 치환한 후, 교반하면서 40분에 걸쳐 92℃까지 승온하였다. 승온 후 92℃를 유지하면서, 말레산 무수물 31질량부와 t-부틸퍼옥시-2-에틸헥사노에이트 0.22질량부를 메틸에틸케톤 75질량부에 용해한 용액 및 스티렌 28질량부를 7시간에 걸쳐 연속적으로 첨가하였다. 또한 말레산 무수물 첨가 종료 후, 스티렌 6질량부를 2시간에 걸쳐 연속적으로 첨가하였다. 스티렌 첨가 후, 120℃로 승온하고, 1시간 반응시켜 중합을 종료시켰다. 그 후, 중합액에 아닐린 19.8질량부, 트리에틸아민 0.3질량부를 첨가하여 140℃에서 7시간 반응시켰다. 반응 종료 후의 이미드화 반응액을 벤트 타입 스크류식 압출기에 투입하고, 휘발 성분을 제거하여 펠릿상의 말레이미드계 공중합체 B-5를 얻었다. 얻어진 말레이미드계 공중합체 B-5의 분석 결과를 표2에 나타낸다.

[0092] <말레이미드계 공중합체(B-6)의 제조예>

[0093] 교반기를 구비한 용적 약 120리터의 오토클레이브 중에 스티렌 20질량부, 아크릴로니트릴 10질량부, 말레산 무수물 5질량부, t-부틸퍼옥시-2-에틸헥사노에이트 0.1질량부, α-메틸스티렌 다이머를 0.9질량부, 메틸에틸케톤 12질량부를 투입하고, 기상부를 질소 가스로 치환한 후, 교반하면서 40분에 걸쳐 92℃까지 승온하였다. 승온 후 92℃를 유지하면서, 말레산 무수물 27질량부와 t-부틸퍼옥시-2-에틸헥사노에이트 0.22질량부를 메틸에틸케톤 75질량부에 용해한 용액 및 스티렌 28질량부를 7시간에 걸쳐 연속적으로 첨가하였다. 또한 말레산 무수물 첨가 종료 후, 스티렌 10질량부를 2시간에 걸쳐 연속적으로 첨가하였다. 스티렌 첨가 후, 120℃로 승온하고, 1시간 반응시켜 중합을 종료시켰다. 그 후, 중합액에 아닐린 18.4질량부, 트리에틸아민 0.3질량부를 첨가하여 140℃에서 7시간 반응시켰다. 반응 종료 후의 이미드화 반응액을 벤트 타입 스크류식 압출기에 투입하고, 휘발 성분을 제거하여 펠릿상의 말레이미드계 공중합체 B-6을 얻었다. 얻어진 말레이미드계 공중합체 B-6의 분석 결과를 표2에 나타낸다.

[0094] <말레이미드계 공중합체(B-7)의 제조예>

[0095] 교반기를 구비한 용적 약 120리터의 오토클레이브 중에 스티렌 20질량부, 아크릴로니트릴 10질량부, 말레산 무수물 5질량부, t-부틸퍼옥시-2-에틸헥사노에이트 0.1질량부, α-메틸스티렌 다이머를 0.6질량부, 메틸에틸케톤 12질량부를 투입하고, 기상부를 질소 가스로 치환한 후, 교반하면서 40분에 걸쳐 92℃까지 승온하였다. 승온 후 92℃를 유지하면서, 말레산 무수물 31질량부와 t-부틸퍼옥시-2-에틸헥사노에이트 0.22질량부를 메틸에틸케톤 75질량부에 용해한 용액 및 스티렌 28질량부를 7시간에 걸쳐 연속적으로 첨가하였다. 또한 말레산 무수물 첨가 종

료 후, 스티렌 6질량부를 2시간에 걸쳐 연속적으로 첨가하였다. 스티렌 첨가 후, 120℃로 승온하고, 1시간 반응시켜 중합을 종료시켰다. 그 후, 중합액에 아닐린 12.6질량부, 트리에틸아민 0.2질량부를 첨가하여 140℃에서 7시간 반응시켰다. 반응 종료 후의 이미드화 반응액을 벤트 타입 스크류식 압출기에 투입하고, 휘발 성분을 제거하여 펠릿상의 말레이미드계 공중합체 A-1을 얻었다. 얻어진 말레이미드계 공중합체의 분석 결과를 표2에 나타낸다.

표 1

구성 단위	A-1	A-2	A-3	A-4	A-5	A-6	A-7	A-8
방향족 비닐 단량체 단위	42.6	48.4	38.2	50.0	42.3	42.4	42.3	38.4
시아노 비닐 단량체 단위	7.7	8.0	7.7	8.1	7.8	7.8	7.8	11.8
불포화 디카르복실산 무수물 단량체	1.3	1.1	1.5	1.1	1.4	1.3	7.8	1.4
말레이미드계 단량체 단위	48.3	42.5	52.5	40.9	48.5	48.6	42.0	48.5
중합평균 분자량(만)	Mw	8.8	9.6	8.4	9.6	5.4	13.3	8.0
MFR (265℃, 98N)	g/10min	30	60	27	75	76	27	27
유리 전이 온도	℃	181	170	182	170	177	184	175
잔존 말레이미드 단량체량	ppm	220	200	230	190	220	810	220

[0096]

표 2

	B-1	B-2	B-3	B-4	B-5	B-6	B-7
방향족 비닐 단량체 단위	42.6	46.2	54.5	42.4	42.3	46.6	47.6
시아화 비닐 단량체 단위	7.7	7.9	8.5	7.8	7.8	8.0	8.7
복합화 디카르복실산 무수물 단량체	1.3	1.2	1.1	12.6	1.4	1.2	10.5
말레이미드계 단량체 단위	48.3	44.8	36.0	37.3	48.5	44.2	33.2
중량평균 분자량(Mw)	13.8	12.9	4.8	4.8	3.9	3.9	4.8
MFR (265℃, 98N)	11	20	78	24	50	84	33
유리 전이 온도 (°C)	181	176	141	183	160	155	157
잔존 말레이미드 단량체량 (ppm)	220	200	180	1350	220	200	990

[0097]

[0098] (중량평균 분자량)

[0099] 중량평균 분자량은, 겔투과크로마토그래피(GPC)로 측정되는 폴리스티렌 환산의 값이며, 다음의 조건으로 측정하였다.

[0100] 장치명: SYSTEM-21Shodex(쇼와덴코주식회사 제)

[0101] 컬럼: PLgel MIXED-B를 3개 직렬

[0102] 온도: 40℃

[0103] 검출: 시차 굴절률

[0104] 용매: 테트라하이드로푸란

[0105] 농도: 2질량%

[0106] 검량선: 표준 폴리스티렌(PS)(PL제)을 사용하여 작성하였다.

- [0107] (용융지수: MFR)
- [0108] 용융지수는, JIS K 7210에 준거하여, 265℃, 98N 하중에서 측정하였다.
- [0109] (유리 전이 온도)
- [0110] 유리 전이 온도는, JIS K-7121에 준거하여, 이하의 장치 및 측정 조건에 의해 말레이미드계 공중합체의 중간점 유리 전이 온도(Tmg)를 측정하였다.
- [0111] 장치명: Robot DSC6200(세이코인스트루주식회사 제)
- [0112] 승온 속도: 10℃/분
- [0113] (잔존 말레이미드 단량체량)
- [0114] 시료 0.5g을 운데칸(내부 표준물질)을 함유한 1,2-디클로로에탄 용액(0.014g/L) 5ml에 용해시킨다. 그 후, n-헥산 5ml를 첨가하여 진탕기로 10~15분간 진탕하고, 석출시킨다. 폴리머를 석출·침전시킨 상태에서 상청액을 가스 크로마토그래프에 주입한다. 얻어진 말레이미드 단량체의 피크 면적으로부터 내부 표준물질로부터 구한 계수를 이용하여 정량값을 산출하였다.
- [0115] 장치명: 가스 크로마토그래프 GC-2010(주식회사시마즈제작소 제)
- [0116] 컬럼: 모세관 컬럼 DB-5ms(애질런트테크놀로지주식회사 제)
- [0117] 온도: 주입구 280℃, 검출기 280℃
- [0118] 컬럼 온도 80℃(초기)에서 승온 분석을 실시한다.
- [0119] (승온 분석 조건) 80℃: 홀드 12분
- [0120] 80~280℃: 20℃/분으로 승온 10분
- [0121] 280℃: 홀드 10분
- [0122] 검출기: FID
- [0123] <실시예·비교예>
- [0124] 실시예1~8, 비교예1~6(말레이미드계 공중합체와 ABS 수지의 혼련 혼합)
- [0125] 말레이미드계 공중합체A-1~A-8, 및 B-1~B-6, 일반적으로 시판되고 있는 시안화 비닐 단량체 단위를 갖지 않는 말레이미드계 공중합체인 "MS-NIP"(덴카주식회사 제)와, ABS 수지 "GR-3000"(덴카주식회사 제) 혹은 ASA 수지 "Luran S 757G"(INEOS Styrolution주식회사 제)를 표3 및 표4에 나타낸 배합 비율로 블렌드한 후, 2축 압출기(도시바기계주식회사 제 TEM-35B)를 사용하여 압출 펠릿화하였다. 이 펠릿을 사용하여 사출 성형기에 의해 시험편을 작성하여 각 물성치의 측정을 실시했다. 결과를 표3 및 표4에 나타낸다.

표 3

		실시예									
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
사용한 말레이미드계 공중합체		-	A-2	A-3	A-4	A-5	A-6	A-7	A-8	A-1	A-2
배합량	GR-3000	80	80	80	80	80	80	80	80		65
	Luran S 757G									80	
모성	말레이미드계 공중합체	20	20	20	20	20	20	20	20	20	35
평가	노지 있음, kJ/m ²	7.1	8.9	7.3	9.8	7.1	8.2	8.2	7.7	7.7	6
결과	50N	114	112	114	113	113	115	114	113	113	121
	MFR	10.2	12.0	10.0	12.6	12.6	9.9	10.3	10.5	10.5	10.0
	내약불경	◎	◎	◎	◎	○	◎	◎	◎	◎	◎

[0126]

표 4

		비교예									
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
사용한 폴리이미드계 공중합체	—	B-1	B-2	B-3	B-4	B-5	B-6	B-1	B-7	A-2	MS-IIP
	질량%	80	80	80	80	80	80	80	80	55	80
배합량	—							80			
평가 방법	샤르피 충격 강도	20	20	20	20	20	20	20	20	45	20
	비삭 연화점	8.2	8.7	9.3	10.4	4.5	5.7	5.6	4.5	3.1	8.7
결과	MFR	114	114	109	116	108	107	111	112	126	113
	내약품성	6.5	7.1	12.2	7.0	10.7	11.7	7.2	10.7	5.6	11.3
		○	○	○	△	x	x	◎	x	△	x

[0127]

[0128] (샤르피 충격 강도)

[0129] JIS K-7111에 준거하여, 노치 있는 시험편을 사용하고, 타격 방향은 엣지와이즈(edgewise)를 채용하여 상대 습도 50%, 분위기 온도 23℃에서 측정하였다. 또한, 측정기는 주식회사도요세이키제작소 제 디지털 충격시험기를 사용하였다.

[0130] (비삭 연화점)

[0131] JIS K7206에 준거하여, 50법(하중 50N, 승온 속도 50℃/시간)으로 시험편은 10mm X 10mm, 두께 4mm의 것을 사용하여 측정하였다. 또한, 측정기는 주식회사도요세이키제작소 제 HDT&VSPT 시험장치를 사용하였다.

[0132] (용융지수; MFR)

[0133] JIS K 7210에 준거하여, 220℃, 98N 하중에서 측정하였다.

[0134] (내약품성)

[0135] 시험편 형상 316 X 20 X 2mm, 장반경 250mm, 단반경 150mm의 1/4 타원법에 의해, 23℃, 48시간 후의 크랙을 관찰하였다. 시험편은 성형 변형의 영향을 배제하기 위해, 260℃에서 펠릿을 프레스 성형하고, 잘라 내어 제조하였

다. 약품은 툴루엔을 사용하여 수행하였다.

[0136] 또한, 임계 변형은 하기 식으로 구하였다.

$$[0137] \quad \varepsilon = b/2a^2 \{1 - (a^2 - b^2) X^2/a^4\}^{1.5} X t X 100$$

[0138] 임계 변형: ε , 장반경: a, 단반경: b, 시험 두께: t, 크랙 발생점: X

[0139] 임계 변형으로부터 하기 기준으로 내약품성을 평가하였다.

[0140] ◎: 0.8 이상, ○: 0.6~0.7, △: 0.3~0.5, ×: 0.2 이하

[0141] 본 발명의 A-1 내지 A-8의 말레이미드계 공중합체는, 실시예1~실시예8과 같이, 조성물 중의 말레이미드 단량체 단위의 함유량을 저감시키지 않고, 중량평균 분자량을 저하시킴으로써, 높은 유리 전이 온도와 높은 용융지수를 실현하였다. 단, 중량평균 분자량을 일정 이상 낮추면, 비교예5나 비교예6과 같이, 내열성의 저하나 내약품성의 저하가 나타났다. 본 발명의 범위에 미치지 않는 B-1~B-6의 말레이미드계 공중합체는, 본 발명의 청구 범위로부터 벗어나고, 이들 말레이미드계 공중합체와 ABS 수지를 혼련 혼합한 비교예1~비교예6의 수지 조성물은 내충격성, 유동성, 내열성, 내약품성 중 어느 하나가 열등했다.

[0142] [산업상의 이용 가능성]

[0143] 본 발명의 말레이미드계 공중합체는, 상용하는 ABS 수지, ASA 수지, AES 수지 및 SAN 수지와 혼련 혼합함으로써 내약품성, 내열성, 내충격성, 유동성의 물성 밸런스가 뛰어난 수지 조성물을 얻을 수 있고, 또한 혼합 수지의 유동성을 높일 수 있기 때문에, 성형의 고속화, 생산 속도 향상을 할 수 있다.