



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2012년01월12일
 (11) 등록번호 10-1104510
 (24) 등록일자 2012년01월03일

(51) Int. Cl.
C08F 212/08 (2006.01) *C08F 220/06* (2006.01)
 (21) 출원번호 10-2007-0084394
 (22) 출원일자 2007년08월22일
 심사청구일자 2008년11월04일
 (65) 공개번호 10-2009-0020020
 (43) 공개일자 2009년02월26일
 (56) 선행기술조사문헌
 JP2001026619 A*
 JP2004123965 A*
 JP62164745 A
 WO0078891 A1
 *는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자
주식회사 엘지화학
 서울특별시 영등포구 여의대로 128 (여의도동)
 (72) 발명자
김상섭
 서울 마포구 대흥동 태영아파트107동2301호
이대우
 부산광역시 사하구 하신변영로 365 (하단동, 가락
 타운1단지)
 (뒷면에 계속)
 (74) 대리인
조인제

전체 청구항 수 : 총 10 항

심사관 : 정두영

(54) 내열성 및 투명성이 우수한 스티렌계 공중합체 및 그제조방법

(57) 요약

본 발명에 의하여 내열성과 투명성이 동시에 우수한 스티렌계 공중합체 및 그 제조방법이 개시된다. 본 발명에 따르면, 스티렌 단량체와 (메타)아크릴산을 연속과상중합에 의하여 공중합하여 내열성 스티렌계 수지를 제조함에 있어서, 내열성, 가공성 등의 다른 물성을 크게 저하시키지 않을 정도의 양으로 알킬(메타)아크릴레이트를 공단량체로 첨가함으로써 미반응 단량체 및 반응 매질의 제거를 위한 휘발공정에서 (메타)아크릴산의 축합반응에 의한 겔 생성으로 인한 수지의 투명성의 저하를 방지하여 내열성과 투명성 모두가 우수한 스티렌계 공중합체를 제조할 수 있다.

(72) 발명자

서재범

전라남도 여수시 시청로 82, 7동 602호 (선원동,
금호아파트)

한창훈

대전광역시 유성구 가정로 65, 102동 302호 (신성
동, 대림두레아파트)

김봄리

대전광역시 유성구 가정로 295, 8동 305호 (
도룡동, LG사원아파트)

특허청구의 범위

청구항 1

단량체 총 중량을 기준으로, 스티렌 단량체 83~94 중량%, (메타)아크릴산 3~7 중량% 및 알킬(메타)아크릴레이트 3~10 중량%가 공중합되어 형성되는 스티렌계 공중합체로서 0.2~0.5%의 헤이즈, 0.13~0.21%의 함수율 및 22~30의 MI(Melt Index)를 가지는 것을 특징으로 하는 스티렌계 공중합체.

청구항 2

제 1 항에 있어서,
상기 스티렌계 공중합체는 110 ~ 140 °C의 유리전이온도를 가지는 것을 특징으로 하는 스티렌계 공중합체.

청구항 3

삭제

청구항 4

삭제

청구항 5

제 1 항에 있어서,
상기 스티렌계 공중합체는 10만~30만의 중량평균 분자량을 가지는 것을 특징으로 하는 스티렌계 공중합체.

청구항 6

제 1 항에 있어서,
상기 스티렌계 공중합체는 스티렌, 메타크릴산 및 메틸메타크릴레이트가 공중합되어 형성되는 것임을 특징으로 하는 스티렌계 공중합체.

청구항 7

제 1 항에 있어서,
상기 스티렌계 공중합체는 광학산판 제조용으로 사용되는 것을 특징으로 하는 스티렌계 공중합체.

청구항 8

단량체 총 중량을 기준으로, 스티렌 단량체 70~94 중량%, (메타)아크릴산 3~20 중량% 및 알킬(메타)아크릴레이트 3~10 중량%를 포함하는 단량체 혼합물 100중량부 및 상기 단량체 혼합물 100중량부에 대하여 분자량 조절제 0.001~0.1 중량부 및 라디칼 중합 개시제 0.001~0.2 중량부의 존재 하에서 연속괴상중합에 의하여 공중합하는 단계를 포함하고, 상기 얻어진 스티렌계 공중합체는 0.2~0.5%의 헤이즈, 0.13~0.21%의 함수율 및 22~30의 MI(Melt Index)를 가지며, 상기 연속괴상중합은

상기 단량체들의 일부 양을 상기 분자량 조절제 및 상기 개시제와 함께 1차 중합 반응기에 투입하여 1차 중합반응을 시키는 단계;

상기 반응 혼합물을 2차 중합 반응기에 이송하고 상기 2차 중합 반응기에 상기 단량체들의 나머지 양을 투입하여 2차 중합반응을 시키는 단계; 및

이어서 상기 반응 혼합물을 휘발조로 이송하여 미반응 단량체를 제거한 후 펠렛 형태의 스티렌 공중합체를 제

조하는 단계를 포함하는 것을 특징으로 스티렌계 공중합체의 제조방법.

청구항 9

제 8 항에 있어서,

상기 연속괴상중합의 최종 반응기 출구에서의 최종 중합전환율은 60~90%인 것을 특징으로 하는 스티렌계 공중합체의 제조방법.

청구항 10

삭제

청구항 11

제 8 항에 있어서,

상기 스티렌계 공중합체는 110 ~ 140 ℃의 유리전이온도를 가지는 것을 특징으로 하는 스티렌계 공중합체의 제조방법.

청구항 12

삭제

청구항 13

삭제

청구항 14

제 8 항에 있어서,

상기 스티렌계 공중합체는 10만 ~ 30만의 중량평균 분자량을 가지는 것을 특징으로 하는 스티렌계 공중합체의 제조방법.

청구항 15

제 8 항에 있어서,

상기 스티렌계 공중합체는 스티렌, 메타크릴산 및 메틸메타크릴레이트가 공중합되어 형성되는 것임을 특징으로 하는 스티렌계 공중합체의 제조방법.

명세서

발명의 상세한 설명

기술분야

[0001] 본 발명은 내열성 및 투명성이 우수한 스티렌계 공중합체 및 그 제조방법에 관한 것으로서, 더욱 상세하게는, 스티렌계 수지의 내열성을 향상시키기 위하여 첨가되는 (메타)아크릴산 단량체로 인한 불용성 겔의 형성에 의한 투명성의 저하가 일어나지 않는 스티렌계 공중합체 및 그 제조방법에 관한 것이다.

배경기술

[0002] 투명성을 가지는 폴리스티렌과 같은 스티렌계 중합체는 통상적으로 괴상중합법, 특히 연속괴상중합법에 의하여 제조된다. 이러한 스티렌계 중합체에 대하여 내열성을 향상시키기 위해서는 공단량체로서 말레산 무수물이나

메타크릴산을 스티렌 단량체와 공중합시키는 방법이 널리 알려져 있다.

- [0003] 그러나 스티렌 단량체를 말레산 무수물과 공중합할 경우 열에 의해 변색이 쉽게 일어나는 단점이 있어 투명수지로 사용하는데 제약이 따른다. 이러한 말레산 무수물의 열적 변형을 방지하기 위하여 열적으로 안정한 관능기인 관형 이미드를 도입하는 것이 각광을 받고 있다. 즉, 스티렌-말레산 무수물의 공중합체에 제1급 아민을 작용시켜 스티렌-말레이미드로 변환시키는 것이다. 그러나 이 방법은 고분자의 다양한 설계가 어렵고, 이미드화 반응을 위한 새로운 설비를 필요로 할 뿐만 아니라 이미드화 반응에 의하여 생성되는 반응부산물 및 물의 제거를 위한 고도의 정제수단이 필요하다는 단점이 있다.
- [0004] 한편으로 스티렌 단량체를 메타크릴산과 공중합할 경우 미반응 단량체를 회수하기 위한 휘발공정에서 메타크릴산 상호간의 축합반응에 의하여 불용성 겔이 형성됨으로써 수지의 투명성을 저하시키고 이러한 수지를 제품으로 성형할 경우 제품의 외관물성이 저하된다는 문제점이 있다.
- [0005] 이와 관련하여, 미국특허 4,195,169는 스티렌과 메타크릴산을 공중합한 후 겔 생성을 억제하기 위하여 물, 알코올 등을 휘발조에 투입하는 방법이 제안되었다. 그러나 휘발조에 물이나 알코올을 투입하기 위해서는 휘발조 전단에 투입 라인과 별도의 교반장치를 설치해야 하는 제약이 있다.
- [0006] 또한 미국특허 4,937,298은 수 개의 반응기를 직렬로 연결하고, 각 반응기에 메타크릴산과 중합금지제를 분기 투입함으로써 사출물의 표면을 개선하였다고 개시하였다. 그러나 이것은 휘발조에서 발생하는 겔 생성의 문제를 근본적으로 해결하였다고 보기는 어렵다.

발명의 내용

해결 하고자하는 과제

- [0007] 따라서, 본 발명의 목적은 내열성 및 투명성이 함께 우수한 스티렌계 공중합체 및 그 제조방법을 제공하는 것이다.

과제 해결수단

- [0008] 상기한 본 발명의 목적을 달성하기 위하여, 본 발명의 스티렌계 공중합체는 단량체 총 중량을 기준으로, 스티렌 단량체 50 ~ 94 중량%, (메타)아크릴산 3 ~ 20 중량% 및 알킬(메타)아크릴레이트 3 ~ 30 중량%가 공중합되어 형성되는 스티렌계 공중합체로서 0.2 ~ 0.5 의 헤이즈를 가지는 것을 특징으로 한다.
- [0009] 이러한 본 발명의 스티렌계 공중합체는 바람직하게는, 110 ~ 140 °C의 유리전이온도, 0.05 ~ 0.5의 함수율, 5 ~ 30의 MI(Melt Index), 10만 ~ 30만의 중량평균 분자량을 가지며, 광학산판 제조용으로 사용될 수 있다.
- [0010] 또한 본 발명의 스티렌계 공중합체의 제조방법은 단량체 총 중량을 기준으로, 스티렌 단량체 50 ~ 94 중량%, (메타)아크릴산 3 ~ 20 중량% 및 알킬(메타)아크릴레이트 3 ~ 30 중량%를 분자량 조절제 0.001 ~ 0.1 중량% 및 라디칼 중합 개시제 0.001 ~ 0.2 중량% 존재 하에서 연속괴상중합에 의하여 공중합하는 단계를 포함하며, 상기 와 같은 스티렌계 공중합체를 얻는 것이다.
- [0011] 이 때, 상기 연속괴상중합의 최종 반응기 출구에서의 최종 중합전환율은 바람직하게는, 60 ~ 90 %이다.

효 과

- [0012] 본 발명은 스티렌 단량체와 (메타)아크릴산을 연속괴상중합에 의하여 공중합하여 내열성 스티렌계 수지를 제조함에 있어서, 내열성, 가공성 등의 다른 물성을 크게 저하시키지 않을 정도의 양으로 알킬(메타)아크릴레이트를 공단량체로 첨가함으로써 미반응 단량체 및 반응 매질의 제거를 위한 휘발공정에서 (메타)아크릴산의 축합반응에 의한 겔 생성으로 인한 수지의 투명성의 저하를 방지하여 내열성과 투명성 모두가 우수한 스티렌계 공중합체를 제조할 수 있다.

발명의 실시를 위한 구체적인 내용

- [0013] 본 발명의 스티렌계 공중합체는 단량체 총 중량을 기준으로, 스티렌 단량체 50 ~ 94 중량%, (메타)아크릴산 3 ~ 20 중량% 및 알킬(메타)아크릴레이트 3 ~ 30 중량%가 공중합되어 형성되는 것으로서, 충분한 내열성과 우수한 투명도를 동시에 만족한다.
- [0014] 본 발명에서 사용되는 스티렌 단량체는 스티렌뿐만 아니라 스티렌 유도체, 예를 들어 α -메틸스티렌, α -에틸틸 스티렌, p-메틸스티렌, p-에틸스티렌, 할로겐화 스티렌 화합물들, o-메톡시스티렌 등을 포함할 수 있다. 이러한 스티렌 단량체는 본 발명의 스티렌계 공중합체의 기본적인 성분이며, 그 함량이 너무 적은 경우에는 폴리스티렌 수지에 의하여 얻고자 하는 기본적인 물성을 얻기 어렵고, 그 함량이 너무 많은 경우에는 내열성을 얻기 위한 공단량체의 양이 너무 적게 되어 내열성 향상이 미미하게 된다.
- [0015] 본 발명에서 사용되는 (메타)아크릴산은 폴리스티렌 수지의 내열성을 향상시키기 위하여 첨가되는 공단량체이다. 아크릴산보다는 메타크릴산이 더욱 바람직하다. 스티렌 수지의 내열성을 개선하기 위해서는 (메타)아크릴산이 더욱 많이 첨가되는 것이 요구되지만 하기에서 설명하는 바와 같이, 너무 많은 (메타)아크릴산이 첨가될 경우에는 휘발조에서의 휘발공정 수행시에 (메타)아크릴산의 축합에 의한 겔이 생성되므로 원하는 투명도를 얻을 수 없게 된다. 또한 너무 많은 (메타)아크릴산이 첨가될 경우에 휘발공정에서 그것의 축합에 의한 겔 생성이 발생하지 않도록 하기 위해서는 더욱 많은 알킬(메타)아크릴레이트를 첨가하면 되지만 그렇게 되면 스티렌 단량체의 함량이 너무 적게 되어 원하는 바의 물성을 얻을 수 없게 된다. 반면에 (메타)아크릴산의 함량이 너무 적은 경우에는 내열성 개선의 정도가 미미하게 된다.
- [0016] 본 발명에서 사용되는 알킬(메타)아크릴레이트는 (메타)아크릴산과 상용성이 우수하여 (메타)아크릴산 간의 수소결합을 방해함으로써 (메타)아크릴산 간의 축합반응이 일어날 기회를 크게 줄이는 역할을 한다. 따라서, 본 발명에서는 이러한 알킬(메타)아크릴레이트의 작용에 의하여 휘발공정에서 미반응 (메타)아크릴산 간의 축합 반응이 거의 일어나지 않으므로 그로 인한 탁도(haze)의 증가 또는 투명도의 감소는 발생하지 않는다. 본 발명에서 사용되는 알킬(메타)아크릴레이트의 함량이 너무 적은 경우에는 (메타)아크릴산 간의 수소결합을 방해하는 정도가 크지 않기 때문에 (메타)아크릴산 간의 축합반응에 의한 겔 생성을 방지하는 효과가 미미하게 되고, 너무 많은 경우에는 겔 생성 방지 효과는 우수하지만 MI(Melt Index), 함수율 등 다른 물성이 좋지 않게 되거나 기본 단량체인 스티렌 단량체의 함량이 적어지게 됨에 따라 원하는 물성과 달라지게 된다. 또한 본 발명의 스티렌계 공중합체를 광확산제와의 혼합에 의하여 광확산판의 제조에 적용하는 경우에 대하여, 알킬(메타)아크릴레이트, 특히 메틸메타크릴레이트의 함량이 너무 많으면 광확산판의 요구되는 굴절율보다 작게 되므로 더욱 많은 광확산제를 혼합하여야 하는 단점이 있게 된다.
- [0017] 본 발명에서 사용되는 알킬(메타)아크릴레이트로는 상기와 같은 역할을 할 수 있고 요구되는 물성에 반하지 않는다면 특별히 제한되지는 않으나, 메틸아크릴레이트, 메틸메타크릴레이트, 에틸아크릴레이트, 에틸메타크릴레이트, 프로필아크릴레이트, 프로필메타크릴레이트 등이 바람직하고, 메틸메타크릴레이트가 가장 바람직하다.
- [0018] 본 발명에 따른 이러한 스티렌계 공중합체는 0.2 ~ 0.5의 헤이즈를 가지고, 또한 바람직하게는, 110 ~ 140 °C의 유리전이온도, 0.05 ~ 0.5의 함수율, 5 ~ 30의 MI(Melt Index), 10만 ~ 30만의 중량평균 분자량을 가지며, 광확산판 제조용으로 사용될 수 있다. 따라서, 본 발명의 스티렌 공중합체는 투명도가 우수하면서 내열성 또한 우수하며, 또한 적절한 가공성과 강도를 가진다.
- [0019] 이러한 본 발명의 스티렌계 공중합체는 괴상중합법, 특히 연속괴상중합법에 의하여 제조될 수 있다. 일반적으로 중합을 위하여 사용되는 방법은 괴상중합법, 용액중합법, 유화중합법 및 현탁중합법이 알려져 있다. 이 중에서 유화중합법 및 현탁중합법에 의해서는 우수한 투명도를 가진 중합체를 얻을 수 없으며, 용액중합은 중합열 제어의 용이성 등의 장점이 있으나 용제의 사용으로 인한 비용의 증가, 중합속도의 저하 및 생성되는 중합체의 분자량이 낮다는 단점이 있어 내열성 및 투명성 스티렌 중합체를 제조하는데에는 주로 괴상중합법이 사용된다.
- [0020] 괴상중합법은 중합열, 온도 및 점도의 제어가 쉽지 않다는 단점이 있으나 장치가 간단하고 반응이 빠르며, 수득률이 높고 고순도의 중합체를 얻을 수 있는 등 경제적 측면에서 유리하기 때문에 투명성 수지를 제조하는데 특히 적합하다.
- [0021] 본 발명은 이러한 괴상중합법, 특히 연속괴상중합법을 사용하여 투명도가 높은 내열성 스티렌계 공중합체를 제조하는 것이다. 즉, 또한 본 발명의 스티렌계 공중합체의 제조방법은 단량체 총 중량을 기준으로, 스티렌 단량체 50 ~ 94 중량%, (메타)아크릴산 3 ~ 20 중량% 및 알킬(메타)아크릴레이트 3 ~ 30 중량%를 포함하는 단량체 혼합물 100중량부 및 상기 단량체 혼합물 100중량부에 대하여 분자량 조절제 0.001 ~ 0.1 중량부 및 라디칼 중

합 개시제 0.001 ~ 0.2 중량부의 존재 하에서 연속괴상중합에 의하여 공중합하는 단계를 포함하며, 상기와 같은 스티렌계 공중합체를 얻는 것이다.

- [0022] 본 발명의 제조방법에서 사용되는 라디칼 중합 개시제는 일반적으로 알려진 유기 과산화물과 아조 화합물 등을 포함할 수 있다. 사용되는 개시제의 함량은 개시제의 반감기, 반응온도 및 연고자 하는 중합체의 분자량, 반응시간 등을 고려하여 적의 선택할 수 있다. 분자량 조절제는 일반적으로 분자량 조절제로 사용되는 것들 중에서 적의 선택할 수 있으며, 메르캅탄 화합물이 분자량 조절제로서 통상적으로 사용될 수 있다. 분자량 조절제의 양은 목적으로 하는 중합체의 분자량에 따라 적절하게 선택할 수 있다.
- [0023] 본 발명에서, 상기 연속괴상중합은 예를 들어, 상기 단량체들의 일부 양을 상기 분자량 조절제 및 상기 개시제와 함께 1차 중합 반응기에 투입하여 1차 중합반응을 시키는 단계, 상기 반응 혼합물을 2차 중합 반응기에 이송하고 상기 2차 중합 반응기에 상기 단량체들의 나머지 양을 상기 분자량 조절제 및 상기 개시제와 함께 투입하여 2차 중합반응을 시키는 단계, 및 이어서 상기 반응 혼합물을 휘발조로 이송하여 미반응 단량체를 제거한 후 펠렛 형태의 스티렌 공중합체를 제조하는 단계를 포함할 수 있다.
- [0024] 상기에서, 1차 및 2차 중합 반응기에 투입되는 단량체들, 분자량 조절제 및 개시제의 양은 원하는 바에 따라 다양하게 변경할 수 있다. 경우에 따라서는 분자량 조절제와 개시제는 1차 중합 반응기에만 투입할 수도 있고, 개시제는 1차 중합 반응기에만 투입하고 분자량 조절제는 상대적인 양을 달리하여 1차 및 2차 중합 반응기에 모두 투입할 수도 있다. 이와 같이 다양한 공정의 설계에 의하여 다양한 물성을 가지는 중합체를 얻는 것이 가능하다. 중합 반응은 100 ~ 200 °C의 온도, 바람직하게는 130 ~ 150 °C의 온도에서 수행될 수 있다.
- [0025] 괴상중합에서는 반응매질로서 적당한 비점을 가지는 유기용매가 단량체 총 중량을 기준으로 5 ~ 20 중량% 정도로 첨가될 수 있다. 이러한 반응매질로는 예를 들어, 톨루엔, 벤젠 등과 같은 방향족 유기용매를 들 수 있으며, 그 외 다른 유기 용매를 사용할 수도 있다.
- [0026] 본 발명에서는 최종 반응기, 예를 들어 2개의 반응기를 가지는 경우에 2차 반응기의 출구에서의 최종 중합전환율은 60 ~ 90%인 것이 바람직하다. 중합전환율이 너무 낮은 경우에는 그 자체로 경제적이지 않을 뿐만 아니라 미반응 단량체들의 회수에 많은 비용이 소비된다. 한편 중합전환율은 경제적 측면에서 보면 가능한 한 높은 것이 유리하지만, 괴상중합에서는 중합전환율이 너무 높은 경우에는 높은 점도에서의 도달로 인하여 중합 반응을 제어하기 어려울 뿐만 아니라 얻어지는 중합체의 처리도 어려우며 또한 소량의 미반응 단량체 및 부산물의 제거가 용이하지 않아 이것들의 잔류로 인하여 중합체의 물성이 저하될 수 있기 때문에 높은 중합전환율은 한계를 가지게 된다. 통상적으로 괴상중합에서는 90% 이상의 중합전환율을 얻는 것이 쉽지 않다.
- [0027] 최종 중합 반응기에서의 중합 혼합물은 다음으로 휘발조로 이송되어 미반응 단량체, 반응매질 및 휘발성 반응부 산물을 휘발시켜 제거한다. 이 때, 최종 중합전환율은 통상적으로 60 ~ 70% 정도이므로 휘발조로 이송된 중합 혼합물에는 여전히 충분한 양의 (메타)아크릴산이 남아 있게 된다. 스티렌과 메타크릴산만을 공중합하는 종래 기술에 의하면, 이 공정에서 메타크릴산의 축합반응에 의한 겔 생성을 특별한 부가 장치에 의한 특별한 조작 없이는 방지할 수 없었다. 이에 반하여, 본 발명은 단지 상기에서 언급한 함량으로 알킬(메타)아크릴레이트를 공단량체로 첨가하는 것에 의하여 이 공정에서 (메타)아크릴산의 축합반응이 일어나지 않게 함으로써 겔 생성을 방지할 수 있다. 이로 인하여 종래기술에 의해서는 얻을 수 없었던 높은 투명도를 얻을 수 있다. 휘발조에서의 휘발은 통상적으로 150°C 이상의 온도, 바람직하게는 200°C 이상의 온도에서 수행될 수 있다.
- [0028] 이와 같이 제조된 본 발명의 스티렌계 공중합체는 높은 내열성과 투명성을 가지므로 광학산업에의 적용에 특히 적합하다.
- [0029] 이하에서는 본 발명을 실시예를 통하여 더욱 구체적으로 설명한다. 그러나 하기의 실시예들은 본 발명의 구체적인 예시에 불과하므로 그것에 의하여 본 발명의 범위가 제한되는 것으로 이해되어서는 아니 된다.
- [0030] 실시예 1
- [0031] 스티렌 90 중량부, 메타크릴산 7 중량부, 및 메틸메타크릴레이트 3 중량부의 단량체 혼합물 100 중량부에 톨루엔 10 중량부, n-도데실 메르캅탄 0.01 중량부 및 유기 과산화물 개시제로서 t-부틸퍼옥시-2-에틸헥사노에이트 0.02 중량부를 첨가한 반응 혼합물을 14 l/hr의 속도로 26 L 반응기에 투입하면서 제1단계로 140°C의 온도에서 중합하고, 이어서 제2단계로 145°C로 승온하여 중합한 후 중합전환율이 60% 이상 되었을 때 휘발조에서 210°C의

온도에서 미반응 단량체와 반응 매질을 제거하여 펠릿 형태의 투명 공중합체를 제조하였다. 상기 제조된 수지의 물성을 측정하여 그 결과를 하기 표에 나타내었다.

- [0032] 실시예 2
- [0033] 스티렌 88 중량부, 메타크릴산 7 중량부 및 메틸메타크릴레이트 5 중량부를 사용한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 투명 공중합체를 제조하여 물성을 측정하였다.
- [0034] 실시예 3
- [0035] 스티렌 83 중량부, 메타크릴산 7 중량부 및 메틸메타크릴레이트 10 중량부를 사용한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 투명 공중합체를 제조하여 물성을 측정하였다.
- [0036] 실시예 4
- [0037] 스티렌 73 중량부, 메타크릴산 7 중량부 및 메틸메타크릴레이트 20 중량부를 사용한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 투명 공중합체를 제조하여 물성을 측정하였다.
- [0038] 실시예 5
- [0039] 스티렌 63 중량부, 메타크릴산 7 중량부 및 메틸메타크릴레이트 30 중량부를 사용한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 투명 공중합체를 제조하여 물성을 측정하였다.
- [0040] 비교예 1
- [0041] 메타크릴산 및 메틸메타크릴레이트 없이 단량체로서 스티렌 100 중량부만을 사용한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 투명 공중합체를 제조하여 물성을 측정하였다.
- [0042] 비교예 2
- [0043] 메틸메타크릴레이트 없이 단량체로서 스티렌 93 중량부 및 메타크릴산 7 중량부를 사용한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 투명 공중합체를 제조하여 물성을 측정하였다.
- [0044] 비교예 3
- [0045] 스티렌 65 중량부, 메타크릴산 25 중량부 및 메틸메타크릴레이트 10 중량부를 사용한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 투명 공중합체를 제조하여 물성을 측정하였다.
- [0046] 상기와 같이 제조된 공중합체의 물성들은 다음과 같은 방법에 의하여 측정되었다.
- [0047] (1) 헤이즈(haze) 측정 - ASTM 1003 방법에 의거하여 측정하였다.
- [0048] (2) 외관 특성 - 사출 시편을 육안 판별법에 의거하여 측정하였다. (○: 양호, △: 보통, X: 불량)
- [0049] (3) Tg(유리전이온도) - Perkin Elmer사의 Pyris 6 DSC(Differential Scanning Calorimeter)를 사용하여 측정하였다.
- [0050] (4) 흡수율 - ASTM D570 방법에 의거하여 상온에서 24시간 방치 후 측정하였다.
- [0051] (5) MI(Melt Index) - ASTM D1238 방법에 의거하여 220℃, 10 kg 하중에서 10분간 측정하였다.

[0052] (6) Mw - 펠렛을 테트라하이드로퓨란에 녹여 겔 삼투 크로마토그래피(GPC)를 이용하여 측정하였다.

[0053] 표 1

구분	실시에 1	실시에 2	실시에 3	실시에 4	실시에 5	비교예 1	비교예 2	비교예 3
중합용액중 SM/MAA/MMA (중량부)	90/7/3	88/7/5	83/7/10	73/7/20	63/7/30	100/0/0	93/7/0	65/25/10
헤이즈(%)	0.5	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	1.9	7.1
외관특성	△	○	○	○	○	○	X	X
Tg(℃)	123.5	123.1	123.1	121.6	120.1	102.3	123.4	148.1
함수율(%)	0.13	0.15	0.21	0.26	0.49	0.04	0.11	1.12
MI	28.1	26.5	22.1	16.1	10.1	80.9	29.1	0.3
Mw	198,280	187,650	185,870	192,090	189,720	198,300	191,180	351,412

[0055] 상기 표 1에서 보는 바와 같이, 본 발명에 따른 함량범위를 가지는 단량체들을 연속괴상중합에 의하여 중합하여 얻은 본 발명의 스티렌 공중합체는 매우 우수한 투명도, 즉 낮은 탁도를 가지는 것을 확인할 수 있었고 그에 따라 우수한 외관 특성을 가짐을 확인하였다. 또한 다른 물성들도 모두 만족스러운 범위에 있음을 확인하였다. 이에 반하여, 메틸메타크릴레이트의 첨가가 없이 스티렌과 메타크릴산의 공중합체(비교예 2)는 불량한 투명도를 나타내어 외관특성이 좋지 않음을 확인하였다. 반면에, 메타크릴산의 함량이 본 발명의 범위를 벗어나는 비교예 3의 공중합체는 투명도가 불량하여 외관특성이 좋지 않음을 알 수 있었다. 이것으로 적은 양의 메틸메타크릴레이트로는 높은 함량의 메타크릴산의 휘발공정에서의 축합반응을 충분히 방해하지 못함으로 인하여 겔이 생성됨을 확인하였으며, 높은 함량의 메타크릴산을 사용하는 경우에는 그에 상응하여 높은 함량의 메틸메타크릴레이트를 사용하여야 하지만 그러할 경우에는 스티렌의 함량이 너무 낮게 되어 원하는 물성을 얻을 수 없고, 높은 함량의 메타크릴산을 사용하면서 그에 상응하여 높은 함량의 메틸메타크릴레이트를 사용하지 않는 경우에는 비교예 3에서 보는 바와 같이, 불량한 투명도 및 외관특성을 가지는 공중합체가 생성된다는 것도 확인할 수 있었다.